

ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS I

Aula 9

Conteúdo: Corrosão

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**).



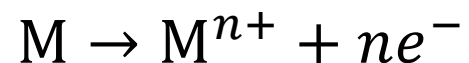
Corrosão em Metais

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

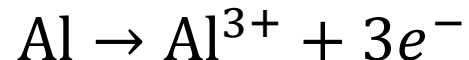
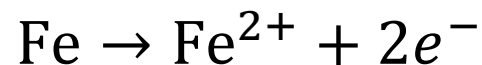


Considerações Eletroquímicas

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



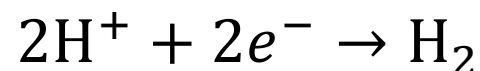
- Exemplos de oxidação:



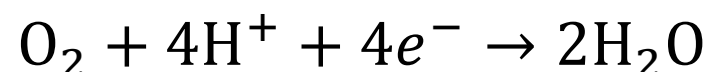
- Local onde a oxidação ocorre: **anodo**

Considerações Eletroquímicas

- Os elétrons cedidos pelo metal oxidado, devem ser consumidos por outra espécie química.
- Ganho de elétron: reação de **redução (reação catódica)**
- Por exemplo, metais que sofrem oxidação em meio ácido, a reação catódica geralmente é:

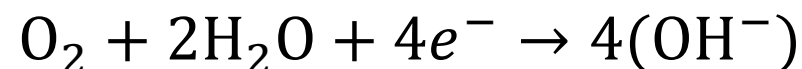


- Se o meio ácido estiver oxigenado, a reação catódica geralmente é:

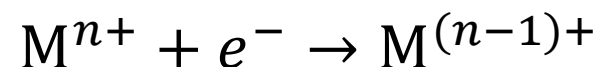


Considerações Eletroquímicas

- Para soluções aquosas (neutras) ou básicas na presença de oxigênio, a reação de redução normalmente é:



- Qualquer íon metálico presente na solução também pode reduzir

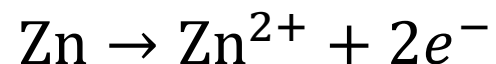


- Pode reduzir do estado iônico para um estado metálico

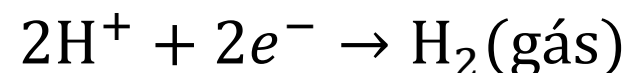


Considerações Eletroquímicas

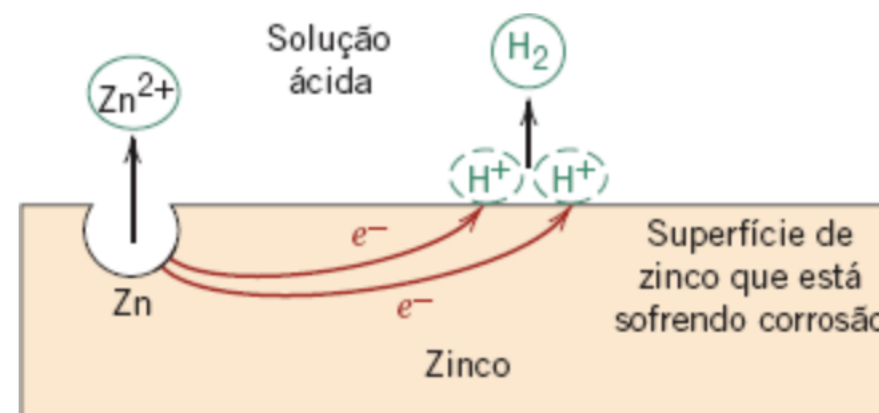
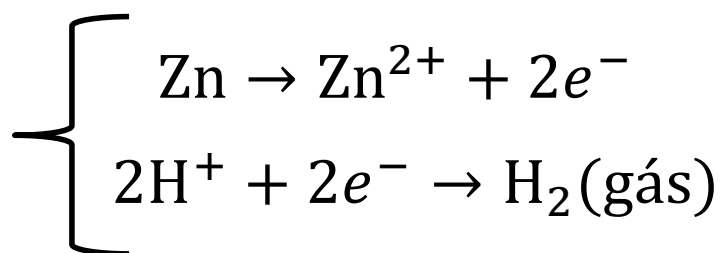
- O local onde a redução acontece é chamado de **catodo**.
- Uma reação eletroquímica: oxidação + redução.
- Taxa de oxidação é igual à taxa de redução (não há excesso de elétrons).
- Exemplo: Zn imerso em uma solução ácida contendo H^+



