

Escola Politécnica da USP

Departamento de Engenharia Química

PQI 3406 – Corrosão e Seleção de Materiais

Aula 4 – Velocidade de Corrosão

Aula 5 – Passivação e Diagramas de Pourbaix

VELOCIDADE DE CORROSÃO

Final da 4ª aula

Medida da velocidade de corrosão

Medida de perda de massa – técnica gravimétrica

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{A \times \text{tempo exposição}} = \frac{\Delta m}{A \cdot \theta}$$

Em projetos de Engenharia, para dimensionar espessura de parede de tanques e tubulações, o que importa é a perda de espessura

Diagram illustrating the relationship between mass loss, thickness loss, and corrosion rate:

- Mass loss: $\Delta \varepsilon [L]$
- Thickness loss: $\left[\frac{L}{\theta} \right]$
- Corrosion rate: θ
- Equation: $\text{perda de espessura} \left[\frac{L}{\theta} \right] = \frac{\text{perda de massa} \left[\frac{M}{L^2 \theta} \right]}{\text{massa específica} \left[\frac{M}{L^3} \right]} \cdot \frac{v_{corr}}{\rho}$

Perda de espessura	Desempenho
< 25µm/ano	Excelente
500 - 1000 µm/ano	Bom
1000 - 5000µm/ano	Fraco

Medida da velocidade de corrosão

da Lei de Faraday:

$$1F \rightarrow 1Eq$$

$$I.t \rightarrow m$$

Então, por análise e por perda de massa:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot Eq}{1F} \rightarrow I = \frac{m \cdot F}{t \cdot Eq}$$

E a densidade de corrente i_{corr} será dada por:

$$i_{\text{corr}} = \frac{I}{A} = \frac{\Delta m}{A \cdot t} \cdot \frac{F}{E_q \text{ metal}}$$

E como $m / A \cdot t = v_{\text{corr}}$:

$$i_{\text{corr}} = v_{\text{corr}} \cdot \frac{96500}{E_q \text{ metal}}$$

onde E_q é o equivalente grama do metal.



$$Eq_g = MA/n^0. \text{ eletrons}$$

Medida da velocidade de corrosão

Determinação de i_{corr}

- ensaios de perda de massa (Faraday)
- análise de íons metálicos em solução: espectrofotometria, absorção atômica (Faraday)
- evolução de H_2 (medir volume) quando for o caso (Faraday)
- técnicas eletroquímicas de corrente contínua:
 - curvas de polarização potencioestáticas – extrapolação das retas de Tafel
 - curvas de polarização potenciodinâmicas (velocidade de varredura)
 - polarização linear

Medida da velocidade de corrosão

Medidas de i_{corr} a partir de curvas de polarização

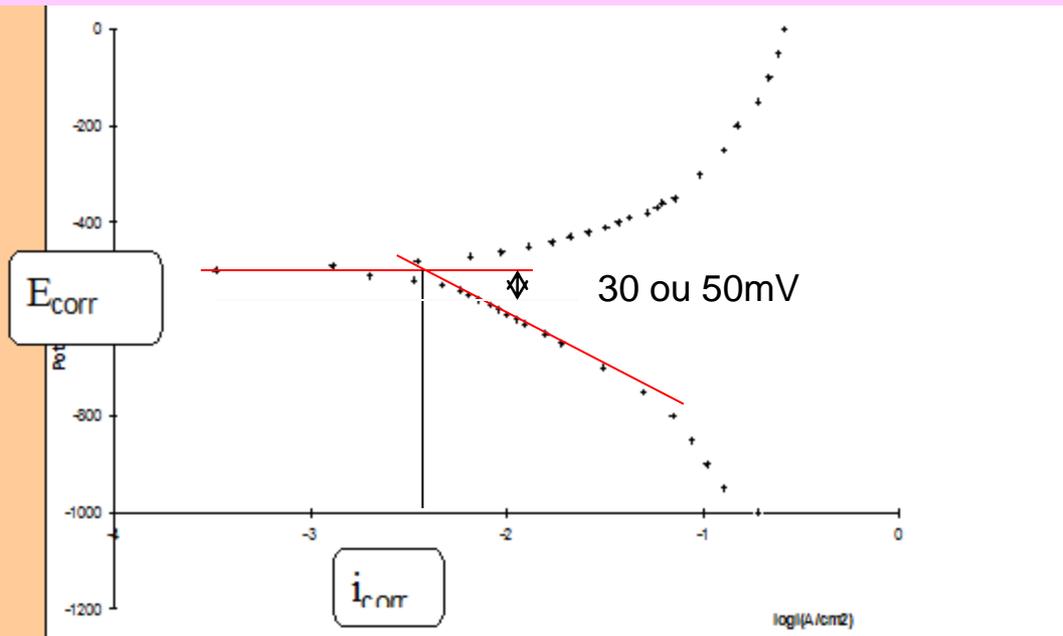


Fig. 1 – Curvas potencioestáticas de polarização de ferro ARMCO em meio de H_2SO_4 0,5M

Medida da velocidade de corrosão

A partir de curvas de polarização

Vantagens

- mede correntes de corrosão extremamente pequenas
- medida rápida
- sob condições ideais, precisão igual ou maior que de ensaios de perda de massa
- pode-se determinar (nunca medir) i_0 do processo anódico e do processo catódico

Desvantagens:

- pode haver interferência por polarização de concentração e queda ôhmica
- só vale quando se tem um só processo de oxidação ou redução (é preciso desaerar soluções ácidas)
- erros para curvas não verdadeiras onde i_{aplicado} não é muito maior que $i_{\text{oxidação}}$
- a região de Tafel deve se estender por pelo menos uma ordem de grandeza de corrente

Medida da velocidade de corrosão

Medida da resistência de polarização linear

Dedução da expressão de Stern-Geary

$$\Delta i_{aplicado} = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{b_c}\right) \right]$$

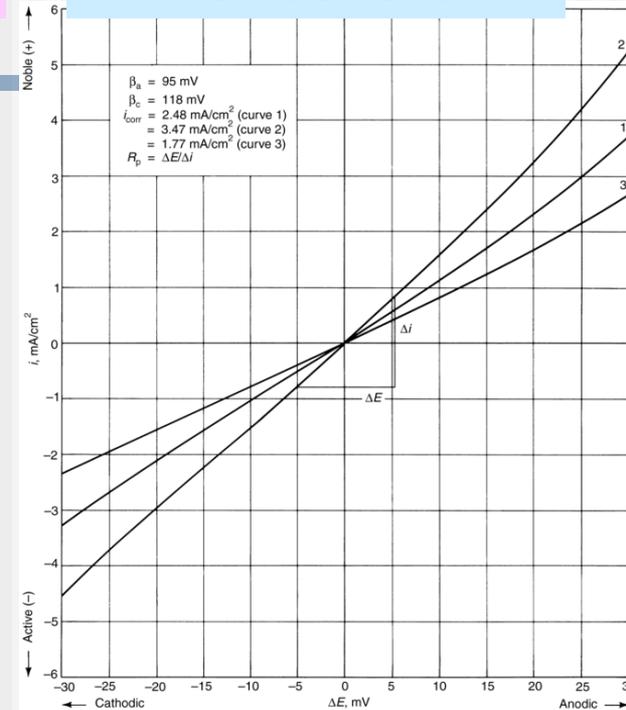
$$\frac{d(\Delta i)}{d(\Delta E)} = i_{corr} \left[\frac{2,303}{b_a} \exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{b_a}\right) - \frac{2,303}{b_c} \exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{b_c}\right) \right]$$

$$\left(\frac{d(\Delta i)}{d(\Delta E)} \right)_{\Delta E=0} = i_{corr} \left(\frac{2,303}{b_a} - \frac{2,303}{b_c} \right)$$

$$\frac{1}{Rp} = \frac{1}{\left(\frac{d(\Delta E)}{d(\Delta i)} \right)_{\Delta i=0}} = i_{corr} \cdot \frac{2,303 \cdot (b_a + |b_c|)}{b_a \cdot |b_c|}$$

