



NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

Ciência dos Materiais A

Departamento de Ciência dos Materiais

Margarida Lima (mmal@fct.unl.pt), Rui Borges (rcb@fct.unl.pt);

Carmo Lança (mcl@fct.unl.pt)

Departamento de Química

Ana Rita Duarte (ard08968@unl.pt)

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Ano letivo de 2023-2024

Conteúdos programáticos

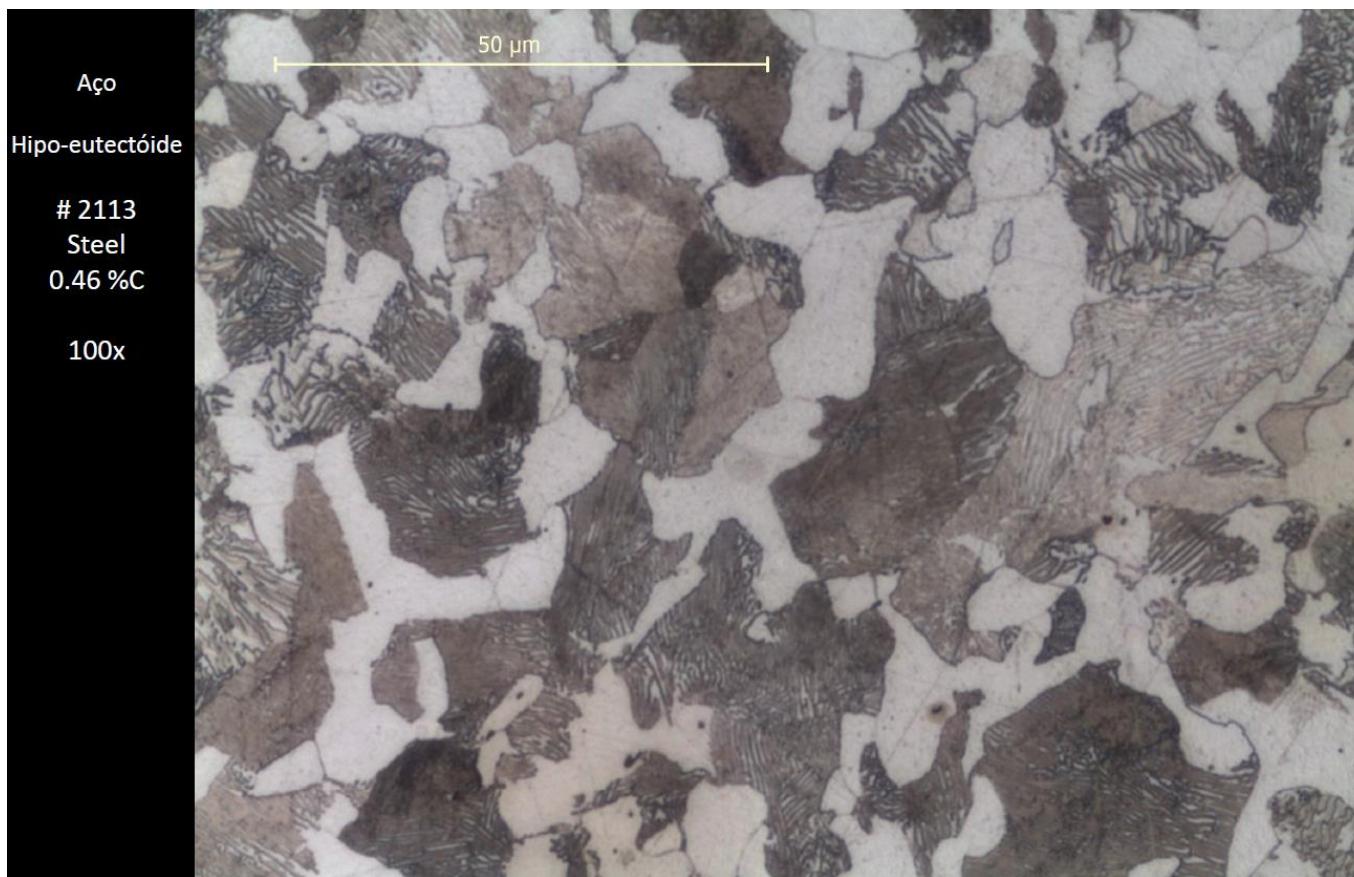
- Distinguir entre reações de oxidação e redução,
- Identificar par galvânico, potenciais de célula eletroquímica, eléctrodo de hidrogénio padrão,
- Calcular o potencial de uma célula eletroquímica, a taxa de penetração da corrosão, e a velocidade de corrosão em função da densidade de corrente,
- Conhecer os tipos mais importantes de corrosão dos metais.



A corrosão de um metal é definida como um ataque destrutivo e não intencional, que se inicia normalmente na superfície como resultado de um processo eletroquímico, e que leva à deterioração das suas propriedades mecânicas, e.g., ductilidade e resistência, de outras propriedades físicas, e da sua aparência.



A deterioração dos metais manifesta-se pela perda de material por dissolução, e/ou formação de óxidos

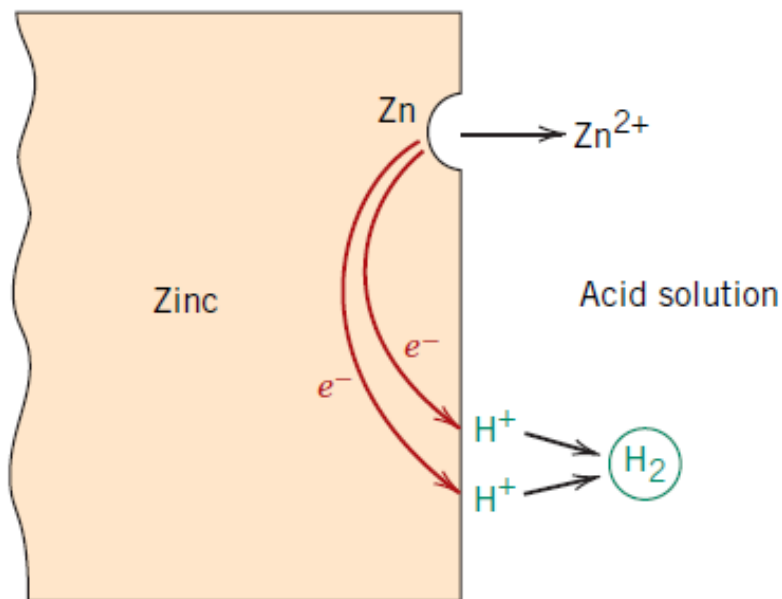
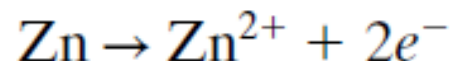
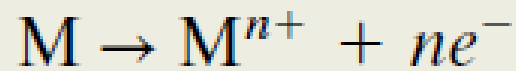


Os processos de corrosão podem ser utilizados vantajosamente em determinadas operações, e.g., na contrastação de amostras metálicas para observação da microestrutura e definição dos limites de grão das várias fases constituintes.

Processo electroquímico:

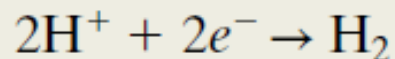
reação química com a transferência de elétrons de uma espécie química para uma outra.