Oxidação



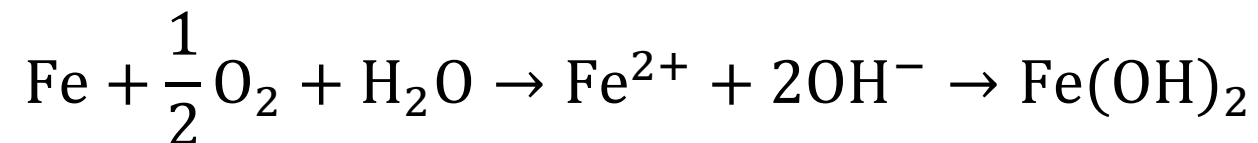
Redução



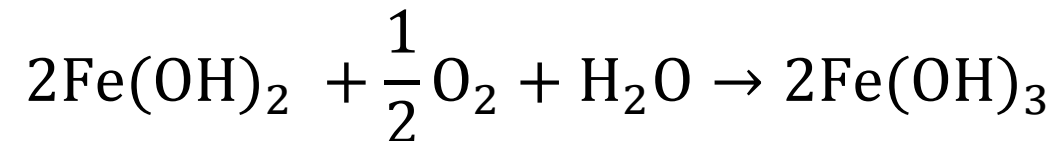
Considerações Eletroquímicas

- Exemplo 2: Ferro imerso em água.

Primeira etapa, oxidação do Ferro



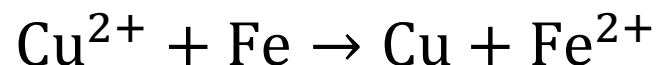
Segunda etapa, oxidação do Ferro 2+



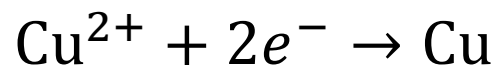
Ferrugem

Potenciais de Eletrodo

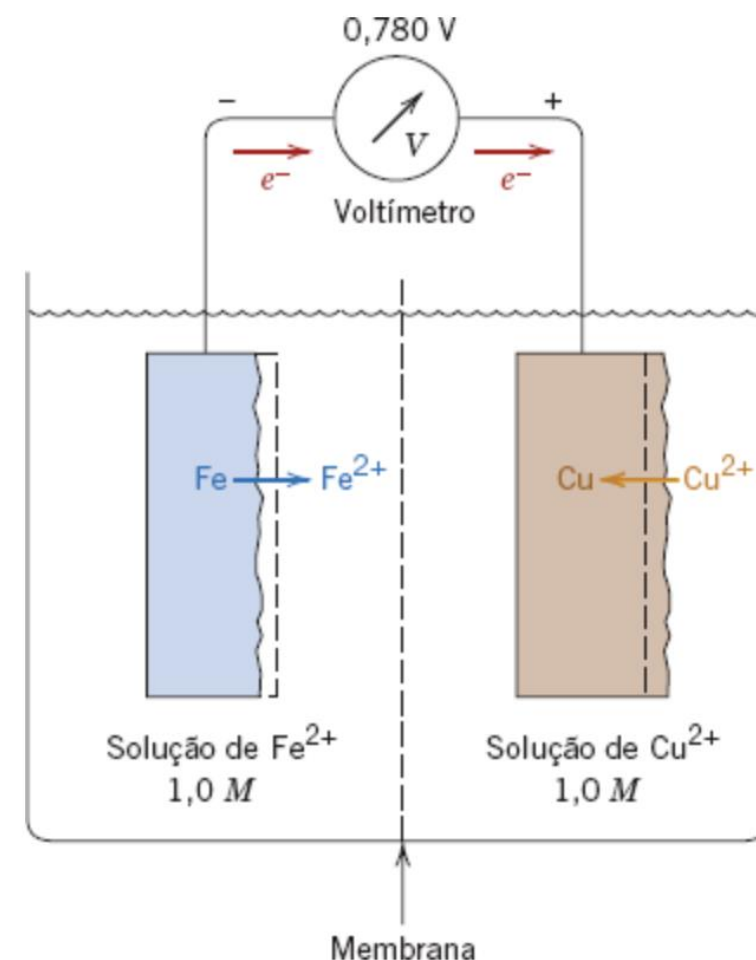
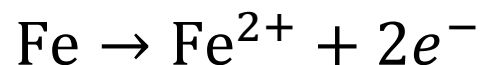
- Nem todos os metais oxidam para formar íons com mesmo grau de facilidade.
- Pilha eletroquímica.
- Redução de Cu a custa de oxidação do Fe.