Equipamento: CORRATER

Excelente para monitoramento



$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,3(b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{Rp}$$

Medidas em tempo real

Eq. de Stern-Geary ou de Polarização Linear

Medida da velocidade de corrosão

A partir de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

Diagramas de Impedância (corrente alternada)

Impõe-se uma perturbação senoidal (na voltagem ou na corrente) no potencial de corrosão do metal, de pequena amplitude (~10mV). Condições do processo:

- Faixa de freqüência = 10^{-3} a 10^4 Hz
- Função transferência = amplitude saída / amplitude entrada
- Impedância = $z(j\omega) = V(j\omega) / I(j\omega) = R + j.X$
- Ângulo de fase = $\Phi = \text{tg}^{-1}(X / R)$

onde R é o termo real e X o termo imaginário complexo, sendo:

$$|Z| = (R^2 + X^2)^{1/2}$$

Os resultados obtidos são normalmente apresentados através do diagrama de Nyquist ou do diagrama de Bode.

Medida da velocidade de corrosão

A partir de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

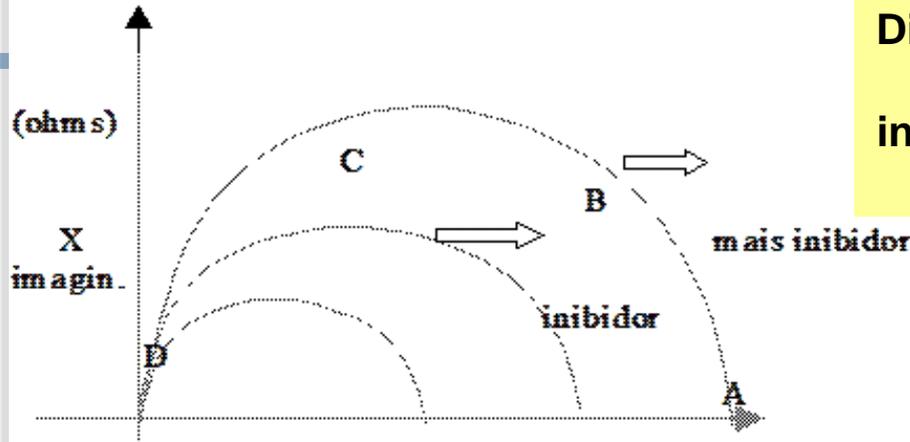
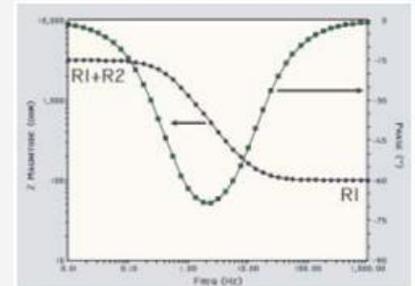


Diagrama de Nyquist – quanto **maior** a quantidade de inibidor, **maior** o diâmetro dos arcos obtidos

Diagrama de Bode



Circuito elétrico equivalente – célula de Randles

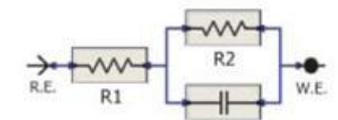
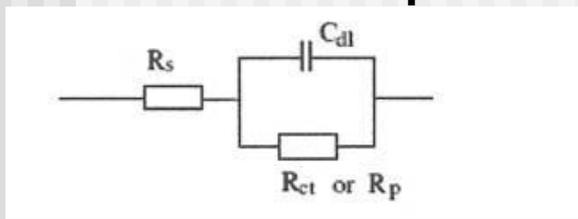
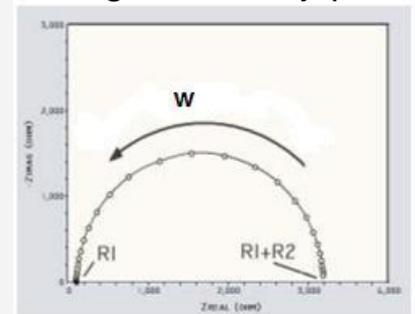


Diagrama de Nyquist



Determina-se o valor da R_p e com este, o valor da i_{corr}

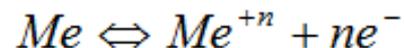
$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,3(b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{R_p}$$

PASSIVAÇÃO

Fenômeno de Passivação

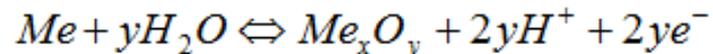
Metal num meio agressivo - podem ocorrer duas possibilidades:

a) dissolução do metal gerando cátions hidratados, em solução. No equilíbrio, tem-se:



$$E_{eq} = E^0_{Me^{+n}/Me} + \frac{0,059}{n} \cdot \log a_{Me^{+n}}$$

b) dissolução do metal gerando produtos de corrosão pouco solúveis, como óxidos, por exemplo. No equilíbrio, tem-se:



$$E_{eq} = E^0_{Me_xO_y/Me} - \frac{0,059}{2y} \cdot \log \frac{(a_{Me})^x \cdot (a_{H_2O})^{2y}}{(a_{H^+})^{2y} \cdot (a_{Me_xO_y})}$$

$a(Me_xO_y) = a(Me) = a(H_2O) = 1$ e portanto:

$$E_{eq} = E^0_{Me_xO_y/Me} + 2y \cdot \frac{0,059}{2y} \cdot \log a_{H^+}$$

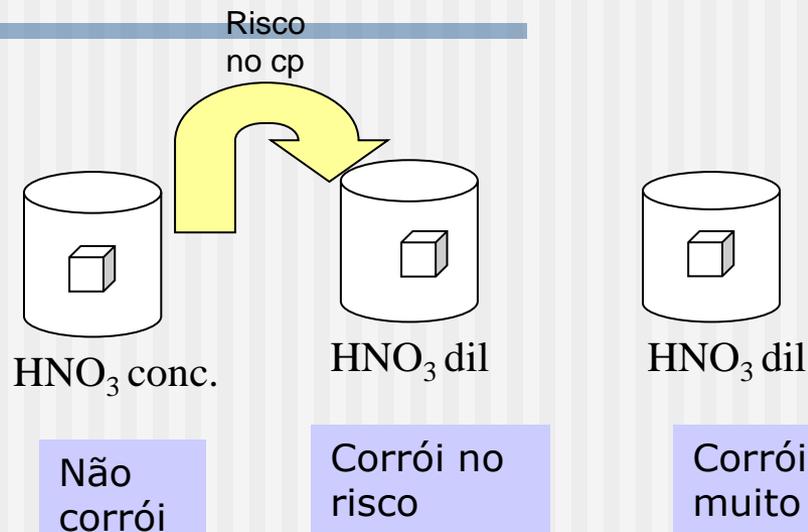
$$E_{eq} = E^0_{Me_xO_y/Me} - 0,059 \cdot \log a_{H^+}$$

