

Capítulo 2 - Aspectos Termodinâmicos e Cinéticos de Corrosão

2.1- Termodinâmica das reações químicas

Termodinâmica

→ é a ciência que estuda transformações de energia

Avaliando se a reação é ou não espontânea.



Energia livre de Gibbs

→ É a quantidade máxima de energia que se pode obter de uma reação química, sob forma de energia elétrica.

***A variação da energia livre química
desta reação é***

$$\Delta G = \sum G_{PROD.} - \sum G_{REAG.} \quad (2)$$

$$\Delta G = G_C + G_D - G_A - G_B \quad (3)$$



◆ Seja uma reação de oxidação (típica de corrosão):

Obs 1- Aqui falaremos de energia livre eletroquímica (G) e não de energia química

Obs 2- Existe uma relação entre a energia química e a eletroquímica:

$$\hat{G} = G + q\phi \quad (4)$$

Onde:

\hat{G} = energia livre eletroquímica

G = energia livre química

q = carga elétrica

ϕ = potencial elétrico

$\Delta\hat{G} > 0$ reação não espontânea

$\Delta\hat{G} < 0$ reação espontânea

$\Delta\hat{G} = 0$ equilíbrio

Ex: Suponha que a reação da equação foi dada para um sistema em que um metal mergulhado no eletrólito, tendo desta forma uma semi-célula.

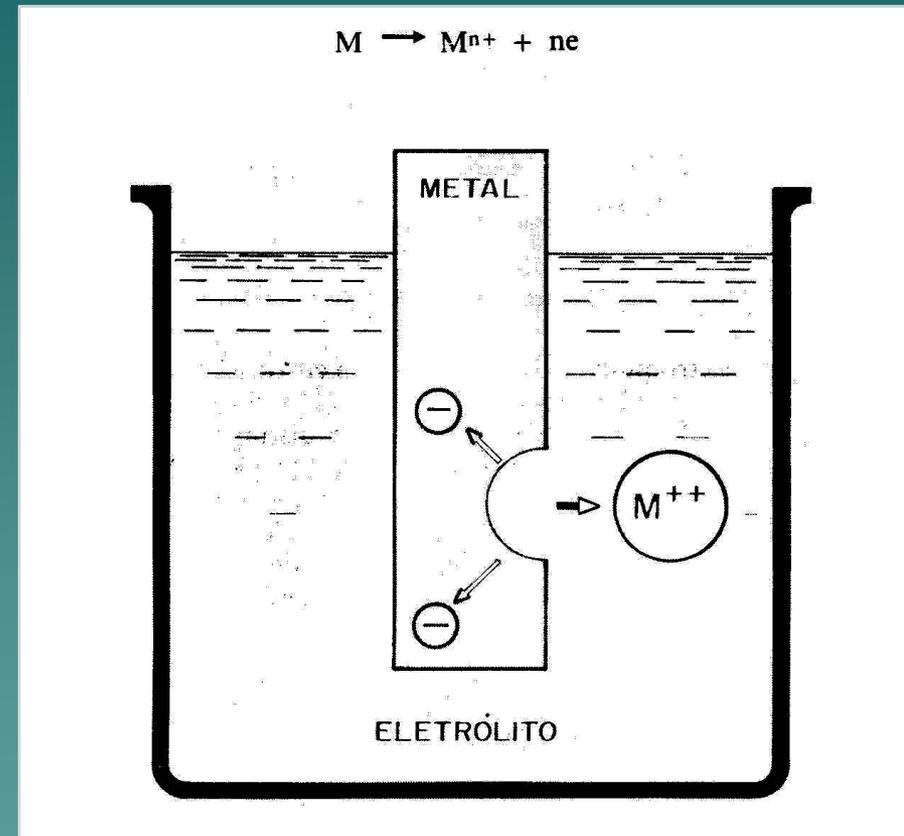
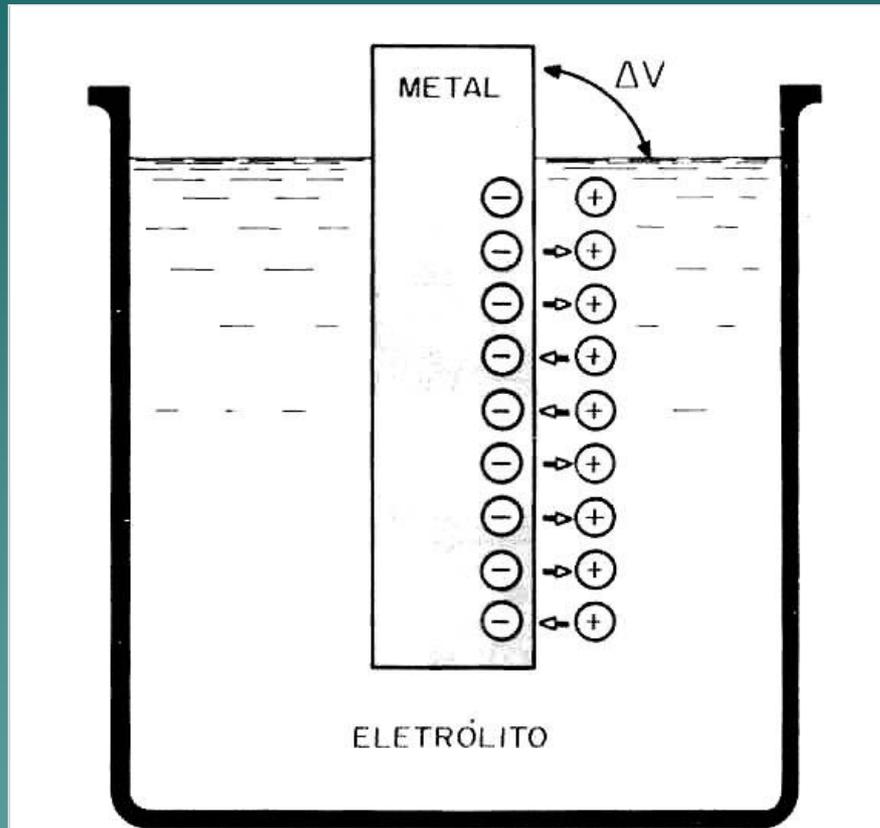


Fig.1- Condições de equilíbrio metal/ eletrólito

Fig.2- Estágio inicial da reação anódica

Suponha que a reação da equação foi dada para um sistema em que um metal mergulhado no eletrólito, tendo desta forma uma semi-célula.

$$\Delta\hat{G}_{Metal} = \Delta\hat{G}_{Me^{z+}}$$

$$G_{Me} + nF\phi_{Me} = G_{Me^{z+}} + nF\phi_{Me^{z+}}$$

$$G_{Me} - G_{Me^{z+}} = -nF\phi_{Me} + nF\phi_{Me^{z+}}$$

$$\Delta G = -nFE$$

n=número de elétrons envolvidos na reação.

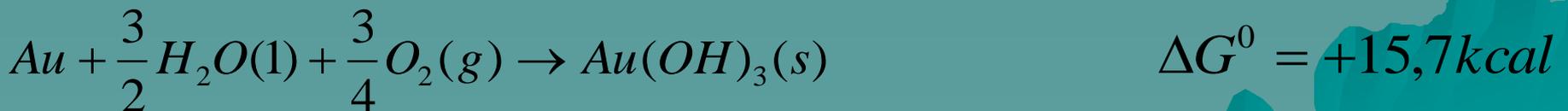
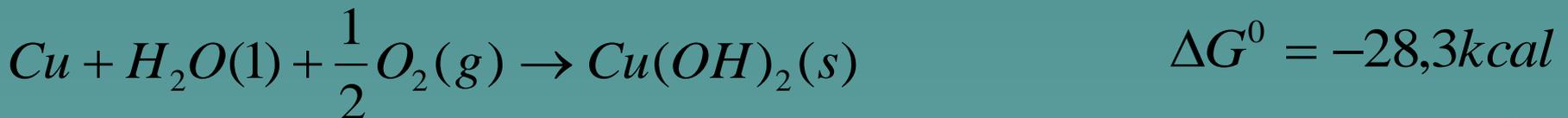
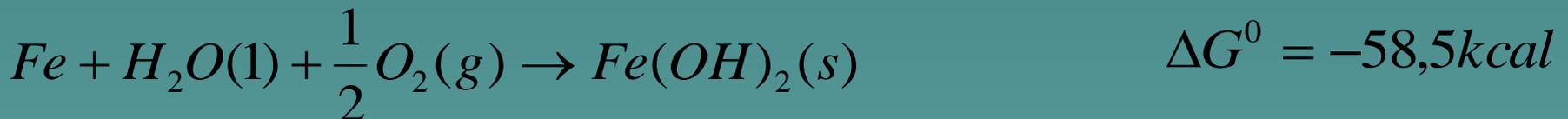
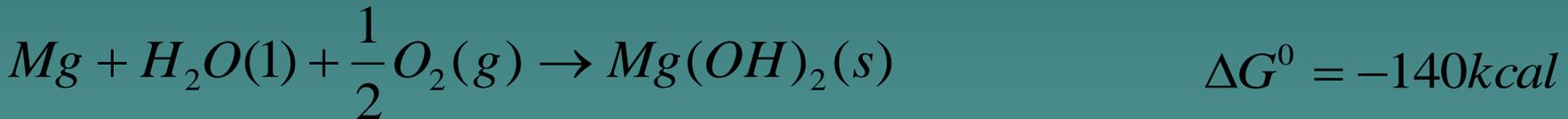
F= constante de Faraday (96.485 C/mol)

E=Potencial de eletrodo em Volt (Geralmente tabelado com relação ao eletrodo de hidrogênio).

$$\Delta G = -\frac{nFE}{4,18} \text{ cal mol}^{-1} = -23.060nE \text{ cal mol}^{-1}$$

Obs: Quando os eletrodos estiverem a 25C e 1atm de pressão temos a energia livre de Gibbs padrão.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (9)$$



2.1.1- Equação de Nernst

(da termodinâmica, a energia livre de uma reação é dada por)

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RTLn \left[\frac{\text{Produtos}}{\text{Reagentes}} \right] \quad (10)$$

Onde:

ΔG° = energia livre padrão

T = Temperatura da solução (K)

R = constante dos gases

n = número de elétrons envolvidos (modificação no número de oxidação das espécies químicas) ou número de elétrons recebidos pelo agente oxidante ou cedido pelo agente redutor.

Produtos = atividade

Reagentes = atividade

$$-nFE = -nFE^{\circ} + RTLn\left[\frac{\text{Produtos}}{\text{Reagentes}}\right] \quad (11) \quad \div nF$$

$$-E = -E^{\circ} + \frac{RT}{nF} Ln[a] \quad (12)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} Ln\frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Oxi}}} \quad (13)$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} Ln\frac{a_{\text{Oxi}}}{a_{\text{Red}}} \quad \text{Equação de Nernst} \quad (14)$$

Onde:

E = Potencial de equilíbrio observado

C = Concentração dos anions envolvidos

F = Constante de faraday (96.500C)

R = Constante dos gases perfeitos

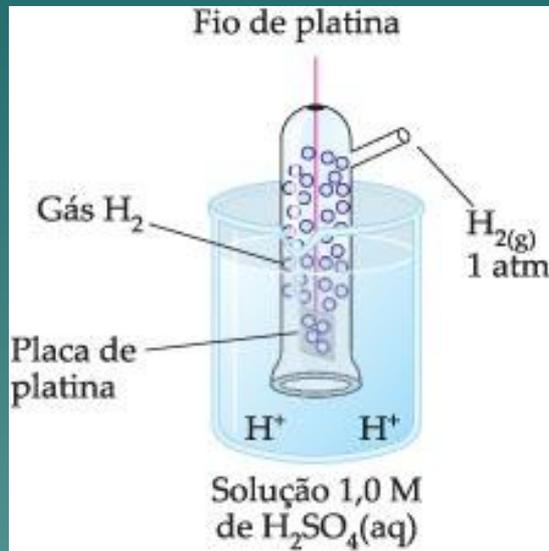
a_{Red} = Atividade do estado reduzido da espécie

a_{Oxid} = Atividade do estado oxidado da espécie

$$E = E^{\circ} - \frac{8,314 \times 298}{n \times 96.500} \times 2,303 \log \frac{a_{Red}}{a_{Oxi}} \quad (15)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0591}{n} \log \frac{a_{Red}}{a_{Oxi}} \quad (16)$$

POTENCIAL DE ELETRODO PADRÃO



É CONSTITUÍDO DE UM FIO DE PLATINA COBERTO COM PLATINA FINAMENTE DIVIDIDA QUE ADSORVE GRANDE QUANTIDADE DE HIDROGÊNIO, AGINDO COMO FOSSE UM ELETRODO DE HIDROGÊNIO. O POTENCIAL É REFERIDO COMO ZERO.