Reação de oxidação:
(ocorre no ânodo)

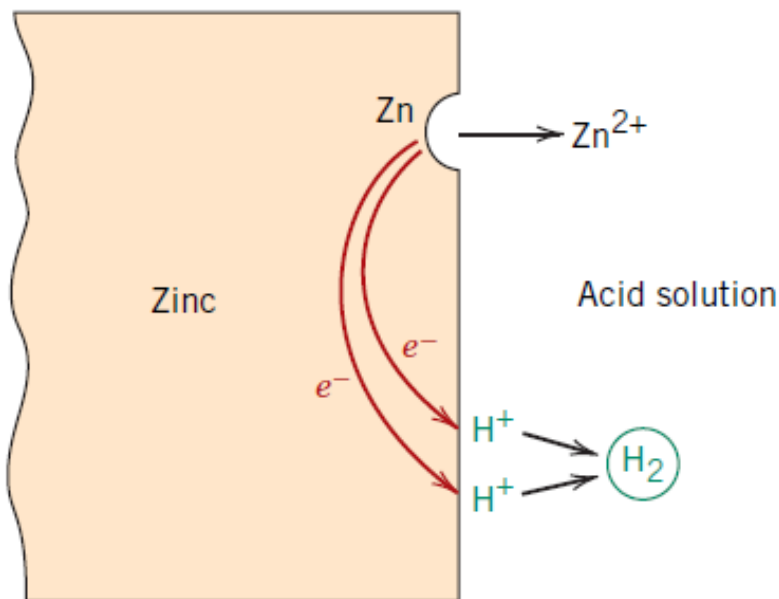
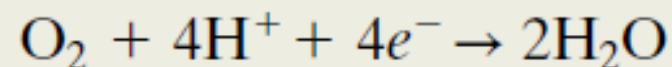


Os elétrons gerados são transferidos para uma outra espécie química através de uma **reação de redução** que ocorre no cátodo.

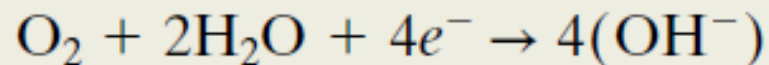
Soluções ácidas com elevada concentração de iões de hidrogénio (H^+):



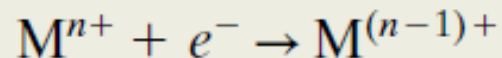
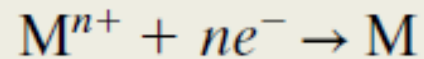
Soluções ácidas com oxigénio dissolvido:



Soluções neutras ou básicas com oxigénio dissolvido:

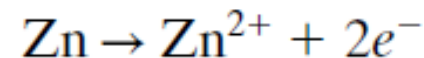


Redução de um metal:

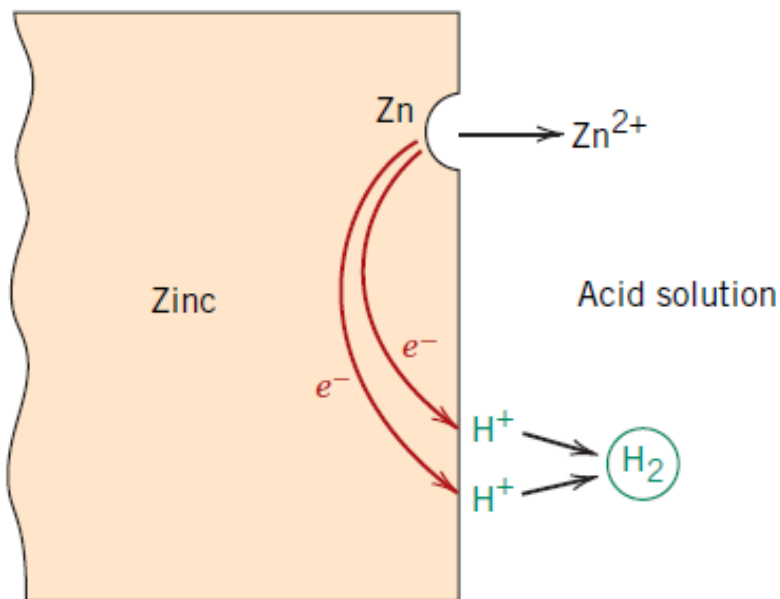
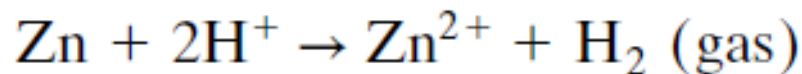


Zinco metálico imerso numa solução ácida com iões de hidrogénio

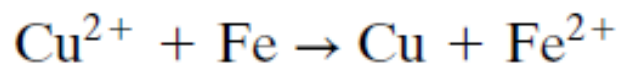
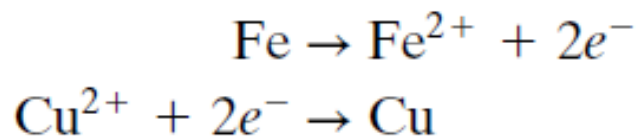
Reação de oxidação no ânodo:



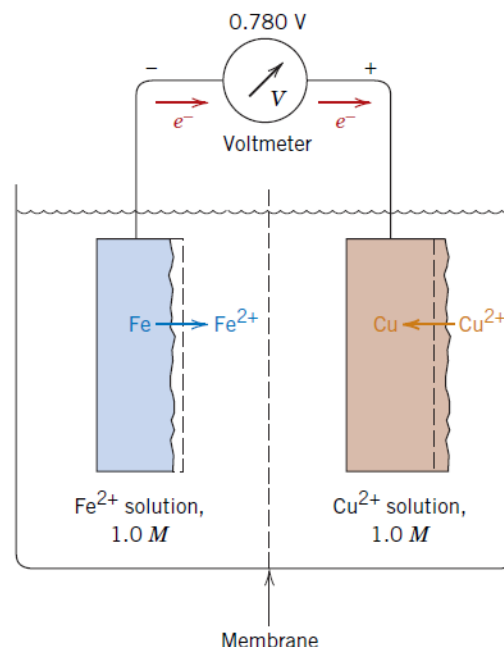
Reação de redução no cátodo:



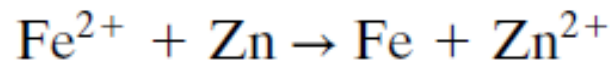
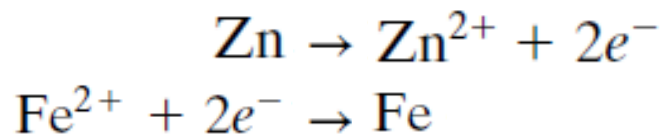
Para o par galvânico de Fe e Cu:



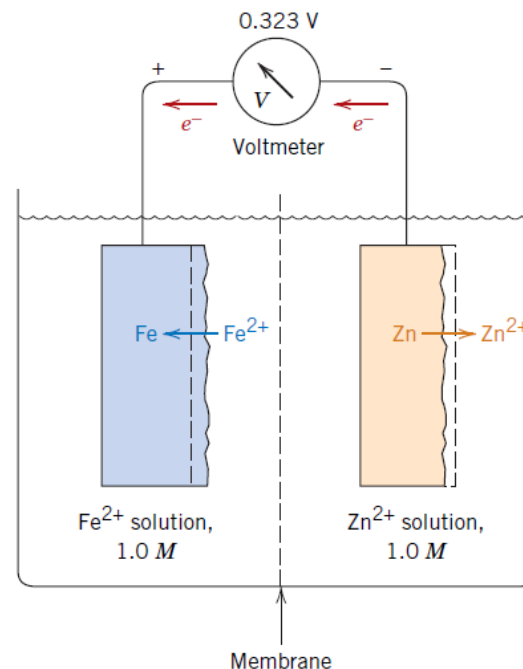
Existe um potencial de 0,780 V entre as duas metades da célula a 25 °C