- Íons de Cu se depositam sobre a placa de Cu

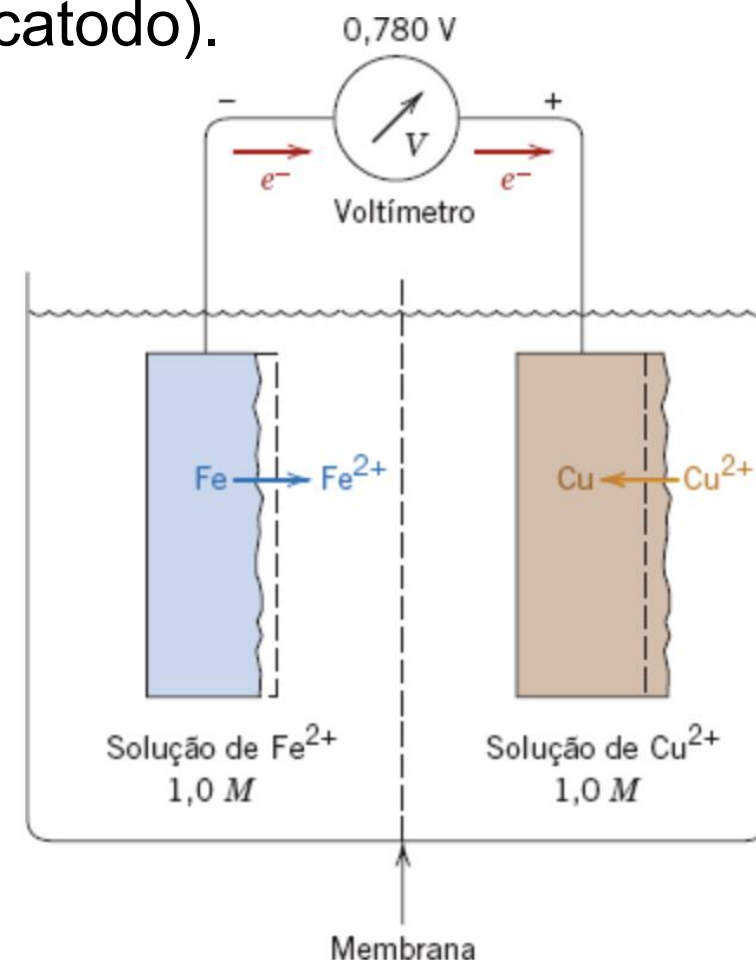


- Ferro se dissolve (corrói)