Fig.3- Esquema de um eletrodo de H₂

POTENCIAL DE ELETRODO PADRÃO

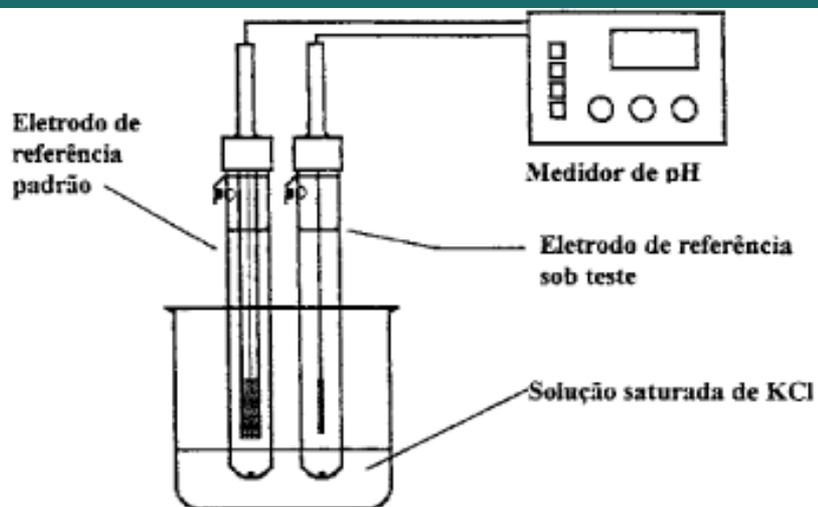
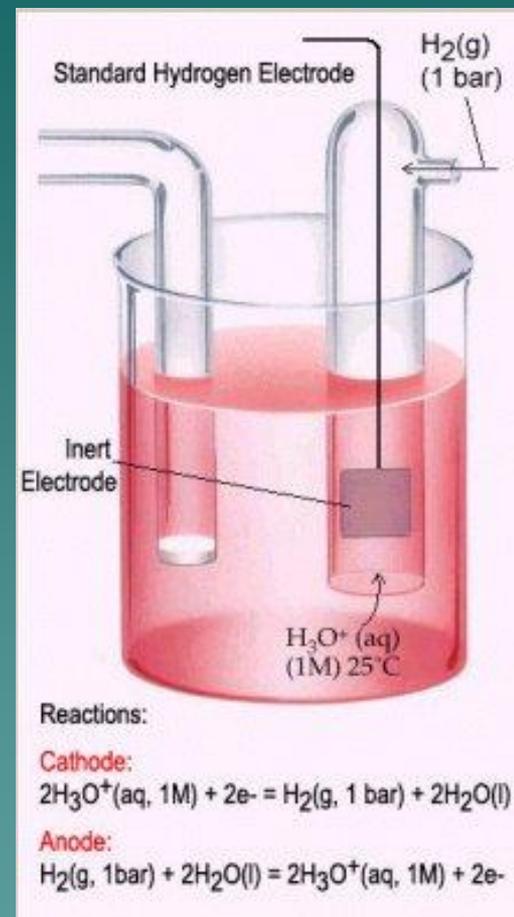
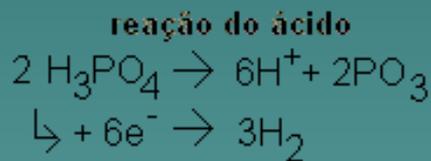
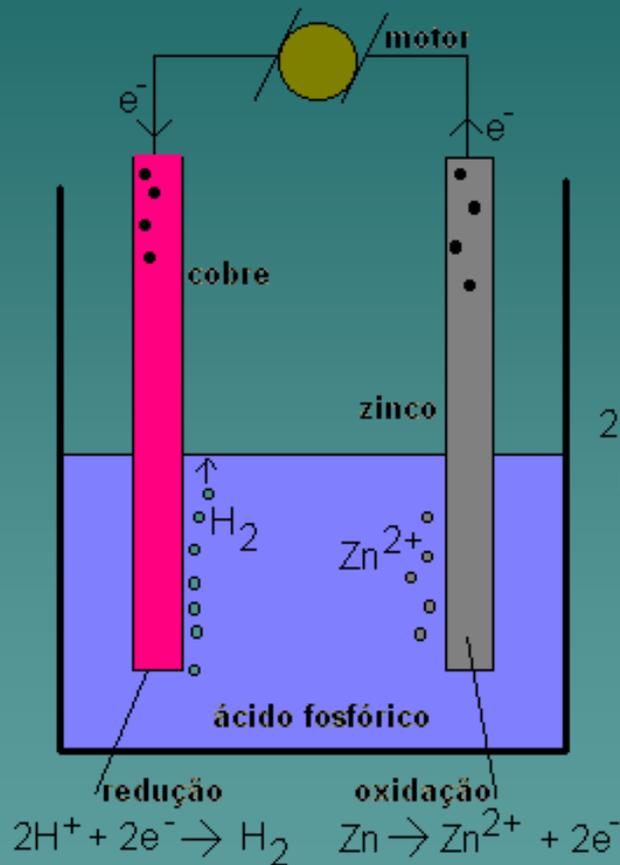


Figura 3. Disposição dos componentes para medição de potencial de referência.

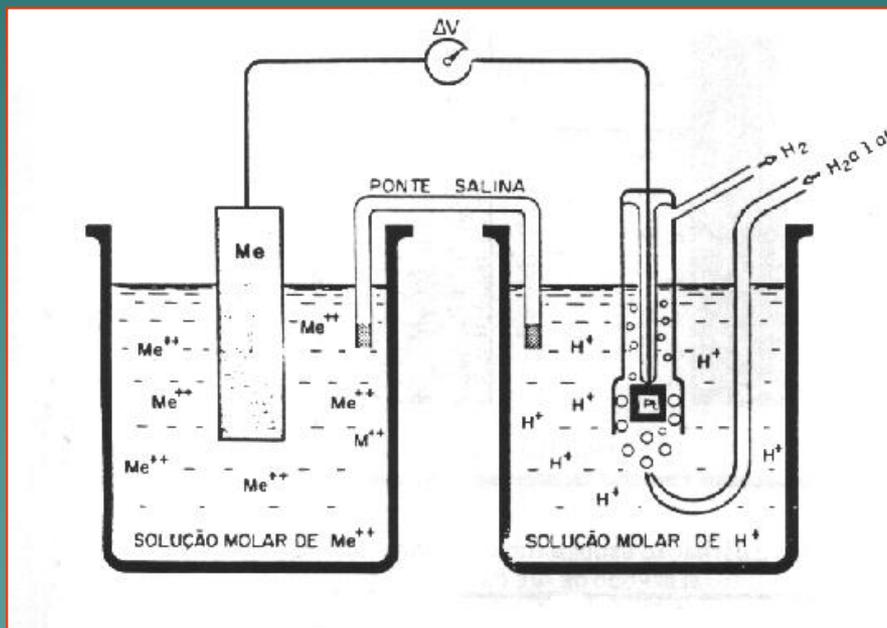


POTENCIAL DE ELETRODO PADRÃO



ELETRODO DE REFERÊNCIA

PODE-SE DETERMINAR O POTENCIAL DE QUALQUER ELETRODO LIGANDO-O AO ELETRODO NORMAL DE HIDROGÊNIO.



COMO FOI ESTABELECIDO O VALOR ZERO PARA O POTENCIAL DO HIDROGÊNIO O VALOR DA VOLTAGEM LIDA NO VOLTÍMETRO SERÁ O VALOR DO ELETRODO.

Fig.4- Esquema de uma célula

Série Eletro-Motriz

Reação de Eletrodo	Potencial E_0 (volt)	Reação de Eletrodo	Potencial E_0 (volt)
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045	$\text{Ni}^{++} + 2e = \text{Ni}$	-0,250
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,925	$\text{Mo}^{+++} + 3e = \text{Mo}$	-0,200
$\text{Ba}^{++} + 2e = \text{Ba}$	-2,906	$\text{Sn}^{++} + 2e = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Ca}^{++} + 2e = \text{Ca}$	-2,866	$\text{Pb}^{++} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,714	$\text{H}^+ + e = 1/2 \text{H}_2$	-0,000
$\text{Mg}^{++} + 2e = \text{Mg}$	-2,363	$\text{Cu}^{++} + e = \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{Al}^{+++} + 3e = \text{Al}$	-1,662	$\text{Cu}^{++} + 2e = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Ti}^{++} + 2e = \text{Ti}$	-1,628	$\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2e = 2 \text{OH}^-$	+0,401 (*)
$\text{Zr}^{++++} + 4e = \text{Zr}$	-1,529	$\text{Fe}^{+++} + e = \text{Fe}^{++}$	+0,771
$\text{Mn}^{++} + 2e = \text{Mn}$	-1,180	$\text{Hg}_2^{++} + 2e = 2\text{Hg}$	+0,788
$\text{Nb}^{+++} + 3e = \text{Nb}$	-1,100	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Zn}^{++} + 2e = \text{Zn}$	-0,762	$\text{Hg}^{++} + 2e = \text{Hg}$	+0,854
$\text{Cr}^{+++} + 3e = \text{Cr}$	-0,744	$\text{Pd}^{++} + 2e = \text{Pd}$	+0,987
$\text{Fe}^{++} + 2e = \text{Fe}$	-0,440	$\text{Pt}^{++} + 2e = \text{Pt}$	+1,190
$\text{Cd}^{++} + 2e = \text{Cd}$	-0,403	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,228 (*)
$\text{Co}^{++} + 2e = \text{Co}$	-0,277	$\text{Au}^{+++} + 3e = \text{Au}$	+1,498

(*) Estas reações foram incluídas por serem muito importantes.

Tabela 1- Serie eletromotriz – Potencial Padrão de Metais E^0 a 25 C para a reação $\text{M}^{n+} + ne \rightarrow \text{M}$ (redução)

2.1.2- Diagrama de Pourbaix

Marcel Pourbaix (considerando os dados termodinâmicos descobriu a existência de relações entre o Potencial do eletrodo (E) e o pH das soluções para o sistema em equilíbrio)



METAIS E A H₂O



Corrosão
Imunidade
Possibilidade de passivação

Seja a seguinte situação de duas reações bastante presentes em problemas de corrosão:



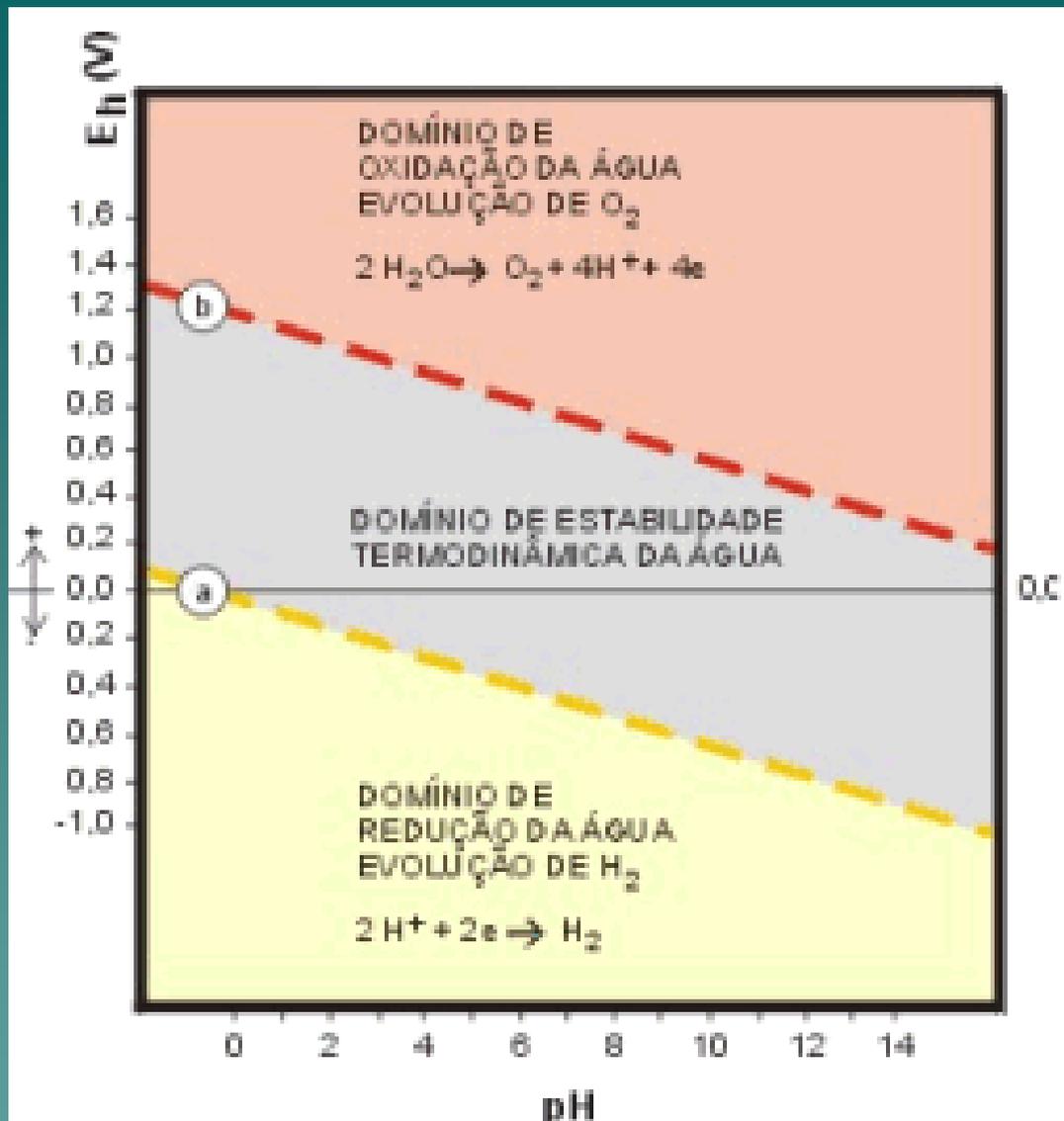


Fig.5- Diagrama de Pourbaix para a H_2O

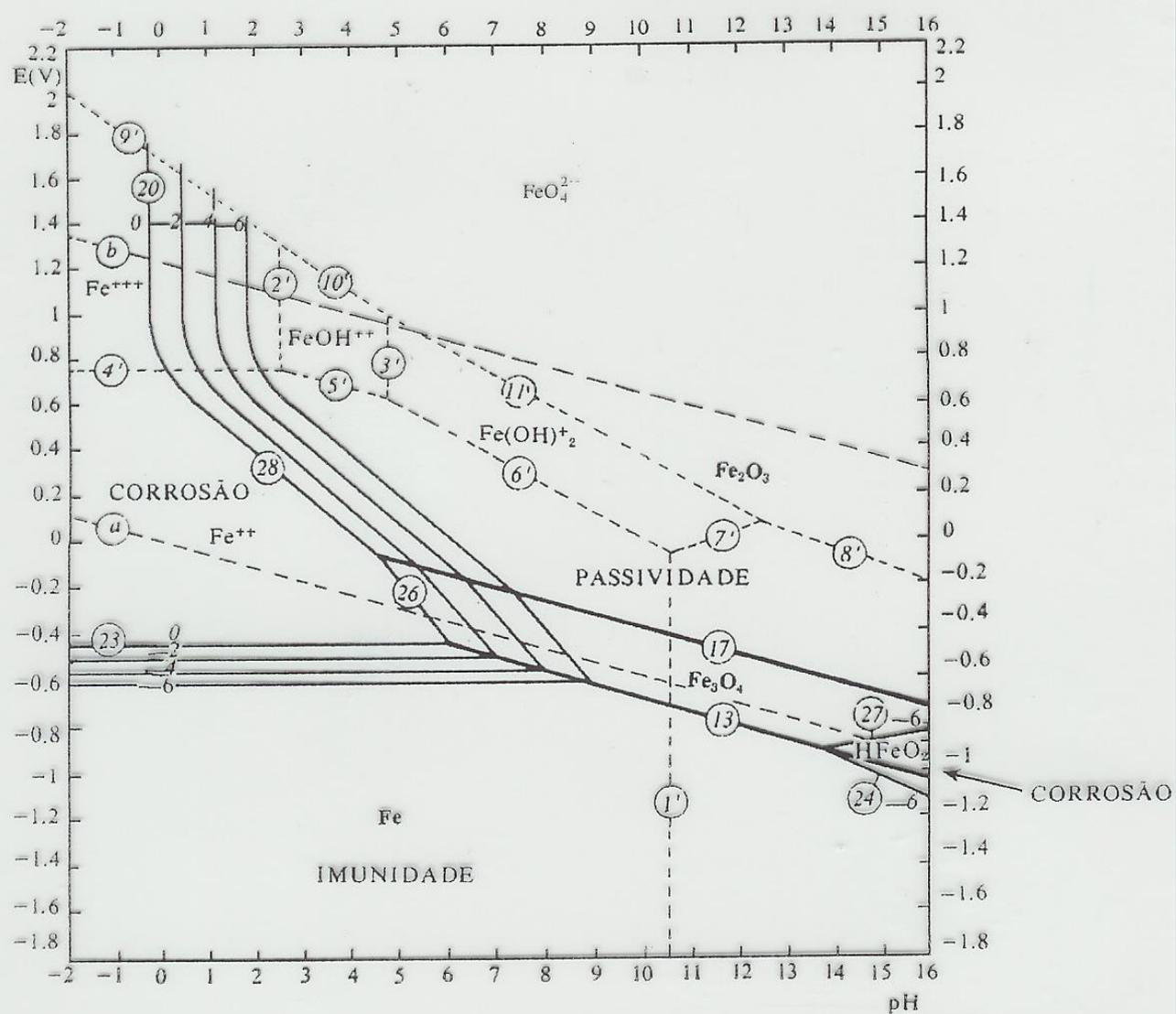


Fig.5- Diagrama de Pourbaix para o Fe: equilíbrio potencial- pH para o sistema Fe-H₂O a 25C

Ex. A seguir apresentaremos um diagrama para o Ferro/ H₂O.