Fenômeno de Passivação

Tabela 2 - Classificação de metais e não-metais por ordem de nobreza termodinâmica

Metals nobres		Metals não-nobres	
A		B	
Nobreza Termodinâmica		Nobreza Prática	
Imunidade		Imunidade e Passivação	
1 Ouro	Ródio 1		
2 Irídio	Níquel 2		
3 Platina	Tântalo 3		
4 Ródio	Ouro 4		
5 Rutênio	Irídio 5		
6 Paládio	Platina 6		
7 Mercúrio	Tântalo 7		
8 Prata	Paládio 8		
9 Ósmio	Rutênio 9		
10 Selênio	Ósmio 10		
11 Telúrio	Mercúrio 11		
12 Polônio	Gálio 12		
13 Cobre	Zinco 13		
14 Tecnécio	Prata 14		
15 Bismuto	Estanho 15		
16 Antimônio	Cobre 16		
17 Arsênio	Háfnio 17		
18 Carbono	Berílio 18		
19 Chumbo	Alumínio 19		
20 Rênio	Índio 20		
21 Níquel	Crômio 21		
22 Cobalto	Selênio 22		
23 Tântalo	Tecnécio 23		
24 Cádmio	Telúrio 24		
25 Ferro	Bismuto 25		
26 Estanho	Polônio 26		
27 Molibdênio	Tungstênio 27		
28 Tungstênio	Ferro 28		
29 Germano	Níquel 29		
30 Índio	Cobalto 30		
31 Gálio	Antimônio 31		
32 Zinco	Arsênio 32		
33 Níquel	Carbono 33		
34 Tântalo	Chumbo 34		
35 Crômio	Rênio 35		
36 Vanádio	Cádmio 36		
37 Manganês	Zinco 37		
38 Zircônio	Molibdênio 38		
39 Alumínio	Germano 39		
40 Háfnio	Vanádio 40		
41 Tântalo	Magnésio 41		
42 Berílio	Tântalo 42		
43 Magnésio	Manganês 43		

1843- Faraday demonstrou



Que o ferro se passivava em meio muito oxidante (ácido concentrado) e era fortemente atacado em ácido diluído

Fenômeno de Passivação

Características desejáveis do filme passivador

a) **Estabilidade termodinâmica** - deve ser estável numa longa faixa de potenciais, garantindo uma maior região de passividade para o metal

b) **Baixa solubilidade** – garantindo sua ação de barreira física protetora

c) **Espessura** - a espessura mínima pra garantir uma eficiente passivação varia muito de metal apra metal.

Ex: Au, Pt, Ni ou Fe – monocamada de óxido

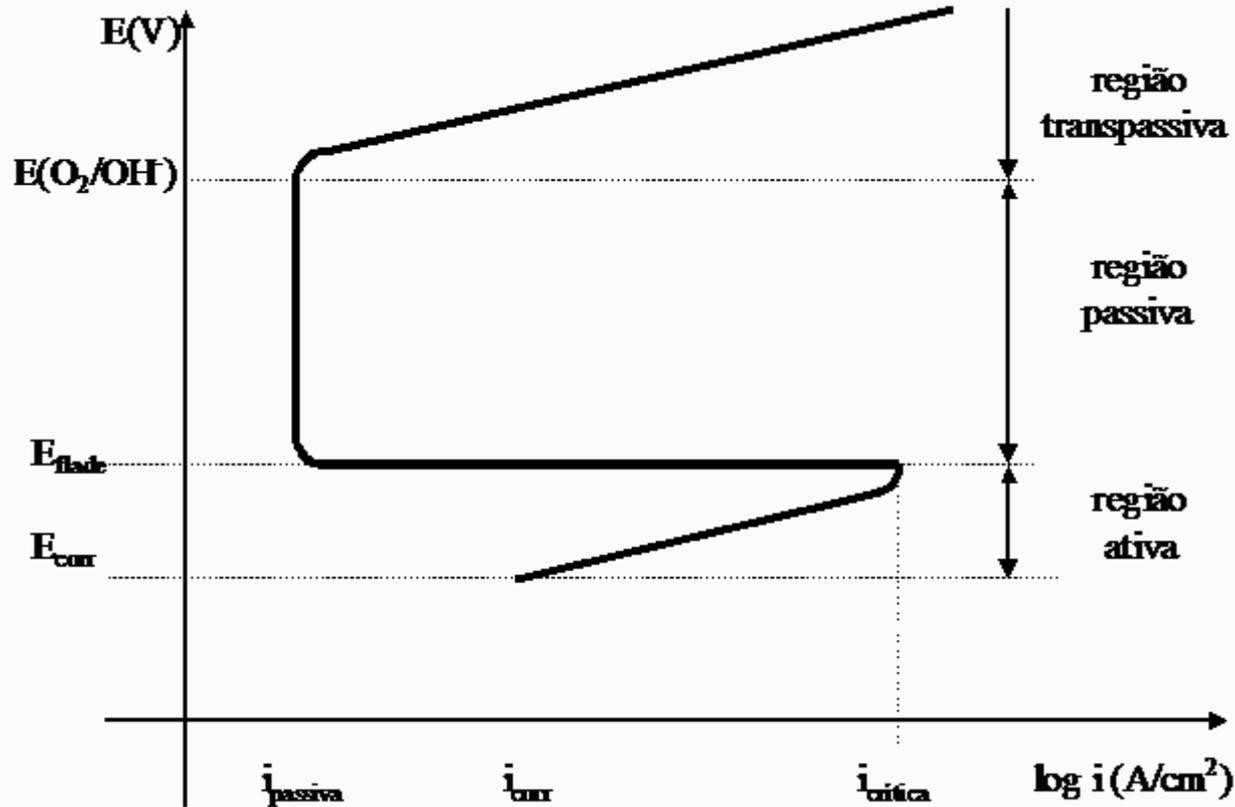
Cu e Ag – quatro camadas de óxido
em solução alcalina

Pb – camada visível branca, em sol. H_2SO_4

d) **Aderência** – deve ser elevada pois é a propriedade fundamental para a camada conferir proteção, estando solidária ao metal