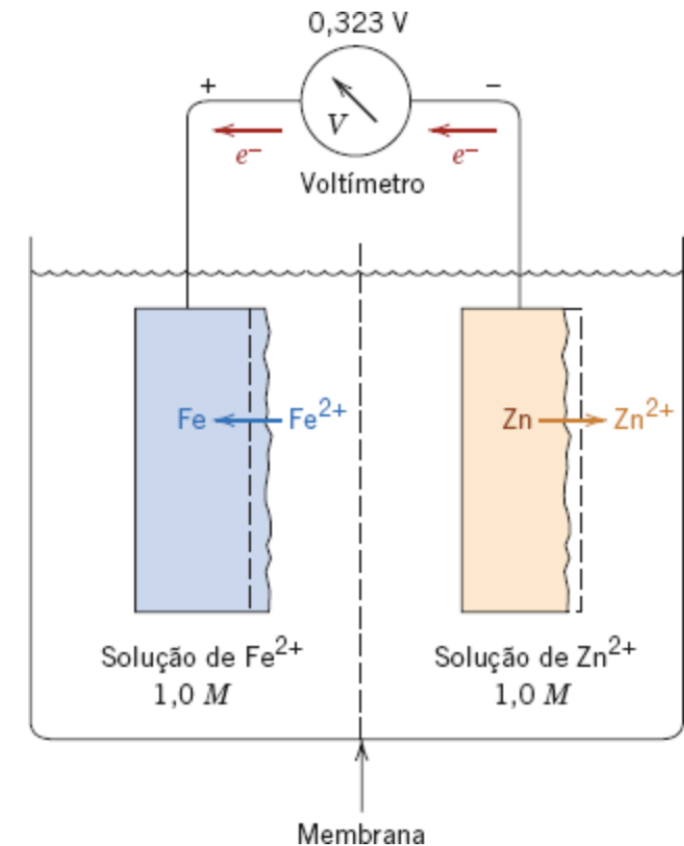
Potenciais de Eletrodo

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



Potenciais de Eletrodo

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

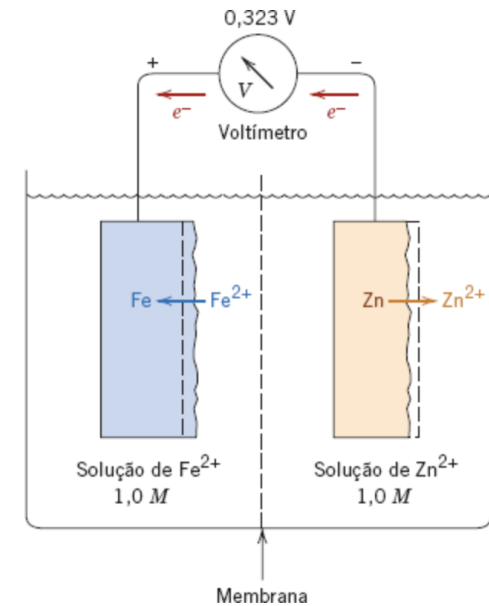


Potenciais de Eletrodo

A magnitude dessa voltagem pode ser considerada como uma representação da força motriz para a reação eletroquímica.

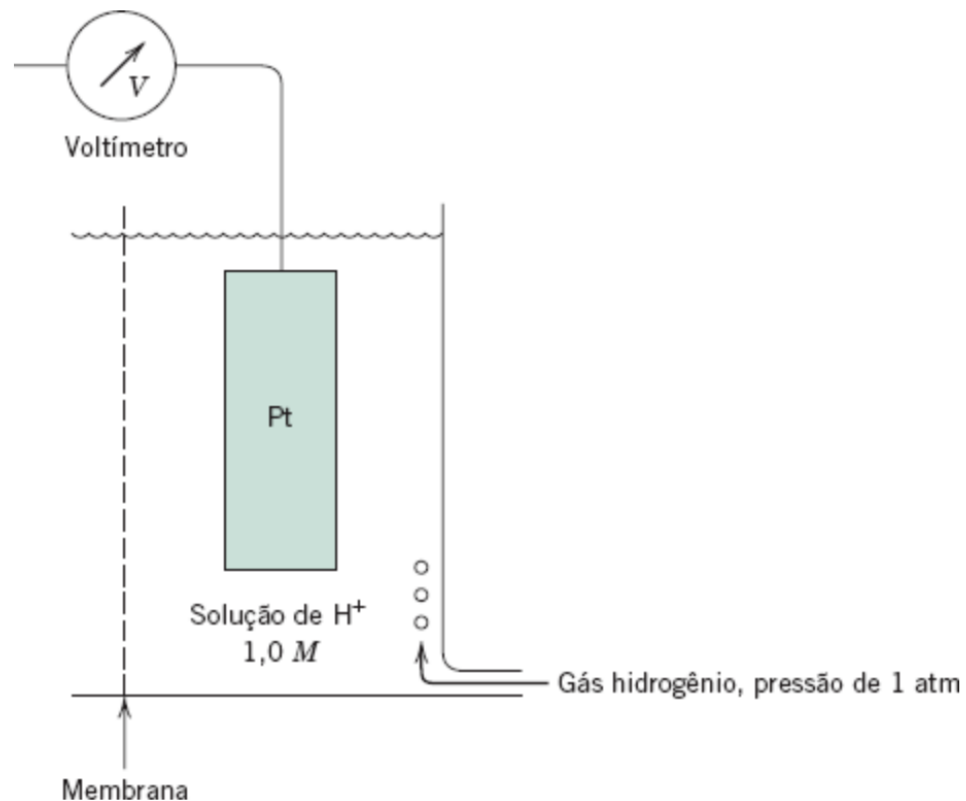
Dessa forma, os metais podem ser classificados de acordo com a sua tendência em sofrer oxidação quando acoplados a outros metais em soluções de seus respectivos íons.

Uma semi-pilha do tipo da mostrada na figura (eletrodo do metal puro imerso em solução 1M de seus íons a 25°C) é chamada de semi-pilha padrão.



Série Eletroquímica (Potenciais de eletrodos Padrão)

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



<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

Progressivamente
mais inerte
(catódico)

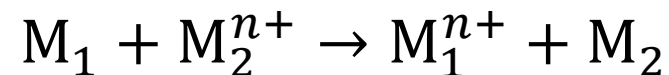
Progressivamente
mais ativo (anódico)

Potenciais de eletrodos 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:

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

Se $\Delta V^0 > 0$ reação é espontânea

Equação de Nernst

- Os potenciais padrão de eletrodo são obtidos em condições muito idealizadas e específicas. Se a concentração dos íons e a temperatura mudarem, podemos usar a equação de Nernst para calcular o potencial de eletrodo.