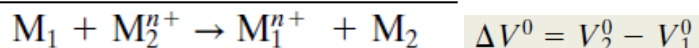
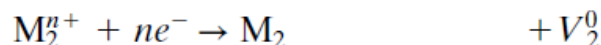
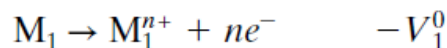
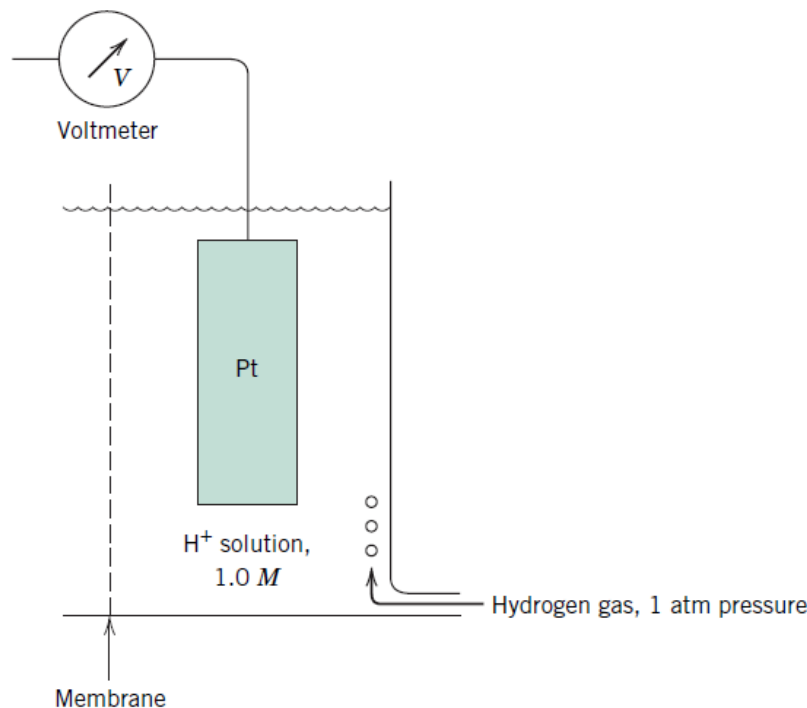
Para o par galvânico de Fe e Zn:



Existe um potencial de 0,323 V entre as duas metades da célula a 25 °C



A tendência dos metais puros corroerem é determinada comparando os seus potenciais de oxidação/redução com potenciais de uma **célula de hidrogénio padrão**, em soluções de 1 M dos seus iões, a 25 °C.

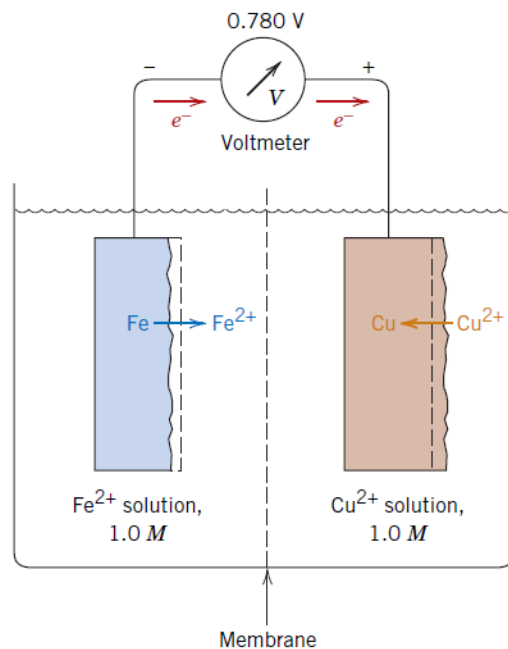


$\Delta V^0 > 0 \rightarrow$ reação espontânea

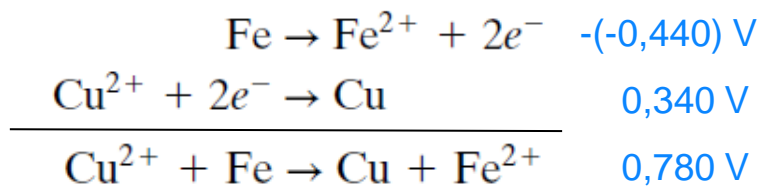
Reação de redução	Standard Electrode Potential, V^0 (V)
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.420
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.229
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	~ +1.2
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.800
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.771
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4(OH^-)$	+0.401
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+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

Increasingly inert
(cathodic)

Increasingly active
(anodic)



Para o par galvânico de Fe e Cu:

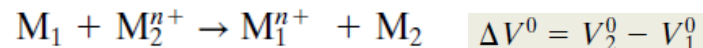
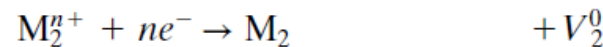
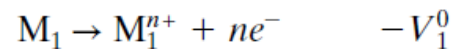


Increasingly active
(anodic)

↑

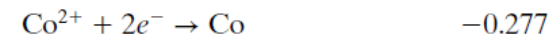
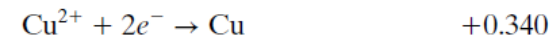
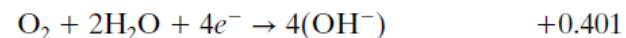
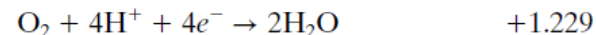
Increasingly inert
(cathodic)

↓



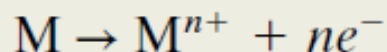
Reação de redução

Standard Electrode
Potential, V^0 (V)



Equação de Nernst

Efeito da concentração de iões metálicos no potencial de eléctrodo padrão, a 25 °C.



$$V = V^0 + \frac{0,0592}{n} \log [M^{n+}]$$

V – novo potencial de eléctrodo

V^0 – potencial padrão

n – nº de electrões transferidos

$[M^{n+}]$ – concentração molar

Cálculo do potencial para metais puros acoplados eletricamente em soluções com concentrações diferentes de 1 MM.

