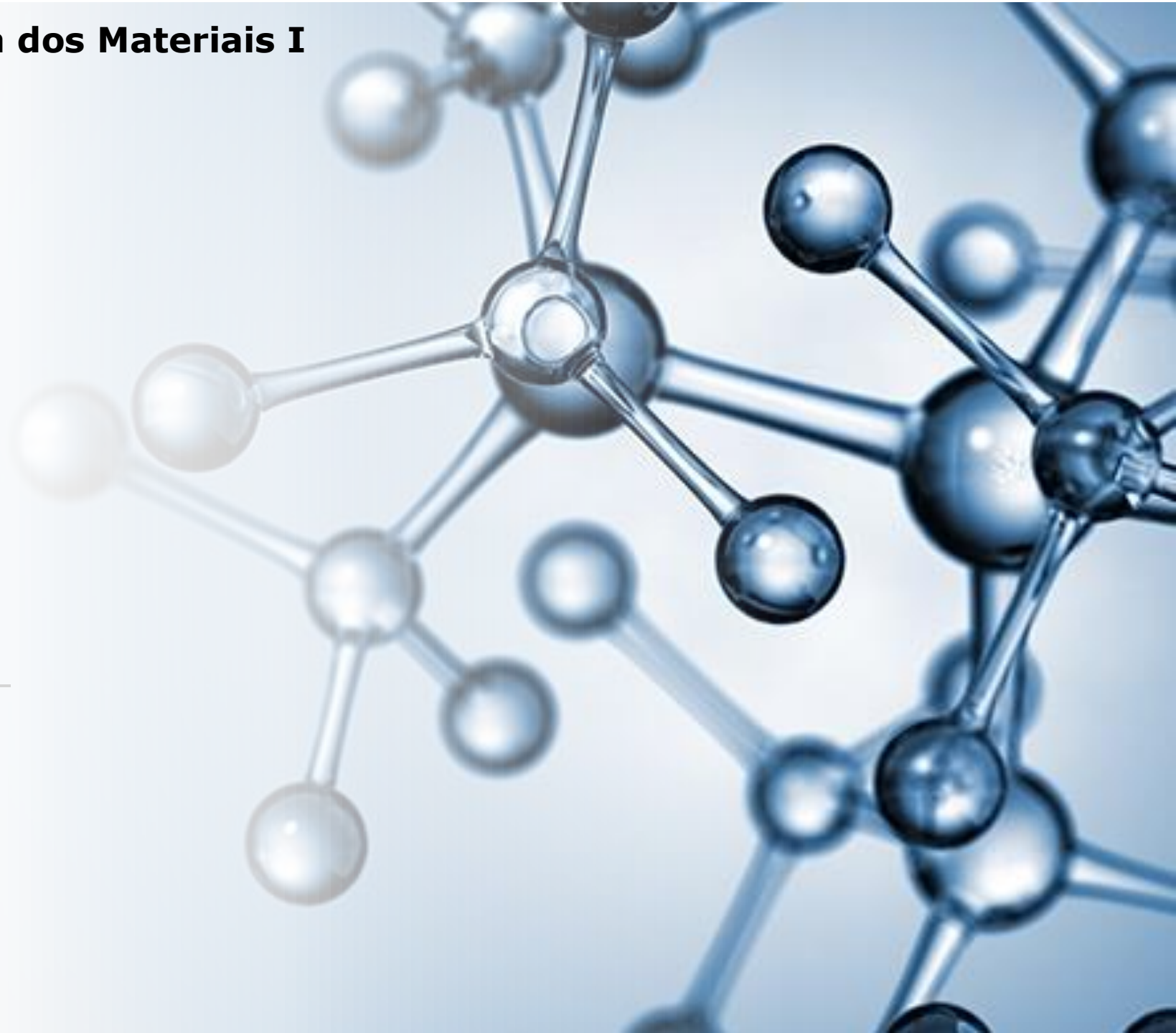


Aula 9: Corrosão

Prof. Fernando Sabino

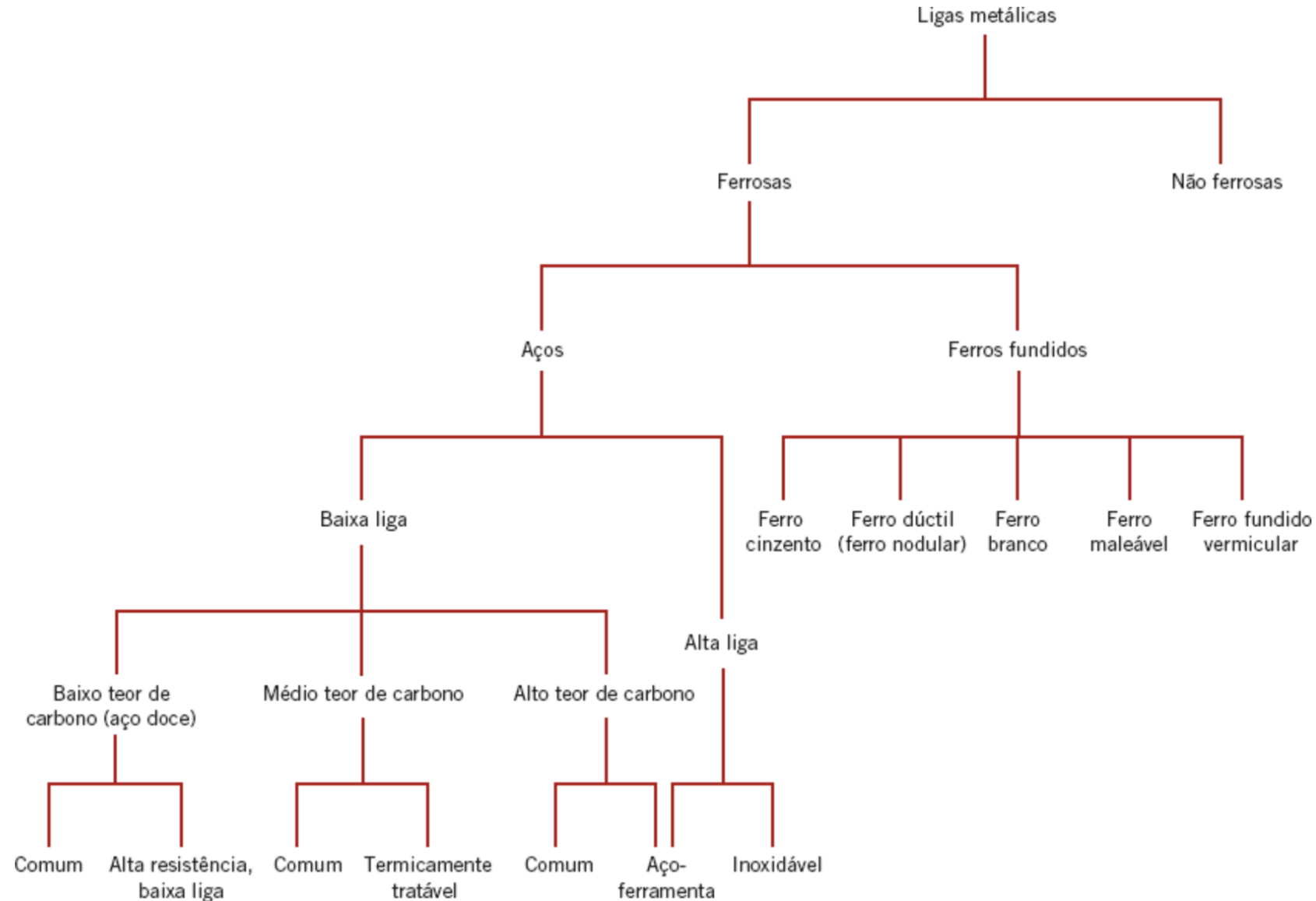
Email: fpsabino@usp.br



Última aula...

1. Ligas ferrosas

- I. Identificar e entender a aplicação dos diferentes tipos de aços e ferros fundidos



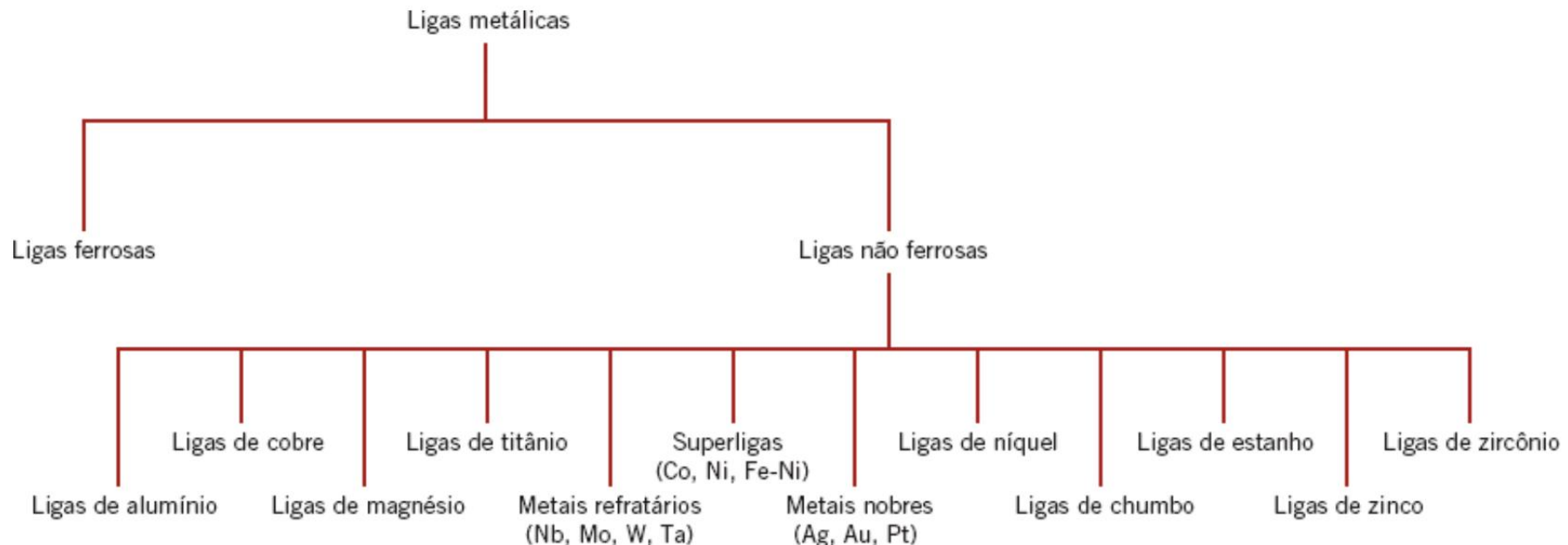
Última aula...

1. Ligas ferrosas

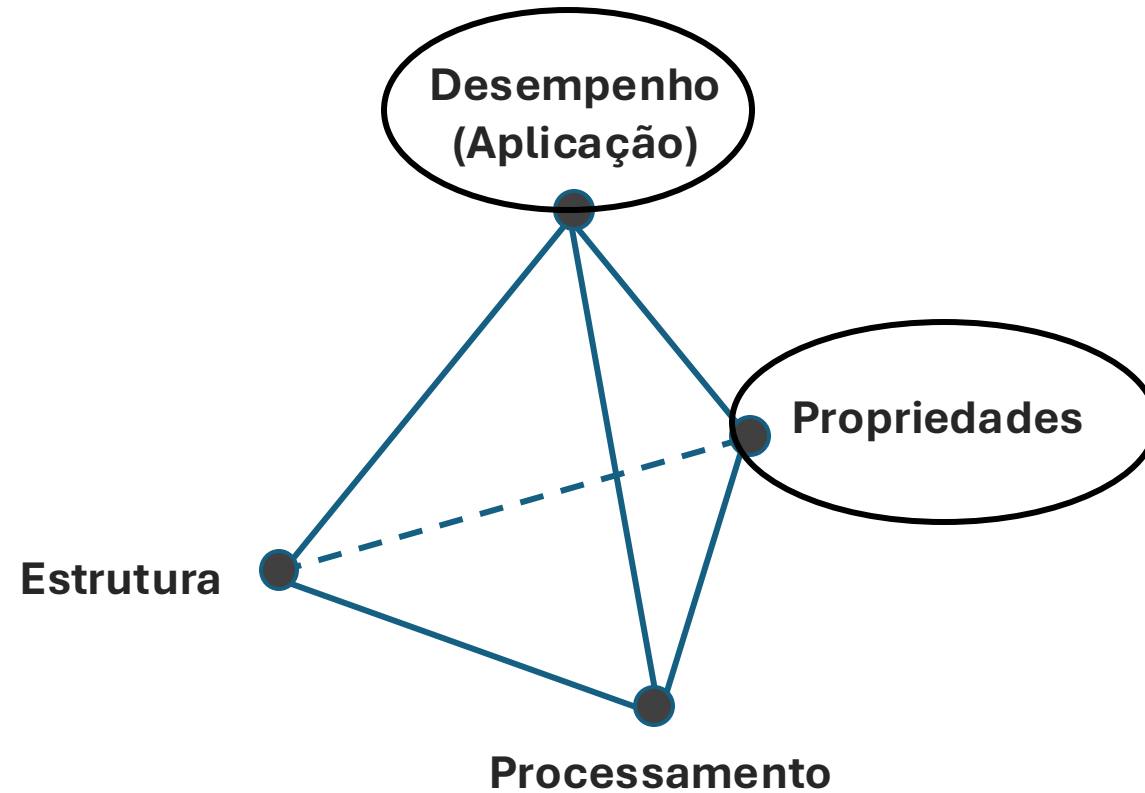
- I. Identificar e entender a aplicação dos diferentes tipos de aços e ferros fundidos