1ª Obs: as linhas tracejadas 1', 2', 3'e 4' representam os limites de predominância relativa dos corpos dissolvidos:

Ex. a linha 4' representa as condições de igualdade de atividade das espécies Fe²⁺ e Fe³⁺



Abaixo desta linha 4' o íon ferroso Fe²⁺ predomina e acima os íons férricos Fe³⁺ são os predominantes.

2a Obs: as linhas 13 e 17 separam os domínios de estabilidade relativa dos corpos: Fe, Fe_3O_4 e Fe_2O_3

3ª Obs: as famílias de linhas 20, 28, 26 e 23 representam as condições de equilíbrio entre corpos sólidos e corpos dissolvidos. Essas linhas são conhecidas como linhas de solubilidade do composto considerado.

4ª Obs: o ferro em presença de soluções aquosas isentas de O_2 tem um potencial de eletrodo (E) abaixo da linha a, o que implica a possibilidade de desprendimento de H_2



- * a pH ácido Fe se corrói (Fe^{2+}) com a redução de H^+
- * a pH fortemente alcalino Fe se corrói (Fe^{2+}) com a redução de H^+
- * com o pH entre 9,5- 12,5 o Fe se transforma em Fe_3O_4

5ª Obs: a presença de O_2 dentro da solução tem por efeito elevar o potencial do ferro

* a $pH < 8$ a elevação do E será insuficiente para provocar a passivação do Fe.

* a $pH > 8$ a elevação do E será suficiente para provocar a passivação do Fe que será um filme protetor na ausência de íons cloro (Cl^-)

6ª Obs: a proteção catódica do ferro (métodos de anodo de sacrifício ou corrente impressa) corresponde no diagrama ($E(V) \times pH$) a baixar o potencial para um valor dentro do domínio de imunidade do Fe (linha 23, 13 e 24).

7ª Obs: a proteção por passivação (proteção anódica) o metal recoberto por um filme de óxido estável (Fe_3O_4 e Fe_2O_3) a proteção pode ser perfeita ou imperfeita (depende do filme de óxido)

** imperfeita a corrosão ocorrerá nos pontos fracos do filme passivante e haverá então um ataque localizado.

** a proteção por passivação pode ser extremamente perigosa em meios contendo íons agressivos (Cl^-) a corrosão localizada tem um diagnóstico mais difícil que a corrosão generalizada.

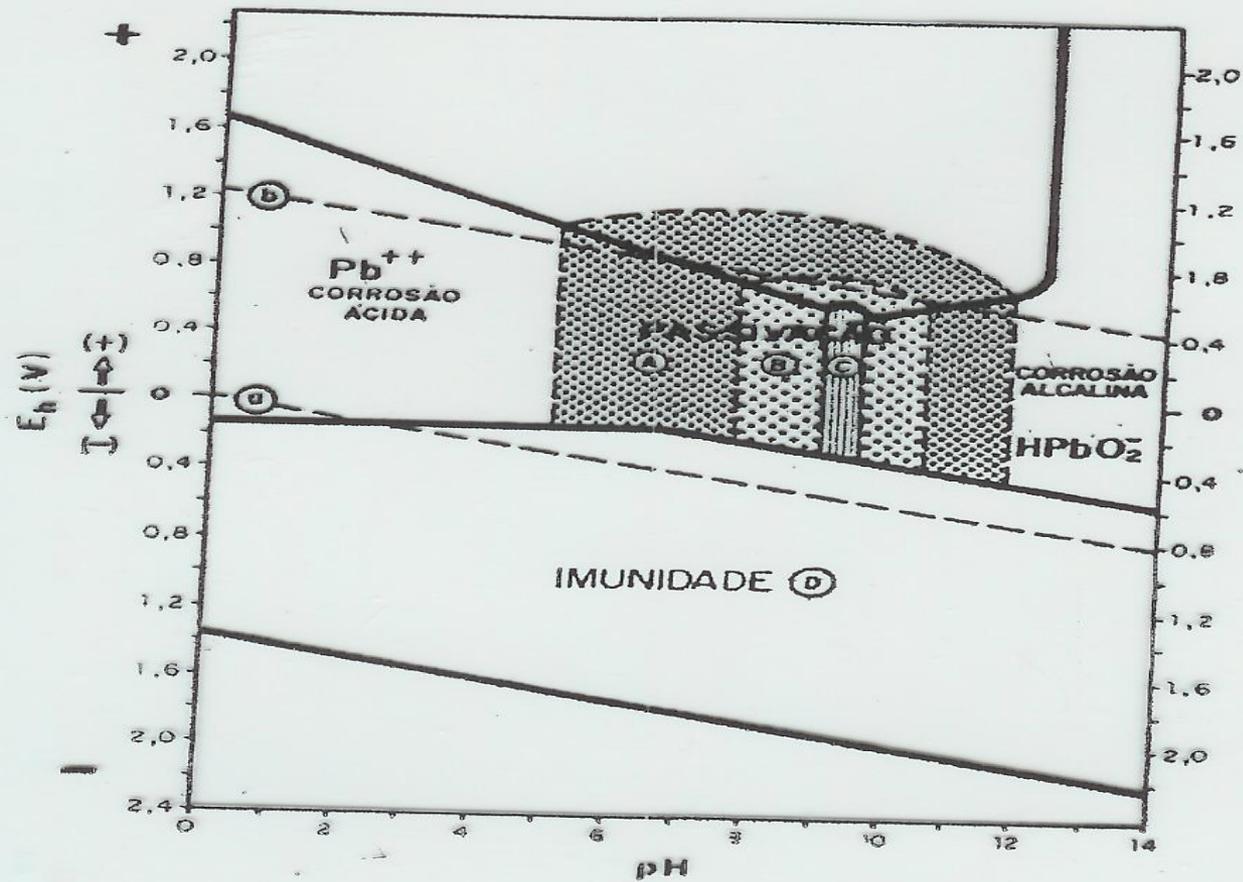


Fig. 6 – Diagrama de equilíbrio para o sistema Pb/H₂O a 25 C

(os diagramas aqui apresentados não são suficientes para se conhecer o fenômeno da corrosão, é necessário se conhecer também a cinética, por exemplo)

Ex: metais como Al apresentam uma grande tendência para corrosão a uma baixa velocidade.

2.3- Cinética das reações químicas



*procede nos 2 sentidos:

1-oxidação= dissolução anódica

2-redução= deposição catódica

*se está em equilíbrio, o balanço resultante da corrente para a superfície ou a partir dela é nulo.

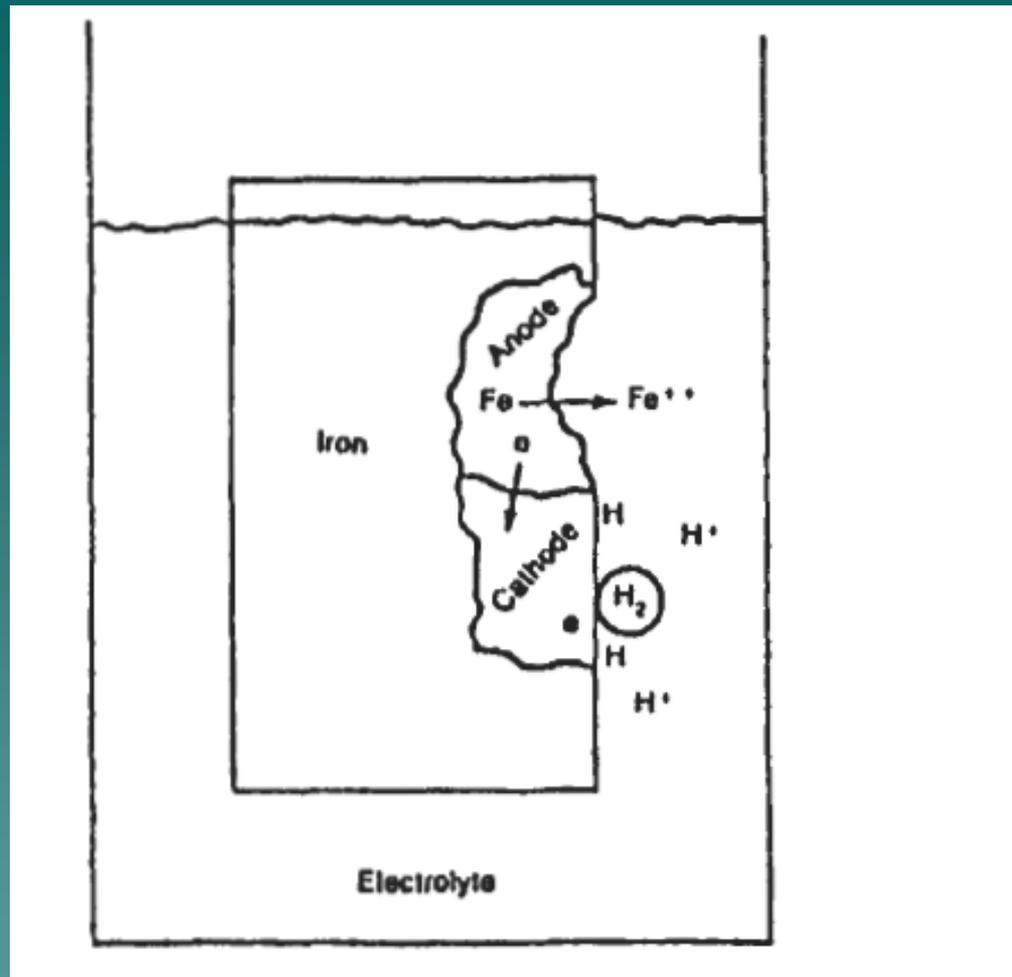


Fig. 7 – Esquema da pilha eletroquímica

*procede nos 2 sentidos:
oxidação= dissolução anódica
redução= deposição catódica

*se está em equilíbrio, o balanço resultante da corrente para a superfície ou a partir dela é nulo.

$$\vec{i} = \nu = \frac{dq}{dt} \quad (21)$$

\vec{i} = densidade de corrente (A/m²)

ν = velocidade da reação

A velocidade de corrosão pode ser:

***média**→pode-se estimar o tempo de vida útil de uma determinada estrutura.

***instantânea**→pode-se verificar a necessidade de aumentar ou diminuir a concentração de um inibidor em um dado momento.

Como onde ser apresentada??