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

- 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).

A 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

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)

$$\text{TPC} = \frac{KW}{\rho At}$$

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

<i>Unidades da TPC</i>	<i>Valor de K</i>	<i>Unidades</i>			
		<i>W</i>	<i>ρ</i>	<i>A</i>	<i>t</i>
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,

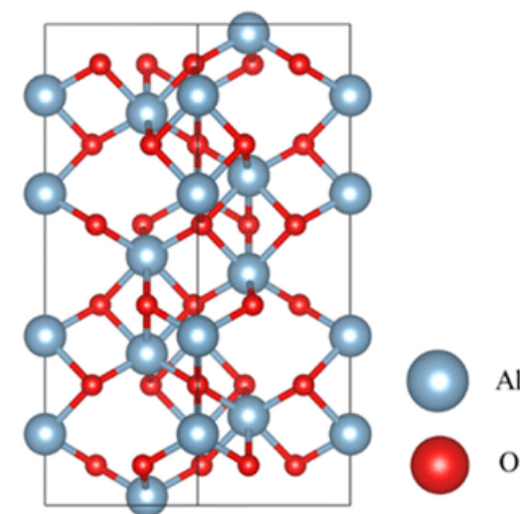
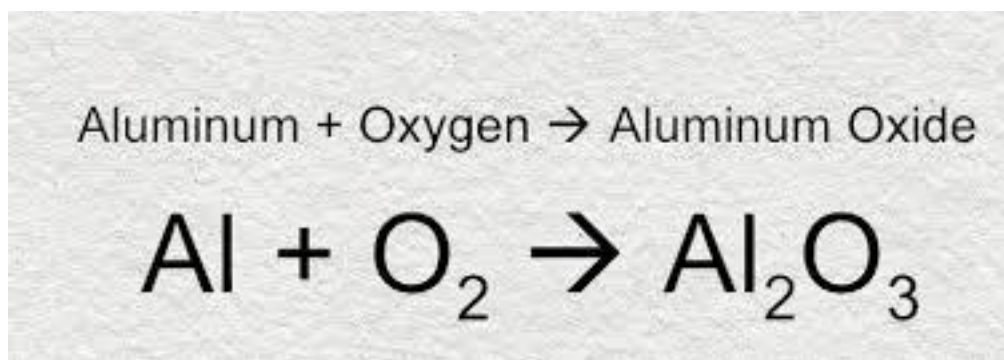
i = densidade de corrente por área,

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

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

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.



Passividade



Aço inoxidável



Aço-C

Efeitos do Ambiente na Corrosão

- 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).