2. Ligas não ferrosas

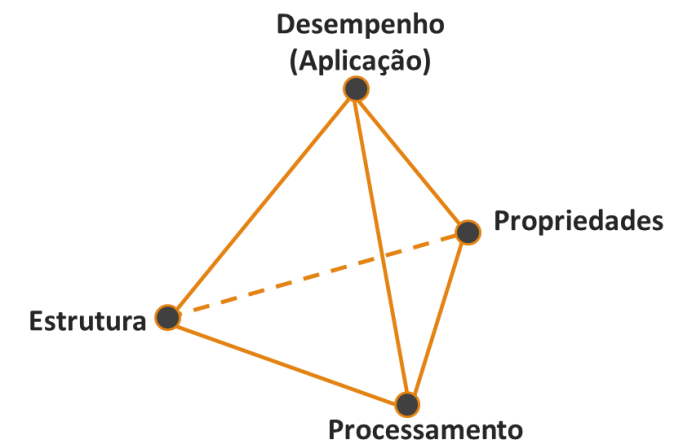
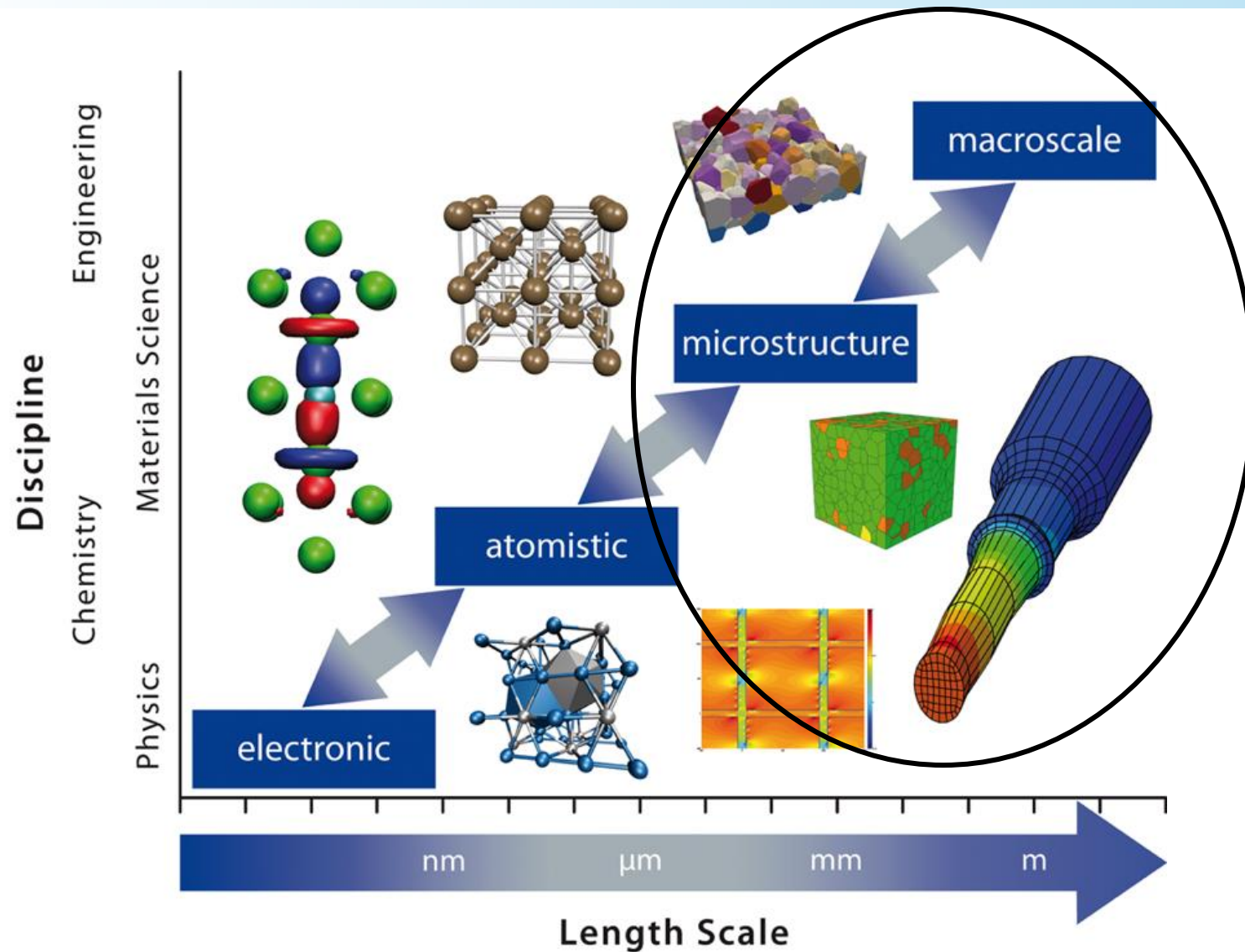
- I. Identificar as vantagens de se usar ligas não ferrosas



Ciência dos materiais

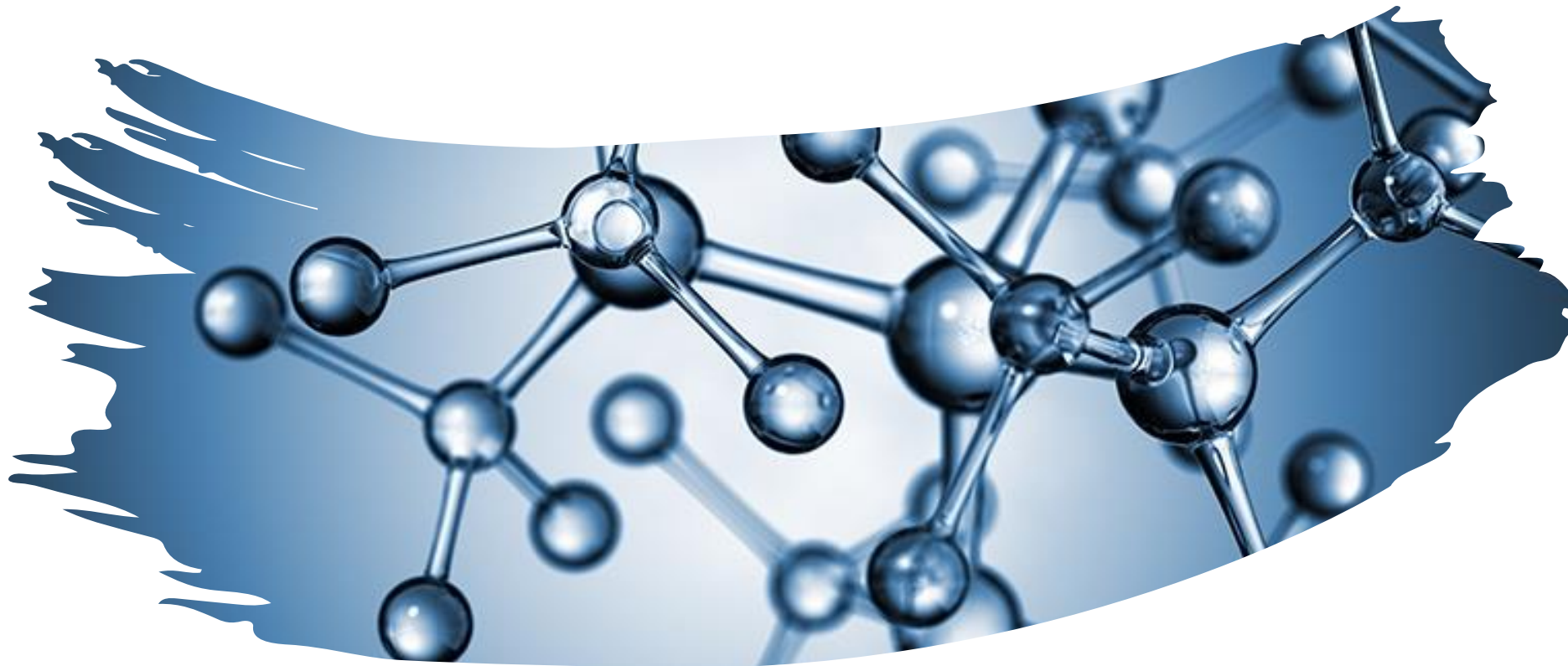


Escalas em um Material



Aula de hoje

- 1. Considerações eletroquímica**
- 2. Taxa de corrosão**
- 3. Formas de corrosão**
- 4. Prevenção de corrosão**



1. Considerações eletroquímicas

Introdução

- Maioria dos materiais apresentam algum tipo de interação com o ambiente; Resultado: deterioração das propriedades (mecânica, elétrica, etc.).
- Diferente em cada material:
- Metais: Perda de material por dissolução (**corrosão**), incrustação (**oxidação**).



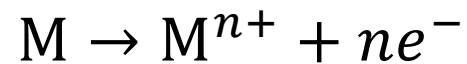
Corrosão em metais

- Definição: ataque (eletroquímico) destrutivo e não intencional de um metal.
- Alta demanda financeira: 5% da receita de uma nação industrializada.
- Consequência: ferrugem

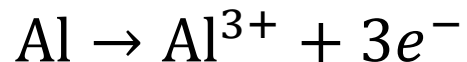
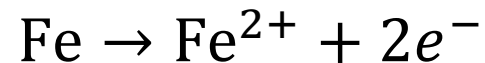


Considerações eletroquímicas

- Transferência de elétrons de uma espécie química para outra.
- Perda de elétron: reação de **oxidação**.



- Exemplos de oxidação:



- Local onde a oxidação ocorre: **anodo**

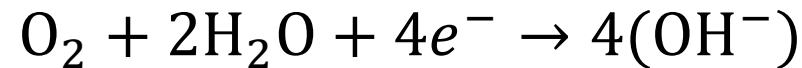
Considerações eletroquímicas

- Ganho de elétron: reação de **redução**

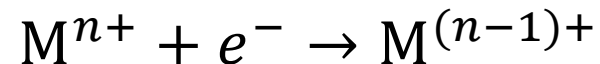
- Metais que sofrem oxidação em meio ácido: $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$

- Reação de oxidação em meio ácido com oxigênio $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

- Para soluções aquosas (neutras) ou básicas na presença de oxigênio



- Qualquer íon metálico presente na solução também pode reduzir

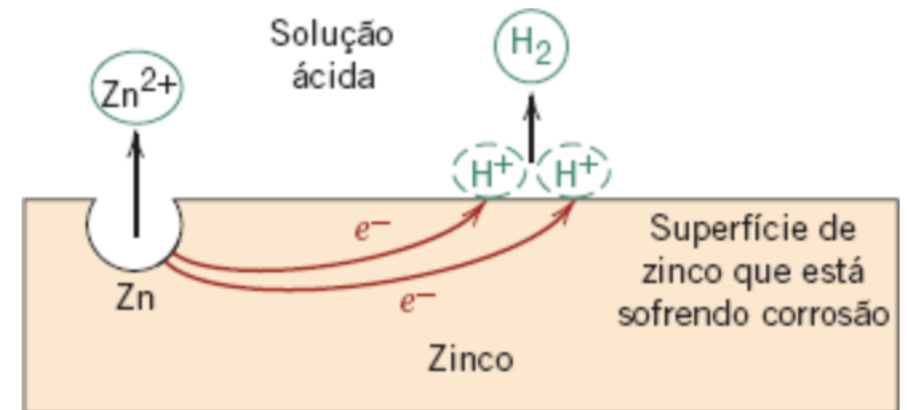
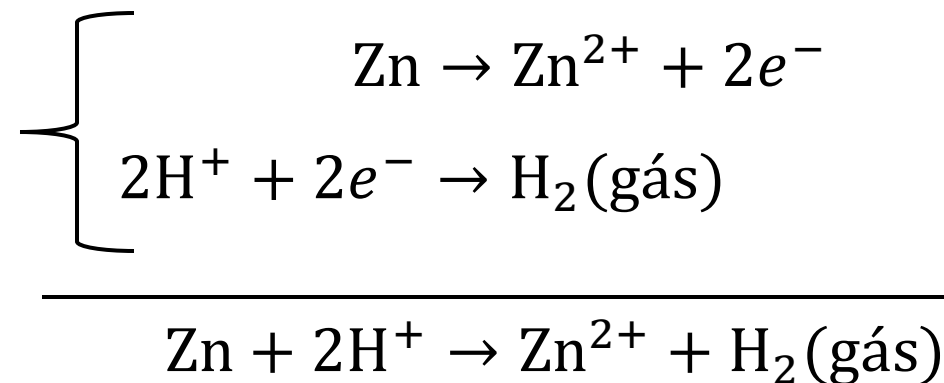


- Pode reduzir do estado iônico para um estado metálico



Considerações eletroquímicas

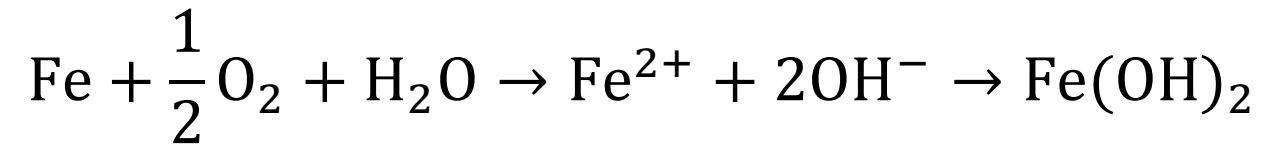
- O local onde a redução acontece é chamado de **catodo**.
- Uma reação eletroquímica: oxidação + redução.
- Taxa de oxidação é igual à taxa de redução (não há excesso de elétrons).
- Exemplo: Zn imerso em uma solução ácida contendo H^+ .