Fenômeno de Passivação

Curva de polarização anódica do metal que pode se passivar num meio



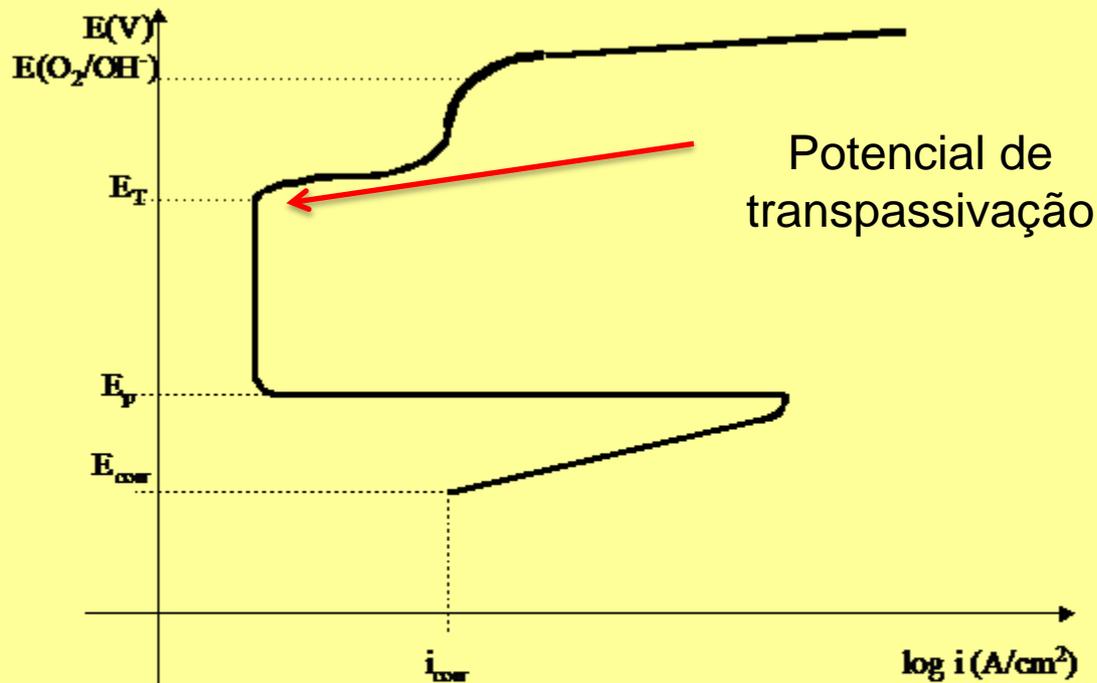
Corrente passiva é constante porque: campo elétrico é constante

$$E = \frac{V}{d} = cte.$$

e se V aumenta, d aumenta

Fenômeno de Passivação

Curva de polarização mostrando transpassivação – destruição da camada passiva em elevados potenciais ou desprendimento de O_2



O potencial em que há transição passivo-ativo é chamado de potencial de transpassivação e a região de potenciais acima desse é chamada de região transpassiva.

Fenômeno de Passivação

Teorias para a formação dos filmes passivos finos

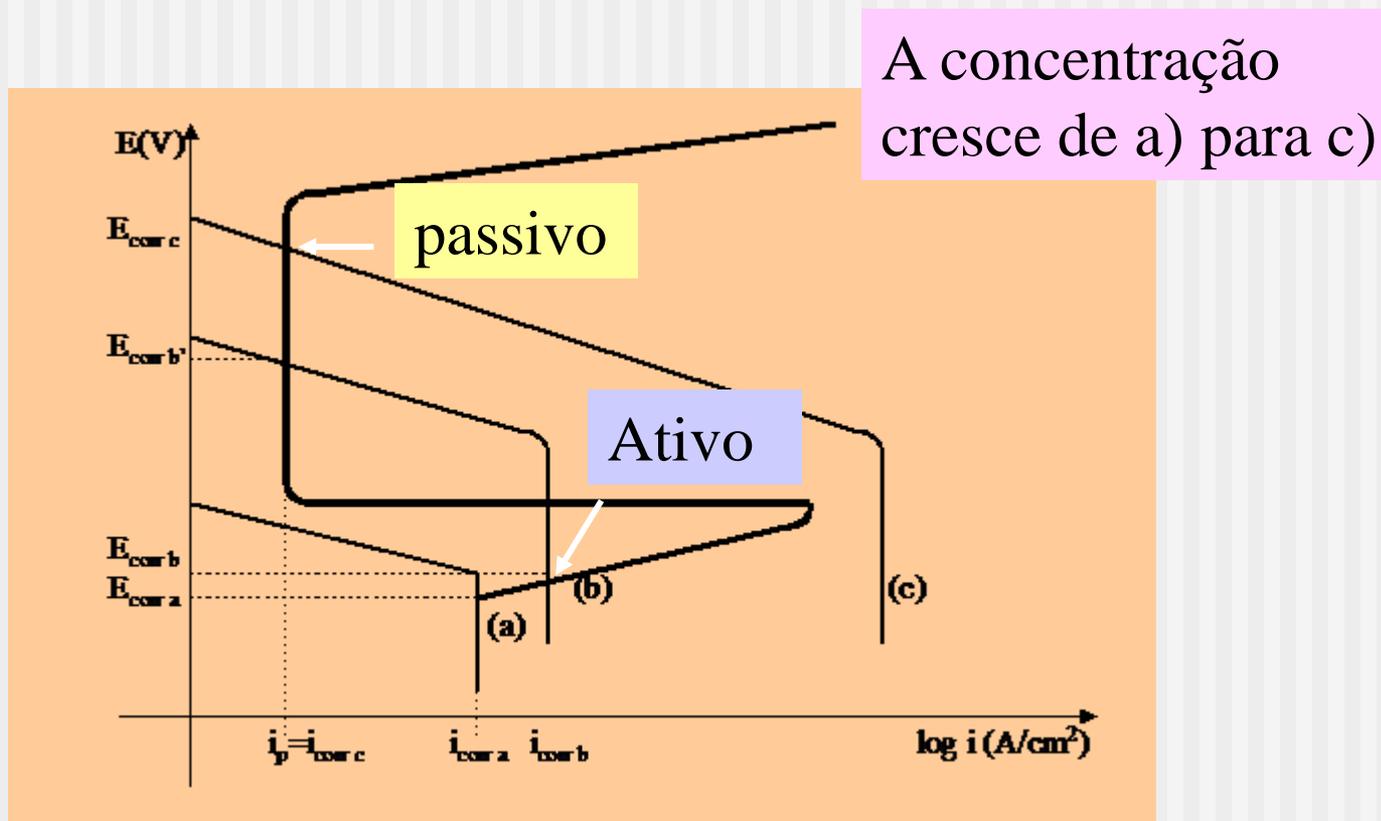
1) Teoria de formação de um filme de óxido ou produtos de corrosão –
Esse filme tem uma espessura de várias camadas moleculares (equivalente a uma cela unitária) e é encarado como uma fase de óxidos (tridimensional). Quanto mais perfeita a estrutura do óxido e menor o número de defeitos ou trincas dessa camada, melhores qualidades do filme em relação à proteção oferecida. A validade dessa teoria é provada pelo fato de que para vários metais como o cobre, chumbo, prata e platina, os potenciais de passivação estão próximos dos valores de potencial de eletrodo metal/óxido. Os dados analíticos de difração eletrônica, XPS e investigação ótica confirmam a existência do filme

2) Teoria da adsorção

O filme passivo é uma camada monomolecular (bidimensional), quimicamente adsorvida, de oxigênio ou outra espécie passivante (inibidores). As espécies passivantes desalojam moléculas de água ou íons OH^- necessários para a dissolução anódica (solvatação), retardando o processo corrosivo.

