

14. Corrosão por gases ou vapores

A corrosão por gases ou vapores é aquela que ocorre quando o material fica exposto em um meio gasoso corrosivo, na ausência de condensação na superfície do material. As situações típicas de corrosão por gases e/ou vapores são a corrosão atmosférica seca e a corrosão de materiais que trabalham a altas temperaturas em contato com atmosfera gasosa corrosiva. É um tipo de degradação que aumenta com a temperatura em um determinado meio gasoso corrosivo e afeta particularmente os materiais metálicos que trabalham a altas temperaturas. Exemplos típicos de sistemas de engenharia sujeitos à corrosão por gases/vapores são as caldeiras (partes secas aquecidas), trocadores de calor, reatores químicos, fornos de incineração, de redução e refino de metais, processos de conformação a quente e tratamentos térmicos de materiais metálicos em meios gasosos não inertes, turbinas a gás, gaseificadores, sistemas de limpeza e de purificação de gases, motores a combustão e queimadores em geral.

O oxigênio é um dos principais gases oxidantes a altas temperaturas por causa de sua alta reatividade com os materiais metálicos de construção usados em engenharia e por ser um dos principais componentes do ar atmosférico. Ele é essencial nos sistemas que utilizam a combustão para eliminar resíduos e/ou gerar energia. Os principais sistemas de engenharia que utilizam a combustão para gerar energia e que, conseqüentemente, geram produtos gasosos corrosivos para os materiais metálicos de construção, são aqueles que funcionam por meio da combustão de combustíveis fósseis ou de biomassa onde há a formação de gases e vapores tais como CO_2 , SO_2 e vapor de água. Em determinadas aplicações a eficiência do sistema poderia ser melhorada e as emissões poderiam ser reduzidas utilizando temperaturas de trabalho mais elevadas, mas as condições operacionais ficam limitadas pela resistência à corrosão dos materiais metálicos utilizados.

No gás natural e nos processos de gaseificação e de refino de petróleo impurezas de enxofre podem estar presentes na forma de H_2S . O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é encontrado em poços de petróleo e gás natural e também se forma durante o craqueamento do petróleo contendo enxofre ou em gaseificadores que utilizam matéria prima contendo enxofre. O H_2S é corrosivo para os materiais metálicos de construção comumente usados em engenharia e sua combustão completa resulta na formação de SO_2 e H_2O .

A corrosão de materiais metálicos por gases e/ou vapores, também chamada de corrosão seca, pode ser definida como sendo uma degradação que ocorre por reação química ou eletroquímica entre o material metálico e um ou mais agentes oxidantes do meio gasoso. A natureza química e a estequiometria dos produtos de corrosão sólidos formados dependem do material, da temperatura e da pressão parcial do(s) oxidante(s). Dependendo do material, do(s) oxidante(s) e da temperatura os produtos formados podem ser sólidos, líquidos ou voláteis.

A corrosão de materiais metálicos em meios gasosos pode ocorrer por mecanismo químico ou eletroquímico. Quando o material fica parcialmente ou totalmente desprotegido como é o caso de produtos de corrosão muito porosos ou voláteis tem-se a corrosão química. Por outro lado, na presença de filmes compactos tem-se o mecanismo eletroquímico conforme comentado na seção 2.1. Na Figura 2.1b pode-se observar que a interface interna metal/filme é a

região onde ocorre oxidação (área anódica), a interface externa filme/gás é a região onde ocorre redução (área catódica) e o filme é o condutor eletrônico e iônico.

Na corrosão a baixas temperaturas o mecanismo predominante de crescimento dos filmes é a migração, devida ao campo elétrico no filme, enquanto que na corrosão a altas temperaturas a cinética de crescimento dos filmes é governada pela difusão. Não existe uma fronteira definida entre uma e outra, pois a energia de ativação para a difusão está relacionada com a temperatura de fusão de cada material.

A resistência à corrosão de materiais metálicos em meios gasosos depende da qualidade da barreira física formada pelos produtos de corrosão. A proteção não depende somente da natureza química dos produtos formados, mas também de suas características físicas, da aderência e das tensões nos sólidos. Portanto, o estudo da corrosão não se limita na aplicação das leis clássicas da termodinâmica, pois ela não leva em consideração a cinética das reações e fatores de caráter físico, metalúrgico, estrutural ou mecânico que podem intervir simultaneamente durante o processo de corrosão. Dessa forma, o estudo experimental é indispensável para avaliar o comportamento do material em serviço, principalmente a altas temperaturas.