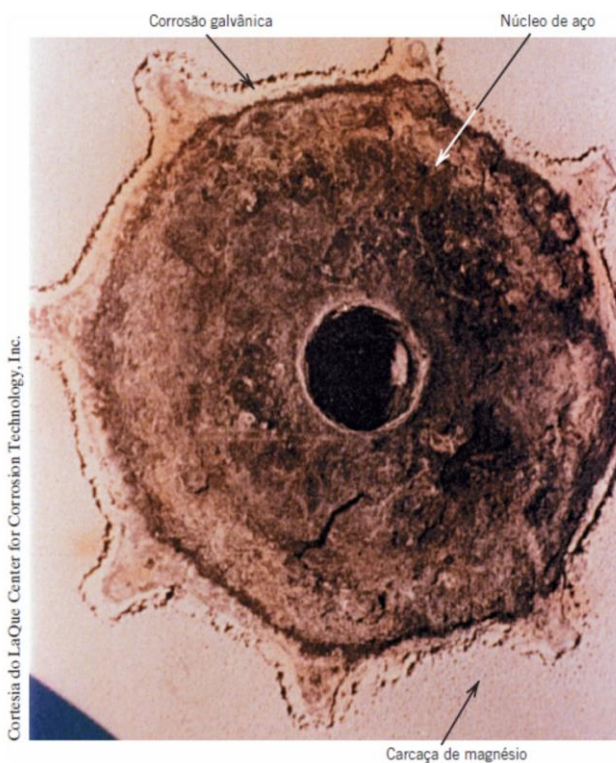
Formas de Corrosão: Corrosão Uniforme

- 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



Formas de Corrosão: Corrosão Galvânica

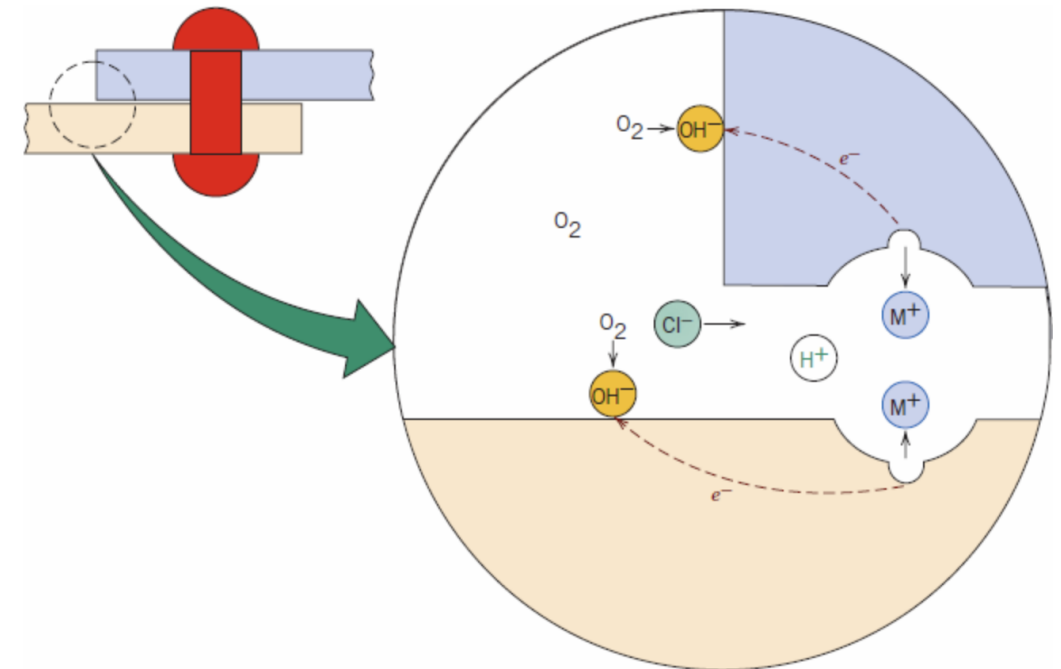
- Dois metais ou ligas com composições diferentes são acoplados eletricamente enquanto expostos a um eletrólito.
- Metal menos nobre sofre corrosão.



- Como mitigar os 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) Uso metal de sacrifício

Formas de Corrosão: Corrosão em Frestas

- Corrosão acontece mais aceleradamente em uma região com menor concentração de oxigênio (fresta).
- Isso enriquece a região da fresta nos cátions metálicos que por sua vez gera a uma redução do pH local (aumenta a concentração de H^+).
- Exemplos: corrosão em frestas, reentrâncias, sob depósitos de sujeiras (regiões onde solução fica estagnada).
- Corrosão em fresta pode ser mitigada por processo de soldagem.