Fenômeno de Passivação

Influência do poder oxidante do meio

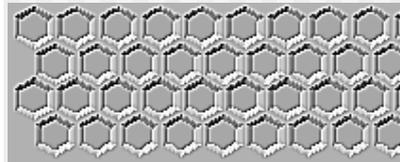
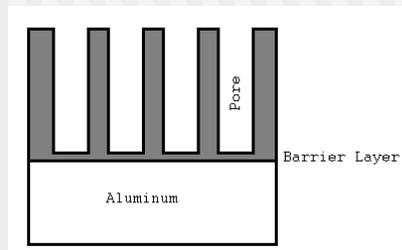


Fenômeno de Passivação

Outras formas de se obter passivação de metais e ligas

a) **Uso de inibidores de corrosão:** chamados de inibidores anódicos, que são substâncias fortemente oxidantes como cromatos, nitritos e molibdatos que passivam o metal a ser protegido, isto é, levam-no para potenciais dentro da região passiva.

b) **Anodização:** tratamento de superfície que promove o crescimento da película passiva naturalmente formada ao ar, através da imersão do metal em soluções oxidantes e imprimindo um potencial anódico (bastante positivo) na peça, fazendo-a funcionar como ânodo, numa cuba eletrolítica. Ex.: anodização de Al, aço inoxidável e Ti. Pode-se agregar cor ao anodizado, antes de sua selagem.



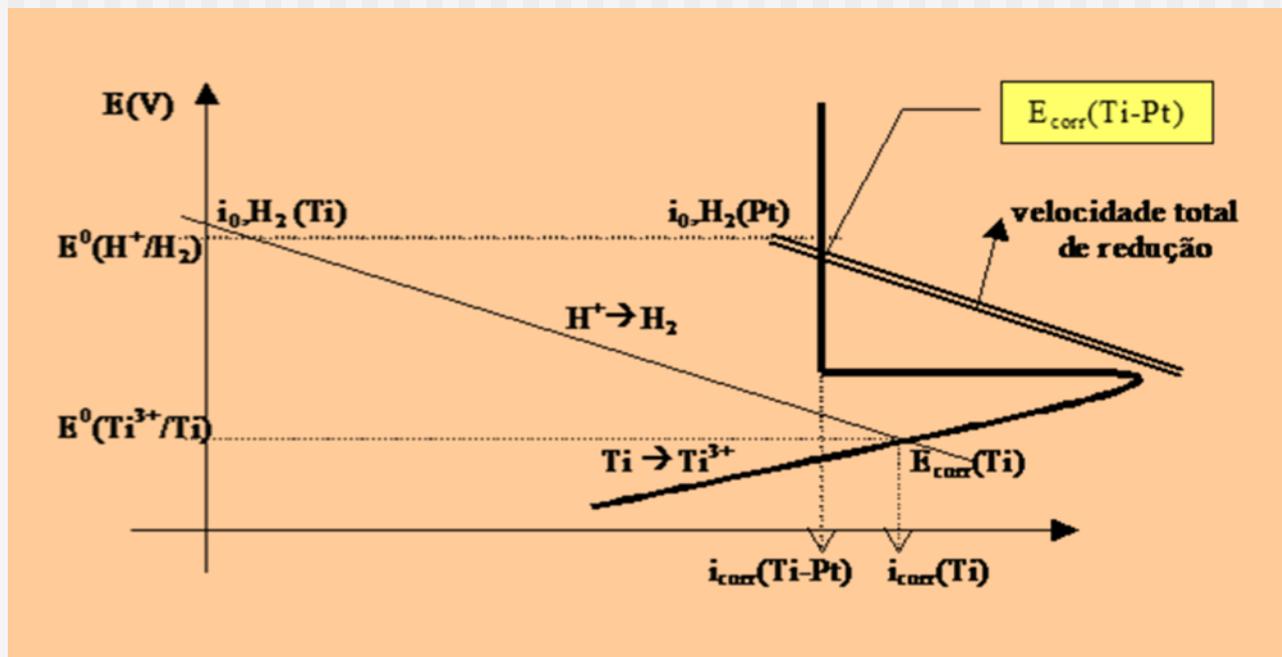
Camada de anodização do Al



Fenômeno de Passivação

Outras formas de se obter passivação de metais e ligas

- c) Ligando um **metal passivável (ativo-passivo)** com outro **nobre** como Pt, Rh ou Pd que apresentam altos valores de densidade de corrente de troca, i_0 para a reação catódica de liberação de hidrogênio.
Ex.: Ti grau 7 com elemento de liga Pt em H_2SO_4 (figura abaixo)



Fenômeno de Passivação

Tabela 3 - Efeito da adição de elementos de liga na resistência à corrosão do Ti

<i>Composição Nominal</i>	<i>Velocidade de Corrosão</i>			
	<i>H₂SO₄ ebulição</i>		<i>HCl ebulição</i>	
	<i>1%</i>	<i>10%</i>	<i>3%</i>	<i>10%</i>
Ti	460	3950	242	4500
Ti + 0,5%Pt	2	48	3	120
Ti + 0,4%Pd	2	45	2	67
Ti + 0,5%Rh	3	48	2	55
Ti + 0,6%Ir	2	45	3	88
Ti + 0,6%Au	3	—	9	146
Ti + 0,3%Ag	—	—	—	4850
Ti + 0,4%Cu	60	—	550	—

Tabela 4 - Potencial de Flade em pH=0

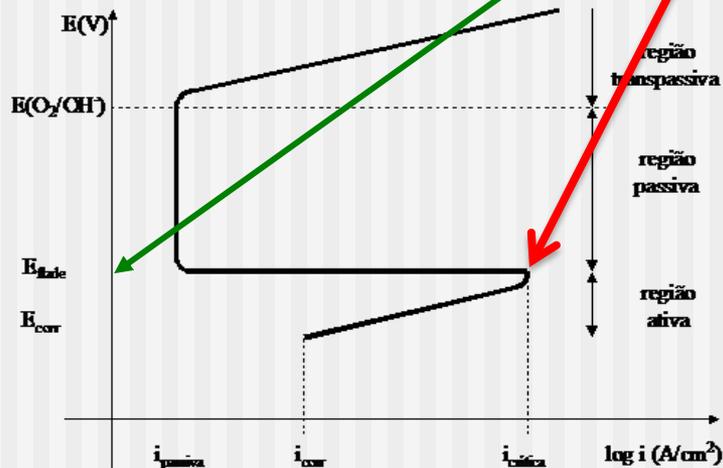
<i>Metal</i>	<i>Potencial de Flade</i>	<i>Observações</i>
Au	+1,36	≈ Au/Au ₂ O ₃
Pt	+0,87	= Pt/PtO
Fe	+0,58	0,62V acima de Fe/Fe ₂ O ₃
Ag	+0,40	= Ag/Ag ₂ O
Ni	+0,36	0,24V acima de Ni/NiO
Cr	-0,22	0,54V acima de Cr/Cr ₂ O ₃
Ti	-0,24	0,94V acima de Ti/TiO ₂

Fenômeno de Passivação

Tabela 5- Valores de $i_{critica}$ para passivação e potencial de Flade para liga Fe-Cr