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

Para a temperatura ambiente de 25 °C,

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

R – constante dos gases

T – temperatura

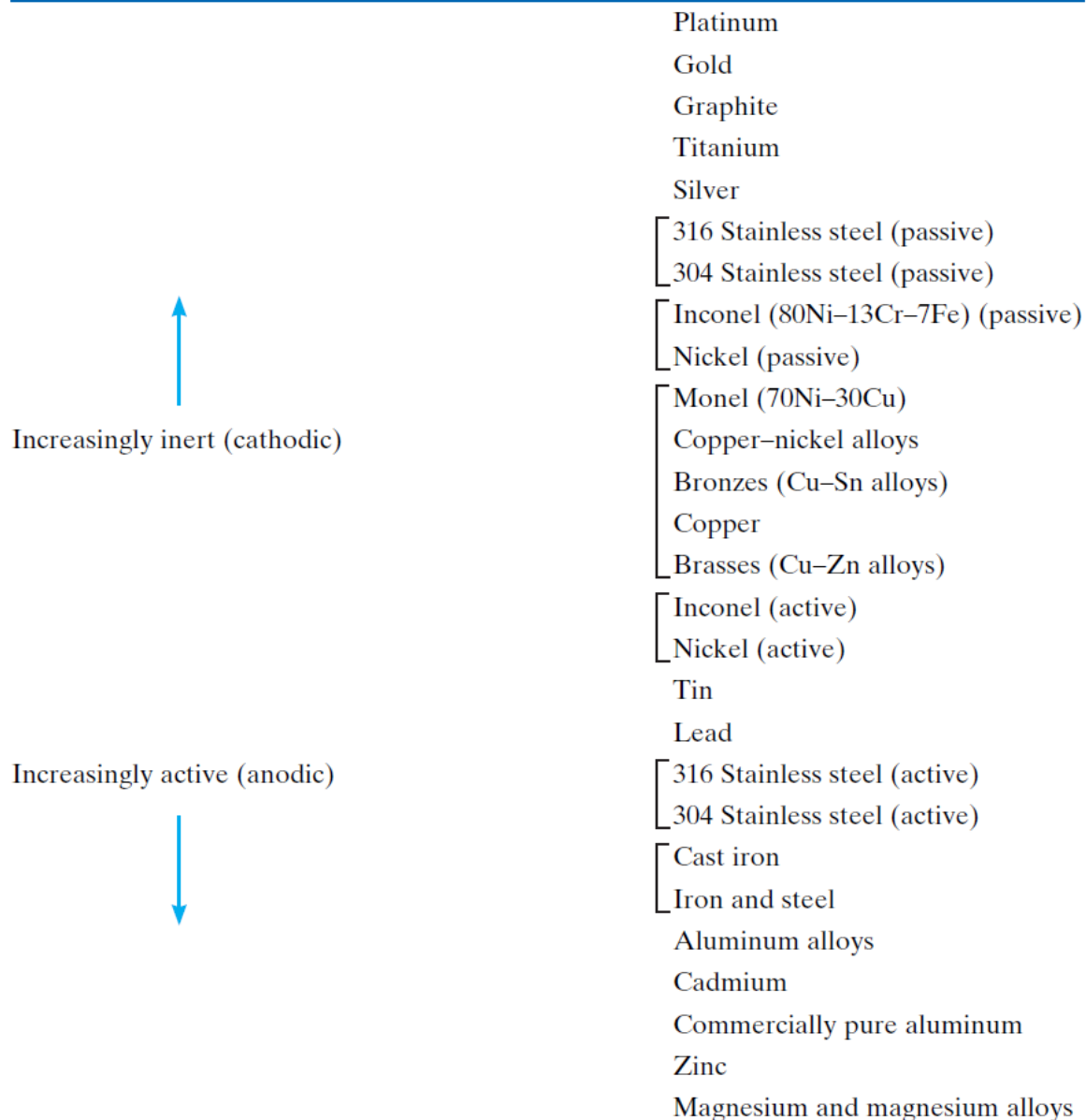
n – nº de electrões transferidos

\mathcal{F} – constante de Faraday, 96500 C/mol

$[M^{n+}]$ – concentrações molares

Série galvânica

Traduz as reactividades dos metais e ligas em água do mar



Source: M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright 1986 by McGraw-Hill Book Company. Reprinted with permission.

- Os potenciais de célula permitem determinar o sentido da reação espontânea, mas não permitem determinar a velocidade de corrosão.
- Potenciais ΔV positivos elevados podem traduzir-se em reações relativamente lentas.
- Interessa conhecer a velocidade de corrosão de um sistema, ou velocidade de remoção de material por ação química.

Utiliza-se a **taxa de penetração de corrosão CPR** (corrosion penetration rate) ou perda de espessura de material por unidade de tempo:

$$CPR = \frac{KW}{\rho At}$$

W – perda de peso após o tempo de exposição t

ρ – densidade

A – área exposta

K – constante dependente do Sistema de unidades

São aceitáveis CPR < 0,50 mm/ano

CPR Units	K Value	Units			
		W	ρ	A	t
mpy	534	mg	g/cm ³	in. ²	h
mm/yr	87.6	mg	g/cm ³	cm ²	h

A **quantidade de metal corroído anodicamente** ou **depositado eletroquimicamente sobre um cátodo**, numa solução aquosa, é determinada pela equação de Faraday:

$$W = \frac{ItM}{nF}$$

W – quantidade de metal corroído anodicamente ou depositado eletroquimicamente sobre um cátodo durante o tempo t

t – tempo, s

I – intensidade de corrente, A

M – massa atómica do metal, g/mol

n – número de eletrões produzidos ou consumidos no processo

F – constante de Faraday, 96500 C/mol ou 96500 A.s/mol

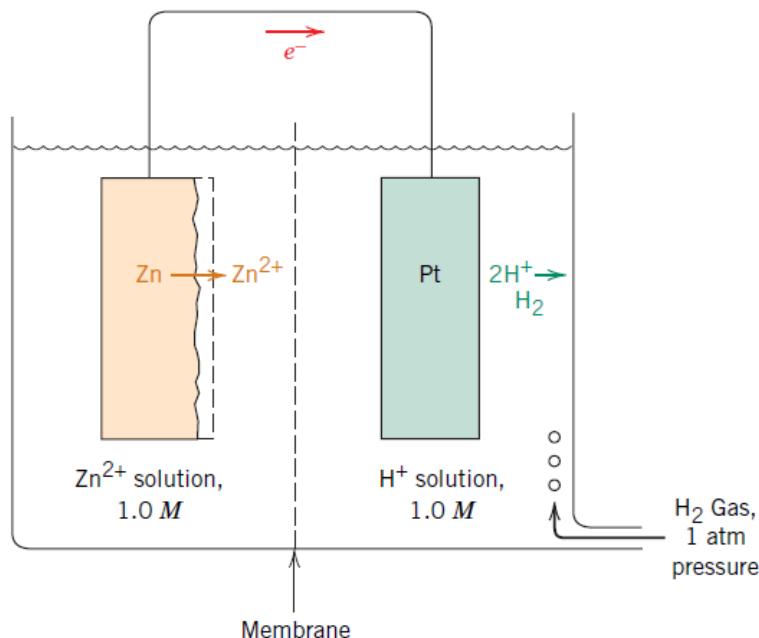
A corrosão uniforme de um metal pode ser expressa em termos de densidade de corrente :

$$W = \frac{iAtM}{nF}$$

i – densidade de corrente, A/cm²

A – área, cm²

Polarização – modificação do potencial de um eletrodo devido a variações de concentração, sobretensão ou variações de resistência ôhmica

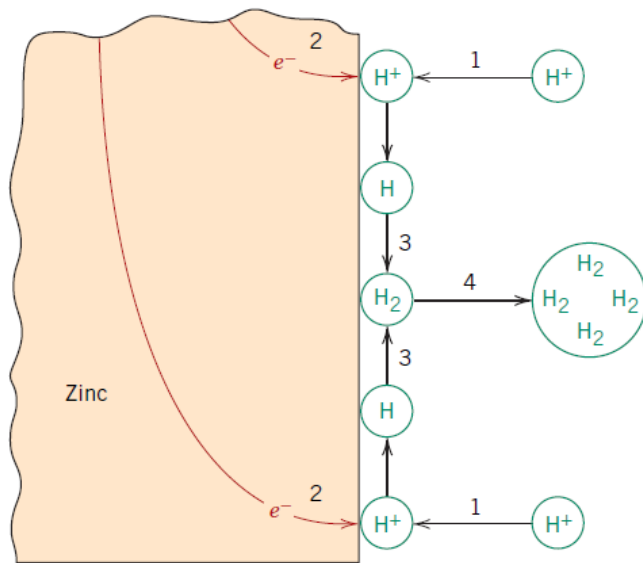


Os potenciais de eletrodo não são aqueles da tabela anterior porque o sistema não está normalmente em equilíbrio. A modificação do potencial de cada eletrodo relativamente ao valor de equilíbrio é chamada de **polarização**.