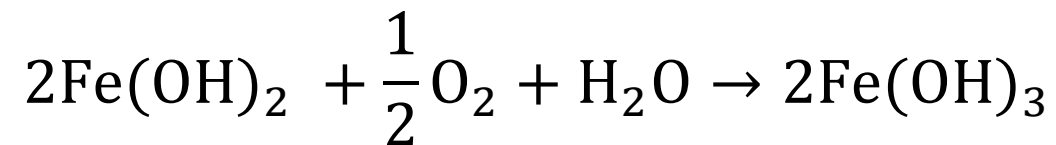
Considerações eletroquímicas

- Exemplo 2: Ferro imerso em água.

Primeira etapa, oxidação do Ferro



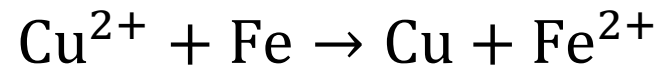
Segunda etapa, oxidação do Ferro 2+



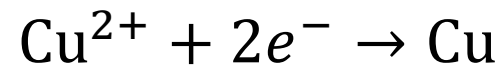
Ferrugem

Potenciais de eletrodo

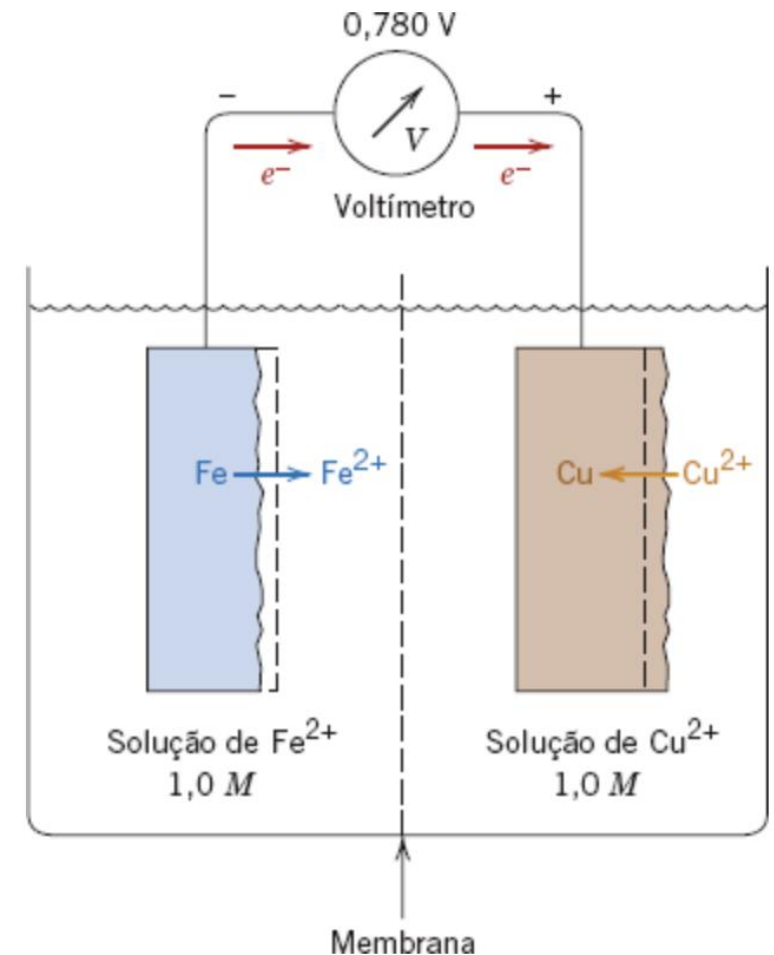
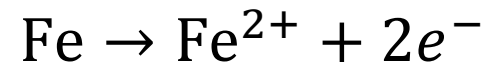
- Nem todos os metais oxidam para formar íons com mesmo grau de facilidade.
- Pilha eletroquímica.
- Redução de Cu a custa de oxidação do Fe.



- Íons de Cu se depositam sobre a placa de Cu

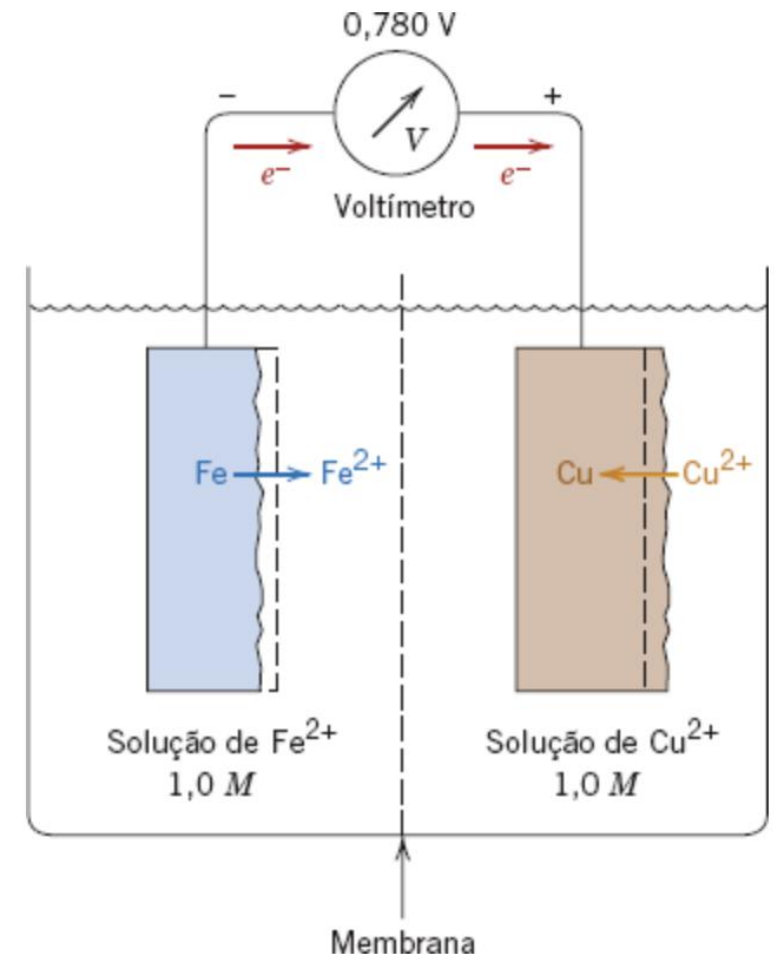


- Ferro se dissolve (corrói)



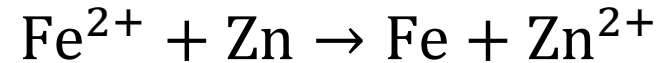
Potenciais de eletrodo

- Par galvânico: dois metais que estão conectados eletricamente em um eletrólito líquido (anodo + catodo).
- Voltagem: 0.78 V associado ao par Cu-Fe.

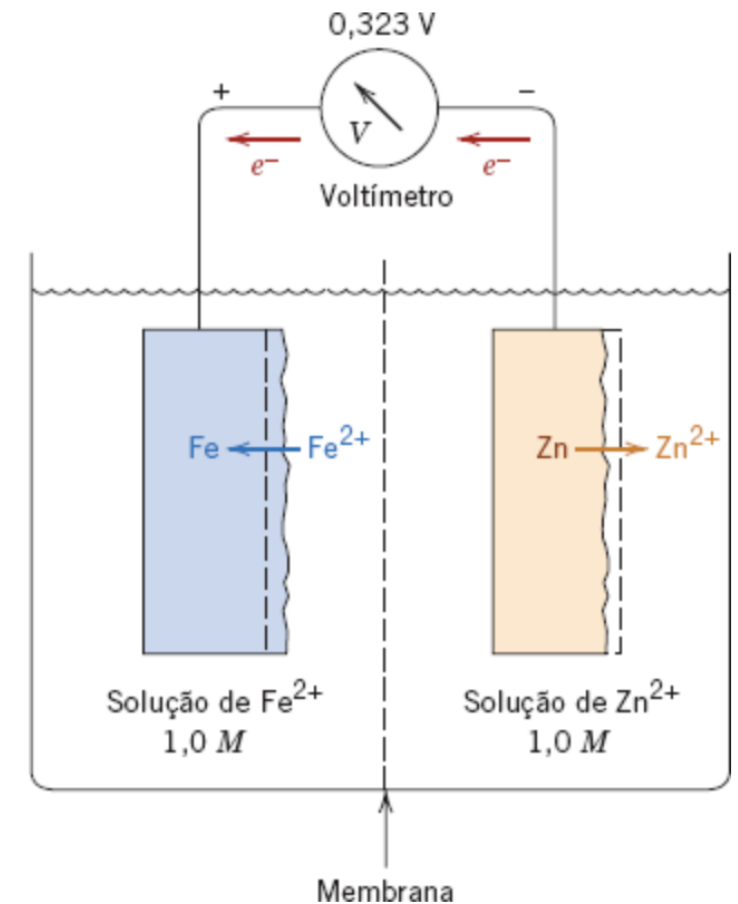


Potenciais de eletrodo

- Par galvânico: dois metais que estão conectados eletricamente em um eletrólito líquido (anodo + catodo).
- Voltagem: 0.78 V associado ao par Cu-Fe.
- Par galvânico Fe-Zn

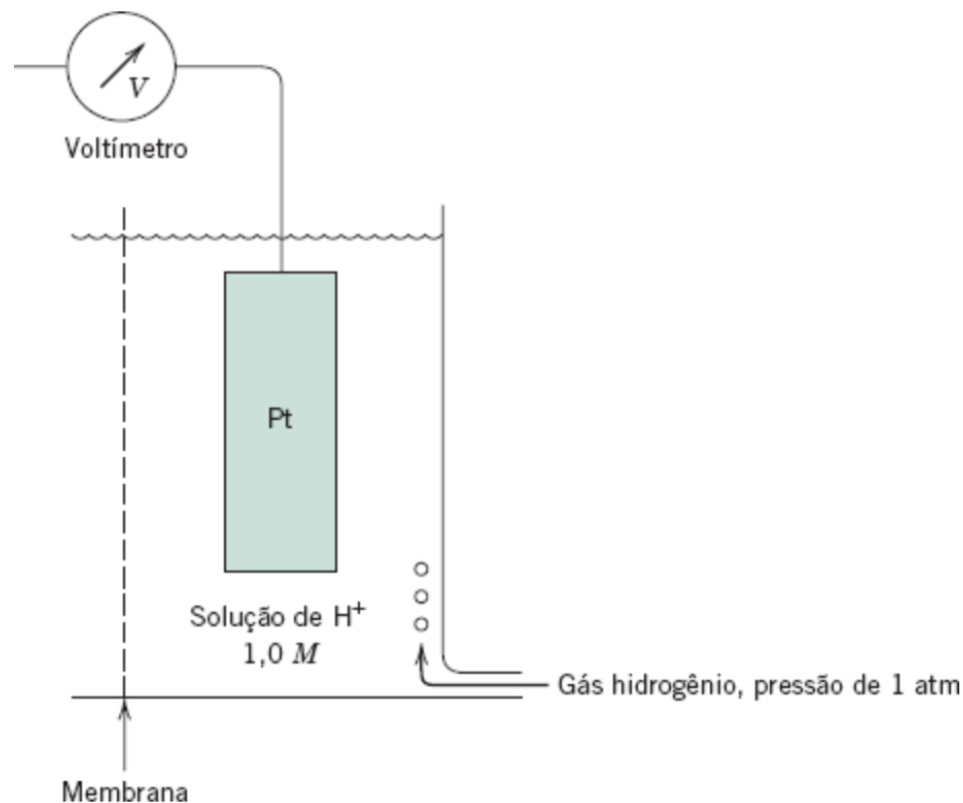


- Voltagem: 0.323 V associado ao par Fe-Zn.
- Pares diferentes de eletrodos geram voltagens diferentes.



Série de potenciais de um eletrodo padrão

- Pilha de referencia: eletrodo padrão de H (eletrodo de platina – inerte – imersa em uma solução de 1M de H^+).



Progressivamente
mais inerte
(catódico)

Progressivamente
mais ativo (anódico)

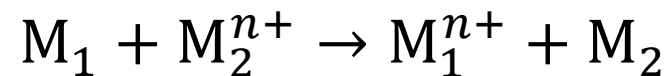
<i>Reação do Eletrodo</i>	<i>Potencial de Eletrodo padrão, V^0 (V)</i>
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1,420
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,229
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	~+1,2
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,800
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4(OH^-)$	+0,401
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,340
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,000
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,126
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0,136
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,250
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0,277
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0,403
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,440
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0,744
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,763
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,662
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,363
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,714
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2,924

Série de potenciais de um eletrodo padrão

- Exemplo: Considere as reações gerais envolvendo oxidação de um metal M_1 e redução de um metal M_2 .



- Soma das equações



- Potencial global da pilha

$$\Delta V^0 = V_2^0 - V_1^0$$

Influência da concentração

- Sempre estava se considerando soluções com concentração de 1 M.
- Equação de Nernst

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

- M1 e M2 são as concentrações das soluções, n = número de elétrons que participa da reação, T = temperatura, R = constante dos gases, $\mathcal{F}$ = constante de Faraday (96500 C/mol).
- Em T = 25 °C.