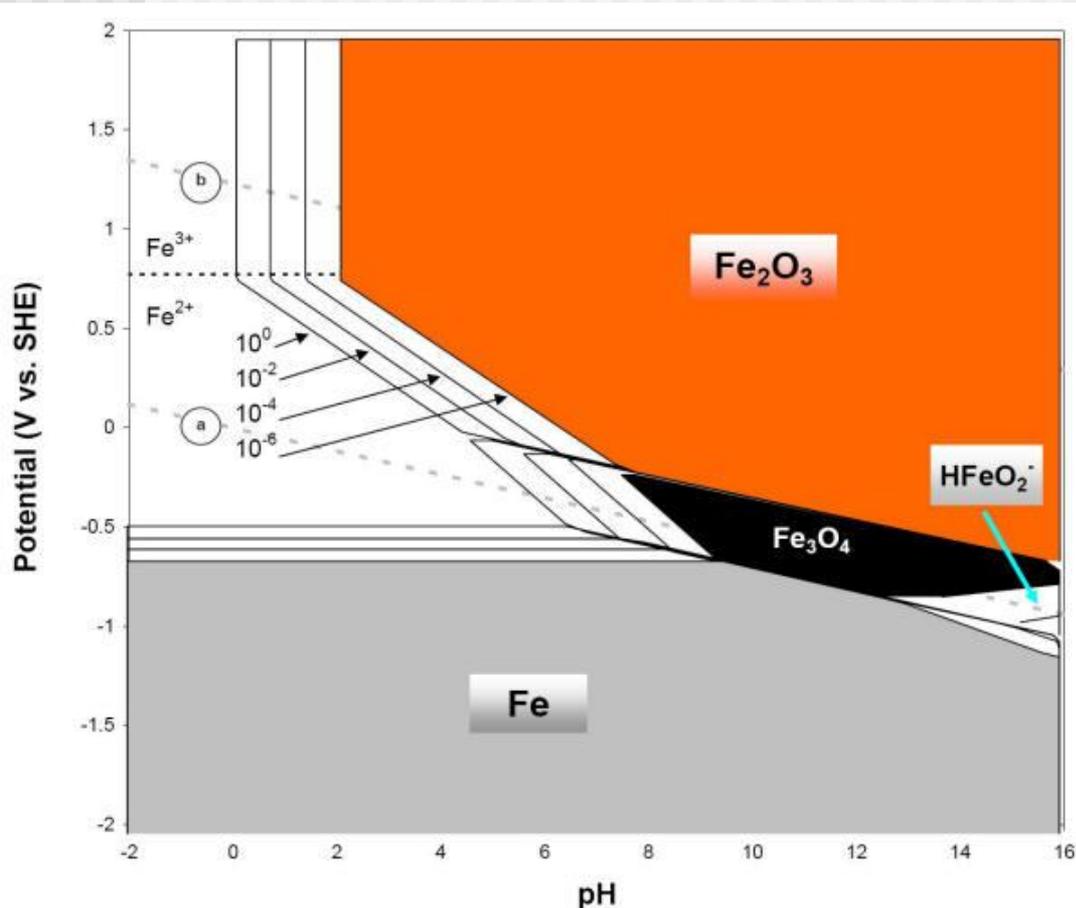
Composição % peso Cr	i_{crit} (mA/cm ²)	E_{flade} (V, ENH)
0	1000	+0,58
2,8	360	+0,58
6,7	340	+0,35
14	19	-0,03
16	12	-0,02
18 Cr-8 Ni	2	-0,10

Figura 8 - Curva de Polarização Anódica



DIAGRAMAS DE POURBAIX

Diagramas de Pourbaix

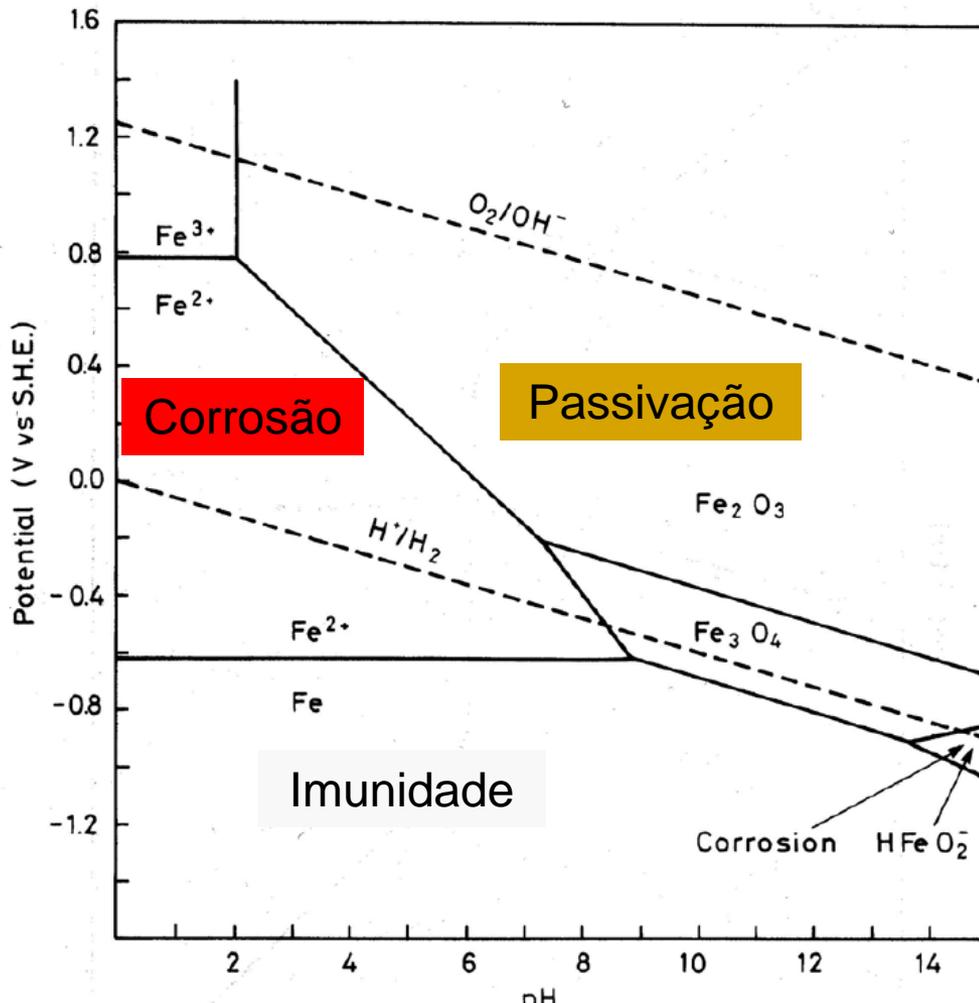


Para ferro em água contendo várias concentrações de Fe⁺²

São diagramas constituídos de **linhas verticais** que representam o equilíbrio de reações químicas (**equilíbrios de solubilidade que só dependem do pH**)

Também são constituídos de **linhas horizontais** que representam equilíbrios eletroquímicos (**equilíbrios que só dependem do potencial do metal**) e que são calculados pela equação de Nernst