-pela medida da diferença de peso apresentada pelo material metálico

-pela determinação da concentração de íons metálicos em solução durante um determinado tempo de exposição ao meio corrosivo.

a dimensão dessas medidas será sob a forma ($ML^{-2}t^{-1}$)
($mg.dm^{-2}.dia^{-1}$, $g.m^{-2}.h^{-1}$)

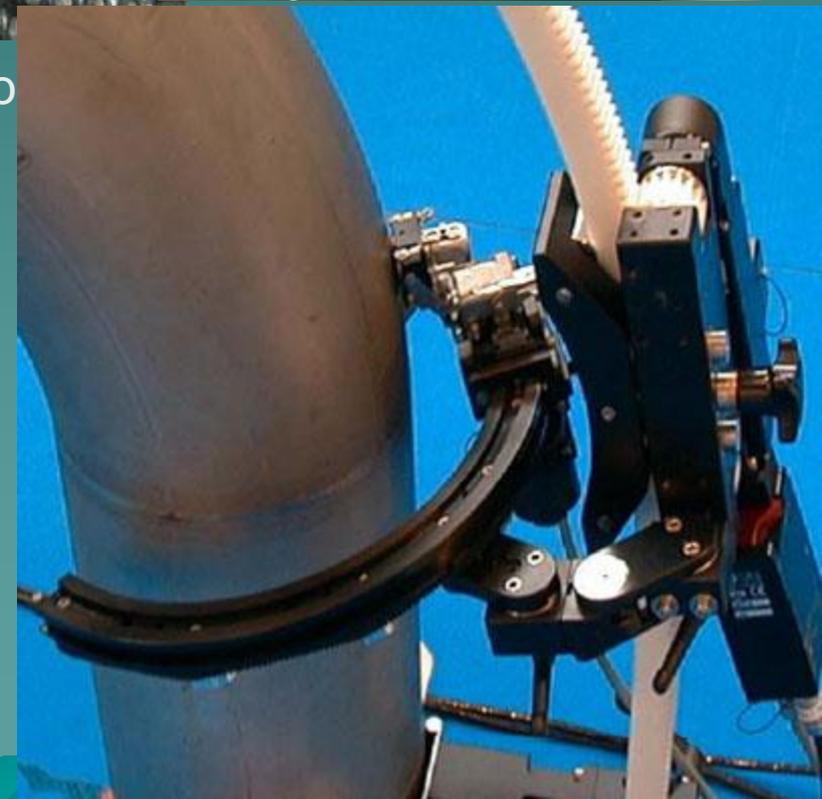
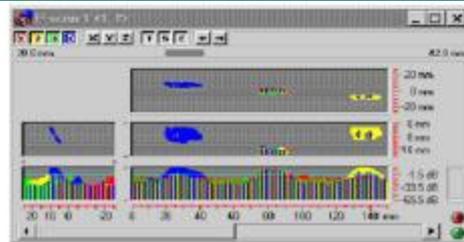
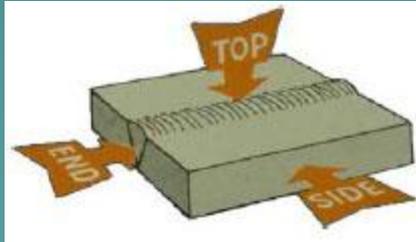
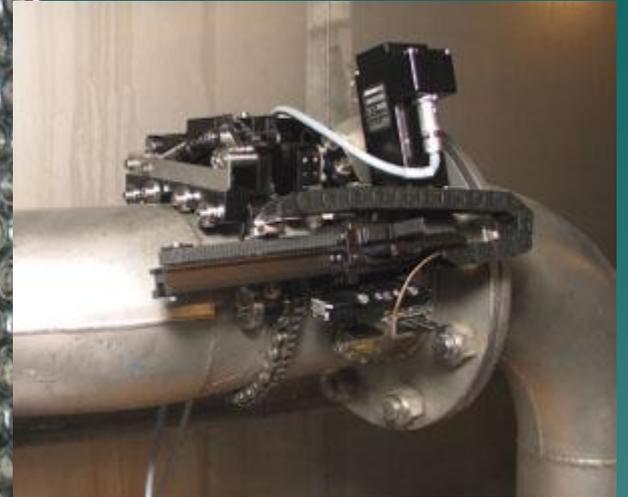




Cilindro de sucção



Trocador de calor



2.3.1- VELOCIDADE DE CORROSÃO

→ A velocidade com que se processa a corrosão é dada pela massa de material desgastado, em uma certa área, durante um certo tempo. Chamamos de taxa de corrosão.

👉 A taxa de corrosão pode ser representada pela massa desgastada por unidade de área na unidade de tempo.

Seja VELOCIDADE DE CORROSÃO

$$M = e \cdot I \cdot t \quad (22)$$

Onde:

M = massa desgastada, em g;

e = equivalente eletroquímico do metal;

I = corrente de corrosão, em A;

t = tempo em que se observou o processo, em s.

TAXAS DE CORROSÃO

→ As taxas de corrosão expressam a velocidade do desgaste verificado na superfície metálica.

→ A avaliação correta das taxas de corrosão é, de modo geral, de grande importância para a determinação da vida útil provável de equipamentos e instalações industriais.

TAXAS DE CORROSÃO

→ Os valores das taxas de corrosão podem ser expressos por meio da redução de espessura do material por unidades de tempo.

→ em **mm/ano** ou em perda de massa por unidade de área, por unidade de tempo, por exemplo **mg/dm²/dia** (mdd). Pode ser expressa ainda em **milésimos de polegada por ano** (mpy).

TAXAS DE CORROSÃO

→O cálculo das taxas de corrosão em mm/ano e mpy, quando se conhece a perda de massa pode ser dada pelas seguintes expressões:

$$\frac{mm}{ano} = \frac{3,65.\Delta M}{S.t.\rho} \quad (23)$$

Onde:

mm/ano= é a perda de espessura (mm por ano);

ΔM = é a perda de massa (mg);

S=área exposta (cm²);

t=tempo de exposição (dias);

ρ = massa específica do material (g/cm³).

$$mpy = \frac{534.\Delta M}{S.t.\rho} \quad (23)$$

onde:

mpy = é a perda de espessura (milésimo de polegada por ano);

ΔM = é a perda de massa (mg);

S = área exposta (in²);

t = tempo de exposição (h);

ρ = massa específica do material (g/cm³).

Para conversão das taxas dadas em **mm/ano** e **mpy** para **mdd** (**mg/dm²/dia**) usa-se as seguintes expressões.

$$mpy = \frac{\frac{mm}{ano} \cdot \rho}{0,0365} \quad (24)$$

$$mdd = \frac{mpy \cdot \rho}{1,44} \quad (25)$$



No equilíbrio:

$$i_C = i_A = i_0 \quad (27) \quad \text{densidade de corrente de troca } i_0$$

O sistema não está polarizado (não se tem excesso e nem decréscimo de cargas)

2.3.2. Polarização

→ É a modificação do potencial de um eletrodo devido a variações de concentração, resistência ôhmica, sobrevoltagem do gás e etc.

$$\eta = E - E_{EQ} \quad (28)$$

$\eta > 0$ sobrepotencial anódico

$\eta < 0$ sobrepotencial catódico

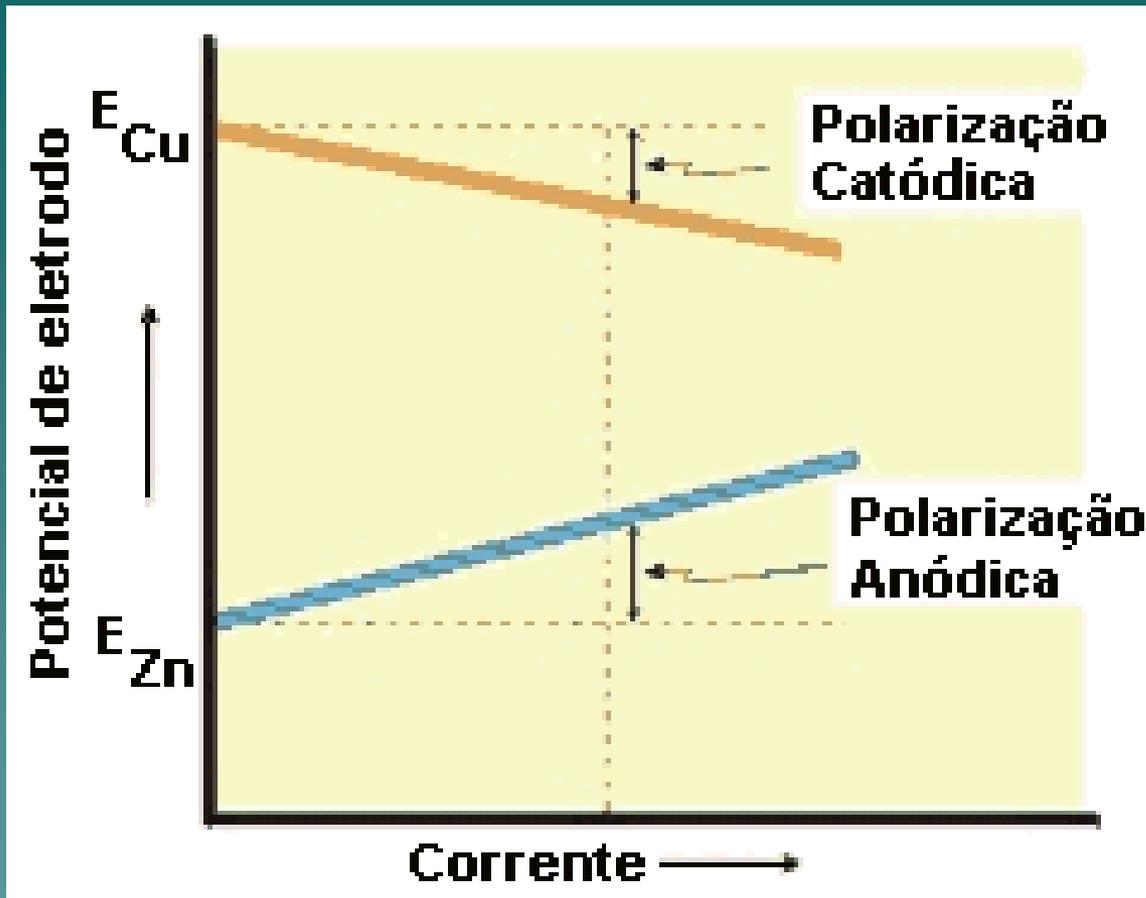


Fig. 8 – Potencial anódico e catódico

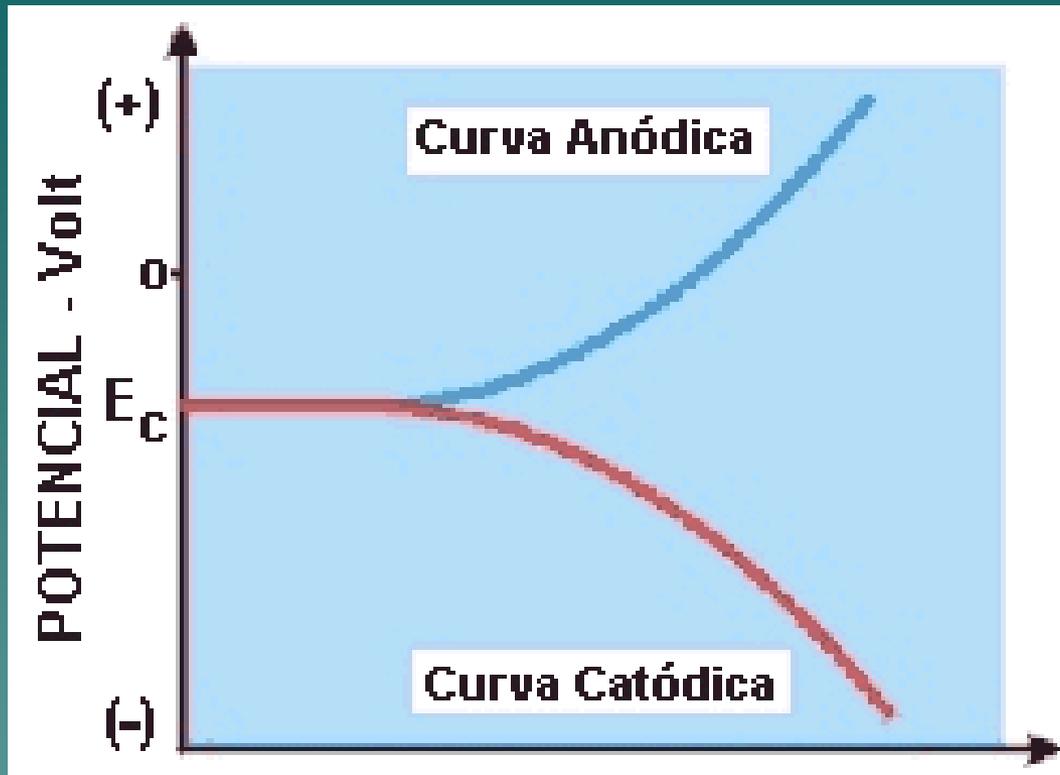


Fig. 9 – Curva de Polarização anódico e catódico

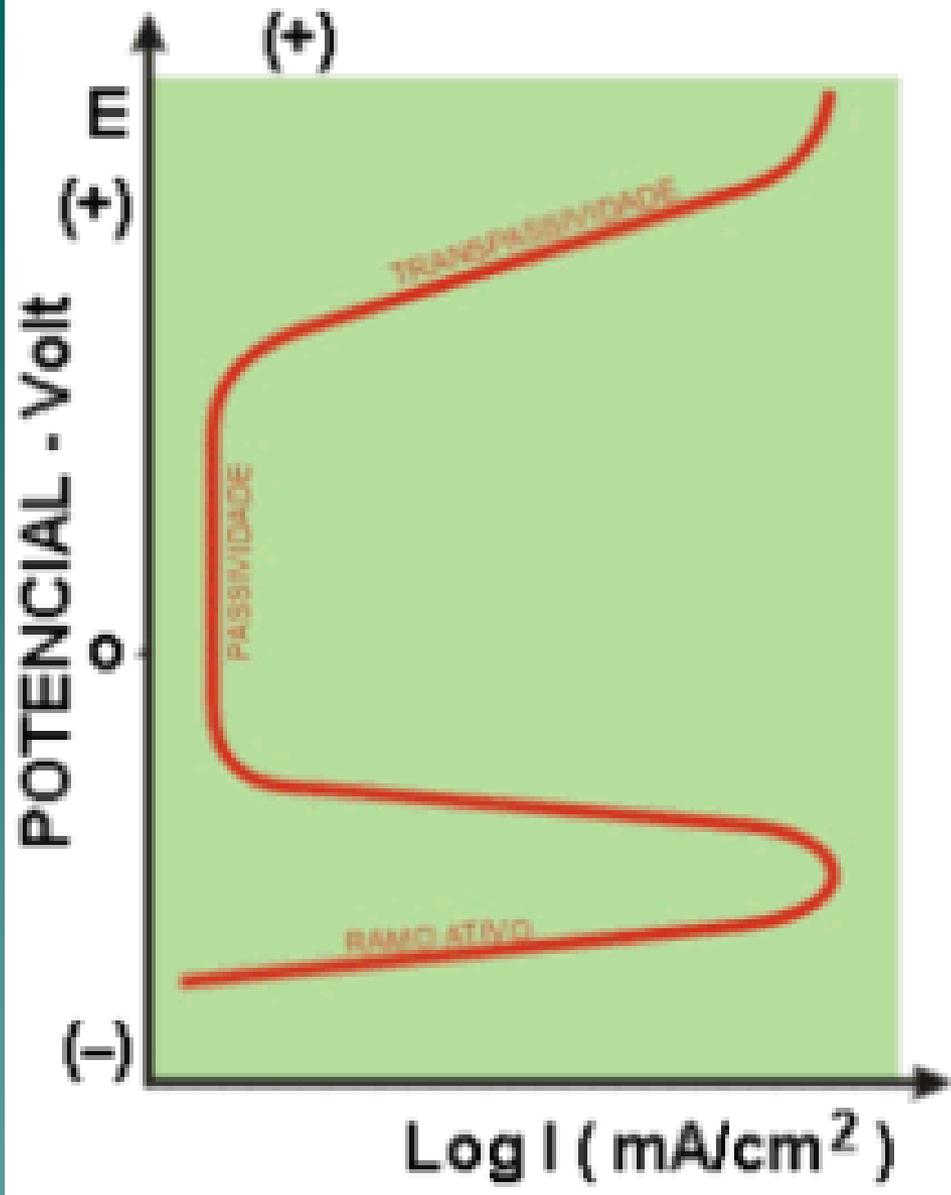


Fig. 10– Esquema da pilha eletroquímica

Verifica-se que surgem diferenças de potenciais entre dois eletrodos quando:

- 1) Os eletrodos são construídos de substâncias diferentes e portanto tem diferentes potenciais padrão.
- 2) Os eletrodos são do mesmo material porém estão em soluções de concentrações diferentes.