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{0.0592}{n\mathcal{F}} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

Série galvânica

- Representa a reatividade relativa de diversos metais e liga comerciais na água do mar.
- Topo: catódico.
- Base: anódico.

Progressivamente
mais inerte
(catódico)



Progressivamente
mais ativo (anódico)



Platina

Ouro

Grafita

Titânio

Prata

Ligas de níquel (Incoloy 825, Inconel 623, Hastelloy C, Chlorimet 3)

Aços inoxidáveis (410, 304, 316) (passivos)

Monel 400

Inconel 600 (passivo)

Níquel (passivo)

Ligas de cobre (C27000, C44300, C44400, C44500, C60800, C61400, C23000, C11000, C61500, C65500, C71500, C92300, C92200)

Ligas de níquel (Hastelloy B, Chlorimet 2)

Inconel 600 (ativo)

Níquel 200 (ativo)

Ligas de cobre (C28000, C67500, C46400, C46500, C46600, C46700)

Estanho

Chumbo

Aços inoxidáveis (410, 304, 316) (ativos)

Ferro fundido

Ferro forjado

Aço com baixo teor de carbono

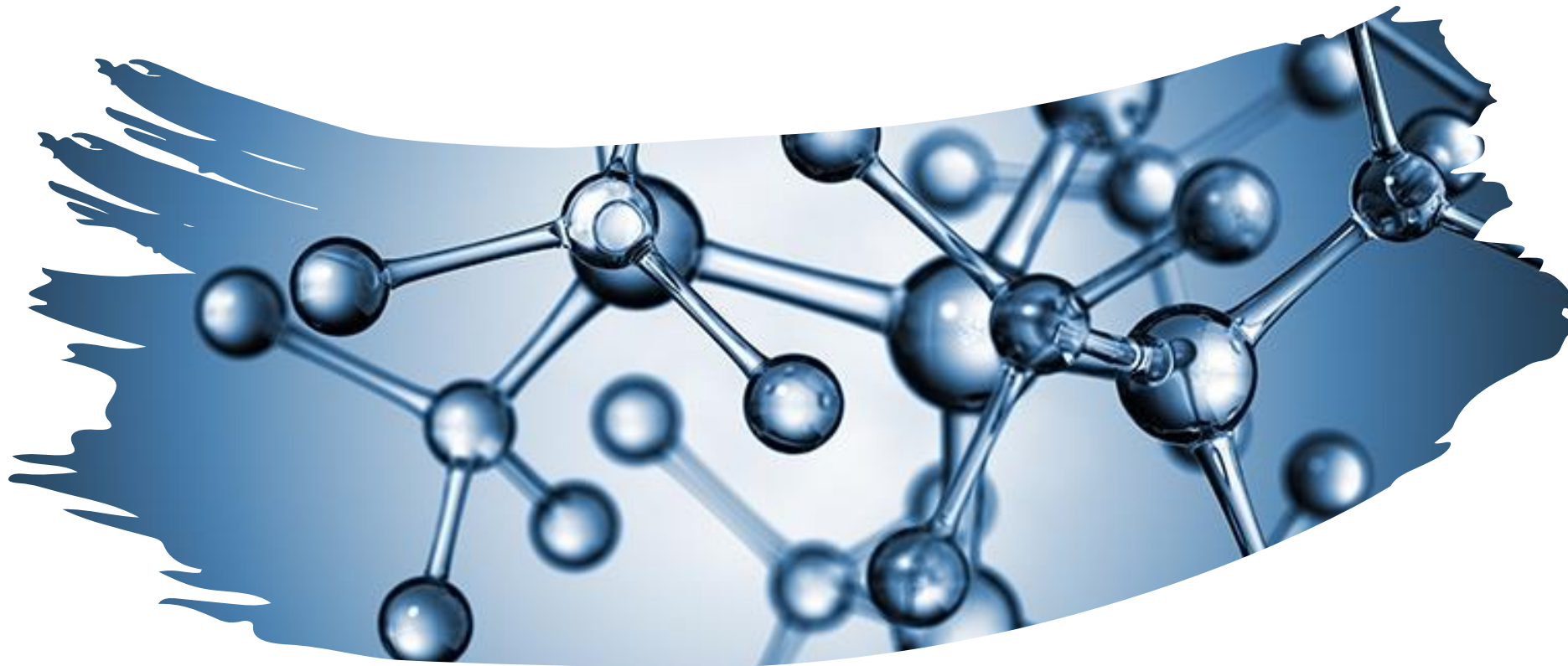
Ligas de alumínio (2117, 2017, 2024)

Cádmio

Ligas de alumínio (5052, 3004, 3003, 1100, 6053)

Zinco

Magnésio e ligas de magnésio



2. Taxa de corrosão

Taxa de corrosão

- As equações anteriores não fornecem nenhuma informação sobre a taxa de corrosão.
- Importante para engenharia conhecer a taxa de corrosão.
- Taxa de penetração da corrosão (TPC)

$$\text{TPC} = \frac{KW}{\rho A t}$$

W = perda de peso, t = tempo, ρ = densidade, A = área de exposição, K = constante que depende do sistema

		Unidades			
Unidades da TPC	Valor de K	W	ρ	A	t
mpa	534	mg	g/cm ³	in ²	h
mm/ano	87,6	mg	g/cm ³	cm ²	h

Taxa de corrosão

- Uma vez que existe uma corrente elétrica, pode-se expressar a taxa de corrosão em termos da corrente (densidade de corrente).

$$r = \frac{i}{n\mathcal{F}}$$

r = taxa de corrosão em mol/m²s,

i = densidade de corrente por área,

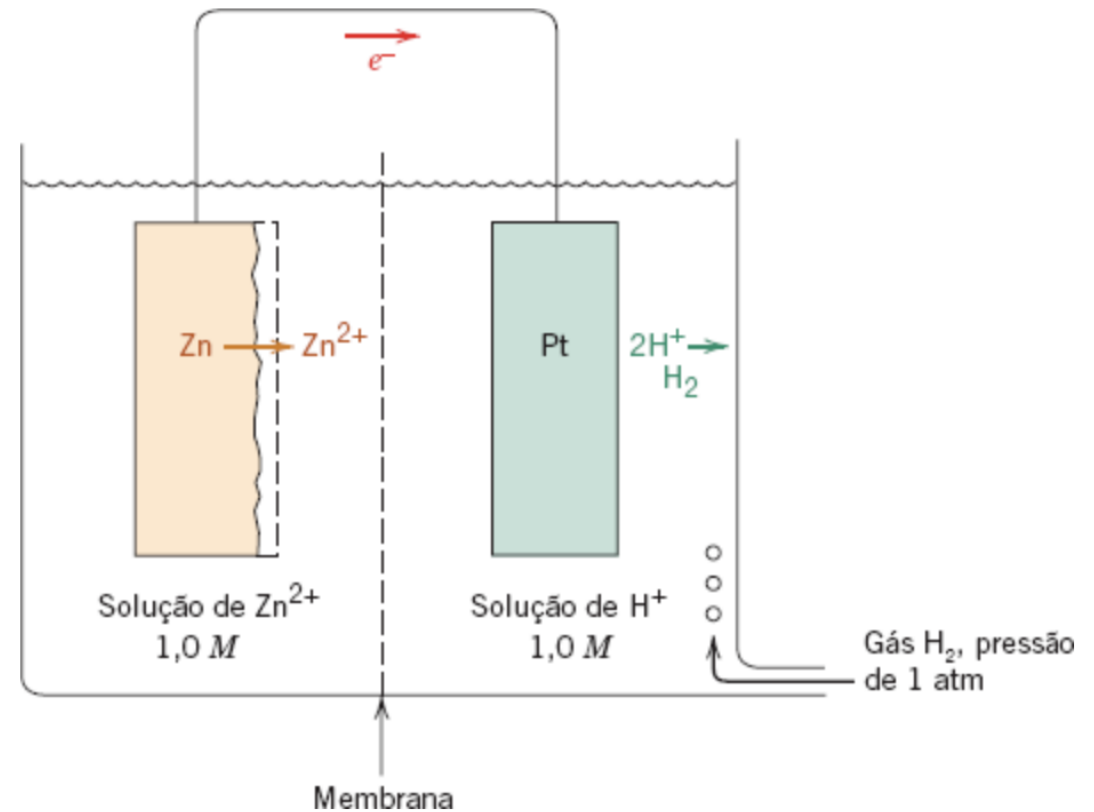
n = número de elétrons associados à ionização de cada átomo metálico e,

$\mathcal{F}$ = constante de Faraday.

Taxa de corrosão

- Pilha: Zn/H₂
- Polarização: deslocamento de cada potencial de eletrodo do seu valor de equilíbrio.
- Magnitude do deslocamento: sobrevoltagem, representado por η
- Suponha que eletrodo de Zn tenha um potencial de -0,621 V após ter sido conectado ao eletrodo de platina.

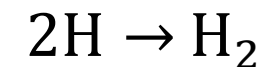
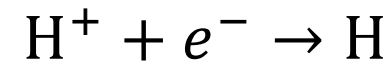
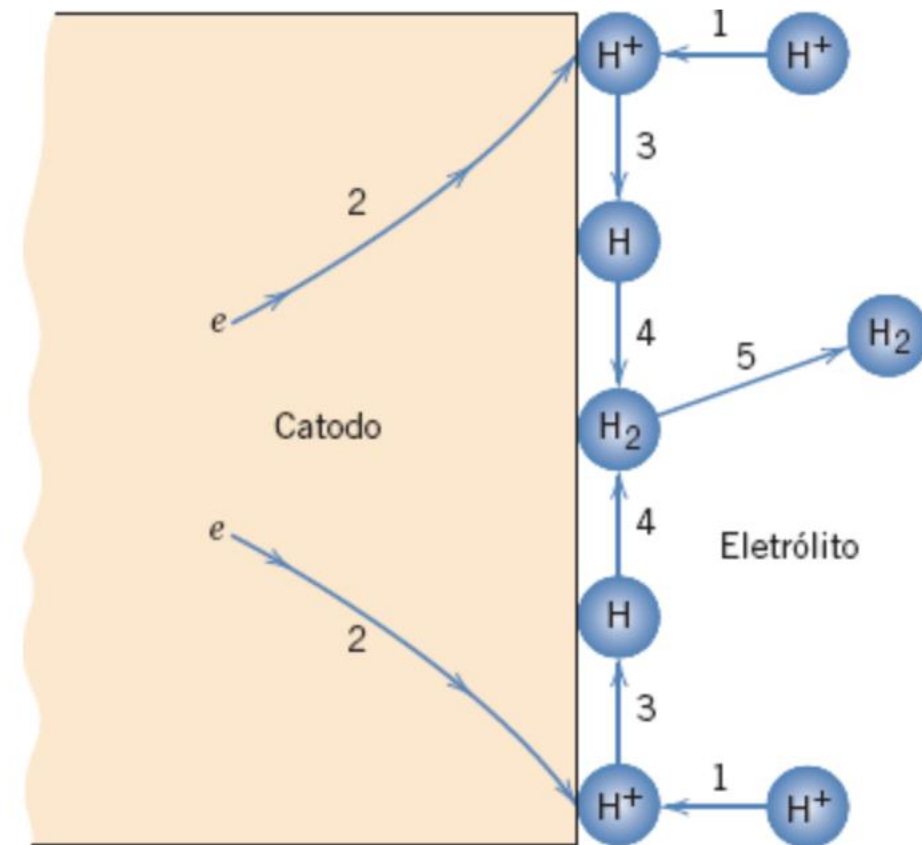
$$\eta = -0,621 \text{ V} - (-0,0763 \text{ V}) = +0,142 \text{ V}$$



Taxa de corrosão

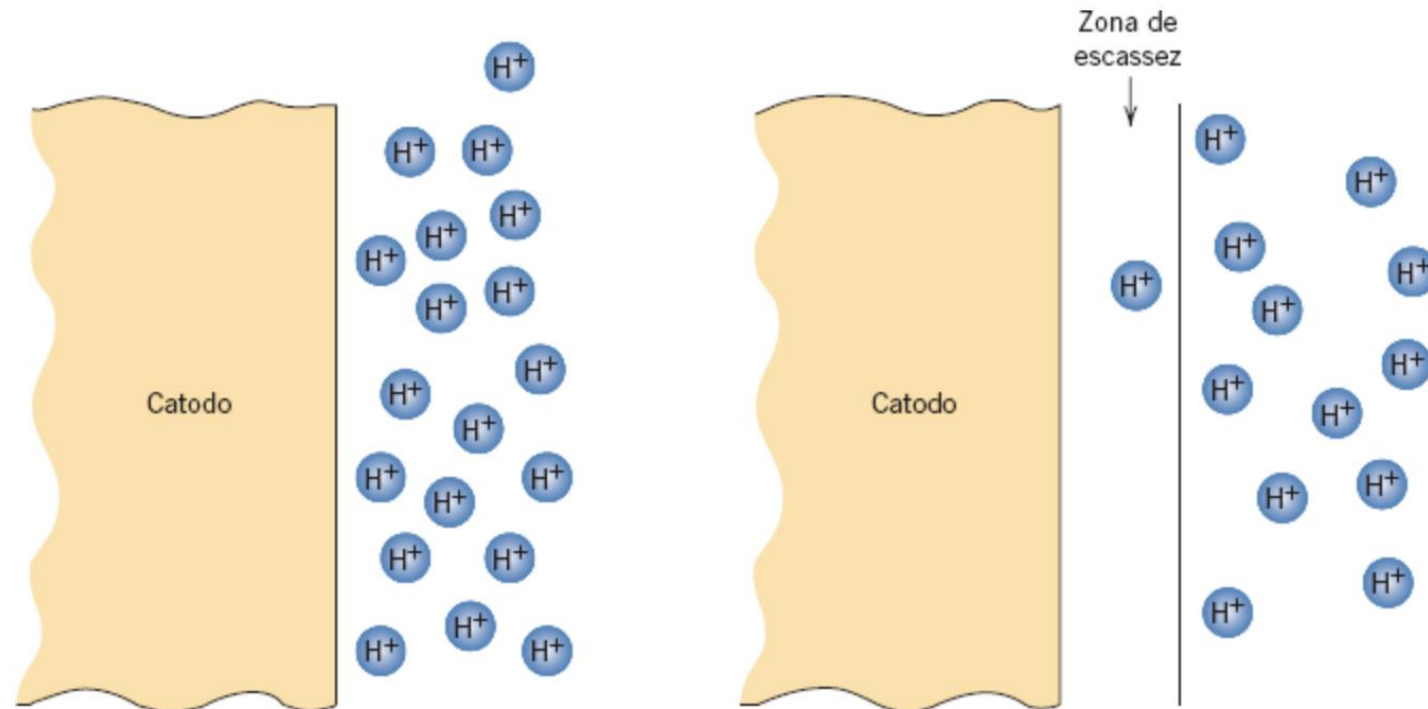
- Reações químicas acontecem na interface entre metal/eletrolito.
- **Polarização por ativação:** condição na qual a taxa de reação é controlada pela etapa da série que ocorre à taxa mais lenta.
- Há uma barreira de energia de ativação na parte mais lenta da reação.
- Exemplo: redução de H^+ para formar H_2 .