A magnitude do valor de polarização é chamada de sobretensão, η , e é dada em V.

O potencial de equilíbrio do eletrodo de Zn é -0,763 V, e depois de ter sido ligado ao eletrodo de Pt o seu potencial é de -0,621 V, significa isto que temos uma sobretensão de

$$\eta = -0,621\text{V} - (-0,763\text{ V}) = +0,142\text{ V}$$



Polarização de ativação

As reações eletroquímicas consistem numa sequência de passos que ocorrem na interface do eletrodo e do eletrólito.

Neste tipo de polarização, a velocidade da reação é controlada pelo passo que tem a velocidade mais lenta – é necessário ultrapassar uma barreira de energia de ativação deste passo limitador.

Passo de redução dos iões de hidrogénio na superfície de um eletrodo de Zn

1 - Adsorção de iões H^+ na superfície de Zn

2 - Transferência de electrões do Zn para formar átomos de hidrogénio



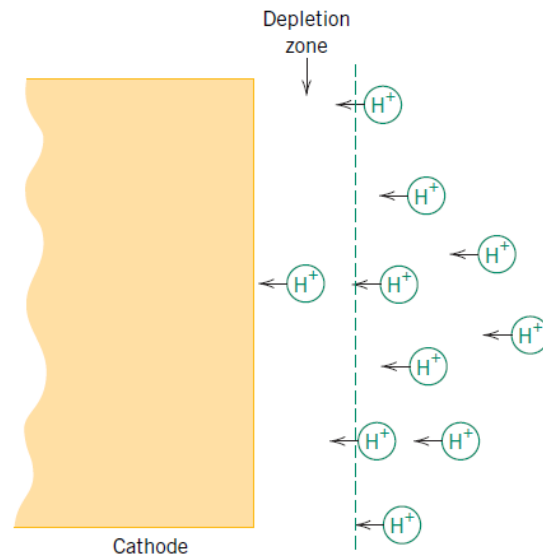
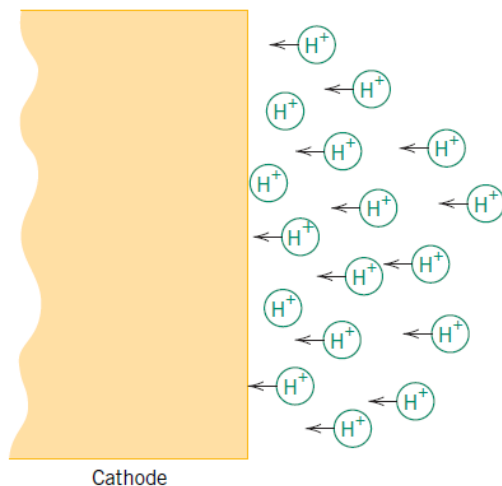
3 - combinação de dois átomos de hidrogénio para formar uma molécula



4 - Coalescência de moléculas de hidrogénio de modo a formar bolhas

Polarização de concentração - A velocidade de reação é limitada pela difusão de iões em solução.

Velocidade de reação limitada pela difusão dos iões H^+ .



Velocidade de reação baixa e/ou
Concentrações de H^+ elevadas
próximo da superfície



Fornecimento adequado de iões H^+

Velocidade de reação elevada e/ou
Concentrações de H^+ baixas
próximo da superfície



Formação de uma zona próximo
da superfície com poucos iões H^+

Passivação – Alguns metais como o Cr, Ni, Ti e suas ligas perdem a sua reatividade química, devido a formação de películas de óxidos muito finas e aderentes na superfície, que atuam como uma barreira protectora em relação à corrosão.

Se danificadas, estas películas voltam a formar-se rapidamente.

Ambiente corrosivo – a velocidade de corrosão aumenta

- com o aumento da velocidade dos fluidos, devido aos seus efeitos erosivos,
- com o aumento da temperatura, devido ao aumento da velocidade das reações químicas, e
- com o aumento da concentração das espécies corrosivas, e.g., o H^+ nos ácidos.
- com o trabalho de deformação a frio dos metais, que origina regiões anódicas.

Formas de corrosão

Corrosão uniforme

- Reação de corrosão generalizada sobre toda a superfície do metal exposto,
- Progressão da corrosão em profundidade aproximadamente uniforme,
- Forma mais comum de corrosão, em geral não é preocupante (salvo se o aspecto da peça for importante).

Exemplos: Chapa de aço exposta ao ar, escurecimento da prata (tarnishing).

Thickness is reduced uniformly



Uniform Corrosion

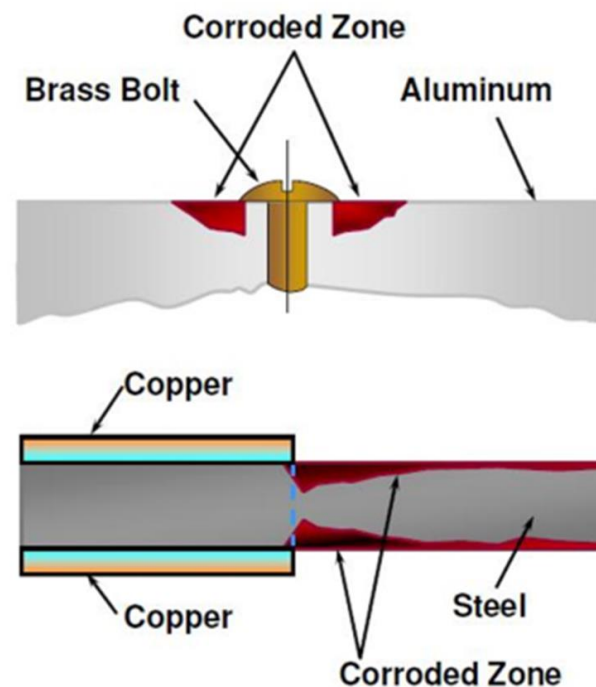


Formas de corrosão

Corrosão galvânica

- Dois metais diferentes em contacto numa solução corrosiva ou condutora, têm uma diferença de potencial e estabelece-se uma corrente elétrica entre eles,
- O metal menos nobre torna-se anódico em relação ao metal mais nobre, e vai corroer, o metal mais nobre está geralmente protegido de corrosão,
- O comportamento de um par galvânico pode ser previsto por comparação dos potenciais de eletrodo, de acordo com a tabela da série galvânica,
- A corrosão galvânica não existe se os metais estiverem secos (ausência de eletrólito),
- Quanto maior for a região catódica relativamente à região anódica, maior será a velocidade de corrosão devido à maior densidade de corrente (a reação catódica e anódica equilibram-se eletronicamente).