(cont....)

3) Os eletrodos são do mesmo material e a solução que está em contato com os mesmos tem a mesma concentração, porém submetidos a diferentes pressões parciais de substancias gasosa.

4) Eletrodos estão submetidos a diferentes temperaturas.

Ex. Tipos de eletrodos metálicos diferentes

Ex1- Pilha Galvânica

→ É o tipo de pilha que ocorre quando dois metais diferentes estão em contato e imerso no mesmo eletrólito.



Fig. 11- Corrosão por Par Galvânico em Feixe - Espelho de Permutador de Calor

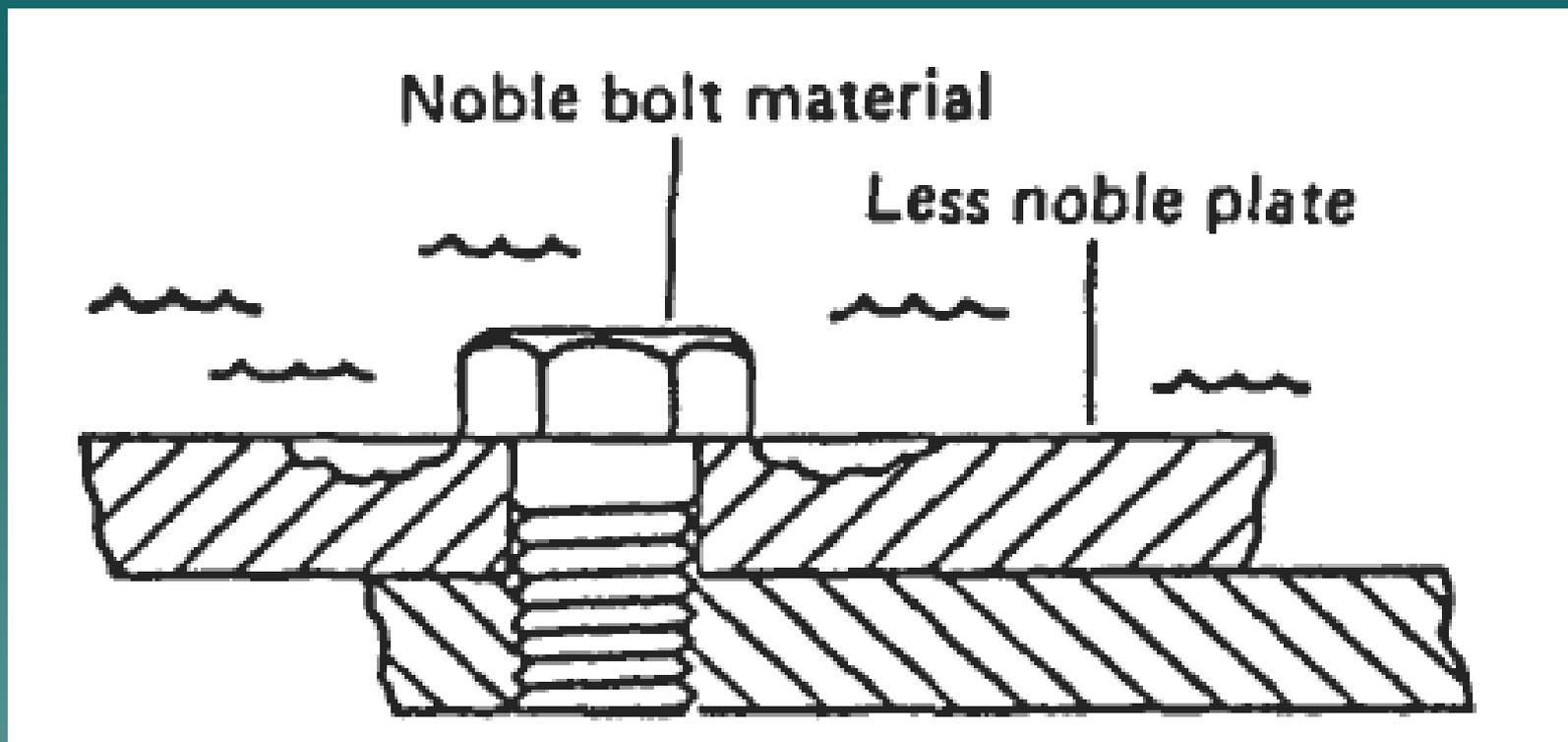


Fig. 12- Corrosão por Par Galvânico

Porém as pilhas galvânicas nem sempre são prejudiciais

Proteção por ânodos de sacrifício

Ex Mg, Al e Zn

Características destes tipos de pilhas temos:

- 1- O metal que funciona como cátodo fica sempre protegido;
- 2- A ligação de materiais metálicos deve ser precedida de consulta à série eletroquímica ou a tabela pratica a fim de prever a possibilidade de caracterização do anodo e da pilha possivelmente resultante;



Fig. 13- Colocação de anodo de sacrifício

Tabela 2 – Série Galvânica de Materiais Metálicos na Água do Mar

Extremidade anódica (menos nobre)

- | | |
|---|--|
| 1- Magnésio e suas ligas | 2- Zinco |
| 3- Alumínio comercialmente puro (1100) | 4- Cádmiio |
| 5- Liga de Al (4,5Cu; 1,6Mg; 0,6Mn) | 6- Aço Carbono |
| 7-Fe Fundido | 8- Aço Inox (13Cr ativo) |
| 9- Ni- Resist. (Fe fundido com alto Ni) | 10- Aço Inox (ativo) AISI 304 (18-8 Cr-Ni) |
| 11- Aço Inox (ativo) AISI 3164 (18-10-8 Cr-Ni-Mo) | 12- Liga de Pb e Estanho (Solda) |
| 13- Chumbo | 14- Estanho |
| 15- Níquel (ativo) | 16- Inconel (ativo) |
| 17-Latões (Cu-Zn) | 18- Cobre |
| 19- Bronze (CU-Sn) | 20- Cupro Ni (60-90 Ni, 40-10Ni) |
| 21-Monel (70Ni 30Cu) | 22- Solda Prata |
| 23- Ni (passivo) | 24- Inconel (passivo) |
| 25-Aço Inox ao Cr (11-13 Cr passivo) | 26-Aço Inox AISI-304 (passivo) |
| 27-Aço Inox AISI-316 (passivo) | 28- Prata |
| 29-Titânio | 30-Grafite |
| 31-Ouro | 32-Platina |

Extremidade catódica (mais nobre)

2.3.2.1- Polarização por concentração

→As reações de eletrodo são retardadas por razões ligadas à concentração das espécies reagentes.

a) Este tipo de polarização ocorre freqüentemente em eletrólitos parados ou com pouco movimento.

Cont...

b) O efeito de polarização resulta do aumento de concentração de íons do metal em torno da área anódica (baixando o seu potencial na tabela de potenciais) e a rarefação de íons H^+ no entorno da área catódica.

c) Caso o eletrólito possua movimento ambas as situações não devem acontecer.

-Pilha de concentração iônica diferencial

→ Esta pilha surge sempre que um material metálico é exposto a concentrações diferentes de seus próprios íons.

Ex: Esta pilha é muito freqüente em frestas quando o meio corrosivo é líquido

Neste caso, o interior da fresta recebe pouca movimentação de eletrólito, tendendo a ficar mais concentrado em íons de metal (área anódica), enquanto que a parte externa da fresta fica menos concentrada (área catódica), com conseqüente corrosão das bordas da fresta

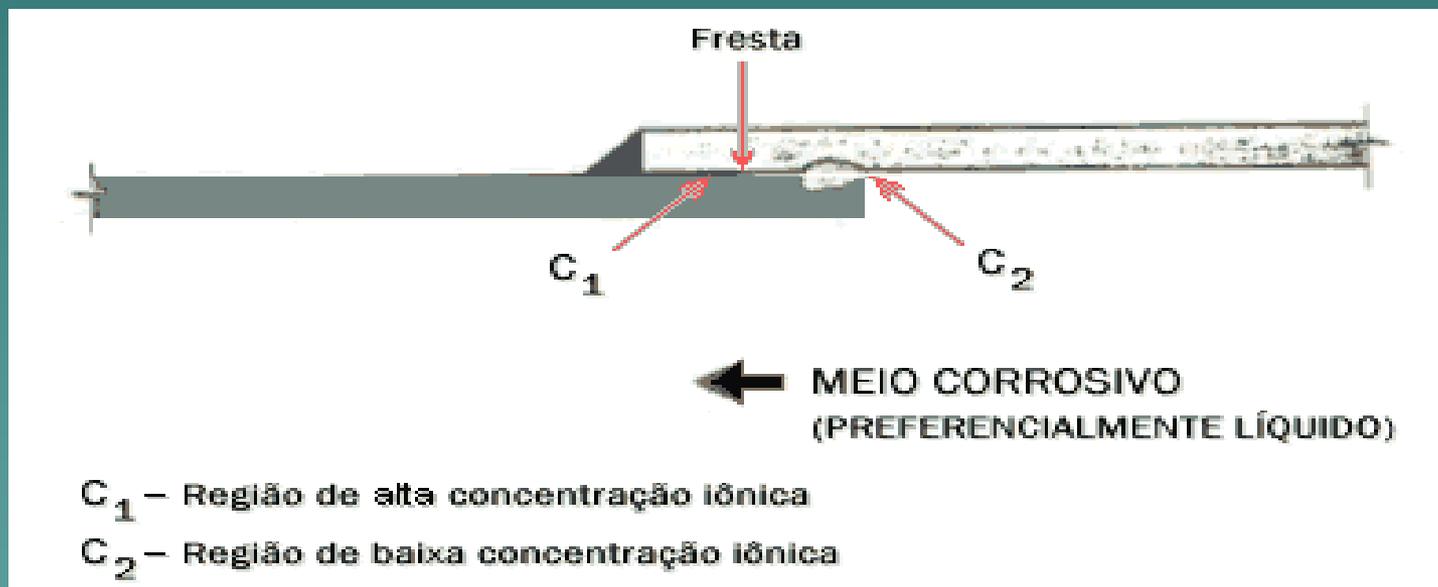


Fig. 14- Esquema da formação de corrosão por fresta



Fig.15- Corrosão Por Fresta em Parafuso-Porca

Pilha de aeração diferencial

→ São pilhas formadas por materiais da mesma natureza porém, com uma solução na mesma concentração, mas apresentando regiões com diferentes teores de gases dissolvidos.

Ex. Concentrações com diferentes teores de oxigênio.

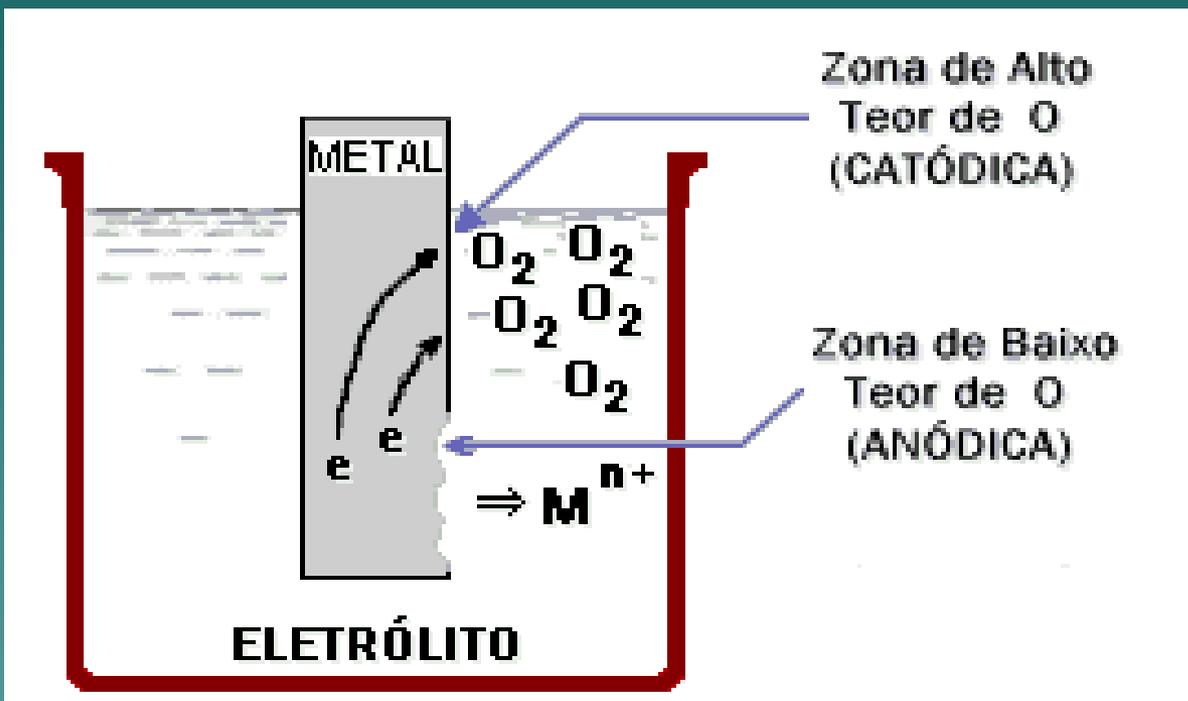
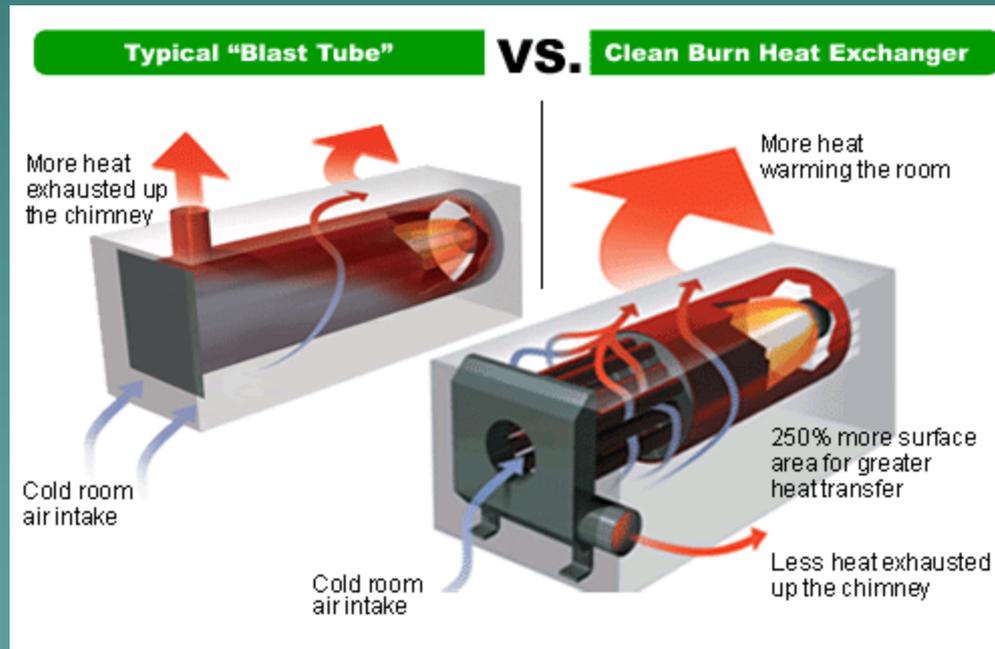


Fig.16- Pilha de concentração diferencial de oxigênio

2.3.2.2- Pilha de Temperatura

→ São pilhas do mesmo material metálico, imersos em sistema com a mesma concentração, porém submetidas a diferentes temperaturas.