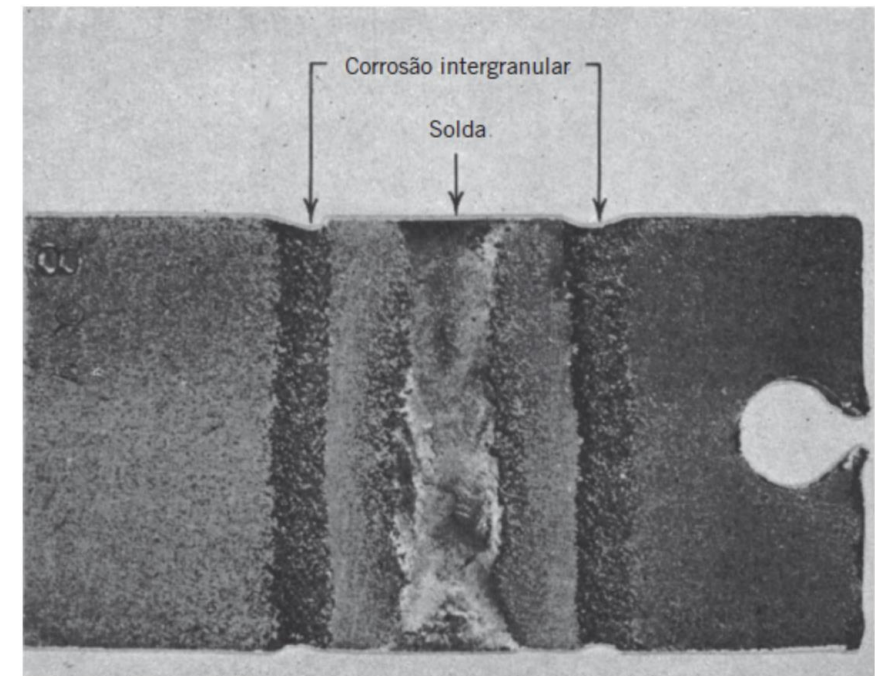
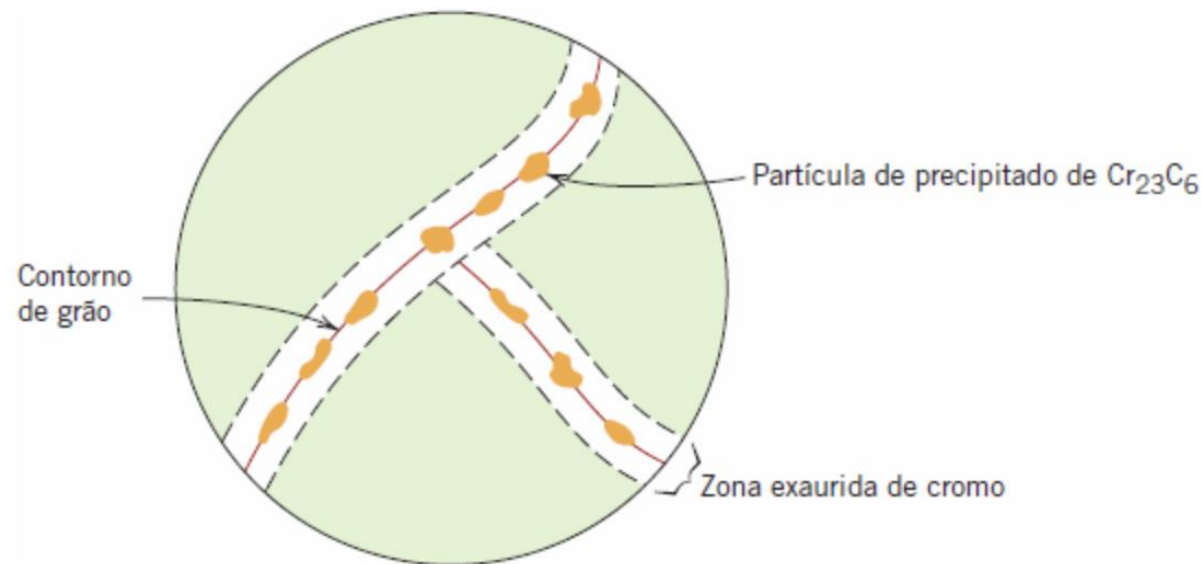
Formas de Corrosão: Corrosão por Pites

- 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.



Formas de Corrosão: 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).



Formas de Corrosão: 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.



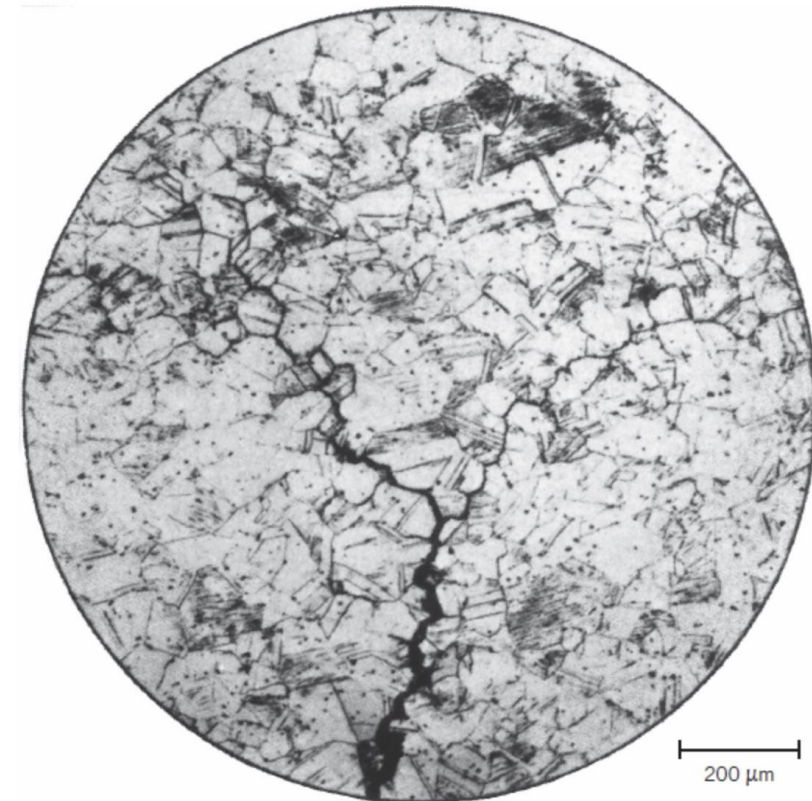
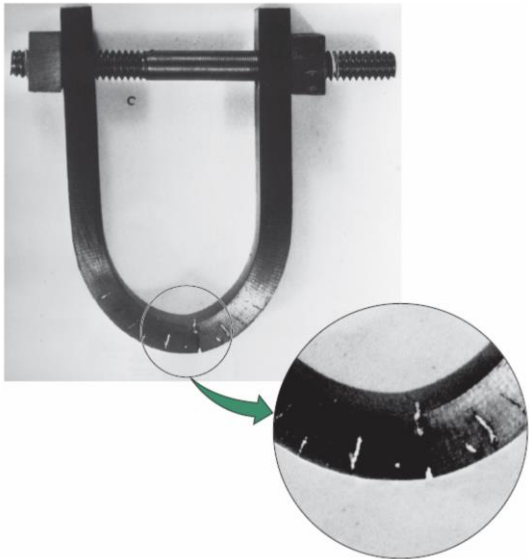
Formas de Corrosão: Erosão Corrosão