Diagramas de Pourbaix

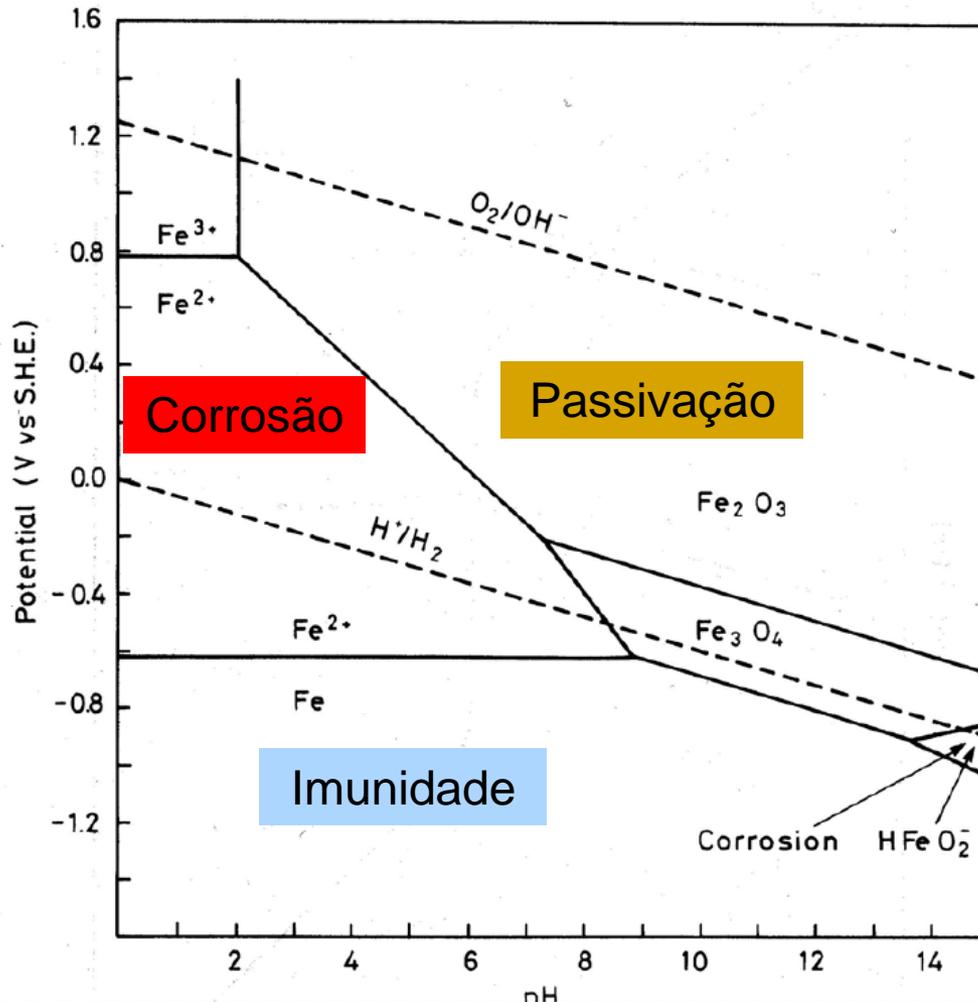


Para ferro em água contendo 10^{-6}M de Fe^{2+}

São diagramas constituídos de **linhas verticais** que representam o equilíbrio de reações químicas (equilíbrios de solubilidade que só dependem do pH)

Também são constituídos de **linhas horizontais** que representam equilíbrios eletroquímicos (equilíbrios que só dependem do potencial do metal) e que são calculados pela equação de Nernst

Diagramas de Pourbaix



Para ferro em água contendo $10^{-6}M$ de Fe^{+2}

São diagramas constituídos de **linhas inclinadas** que representam equilíbrios de reações químicas e eletroquímicas (que dependem do potencial e do pH) equilíbrios de que dependem do pH e do

O traçado e o encontro de linhas de equilíbrio determinam **alguns domínios** onde algumas espécies são termodinamicamente estáveis.

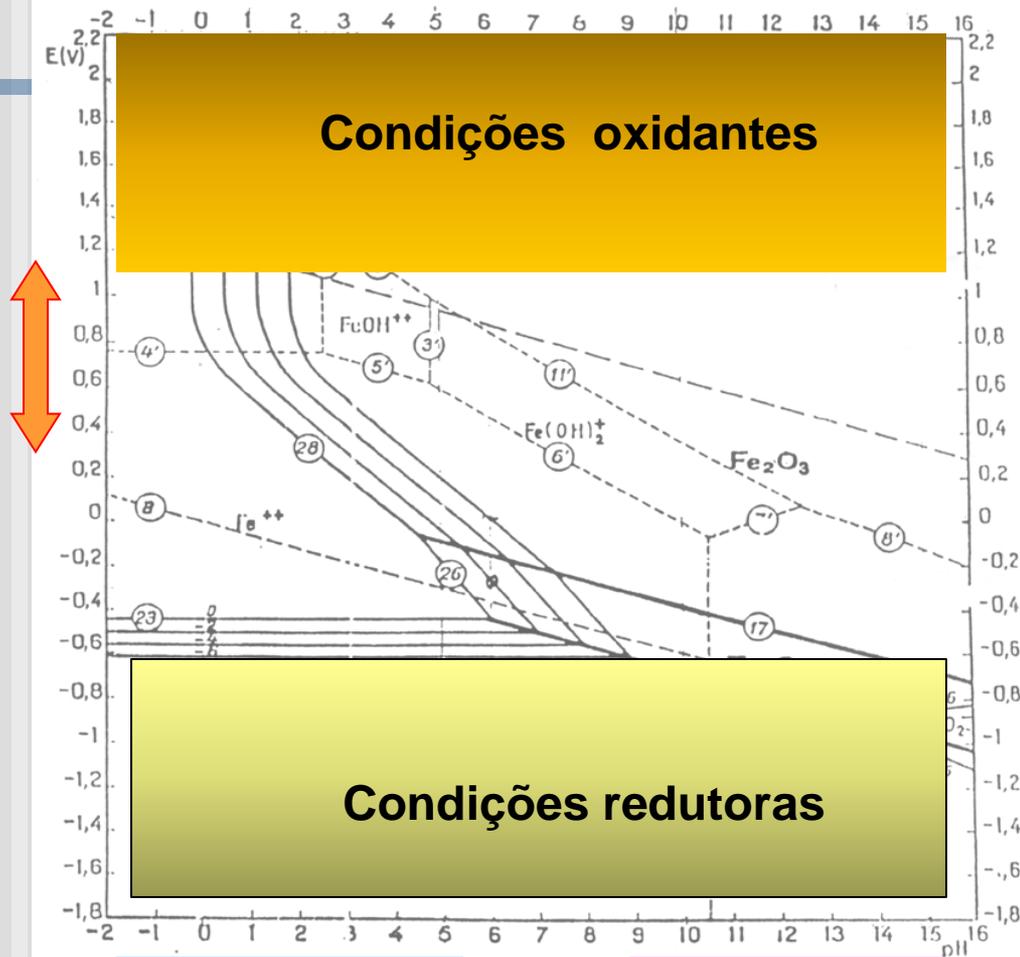
Estado metálico estável – domínio de imunidade

Espécies iônicas do metal estáveis - domínio de corrosão

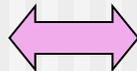
Compostos insolúveis do metal – domínio de passivação

Diagramas de Pourbaix

Figura 14 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C

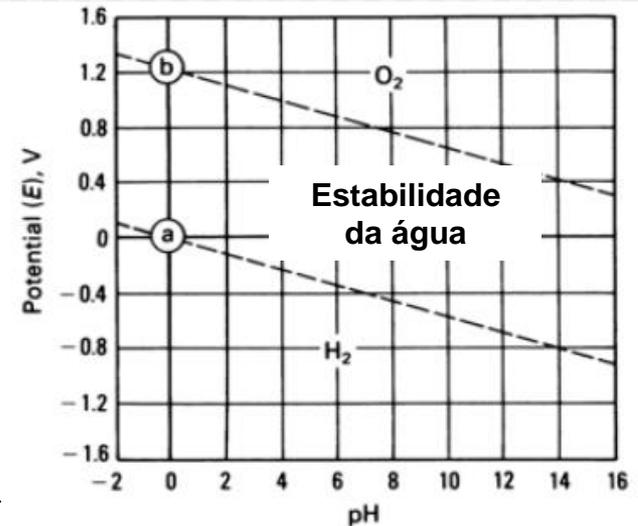


Condições ácidas



Condições alcalinas

O diagrama completo para várias concentrações das espécies iônicas: 10⁰M, 10⁻²M, 10⁻⁴M e 10⁻⁶M. Aparecem várias linhas paralelas.