Ex: Pilhas termogalvanicas





2.3.3- Polarização por ativação

Este tipo de polarização ocorre devido a deposição ou dissolução.

Como ocorre?

1) Os casos mais importantes no estudo da corrosão, são aqueles em que há liberação de H_2 no entorno do catodo ou do O_2 no entorno do anodo.

2) A liberação de H_2 no entorno do catodo é denominada **polarização catódica** e assume particular importância como fator de controle dos processos corrosivos.

$$i = i_o \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[\frac{-[1 - \alpha] n F}{RT} \eta \right] \right\} \quad (29)$$

Onde:

α = densidade de corrente de troca;

i_o = coeficiente de transferência de carga

n = número de elétrons envolvidos na reação

$$\eta \gg 0,03V \quad i_A = i_o \exp \left[\frac{\alpha n F \eta_A}{RT} \right] \quad (30)$$

Onde

$$\eta_A = b_A \text{Log} \left[\frac{i_A}{i_o} \right] \quad b_A = \frac{2,303RT}{\alpha n F} \quad (31 \text{ a e b})$$

$$\eta < 0,03V$$

$$i_c = i_o \exp \left[\frac{-(1-\alpha)nF\eta_c}{RT} \right] \quad (32)$$

Onde

$$\eta_c = b_c \text{Log} \left[\frac{|i_c|}{i_o} \right] \quad b_c = \frac{2,303RT}{\alpha nF} \quad (33 \text{ a e b})$$

A sobrevoltagem do hidrogênio foi estudada por **Tafel** estabelecendo a seguinte equação

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_o} \quad (34)$$

onde:

η -sobrevoltagem do hidrogênio, em V;

E_0 , em V e i_0 , em A/cm² - constantes que dependem do metal e do meio

i - densidade de corrente aplicada que provoque a sobrevoltagem η , em A/cm²

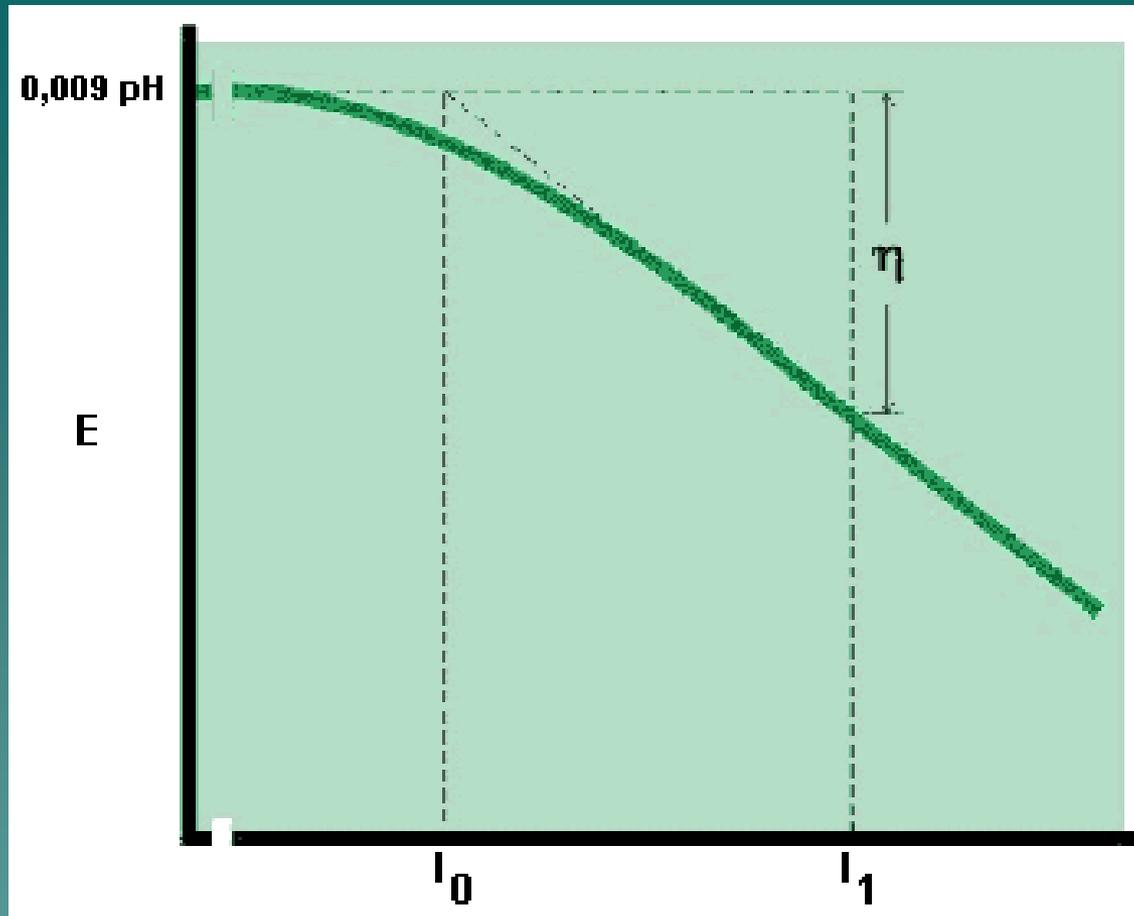


Fig.17- Curva de TAFEL- Sobre voltagem em função da densidade de corrente

2.3.4- Polarização ôhmica

→ É consequência da resistência elétrica oferecida pela presença de uma película de produtos sobre a superfície do eletrodo, a qual diminui o fluxo de elétrons para a interface onde se dão as reações com o meio e a resistência do próprio meio (eletrólito).

**A polarização ôhmica ocorre devido a precipitação de compostos que se tornam insolúveis com a elevação do pH no entorno da áreas catódicas.

2.3.4- Polarização ôhmica

***Estes compostos são principalmente carbonatos e hidróxidos que formam um revestimento natural sobre as áreas catódicas, principalmente carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio.

$$\eta_T = \eta_A + \eta_C + \eta_{\Omega} \quad (35)$$

2.3.4- Heterogeneidades ligadas à superfície do material metálico.

*variações na composição química

*presença de inclusões

*concentrações de tensões

*variação na temperatura

*variações no tamanho de grão

*contorno de grãos

2.3.5-Heterogeneidades ligadas ao eletrólito

*variações na concentração

*variações no grau de aeração

*variações na temperatura

*variações no grau de agitação

*variações na resistividade elétrica

2.4- Passivação

→ Passivação é a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade (mais catódico ou mais nobre) devido a formação de uma película de produto de corrosão.

→ Esta película é denominada película passivante.

Os metais e ligas metálicas que se passivam são os formadores de películas protetoras

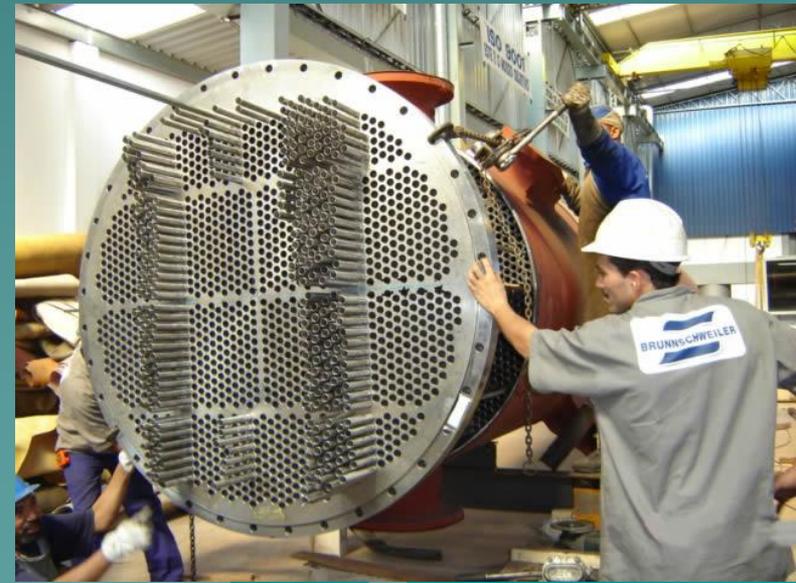
Como exemplo podem ser citados:

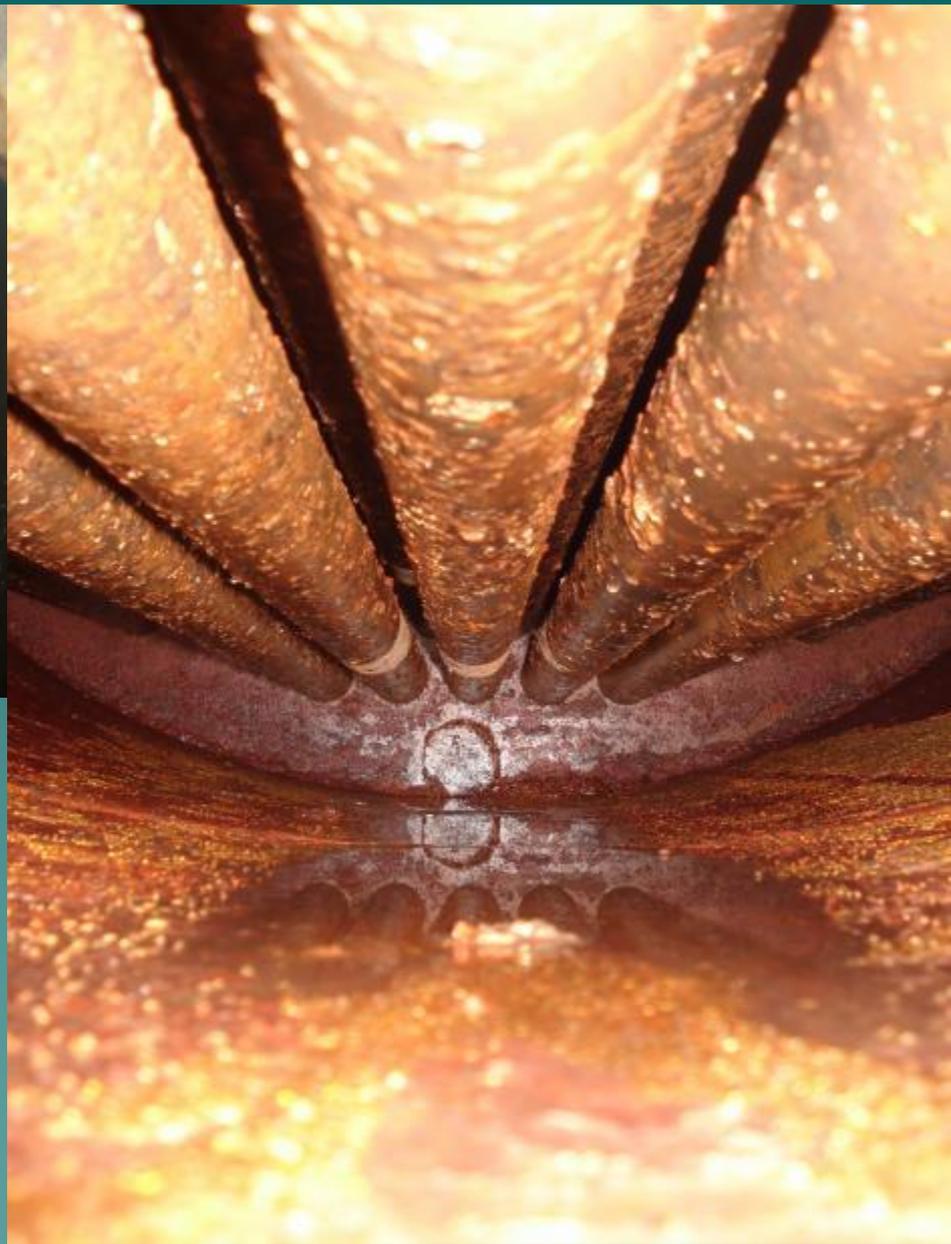
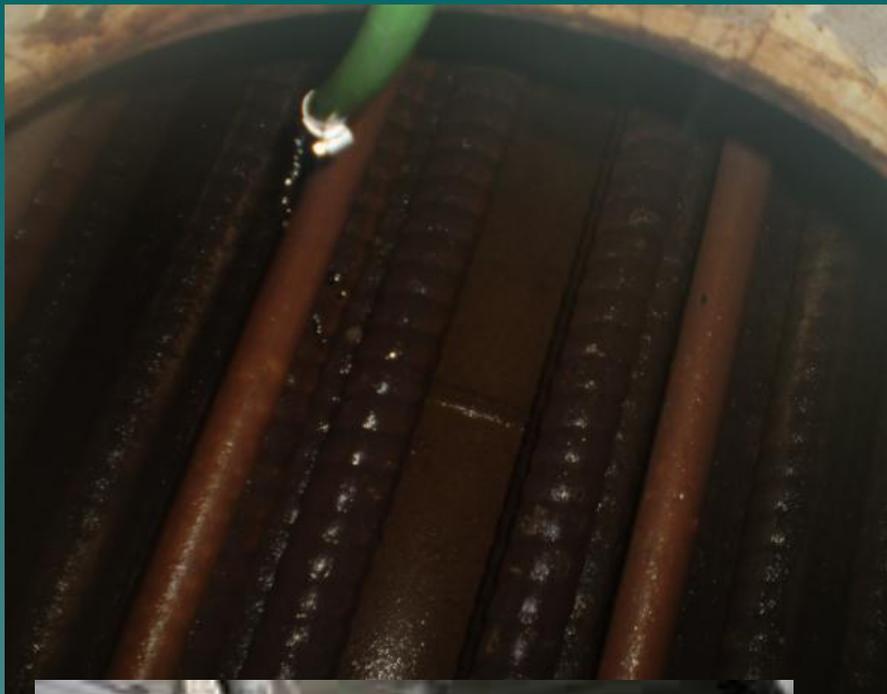
-cromo, níquel, titânio, aço inoxidável e

-monel (Cu e Ni) que se passivam na grande maioria dos meios corrosivos, especialmente na atmosfera.