Exemplos: Aço em contacto com latão em água salgada, ou contacto entre peças de latão e alumínio.



Formas de corrosão

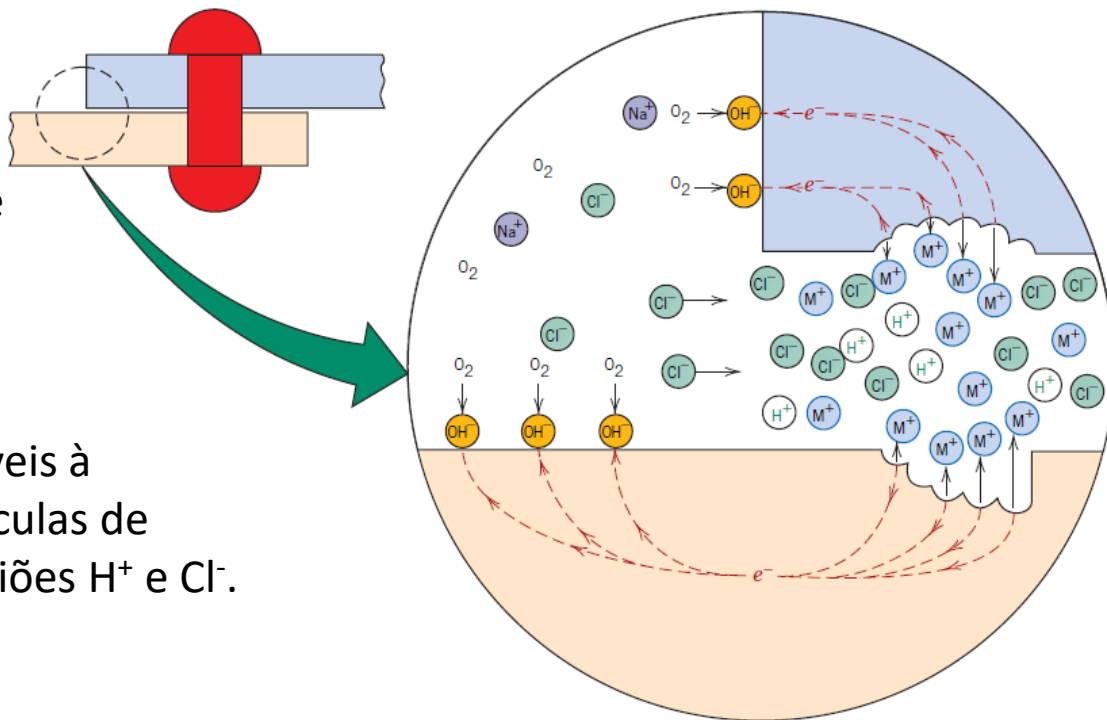
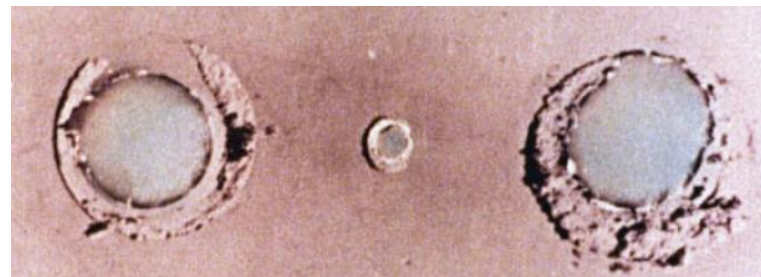
Corrosão em fendas ou depósitos

Exemplos: em reentrâncias, furos, juntas e uniões e sob depósitos de sujidades.

- Corrosão devido a diferenças de concentração de iões ou gases dissolvidos na solução de eletrólito, e entre regiões do mesmo metal,

- A corrosão ocorre nos locais de menor concentração, onde a solução se torna estagnada e existe localmente depleção em oxigénio dissolvido,

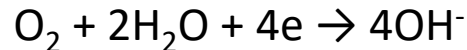
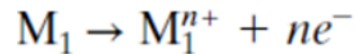
- As ligas que passivam são suscetíveis à corrosão em fendas, devido às películas de passivação serem destruídas pelos iões H^+ e Cl^- .



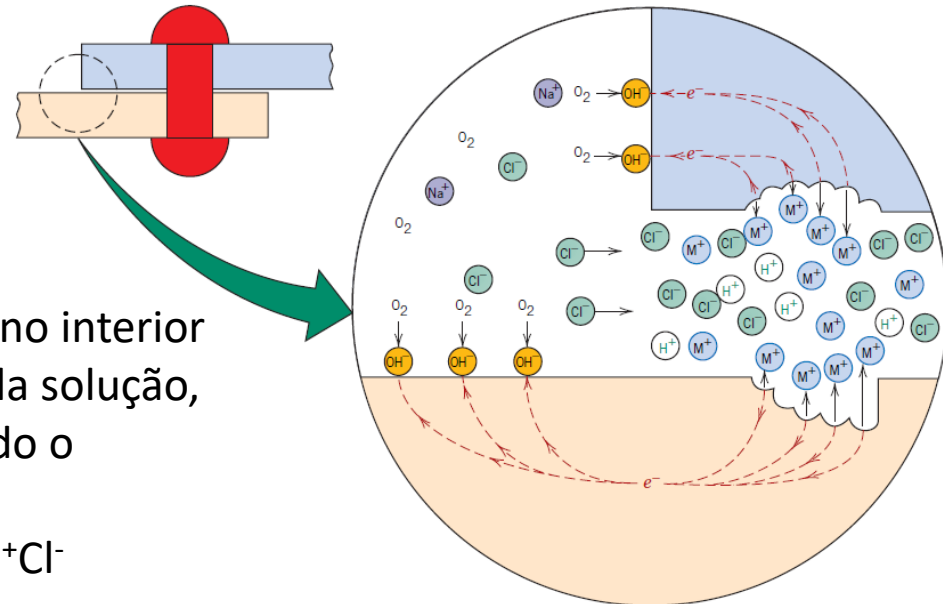
Corrosão em fendas ou depósitos

Mecanismo

- Inicialmente, o metal é oxidado e o oxigénio é reduzido no interior da célula para iões hidróxido (OH^-),



- O oxigénio esgota-se no interior da fenda devido ao líquido não ser renovado no interior desta,
- A reação de redução passa então a restringir-se às regiões externas à fenda, para onde os electrões são conduzidos,
- A solução no interior da fenda fica com um excesso de carga positiva (M^{n+}) e os iões Cl^- migram para o interior desta,
- O aumento de concentração de iões Cl^- no interior da fenda origina uma diminuição do pH da solução, por formação de HCl , que vai acelerar todo o processo de corrosão.