Diagramas de Pourbaix

para se chegar na linha horizontal nº23. Essa linha representa o equilíbrio:



O potencial de equilíbrio é dado pela equação de Nernst:

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{a_{Fe}}{a_{Fe^{2+}}}$$

como $a(Fe)=1$, então:

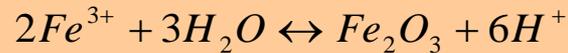
$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440 + 0,0295 \cdot \log a_{Fe^{2+}} (V)$$

Assim esse equilíbrio independe do pH e apenas do potencial que variará com diferentes $a_{Fe^{2+}}$. Para $a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}M$:

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440 + 0,0295 \cdot (-6) = -0,440 - 0,177 = -0,617V$$

Diagramas de Pourbaix

No diagrama para ferro-água, a linha vertical nº20 representa o equilíbrio químico abaixo:



Sua constante de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{(a_{H^+})^6}{(a_{Fe^{3+}})^2} \cdot \frac{(a_{Fe_2O_3})}{(a_{H_2O})^3} \text{ e como } a(H_2O) = a(Fe_2O_3) = 1, \text{ então:}$$

$$K = \frac{(a_{H^+})^6}{(a_{Fe^{3+}})^2}$$

$$e - \log a_{H^+} = pH$$

$$\log K = 6 \cdot \log a_{H^+} - 2 \cdot \log a_{Fe^{3+}}$$

$$1,43 = -6 \cdot pH - 2 \log a_{Fe^{3+}}$$

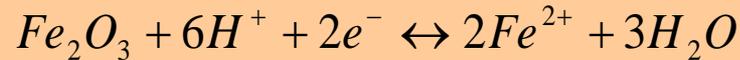
$$\text{fixando } [Fe^{3+}] = 10^{-6} M$$

$$pH = \frac{(-1,43 + 2 \cdot 6)}{6}$$

$$\boxed{pH = 1,76}$$

Diagramas de Pourbaix

A linha inclinada nº28 representa o equilíbrio:



A constante de equilíbrio para essa reação é expressa por:

$$K = \frac{(a_{Fe^{2+}})^2 \cdot (a_{H_2O})^3}{(a_{H^+})^6} \text{ e como } a(H_2O) = a(Fe_2O_3) = 1, \text{ então:}$$

$$K = \frac{(a_{Fe^{2+}})^2}{(a_{H^+})^6}$$

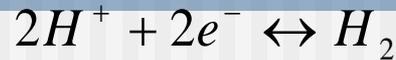
$$E_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} = E^0_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log K = E^0_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{(a_{Fe^{2+}})^2}{(a_{H^+})^6}$$

$$E_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} = +0,728 - \frac{2 \cdot 0,059}{2} \log a_{Fe^{2+}} + \frac{6 \cdot 0,059}{2} \log a_{H^+}$$

$$E_{Fe_2O_3/Fe^{2+}} = +0,728 - 0,059 \log a_{Fe^{2+}} - 0,177 \text{ pH}$$

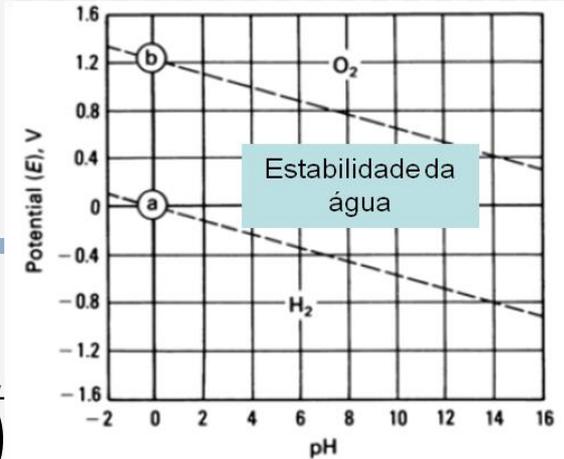
Diagramas de Pourbaix

A linha (a) representa o equilíbrio:



$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{pH_2}{(a_{H^+})^2}$$

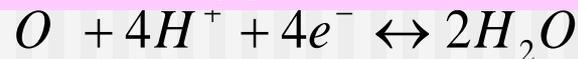
$$E_{H^+/H_2} = 0,0 - 0,0295 \log pH_2 - 0,0590 pH$$



Abaixo da linha a) pode ocorrer desprendimento de H₂

A linha (b) representa o equilíbrio:

Acima da linha b) pode ocorrer desprendimento de O₂



$$E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^0 - \frac{0,059}{4} \log \frac{(a_{H_2O})^2}{pO_2 \cdot (a_{H^+})^4} = 1,228 + \frac{0,059}{4} \log pO_2 + \frac{4 \cdot 0,059}{4} \log a_{H^+}$$

$$E_{O_2/H_2O} = 1,228 - 0,059 pH + 0,0147 \log pO_2$$

Diagrama de Pourbaix de cromo em água

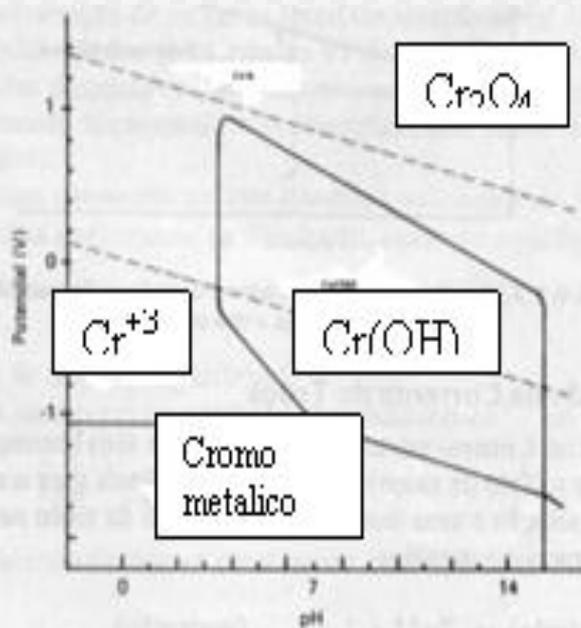


FIGURA 2.10. Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema cromo-água



FIGURA 2.10. Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema cromo-água.

O cromo apresenta boa faixa de passividade, mas não resiste a meios muito ácidos ou muito básicos.

Diagramas de Pourbaix para diferentes metais