- 1) Migração de íons de H^+ para superfície.
- 2) Movimento do e para interface.
- 3) Transferência do e do Zn para formar H .
- 4) Combinação de $2H$ para formar H_2 .
- 5) Junção de varias moleculas para formar bolha.



Taxa de corrosão

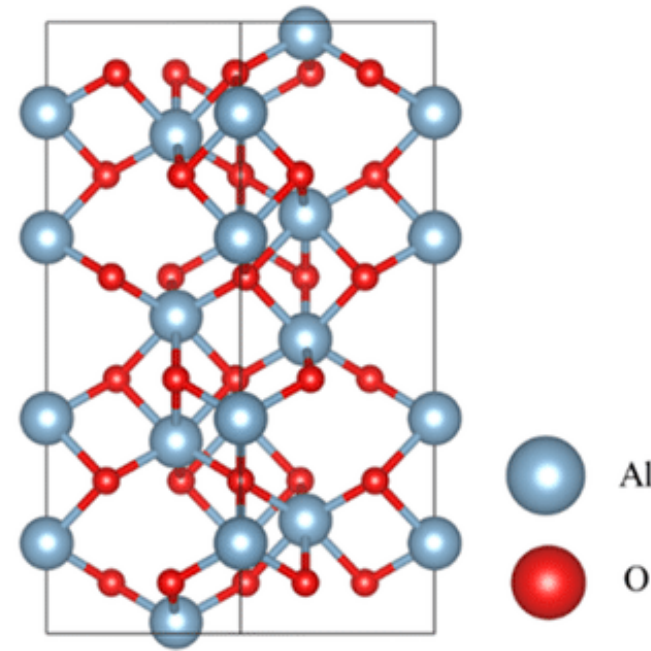
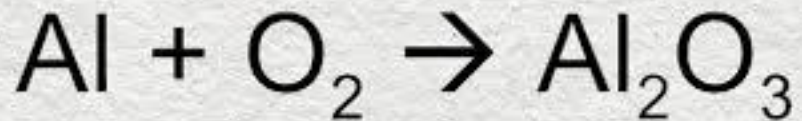
- **Polarização por concentração:** existe quando a taxa de reação está limitada pela difusão.
- Taxa de reação baixa e/ou concentração de H^+ é alta, existe sempre suprimento de H^+ .
- Taxa de reação alta e/ou concentração de H^+ é baixo, formação de zona de escassez.
- Difusão de H^+ para a interface é o que controla a taxa de reação.



Passividade

- Sob condições específicas, alguns metais e ligas perdem sua reatividade, se tornando inertes (**passividade**).
- Exemplo de metais: Cr, Fe, Ni, Ti e outras ligas.
- Formação de um filme de óxido sobre o metal (agindo como barreira).
- Al é altamente resistente a corrosão (formação de óxido muito rápido).
- Alterações no ambiente podem reverter a passividade dos metais.

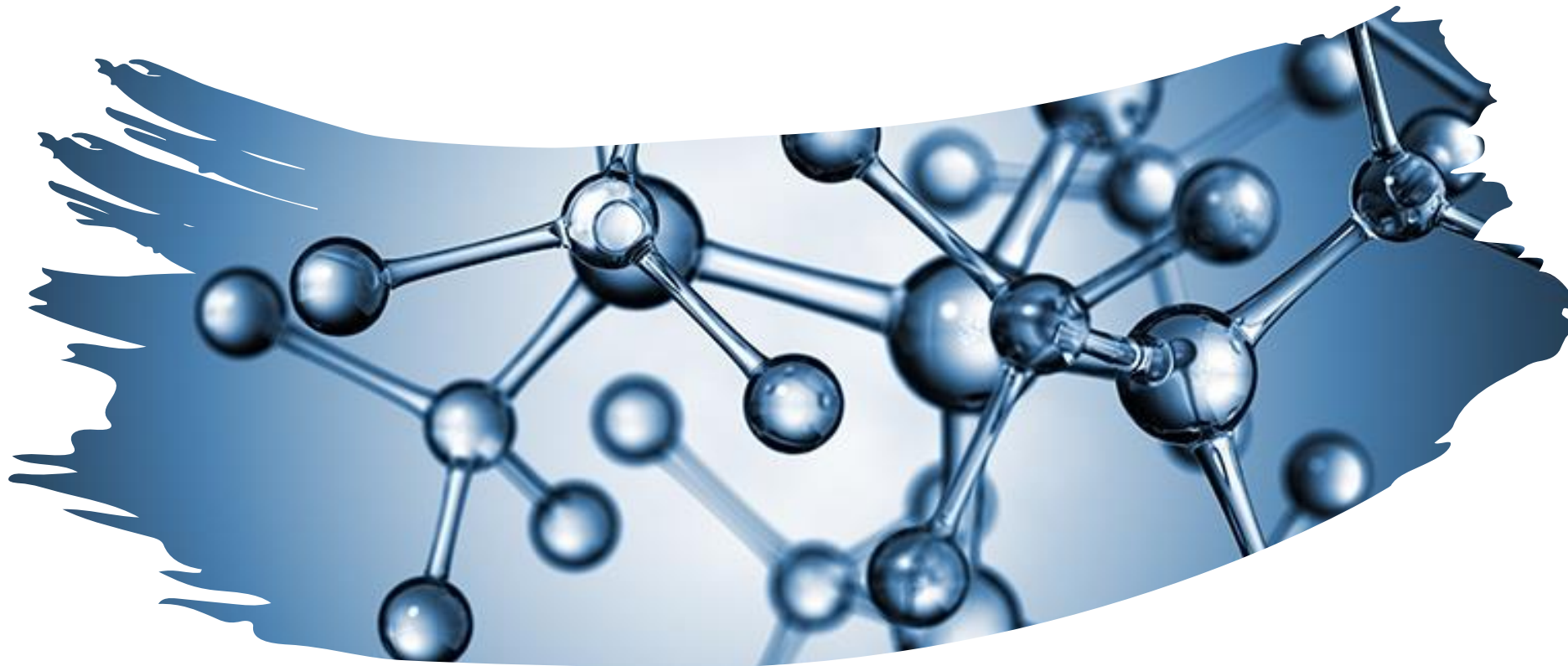
Aluminum + Oxygen → Aluminum Oxide



Efeitos do ambiente

- Variáveis no ambiente de corrosão: velocidade, temperatura, composição do fluido.
- Aumento na velocidade do fluido aumenta a corrosão.
- Maior temperatura, maior taxa de reação.
- Metal trabalhado a frio é mais suscetível a corrosão.
- Prego: deformado na cabeça e ponta (regiões mais anódicas).





3. Formas de corrosão

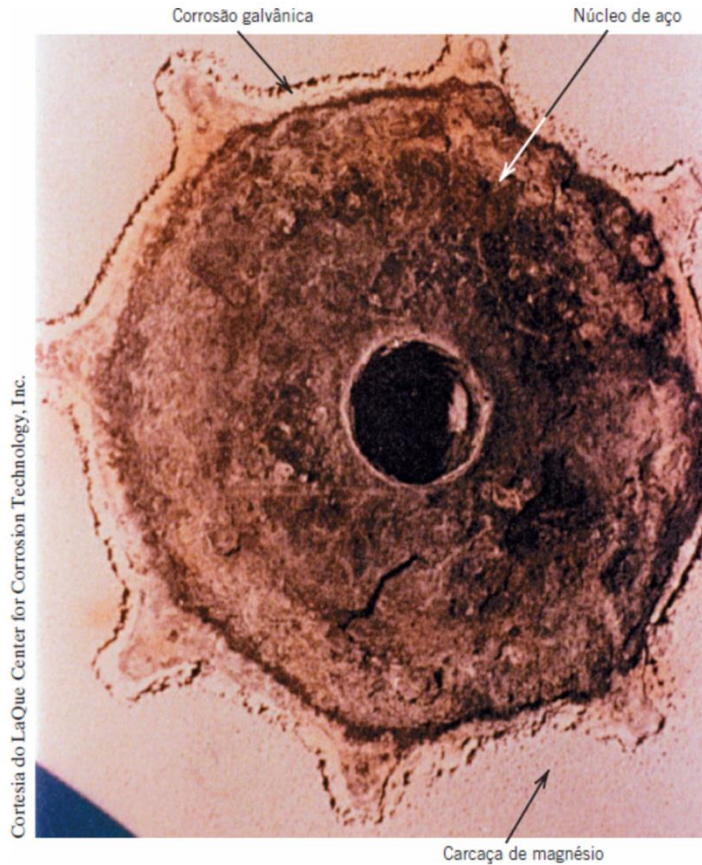
Ataque uniforme

- Corrosão eletroquímica que ocorre uniformemente ao longo de toda a superfície.
- Gera incrustação ou depósito.
- Reação de oxidação e redução ocorrem aleatoriamente sobre a superfície.
- Forma mais comum de corrosão.
- Exemplos:
- Ferrugem generalizada no aço e ferro.
- Escurecimento de prata



Corrosão galvânica

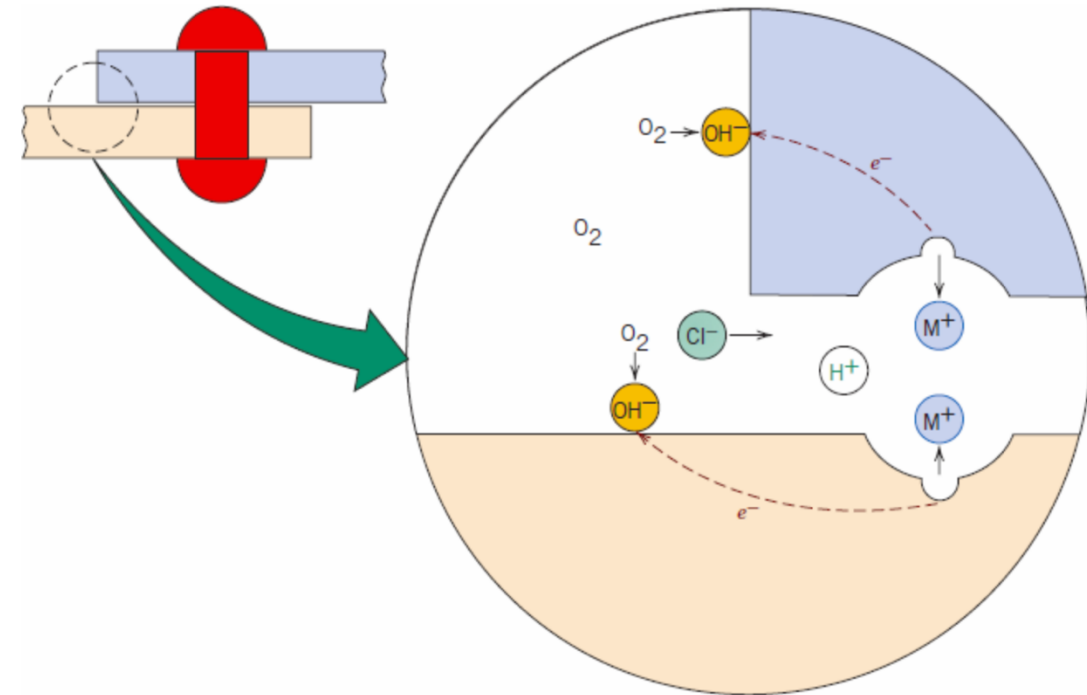
- Dois metais ou ligas com composições diferentes são acoplados eletricamente enquanto expostos a um eletrólito.
- Metal menos nobre sofre corrosão.