14.1. Nucleação e crescimento dos filmes

Quando um metal puro entra em contato com um gás oxidante do tipo A_2 ou B_xC_y , onde A e C são os elementos oxidantes, rapidamente ocorre a adsorção e a nucleação de um filme de corrosão conforme mostra a Figura 14.1. Inicialmente, moléculas gasosas se depositam sobre a superfície metálica por colisão. Em seguida, ocorre a reação de oxirredução entre o metal (elemento redutor) e o elemento oxidante A ou C, respectivamente (Figura 14.1a). No caso do gás B_xC_y há desprendimento na forma de gás do produto B_x ou B_xC_d .

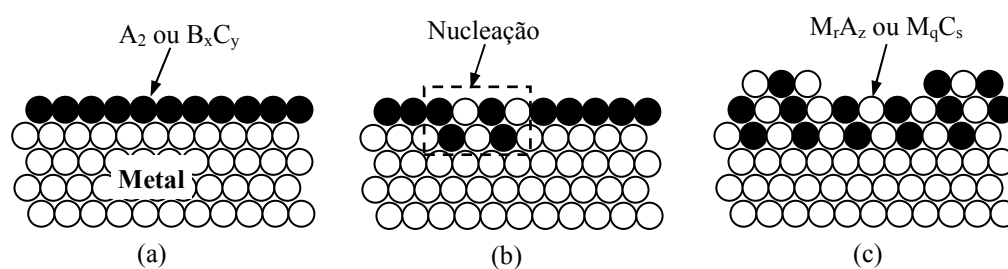


Figura 14.1. Mecanismo de nucleação e de crescimento de uma camada de corrosão sobre a superfície de um metal em meio gasoso: interação química inicial (a), nucleação (b) e crescimento do filme (c).

Os átomos reduzidos do elemento oxidante A ou C presentes na superfície metálica se repelem lateralmente e o sistema torna-se instável. A troca de posição entre determinados átomos reduzidos do elemento oxidante e átomos oxidados do elemento redutor leva a uma configuração energética mais estável dando origem à nucleação do composto M_rA_z ou M_qC_s , respectivamente (Figura 14.1b). Contudo, para que os núcleos possam crescer é necessário que eles ultrapassem

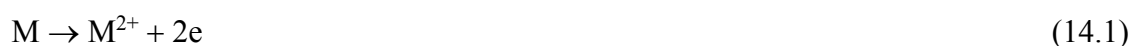
um tamanho crítico. Isso explica o tempo de incubação, que é o tempo necessário para a adsorção e nucleação do(s) produto(s) de corrosão na superfície metálica. Em seguida, os núcleos estáveis crescem lateralmente formando uma camada sobre a superfície metálica (Figura 14.1c).

As cinéticas de adsorção e de nucleação dependem basicamente da afinidade química entre os reagentes, da rugosidade, da orientação cristalina e dos defeitos cristalinos da superfície metálica, das impurezas no metal e no gás, da pressão parcial do gás e da temperatura.

Uma vez coberta a superfície metálica, o crescimento em espessura da camada ocorre pelo mecanismo eletroquímico. O deslocamento dos elétrons até a superfície externa do filme pode ocorrer por efeito térmico e/ou por tunelamento quântico [1]. Os elétrons que atravessam o filme reduzem o oxidante adsorvido criando cargas negativas na superfície externa do filme. Os elétrons que deixam o metal criam cargas positivas metálicas na interface metal/filme. Essa diferença de cargas entre a interface interna e a externa do filme gera um campo elétrico no filme, que induz a migração iônica através do filme. O crescimento do filme por tunelamento pode ocorrer quando o efeito da temperatura no deslocamento de elétrons através do filme é desprezível. A espessura dos filmes formados por tunelamento quântico fica limitada pela distância máxima de deslocamento dos elétrons através do filme por tunelamento que é de alguns nanômetros [1].

Na corrosão a baixas temperaturas os filmes formados são finos e o transporte iônico através do filme ocorre predominantemente por migração devido ao campo elétrico que se estabelece no filme. O campo elétrico diminui com o aumento da espessura do filme, e o crescimento do filme entra em um estado estacionário com o tempo. Para temperaturas mais elevadas a difusão, devida ao gradiente de concentração, passa a contribuir no crescimento do filme. A altas temperaturas, tipicamente acima de 300 °C a 400 °C, o transporte de massa por difusão é predominante e a cinética de crescimento do filme é maior. A difusão das espécies iônicas através da(s) camada(s) em formação pode ocorrer por mecanismo lacunar ou intersticial, e pelos defeitos lineares e/ou bidimensionais, principalmente pelos contornos de grão dos produtos de corrosão cristalinos.