- 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.



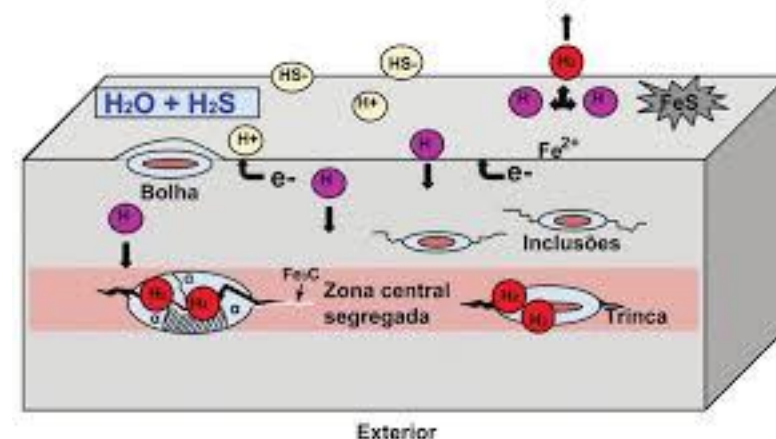
Formas de Corrosão: Corrosão sob Tensão

- 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.



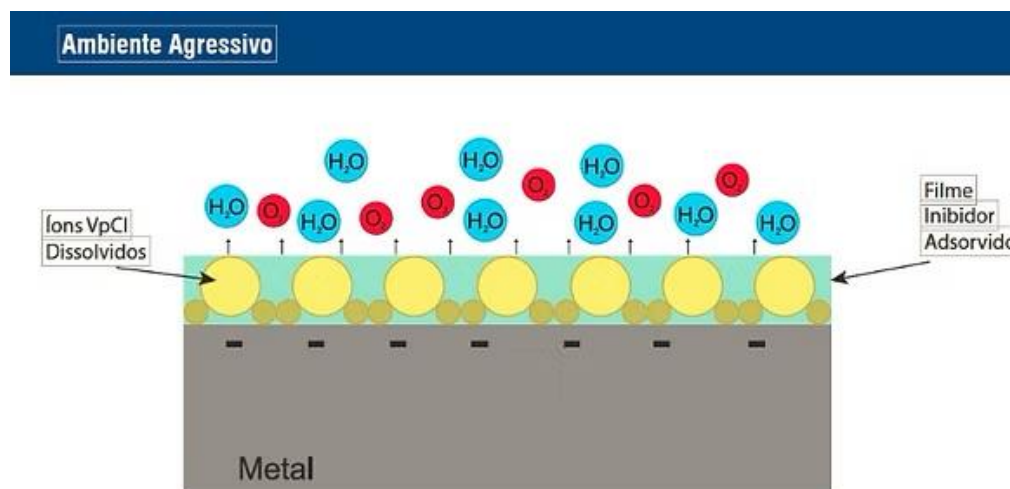
Formas de Corrosão: Fragilização por H

- 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 .



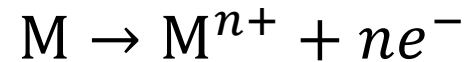
Prevenção contra Corrosão

- 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

- 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.**