- Metal sacrifício
- Reduzir efeitos de corrosão galvânica:
- (1) Junção de dois metais próximos na série galvânica.
- (2) Áreas similares entre catodo e anodo.
- (3) Isolar eletricamente os metais.
- (4) Use metal de sacrifício

Corrosão em frestas

- Corrosão eletroquímica também pode ocorrer como consequência na concentrações de íons dissolvidos na solução eletrolítica.
- Corrosão acontece em uma região com menor concentração.
- Exemplos: corrosão em frestas, reentrâncias, sob depósitos de sujeiras (regiões onde solução fica estagnada).
- Corrosão em fresta pode ser mitigada por processo de soldagem.



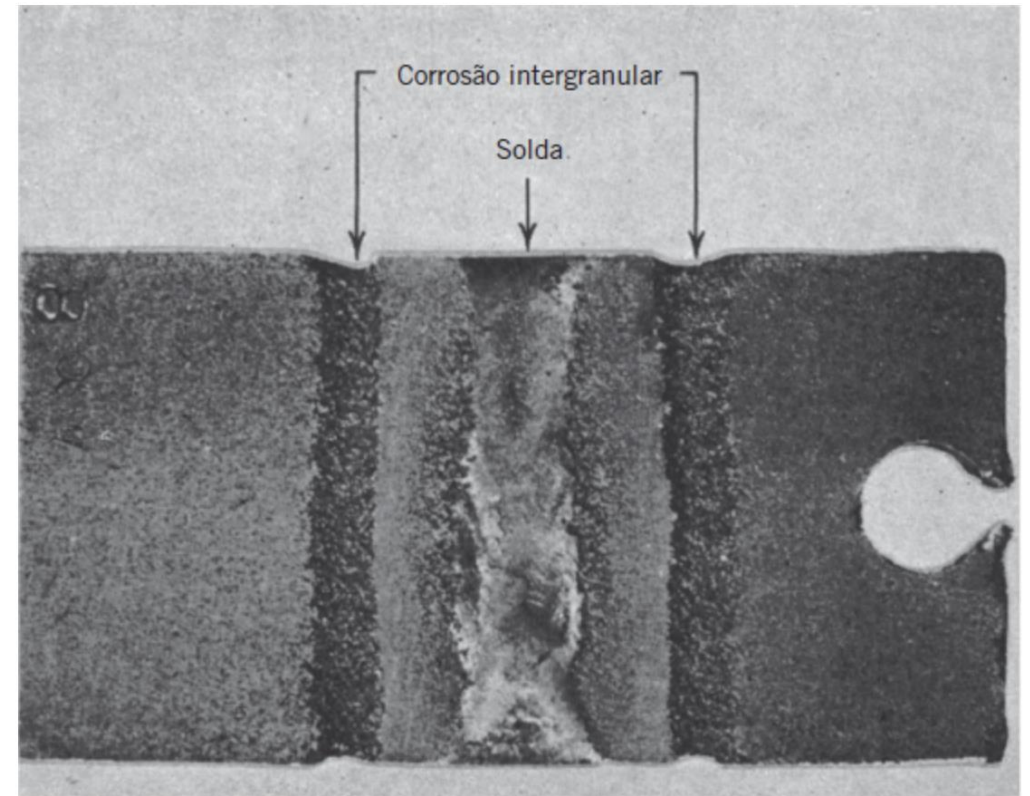
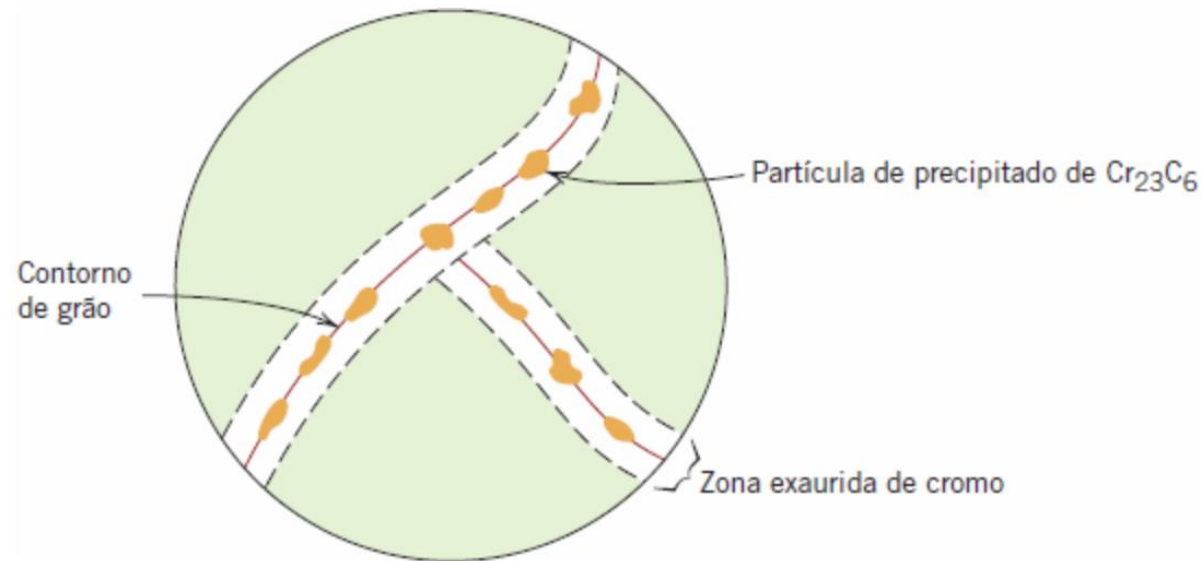
Pites

- Pites: formação de buracos localizados.
- Penetram quase que verticalmente da superfície para o interior do metal.
- Difícil detecção e reduz propriedades mecânicas.
- Pode ser iniciado por um arranhão ou uma pequena variação na composição.
- Amostras polidas se mostram mais resistentes a corrosão por pites.



Corrosão intergranular

- Ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grão.
- Amostra que se desintegra ao longo dos contornos de grão.
- Ocorre em aços quando aquecidos a temperaturas entre 500 e 800 °C.
- Problema na soldagem de aços inoxidáveis (degradação da solda).



Lixívia Seletiva

- Corrosão seletiva: um elemento ou constituinte é removido de forma preferencial por processo de corrosão.
- Exemplo: dezincificação do latão – Zn é lixiviado seletivamente.
- Aumento de porosidade do latão.
- Propriedades mecânicas comprometidas.
- Mudança de cor: amarelo para o avermelhado.



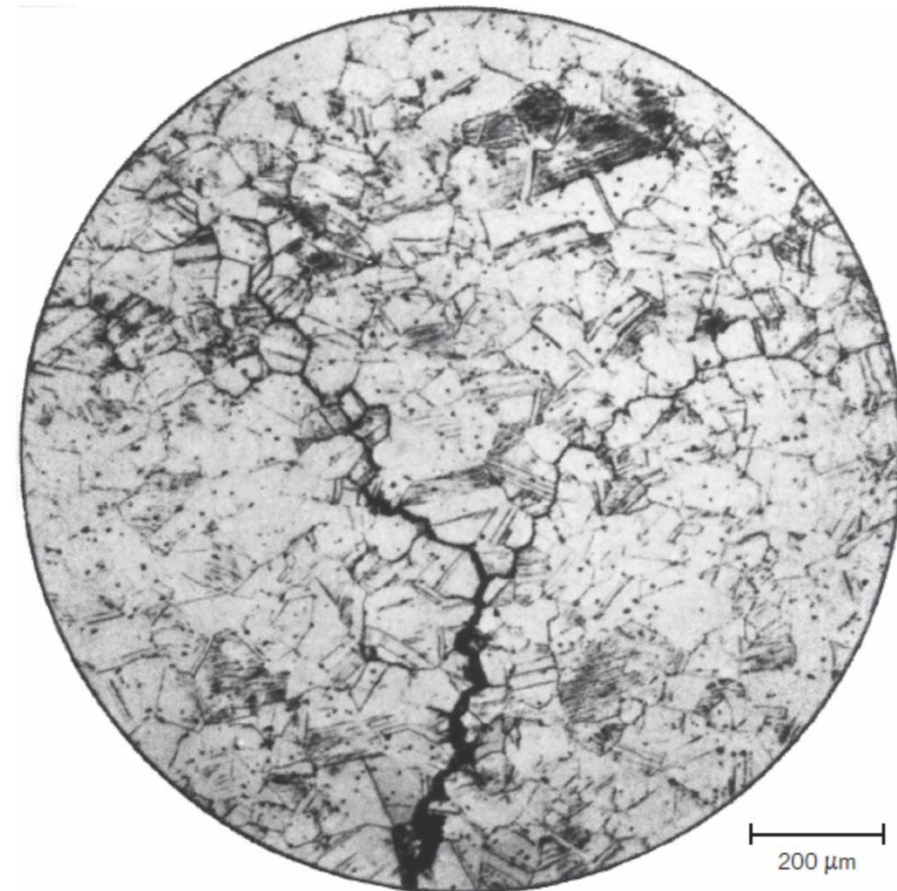
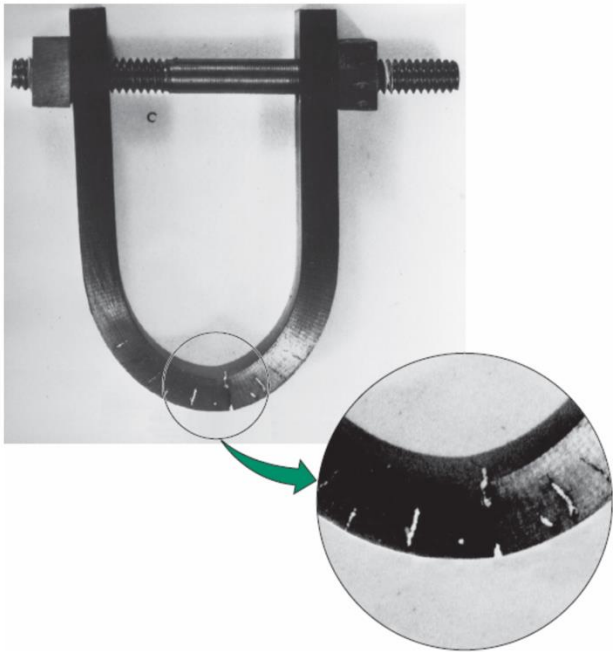
Erosão-corrosão

- Surge da ação combinada de ataque químico e abrasão ou desgaste mecânico.
- Quase todos os metais estão suscetíveis à erosão-corrosão.
- Materiais dúcteis são sensíveis a esta forma de corrosão.
- Encontrada com frequência em tubulações, principalmente em curvas.
- Evitar efeitos de turbulência de fluidos.



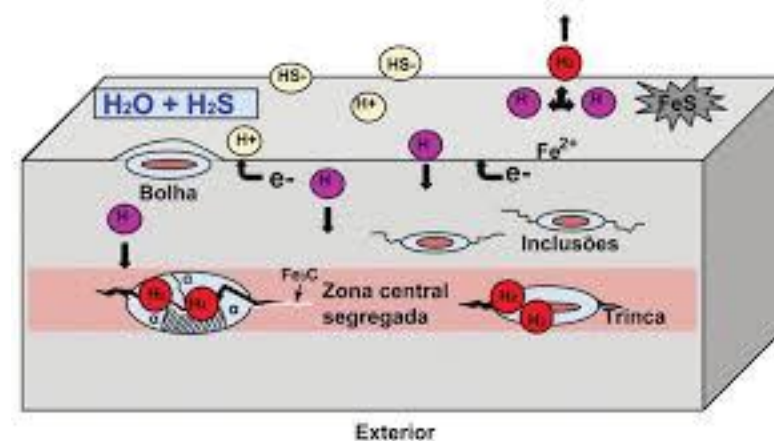
Corrosão sob tensão

- Ação combinada de uma tensão de tração e de um ambiente corrosivo.
- Materiais inertes podem ser tornar suscetíveis a corrosão sob tensão.
- Formação de trincas por falhas em limites muito menores.
- Aços corroem sob tensão e exposição a íons Cl^- .
- Latão corrói sob tensão e exposição a amônia.