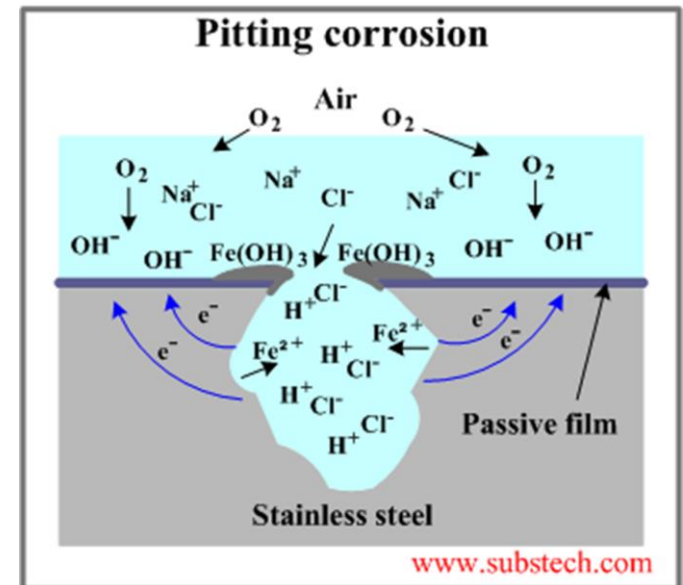


Formas de corrosão

Corrosão por picadas (“pitting”)

- O pitting é uma forma de corrosão muito localizada que resulta em cavidades ou orifícios no metal, que podem ter um diâmetro grande ou pequeno (em geral são pequenos),
- Habitualmente as picadas possuem um diâmetro igual ou inferior à profundidade, e podem estar isoladas ou próximas,
- É difícil a sua deteção devido às picadas estarem escondidas sob os produtos de corrosão. O aparente bom estado da superfície não traduz o estado catastrófico sob a mesma,
- O mecanismo de corrosão é idêntico ao da corrosão em fendas.

Exemplo: aços inoxidáveis.

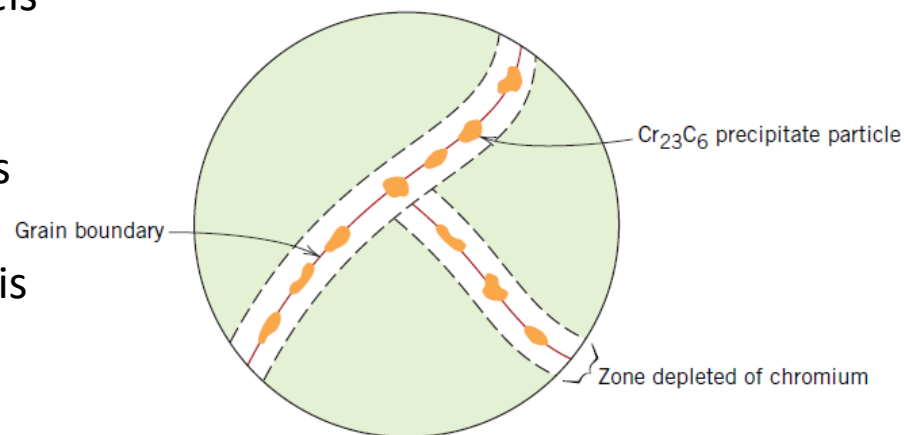
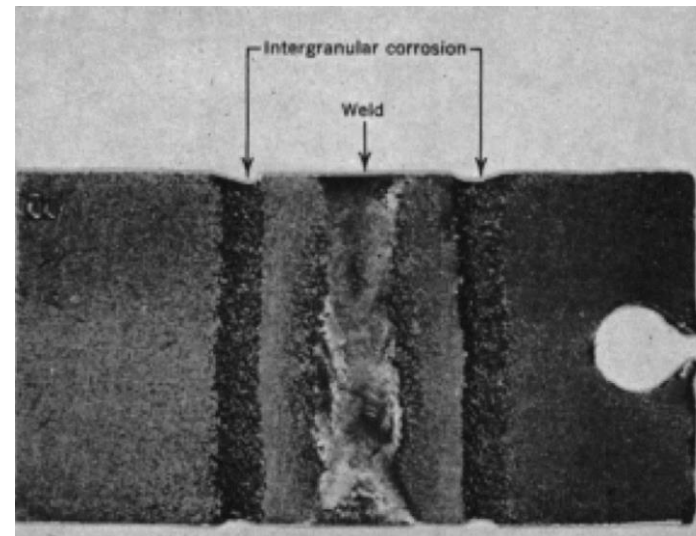


Formas de corrosão

Corrosão intergranular

- Ocorre preferencialmente ao longo dos limites de grão (zonas mais reativas) de algumas ligas, promovendo a desintegração das peças,
- Ataque localizado adjacente aos limites de grão e com pouca corrosão para o interior dos grãos,
- Quando aquecidos entre os 500 e 800 °C durante períodos longos, os aços inoxidáveis ficam sensíveis a este tipo de corrosão,
- Por difusão do C e Cr, formam-se partículas de carbonetos nos limites de grão, que deixam zonas adjacentes livres de Cr, e mais suscetíveis a corrosão.

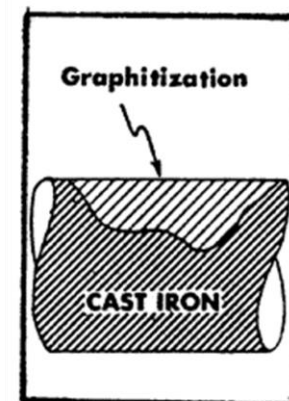
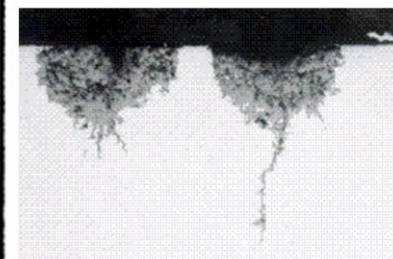
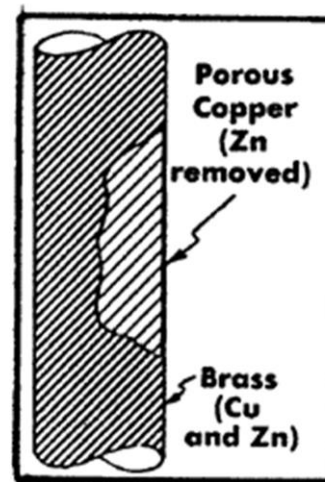
Exemplos: aços inoxidáveis (sobretudo soldaduras), ligas de Al, e ligas de Cu.



Corrosão por lixiviação selectiva

- Remoção preferencial de um elemento menos nobre ou mais anódico de uma liga como consequência dos processos de corrosão,
- O exemplo mais comum é a dezincificação dos latões (Cu-Zn) com elevados teores de zinco,
- Estas ligas não formam filmes passivantes e em determinados meios ácidos ou alcalinos perdem o Zn de modo uniforme ou mais localizado,
- Permanece apenas uma massa porosa de Cu, as propriedades mecânicas são diminuídas, e a coloração amarela passa para avermelhada,
- Nos ferros fundidos pode ocorrer a perda seletiva de Fe permanecendo a fase de grafite, mais nobre, que constitui a liga (grafitização)

Exemplos: latões, ferros fundidos.