O crescimento de um filme pode ser representado por reações parciais de oxidação e de redução nas suas interfaces, seguidas pelo transporte de massa das espécies químicas através do filme. A Figura 14.2a mostra as reações parciais envolvidas durante o crescimento em espessura de uma camada de óxido compacta MO. Na interface interna, metal/óxido, os átomos metálicos se oxidam em cátions $2+$ (M^{2+}) liberando dois elétrons (e):



Os elétrons atravessam a camada de óxido e reduzem o oxigênio adsorvido sobre a camada de óxido:



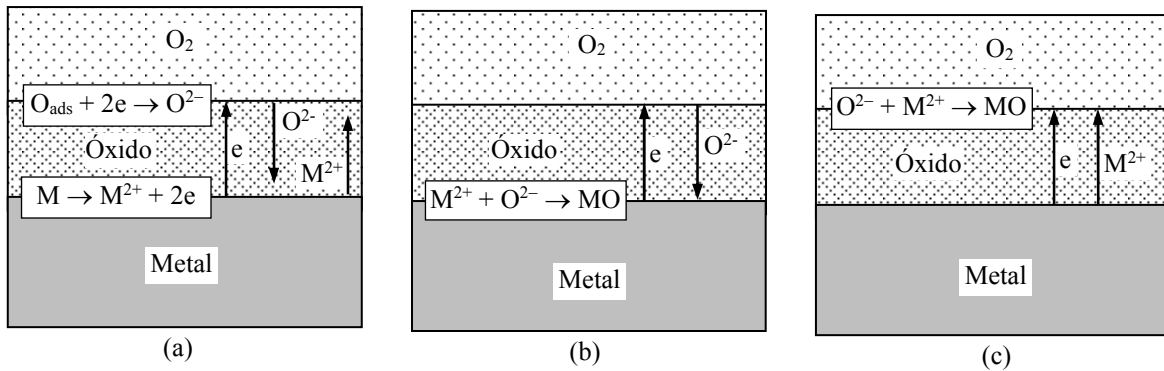


Figura 14.2. Mecanismos de crescimento da camada de óxido MO. Reações parciais nas interfaces (a), formação do óxido na interface metal/óxido (b), e formação do óxido na interface óxido/gás (c).

O crescimento de um filme protetor ocorre por meio do transporte de massa dos cátions e/ou dos ânions (Figura 14.2a). Portanto, existem três mecanismos de formação de óxidos protetores do ponto de vista do transporte das espécies químicas através do filme:

1. Transporte predominante dos íons de oxigênio (O^{2-}). A formação do óxido ocorre na interface metal/óxido (Figura 14.2b).
2. Transporte predominante dos íons metálicos (M^{n+}). A formação do óxido ocorre na interface óxido/gás (Figura 14.2c).
3. Sobreposição dos dois mecanismos precedentes. A formação do óxido ocorre nas duas interfaces: metal/óxido e óxido/gás.

Dependendo do metal e do meio várias camadas de naturezas químicas diferentes podem se formar, sobrepostas de acordo com suas estabilidades termodinâmicas relativas. Por meio de diagramas de equilíbrio termodinâmico é possível saber a sucessão e a estabilidade termodinâmica dos produtos de corrosão que podem se formar sobre um metal. A Figura 14.3 mostra o diagrama de equilíbrio simplificado do sistema Fe-O [1]. De acordo com o diagrama, tem-se a formação de três óxidos de ferro: FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃, sendo que o FeO se forma a partir de 570 °C. O gráfico mostra que o FeO e o Fe₃O₄ não são estequiométricos, principalmente o FeO. A proporção de defeitos pontuais (variação de estequiometria) entre os óxidos é de aproximadamente 30:3,3:1 para os óxidos FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃, respectivamente [2,3]. Os defeitos pontuais nos óxidos FeO e Fe₃O₄ são lacunas metálicas [3].

A sucessão dos óxidos formados sobre um metal a uma determinada temperatura é lida da esquerda para a direita no diagrama de equilíbrio. No caso do sistema Fe-O, para qualquer temperatura acima de 570 °C formam-se três camadas de óxidos na seguinte ordem a partir da superfície do ferro (Figura 14.3): FeO (wustita), Fe₃O₄ (magnetita) e Fe₂O₃ (hematita) (veja na Figura 14.9). Abaixo de 570 °C o FeO não é estável e somente a magnetita e a hematita podem se formar.

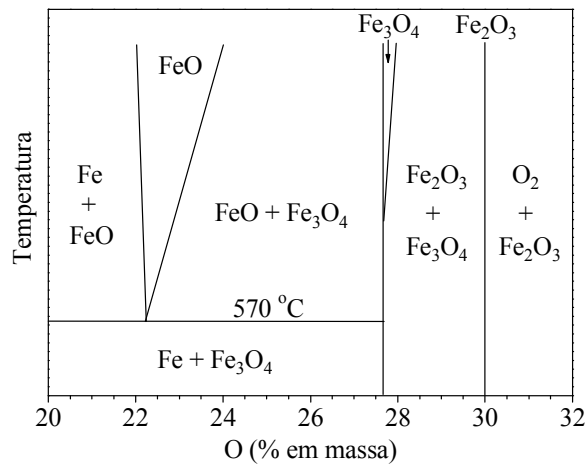


Figura 14.3. Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-O. Diagrama modificado da referência [1].