Divulgação

Fe passivo tem potencial mais nobre → acentuada resistência à corrosão, em meio no qual ele se dissolveria rapidamente.

Fe puro perde facilmente sua passivação.

Aços inoxidáveis

→ São altamente resistentes a corrosão em uma grande variedade de atmosferas oxidantes como resultado da passivação.

Alumínio

→ É altamente resistentes a corrosão em muitos ambientes porque também sofre passivação.

EX. Anodização

→ A maioria dos metais e ligas passivam-se na presença de meios básicos, com exceção dos metais anfóteros (Al, Zn, Pb, Sn e Sb).

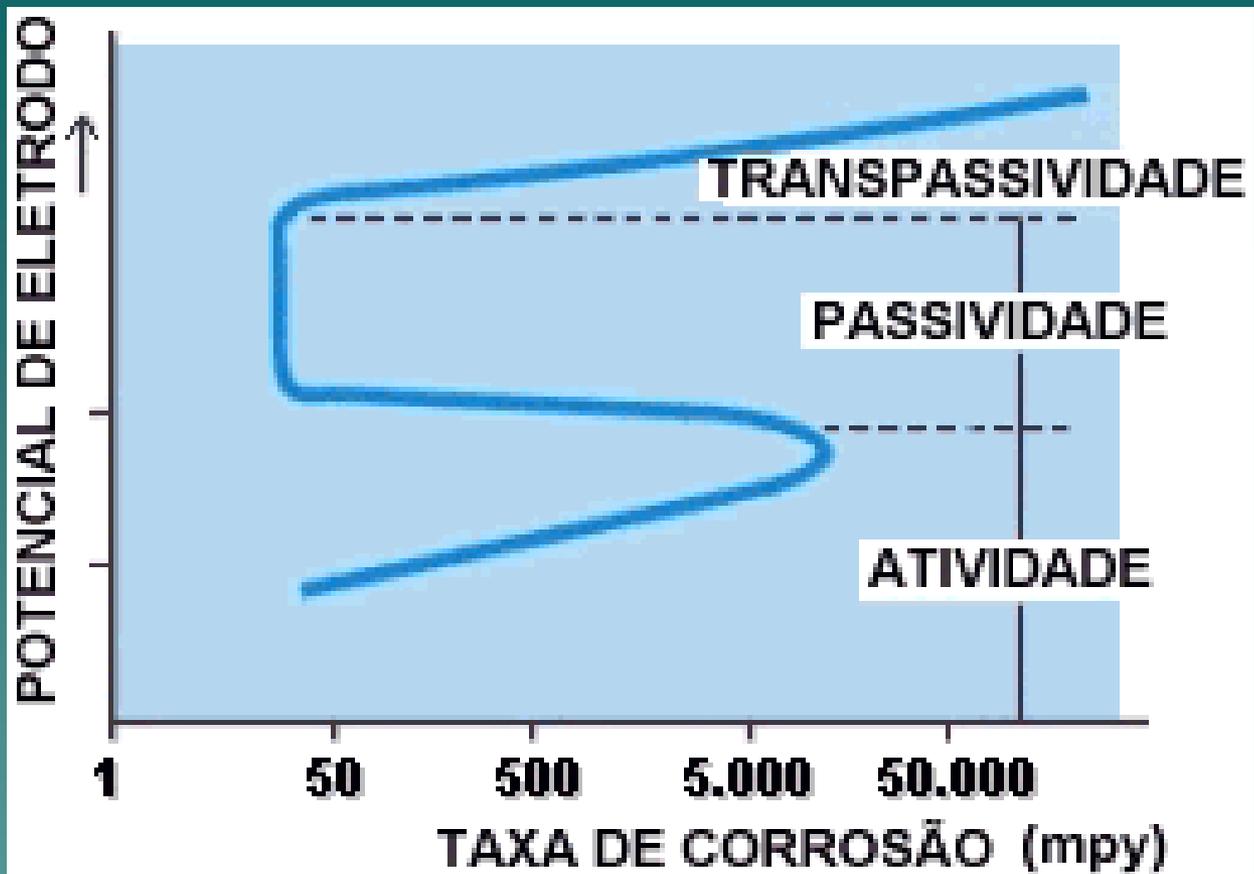


Fig.18-Taxas de Corrosão de um Metal Passivável

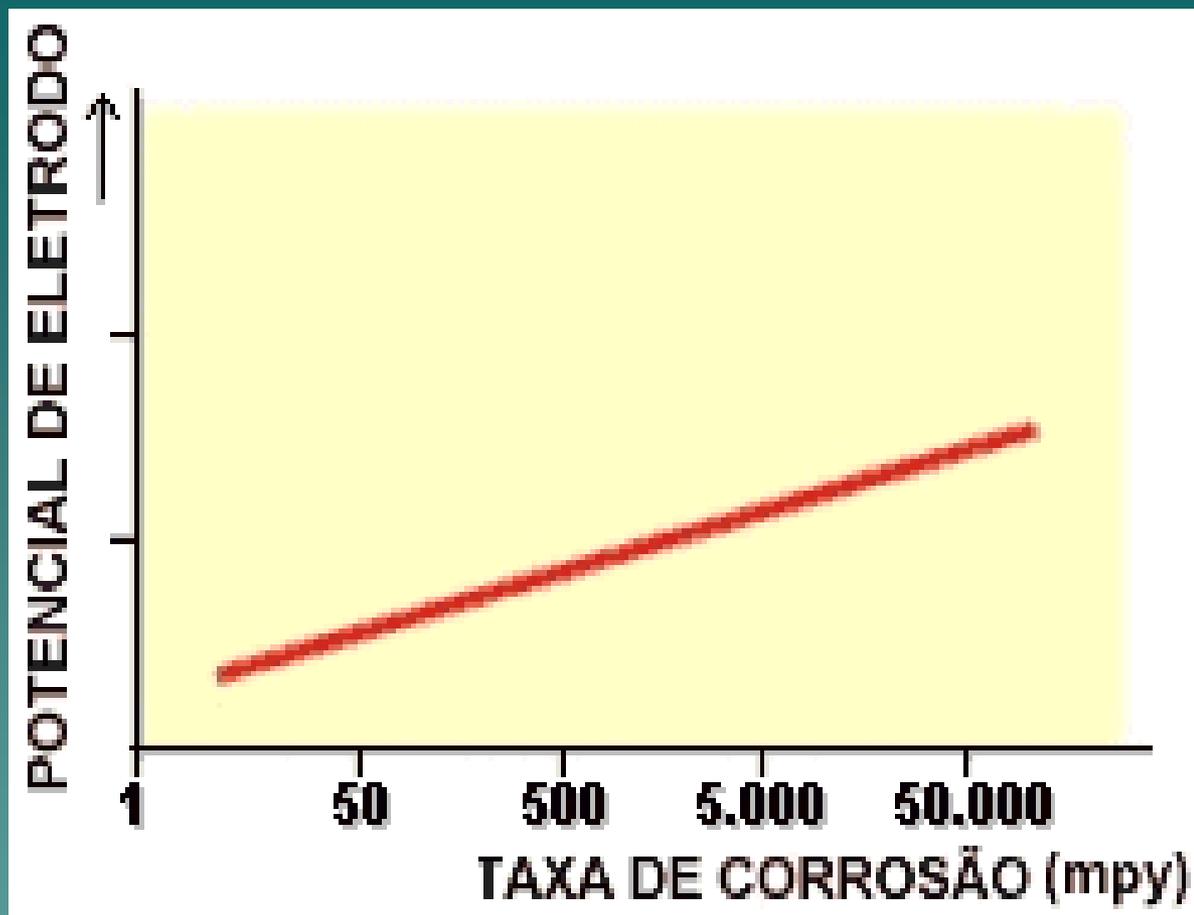


Fig.19- Taxas de Corrosão de um Metal Não Passivável

As curvas de polarização são também denominadas diagramas E (potencial de eletrodo) / (corrente) ou diagrama de Evans

→ São apresentadas de um modo geral sob a forma de retas, como o resultado da extrapolação dos trechos retos das curvas de polarização.

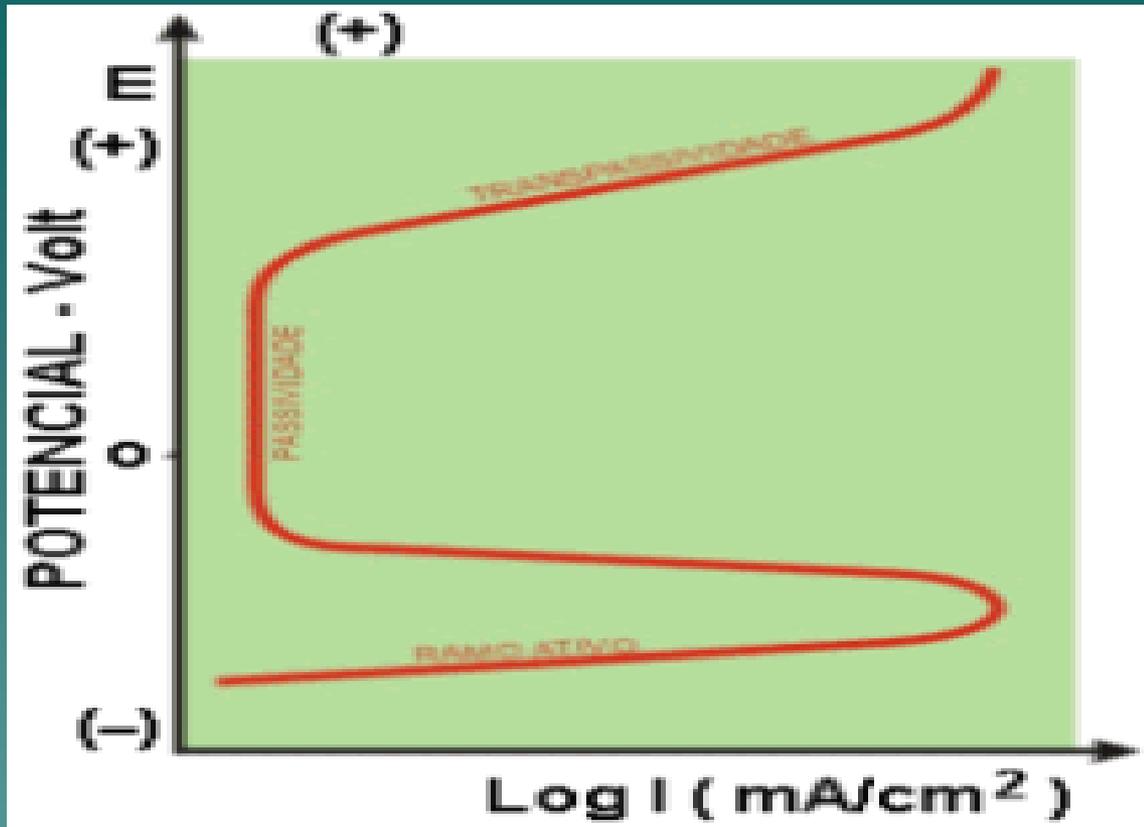


Fig.20- Curva de polarização anódica para metal apresenta transição ativa/passiva

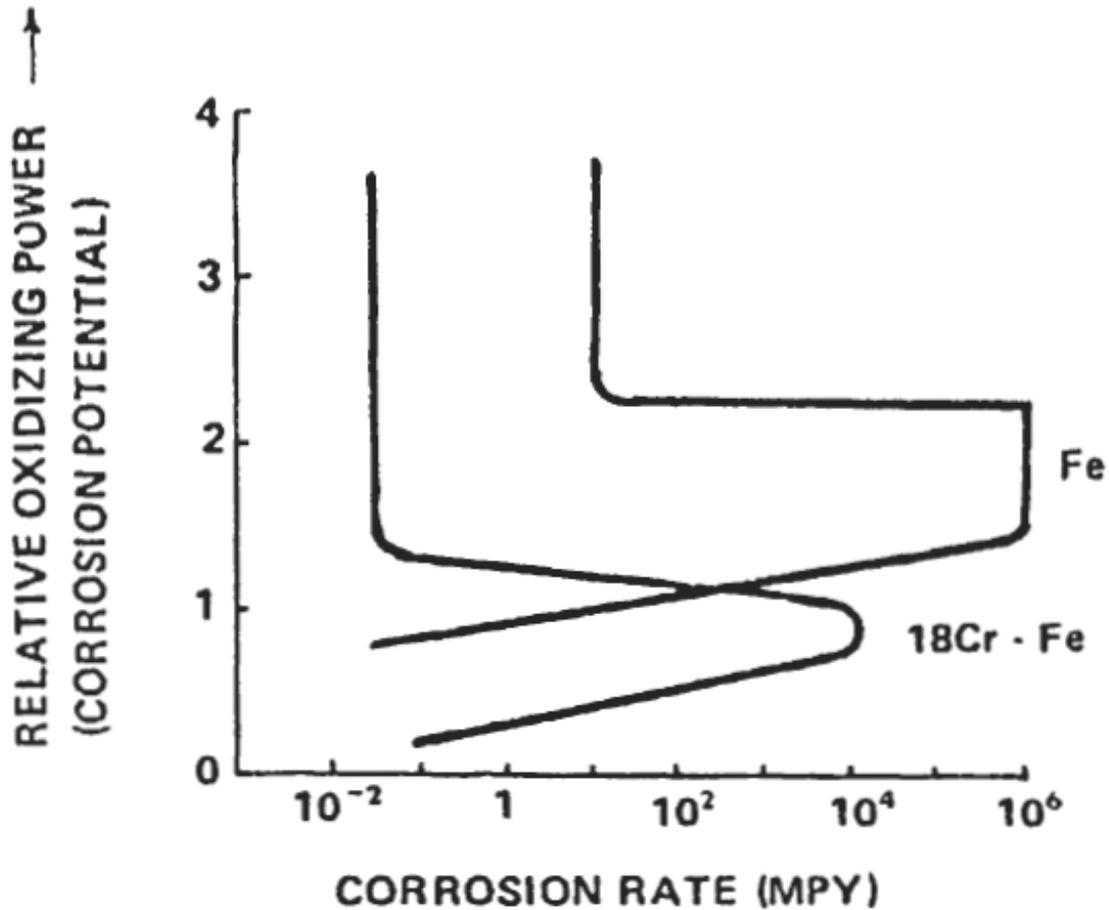


Fig.21- Curvas características de Fe e 18% de Cr no Fe (aço inoxidável em uma solução de ácido sulfúrico em solução oxigenada)

2.4.1- Problema de Passivação

O filme de óxido pode ser facilmente destruído



bastando um leve choque para destruir a película

A passividade de um metal



pode ser destruída por substâncias redutoras

Redução catódica e íons halogênios (principalmente o íon Cloreto)???