Formas de corrosão

Corrosão por erosão

- Resulta da ação combinada de ataque químico e erosão/abrasão mecânica, devido ao movimento relativamente rápido de um fluido na superfície de um metal,
- As películas de passivação protetoras e os produtos de corrosão formados são removidos da superfície por ação do fluido, expondo superfícies sempre “frescas” à ação do fluido corrosivo,
- Caracteriza-se pelo aparecimento de sulcos, ondulações, buracos com uma orientação preferencial característica do escoamento do fluido,
- A presença de bolhas e particulado em suspensão, assim como velocidades elevadas do fluido aumentam a velocidade de corrosão,

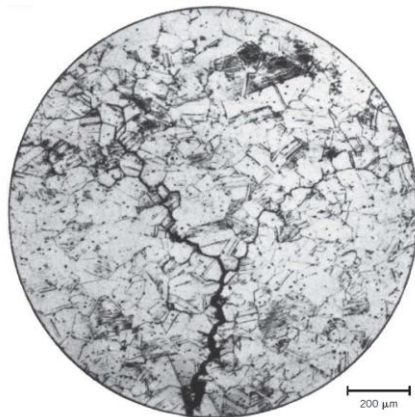
Exemplos: ligas de cobre, ligas de chumbo, aços inoxidáveis.



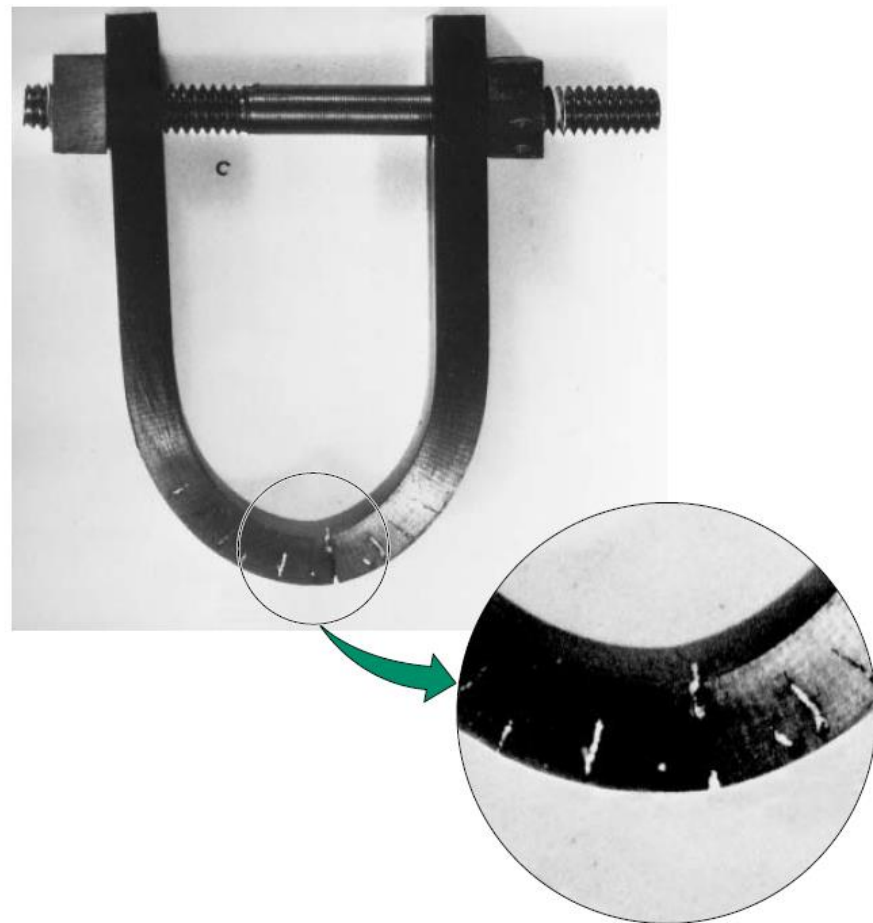
Formas de corrosão

Corrosão sob tensão

- Resulta de uma ação mecânica (tensões aplicadas) combinada com a ação química do meio ambiente corrosivo,
- Formam-se pequenas fissuras que se propagam na direção perpendicular à tensão, até originarem a fratura,
- As velocidades de corrosão são baixas e as tensões existentes situam-se dentro do domínio elástico sendo inferiores à tensão de cedência do metal,



Exemplos: aços inoxidáveis em soluções com cloretos, latões com soluções contendo amónia.



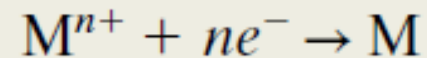
Prevenção da corrosão

- **Inibidores** – substâncias que diminuem a progressão dos processos corrosivos ao reagirem com espécies quimicamente ativas eliminando-as (e.g., oxigénio dissolvido), por se fixarem na superfície dos metais e interferirem nos processos de oxidação ou de redução, ou por formarem revestimentos protetores finos sobre a superfície.
- Utilizam-se sobretudo em sistemas fechados (e.g., caldeiras e radiadores de automóveis),
- **Revestimentos** – consistem em barreiras físicas contra a corrosão aplicadas na superfície na forma de películas,
- Devem possuir um elevado grau de adesão de superfície e ser resistentes mecanicamente e quimicamente,
- Utilizam-se revestimentos de metais, cerâmicos ou polímeros.

Prevenção da corrosão

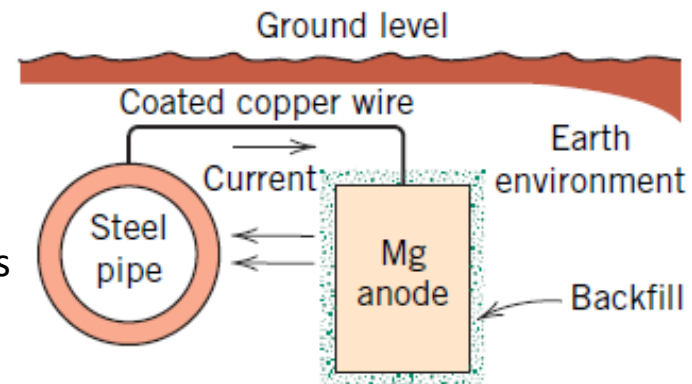
Proteção catódica

– Envolve o fornecimento de eletrões para o metal que está a ser protegido a partir de uma fonte exterior, tornando-o catódico ao promover a reação de redução do metal,



Proteção catódica através de par galvânico

- O metal a ser protegido é acoplado eletricamente a um outro metal (ânodo de sacrifício), mais reativo nesse ambiente, que vai ser oxidado produzindo os eletrões,
- Os ânodos de sacrifício são normalmente de zinco ou magnésio,
- Outro processo comum de proteção dos aços é através de galvanização, isto é, aplicação de um revestimento de zinco sobre a superfície por imersão a quente ou através de um processo eletrolítico,
- Em contacto com o ambiente e em caso de algum dano superficial, o zinco torna-se anódico sendo a velocidade de corrosão extremamente baixa, uma vez que a razão entre as áreas anódicas e catódicas é bastante grande.



Prevenção da corrosão

Proteção catódica por corrente imposta

- A fonte de eletrões provém de uma corrente imposta por uma fonte de alimentação de energia exterior,
- O terminal negativo da fonte de energia está ligado à estrutura a ser protegida, o outro terminal está ligado a um ânodo inerte (por exemplo, de grafite),
- Fornece-se uma corrente elétrica, e o circuito da corrente entre o ânodo e o cátodo completa-se através do meio ambiente que os separa.