Fragilização por hidrogênio

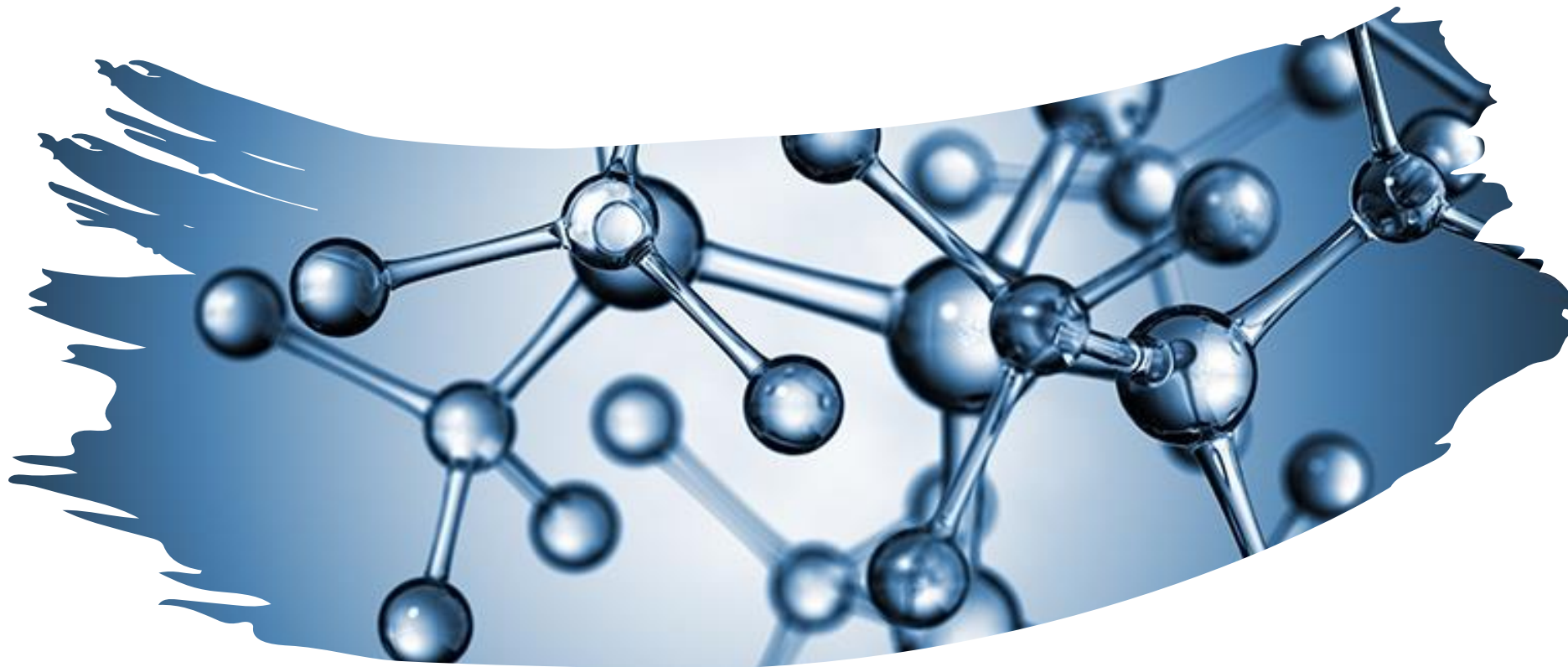
- Redução de ductilidade quando H penetra no aço.
- H_2 difunde pelos sítios intersticiais.
- Semelhante a corrosão sob tensão (material dúctil se torna frágil).
- Quando acontece: decapagem por ácido sulfúrico, eletrodeposição, presença de atmosfera que contém hidrogênio em temperaturas elevadas.
- Como reduzir a fragilização por H_2 : tratamento térmico, remoção de fontes de H_2 .



Ambientes de corrosão

- Exemplo de ambientes corrosivos: atmosfera, solução aquosa, solos, ácidos, bases, solventes inorgânicos, sais fundidos, metais líquidos e corpo humano.
- Maior contribuinte: atmosfera – oxigênio, agentes a base de cloreto de sódio e enxofre.
- Ambientes aquosos: água do mar, água doce, diferentes sais dissolvidos em água, chuva ácida, concentração de oxigênio.
- Solo: diferentes sais, diferentes umidades, teor de oxigênio, acidez, alcalinidade, bactérias,

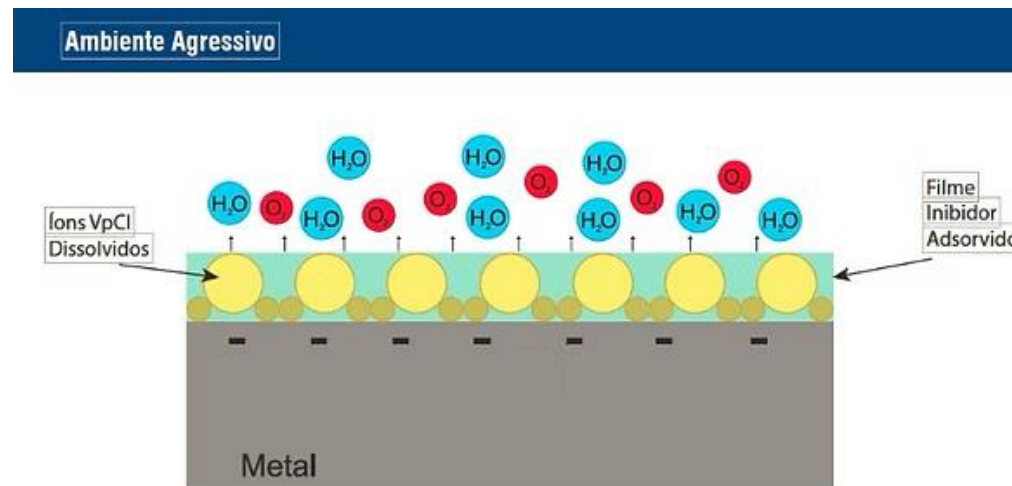




4. Prevenção da corrosão

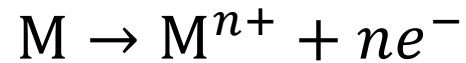
Prevenção da corrosão

- A prevenção pode se dar por: seleção de materiais, alteração de ambientes, projeto, revestimento e a proteção catódica.
- Melhor solução: boa seleção de materiais após um estudo do ambiente.
- **Inibidores**: substâncias que diminuem a corrosão. Depende da liga metálica. Pode reduzir a concentração de um elemento (exemplo: O_2), ou fixar na superfície do metal e interferir na corrosão (oxidação, redução ou passivar).
- **Barreiras físicas**: aplicados a superfície em formato de filmes (metálico, não metálico).

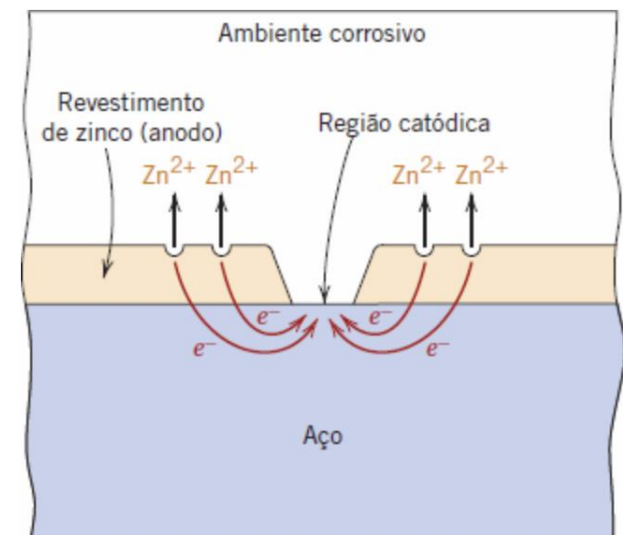
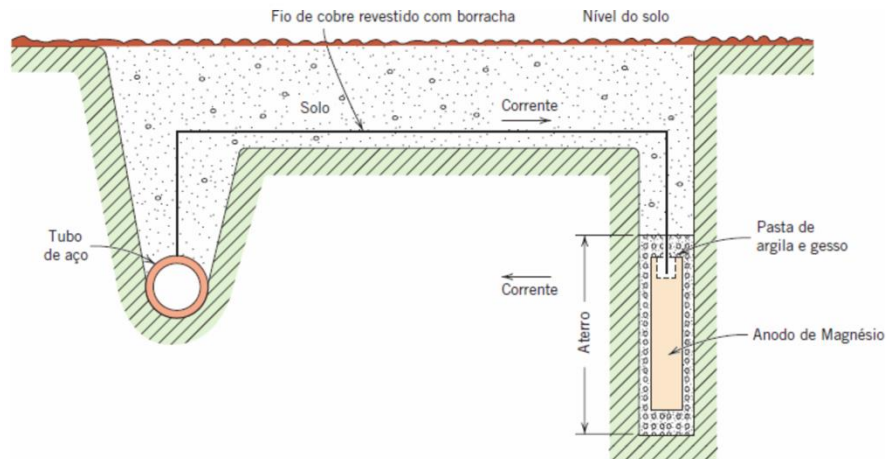


Proteção catódica

- Usada para prevenir qualquer tipo de corrosão discutida.
- Lembrando que, a oxidação acontece quando:

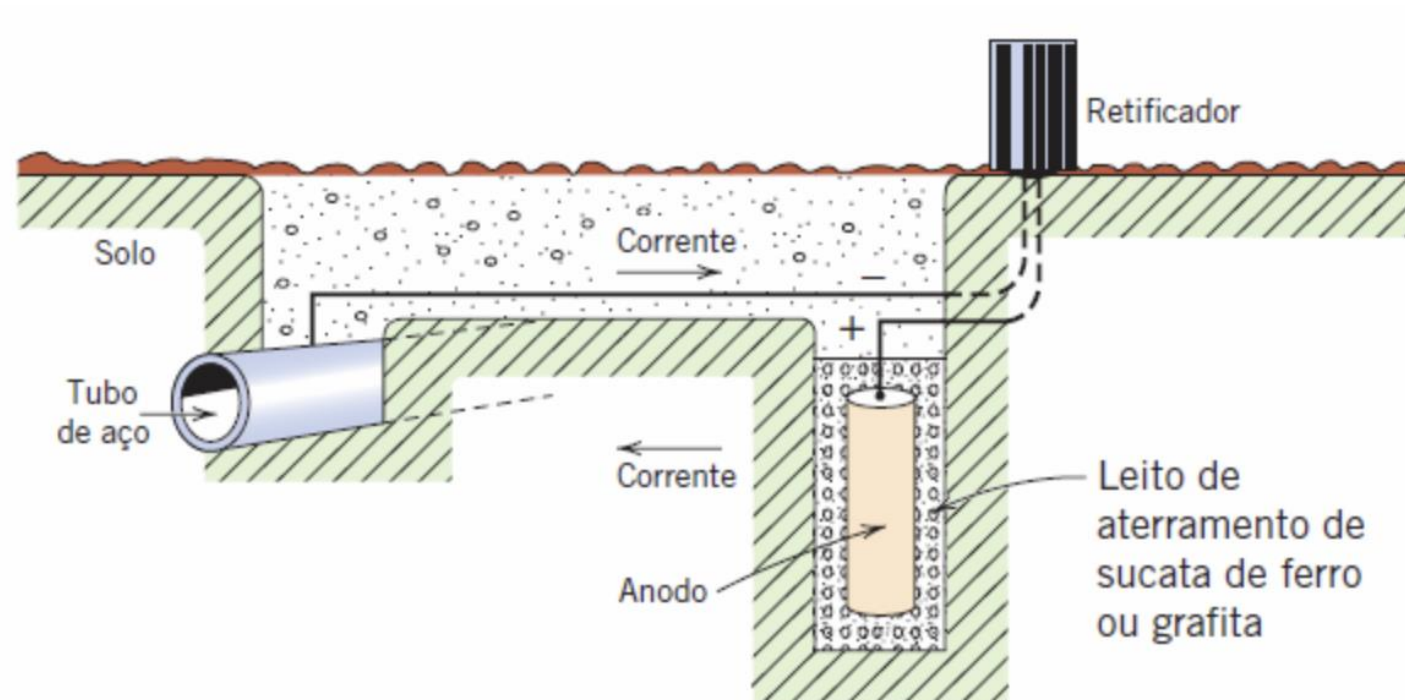


- Proteção catódica envolve simplesmente o suprimento, a partir de uma fonte externa, de elétrons para o metal a ser protegido, tornando-o um catodo (reação é invertida).
- Par galvânico: o metal a ser protegido é conectado eletricamente a outro metal que é mais reativo naquele ambiente. **Anodo de sacrifício.**



Proteção catódica

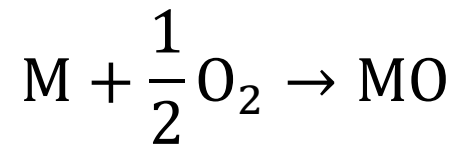
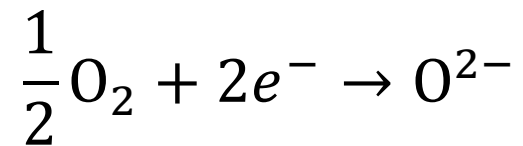
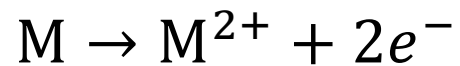
- Corrente imposta a partir de uma fonte externa



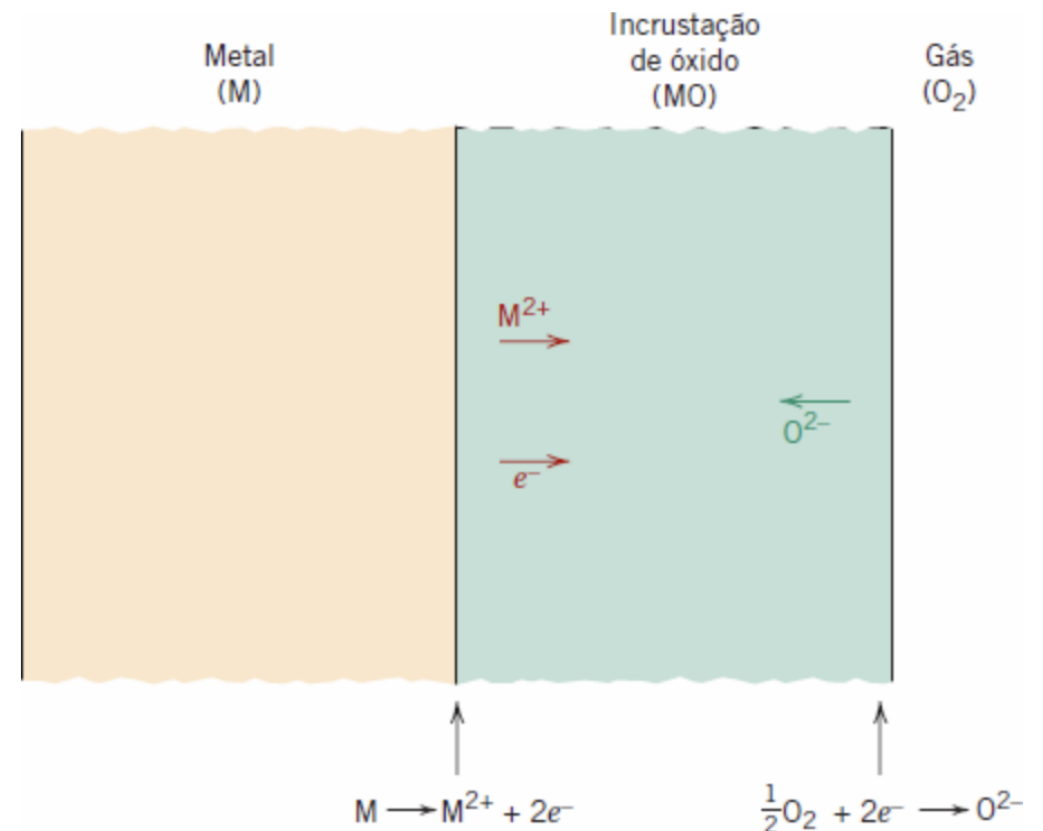
Oxidação

- Até então falamos na maioria das vezes de corrosão em termos de reações eletroquímicas.
- Oxidações também podem acontecer em atmosfera gasosa (ar), onde uma camada de óxido é formada, fenômeno chamado de incrustação ou corrosão seca.