Porque ele penetra na camada de óxido ou a dispersa na forma coloidal aumentando a sua porosidade e diminuindo a sua proteção.

Informações curiosas:

Metais ligas de (Cr, Al e aço inox) → Passivos no ar → tem sua passividade destruída por Cl-



em pontos ou áreas localizados; Condição desfavorável??

Área anódica será formada em pontos onde houver perda da passividade.



Área muito pequena em relação a área catódica o que implica em corrosão acelerada nestes pontos

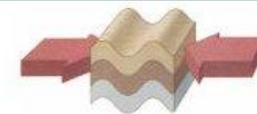
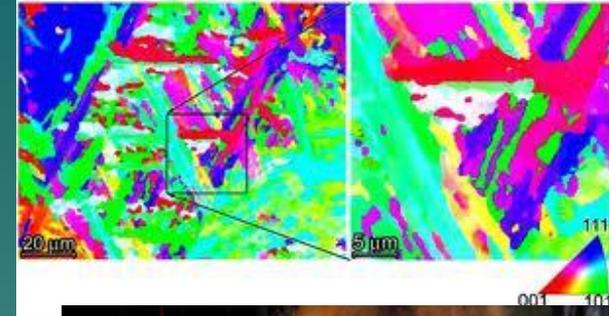
2.4.1- Pilha de ação local

→Esta pilha é provavelmente a mais freqüente na natureza, ela aparece em um mesmo metal devido a heterogeneidades diversas, decorrentes de composição química, textura do material, tensões internas, dentre outras.

As causas determinantes da pilha de ação local são :



- inclusões, segregações, bolhas, trincas;
- acabamento superficial da superfície;
- diferença no tamanho e contornos de grão;
- tratamentos térmicos diferentes;
- materiais de diferentes épocas de fabricação;
- estados diferentes de tensões e deformações;
- gradiente de temperatura.



1 - Tensões de compressão



2 - Tensões de distensão



3 - Tensões de cisalhamento

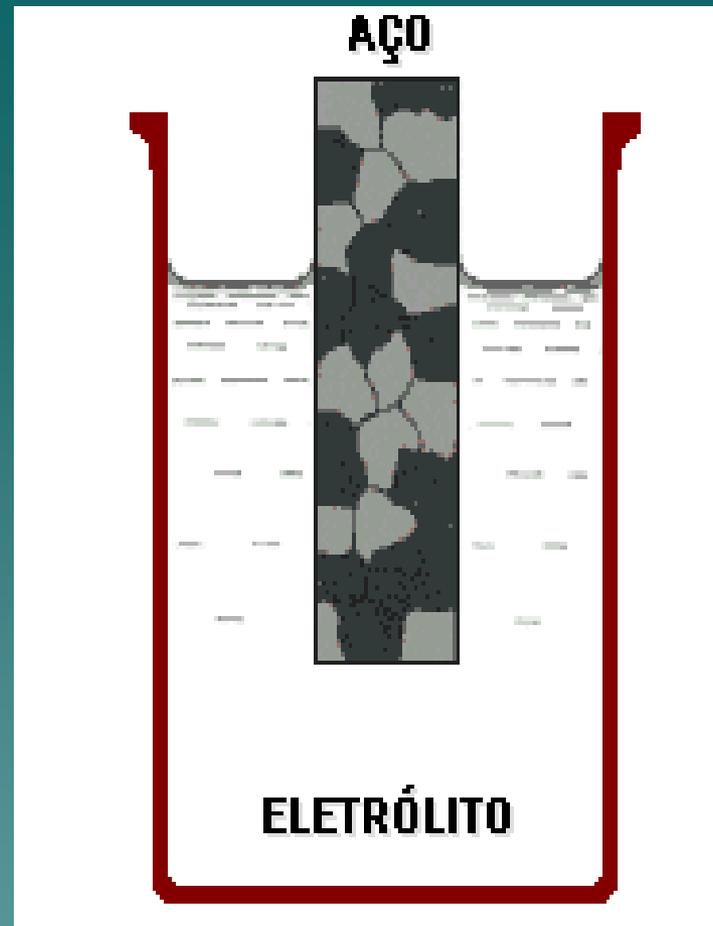


Fig.22- A Figura mostra de forma esquemática a pilha de ação local

2.4.2- Pilha ativa-passiva

→ Esta ocorre nos materiais formadores de película protetora, como por exemplo: o cromo, o alumínio, os aços inoxidáveis, titânio, dentre outros.

→ A película protetora se constitui numa fina camada do produto de corrosão que passiva a superfície metálica.

- ➡ Se a película for danificada em algum ponto por ação mecânica e, principalmente pela ação de íons halogenetos (especialmente cloreto).
- ➡ será formada uma área ativa (anódica) na presença de uma grande área passiva (catódica) com o conseqüente aparecimento de uma forte pilha, que proporciona corrosão localizada.

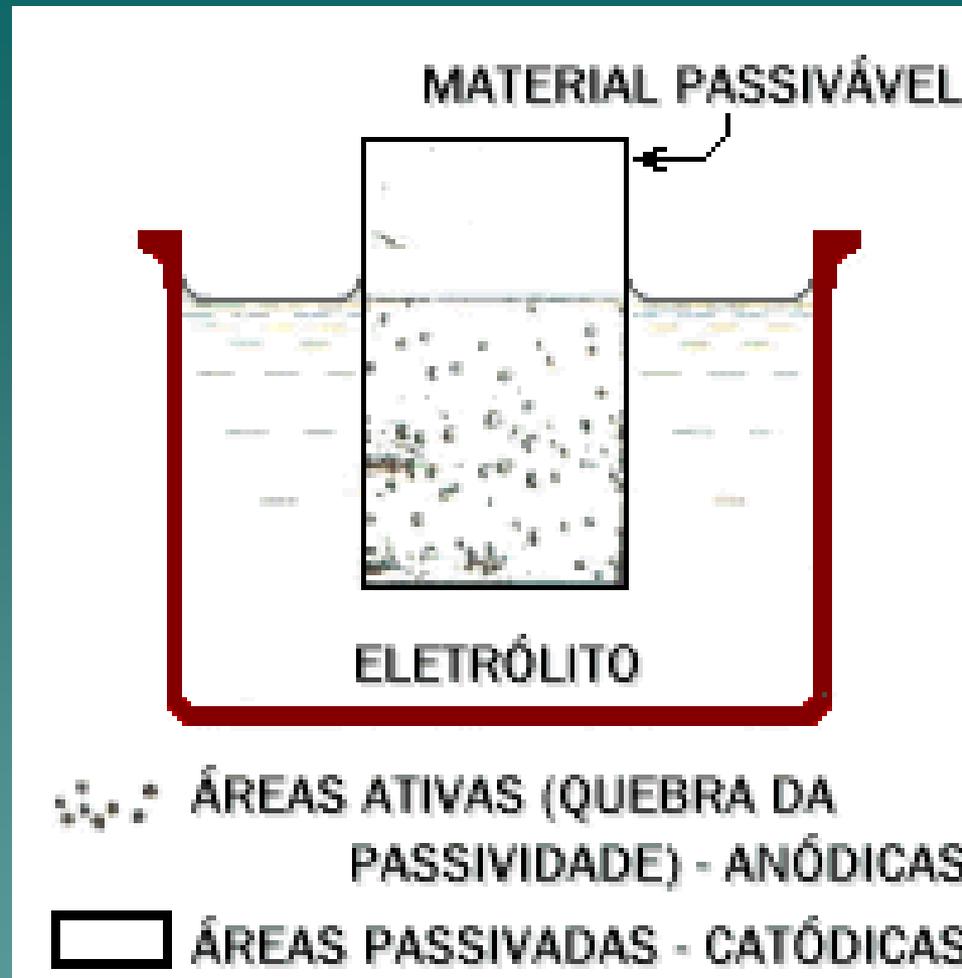


Fig. 23- Ilustrativa de uma Pilha Ativa-Passiva

2.5- Efeito da velocidade relativa do metal /eletrólito na corrosão do aço em água do mar

Alguns outros fatores influem na velocidade de corrosão, principalmente porque atuam nos fenômenos de polarização e passivação.

Tais fatores que também influenciam a velocidade de corrosão são:

Aeração do meio corrosivo

- Como foi dito anteriormente oxigênio funciona como controlado dos processos corrosivos.
 - Portanto, na pressão atmosférica a velocidade de corrosão aumenta com o acréscimo da taxa de oxigênio dissolvido.
 - Isto ocorre por ser o oxigênio um elemento despolarizante e que desloca a curva de polarização catódica no sentido de maior corrente de corrosão.
- 

pH de eletrólito- a maioria dos metais passivam-se em meios básicos (exceção para os metais anfóteros).

Portanto, as taxas de corrosão aumentam com a diminuição do pH.

Temperatura

- O aumento de temperatura acelera, de modo geral, as reações químicas.
- Da mesma forma também em corrosão as taxas de desgaste aumentam com o aumento da temperatura.
- Com a elevação da temperatura diminui-se a resistividade do eletrólito e conseqüentemente aumenta-se a velocidade de corrosão

Efeito da velocidade

- A velocidade relativa, superfície metálica-eletrólito, atua na taxa de desgaste, para velocidades baixas há uma ação despolarizante intensa que se reduz à medida que a velocidade se aproxima de 8 m/s (para o aço em contato com água do mar).
- A partir desta velocidade as taxas praticamente se estabilizam voltando a crescer para altas velocidades quando diante de um movimento turbulento tem-se, inclusive, uma ação erosiva.

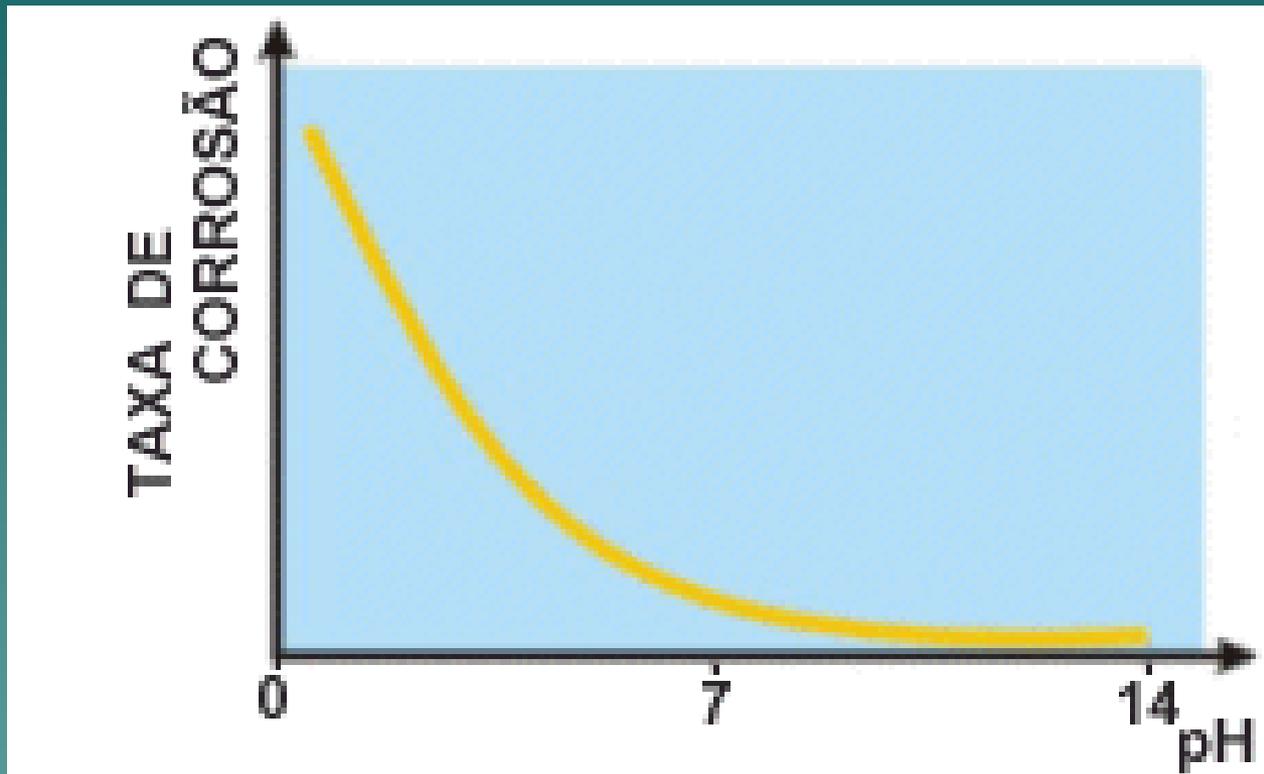


Fig. 24- Efeito do pH na velocidade de corrosão