- **Mecanismo:**



- Gás incrusta na interface.

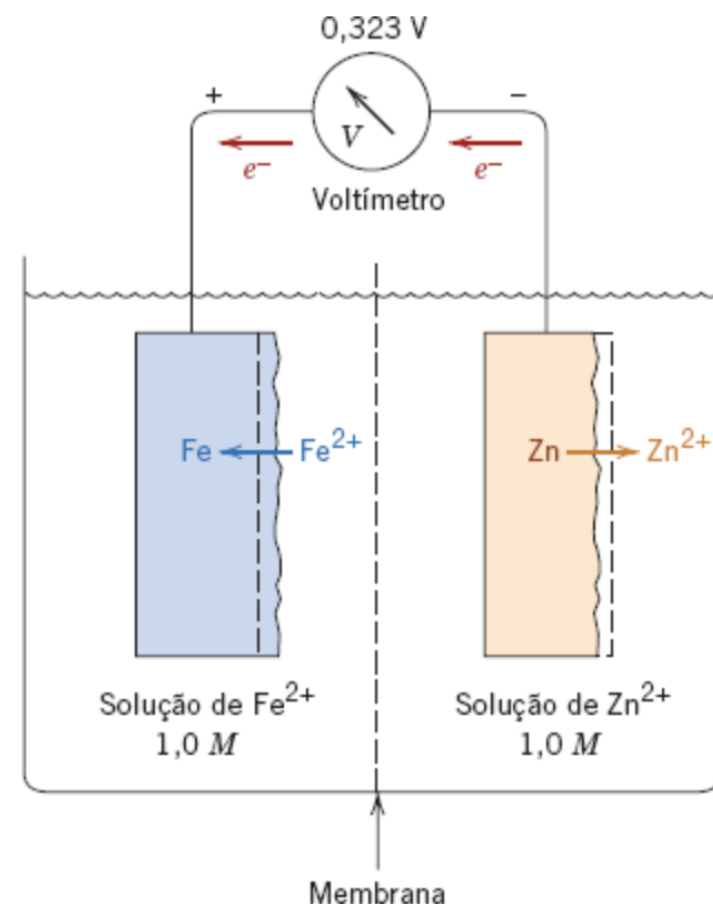
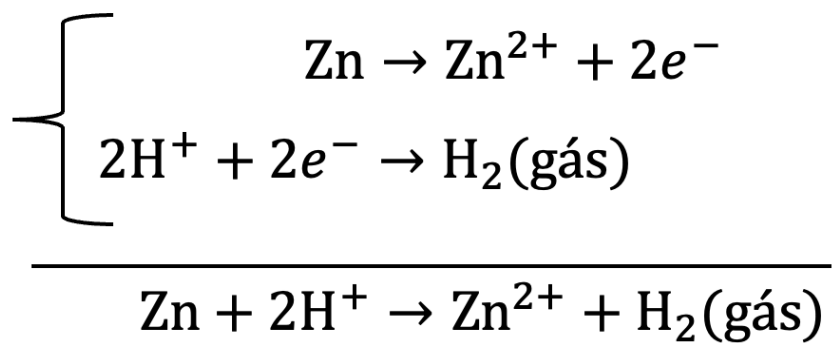


Oxidação

Protetor			Não Protetor		
Metal	Óxido	Razão P—B	Metal	Óxido	Razão P—B
Al	Al ₂ O ₃	1,29	K	K ₂ O	0,46
Cu	Cu ₂ O	1,68	Li	Li ₂ O	0,57
Ni	NiO	1,69	Na	Na ₂ O	0,58
Fe	FeO	1,69	Ca	CaO	0,65
Be	BeO	1,71	Ag	AgO	1,61
Co	CoO	1,75	Ti	TiO ₂	1,78
Mn	MnO	1,76	U	UO ₂	1,98
Cr	Cr ₂ O ₃	2,00	Mo	MoO ₂	2,10
Si	SiO ₂	2,14	W	WO ₂	2,10
			Ta	Ta ₂ O ₅	2,44
			Nb	Nb ₂ O ₅	2,67

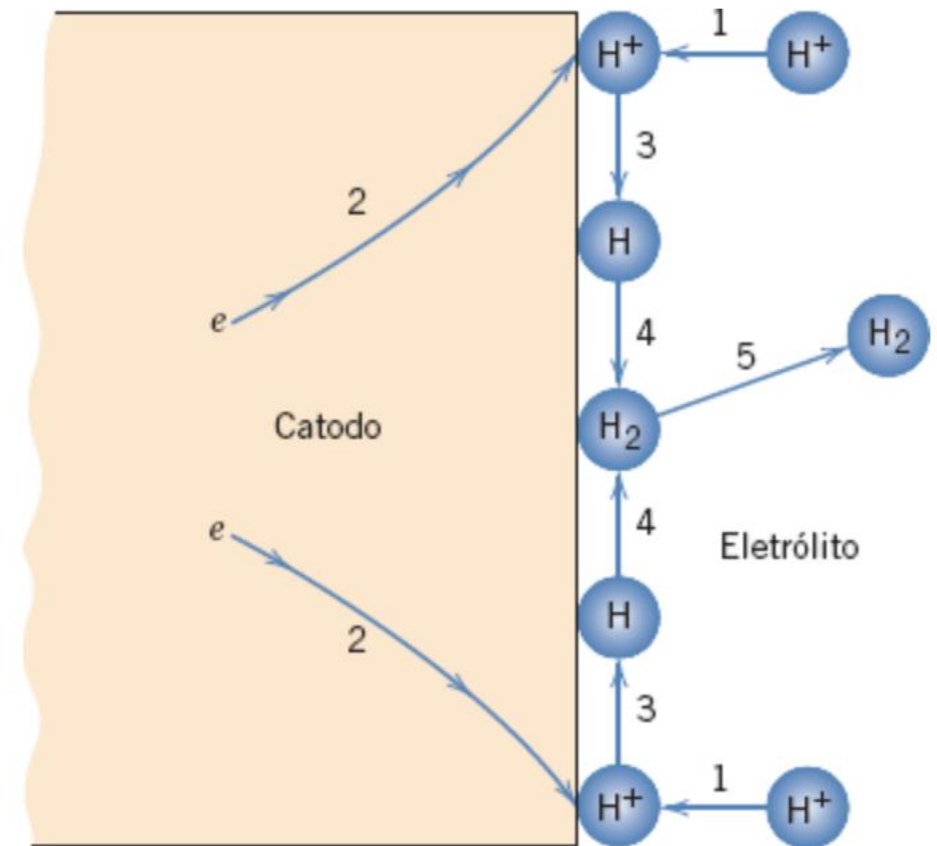
Take-home message...

1. Considerações eletroquímica



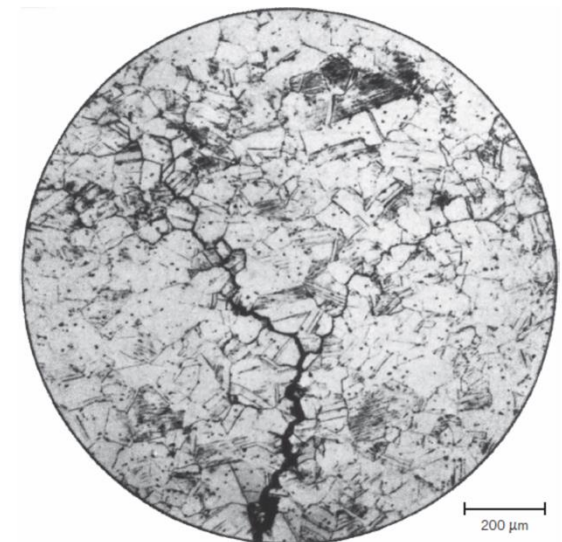
Take-home message...

1. Considerações eletroquímica
2. Taxa de corrosão



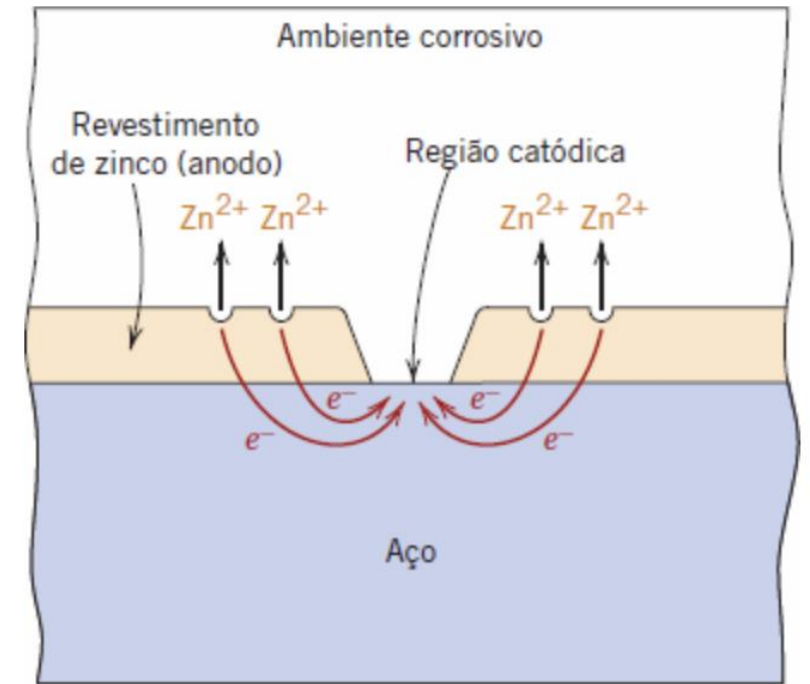
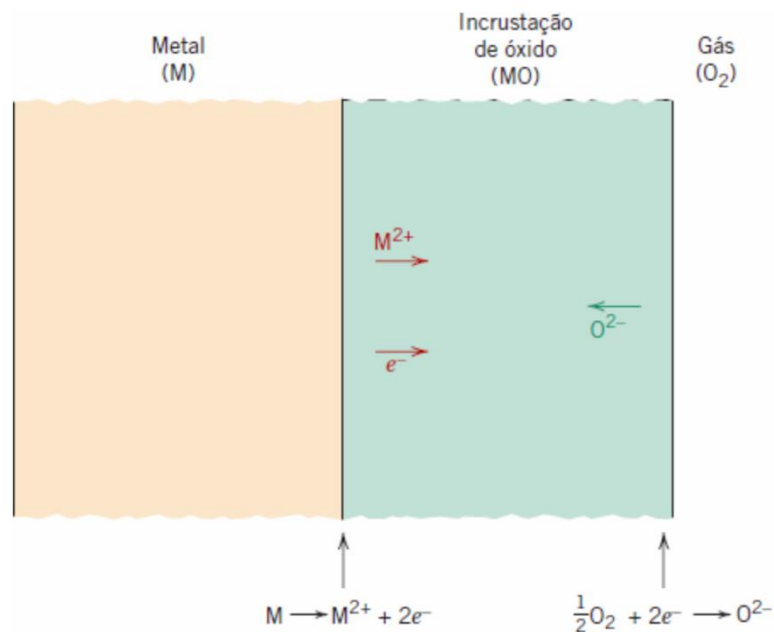
Take-home message...

1. **Considerações eletroquímica**
2. **Taxa de corrosão**
3. **Formas de corrosão**



Take-home message...

1. Considerações eletroquímica
2. Taxa de corrosão
3. Formas de corrosão
4. Prevenção de corrosão



FIM DO CURSO SMM0193

Obrigado pelas aulas!!!

Boa sorte na carreira!!!

Próxima aula...

- Laboratório corrosão (ÚLTIMA AULA EXPERIMENTAL!!!)
- TOLERÂNCIA DE 10 MINUTOS A PARTIR DO HORÁRIO DE AULA!!!!