14.2. Ensaio de corrosão em meios gasosos

Para estudar o início da formação do filme de corrosão é necessário colocar o corpo de prova em uma câmara a alto vácuo ou ultra-alto vácuo e, em seguida, remover as impurezas depositadas na superfície metálica por decapagem iônica. Pode-se fazer um tratamento térmico para restabelecer a estrutura original da superfície, modificada pela decapagem. A decapagem a vácuo permite obter uma superfície metálica pura. Em seguida, a corrosão pode ser estudada pela introdução do gás (ou gases) corrosivo(s) na temperatura desejada. Ensaio com diferentes temperaturas ou pressões parciais do gás (ou gases) oxidante(s) podem ser realizados para estudar a formação do filme. A evolução da espessura do filme ou do ganho de massa da amostra em função do tempo pode ser quantificada por elipsometria ou por gravimetria por meio de uma microbalança a cristal de quartzo, respectivamente. Essas técnicas normalmente são utilizadas para estudar a corrosão a baixas temperaturas onde há a formação de filmes finos. A natureza química e a espessura de camada de filmes finos também podem ser caracterizadas por técnicas de análise de superfície tais como a espectroscopia de elétrons Auger (*Auger Electron Spectroscopy – AES*) e a espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS*).

A termogravimetria é o método mais usado para estudar a cinética de corrosão a altas temperaturas. O corpo de prova, de massa e dimensões conhecidas, é suspenso em uma balança de alta precisão que registra continuamente as variações de massa com o tempo (Figura 14.4). A resolução dos equipamentos usados nos ensaios é de pelo menos 1 μg . Equipamentos mais modernos conseguem detectar variações de massa de 0,1 μg (10^{-7} g). O procedimento experimental consiste em colocar o corpo de prova, previamente preparado, no compartimento de ensaio. O filme formado naturalmente à temperatura ambiente é incluído na massa e dimensões iniciais da amostra. O gás oxidante pode ser inserido após vácuo ou purga com gás inerte, ou purga com o próprio gás oxidante. Quando o meio contém o gás oxidante, o forno é afastado do corpo de prova para aquecê-lo até a temperatura de ensaio. O ensaio tem início com o reposicionamento do forno em torno do corpo de prova. Quando é feito vácuo o forno e a amostra podem ser aquecidos juntos, antes de iniciar o experimento. Neste caso, o ensaio inicia a

partir do momento que o gás oxidante é inserido na câmara. Para evitar oxidação antes do ensaio é necessário realizar alto/ultra-alto vácuo. A altas temperaturas não há uma grande preocupação com os primeiros instantes de corrosão porque as camadas formadas são espessas. As fases formadas à temperatura ambiente podem se transformar durante o ensaio de acordo com suas estabilidades termodinâmicas nas condições do ensaio.

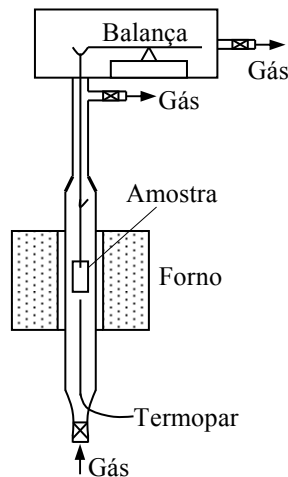


Figura 14.4. Representação em forma esquemática de um equipamento para ensaio de corrosão termogravimétrico.

O ensaio pode ser feito em modo estático (sem circulação do gás oxidante) ou em modo dinâmico (com circulação do gás oxidante). A vantagem desse último é que os eventuais produtos gasosos da reação são evacuados pelo gás de arraste, porém, ao contrário do primeiro, ele não permite variar a pressão parcial do gás oxidante.

A variação de massa registrada em função do tempo permite muitas vezes determinar a equação matemática da linha de tendência dos pontos experimentais. A variação de massa por unidade de área em função do tempo da maioria dos metais durante a corrosão por gases em condições isotérmicas e sob pressão de gás oxidante constante pode ser representada por uma equação logarítmica, linear ou parabólica. A Figura 14.5 mostra as curvas típicas de variação de massa (Δm) por unidade de área (S) da superfície exposta do material em função do tempo de exposição (t) na temperatura de ensaio.

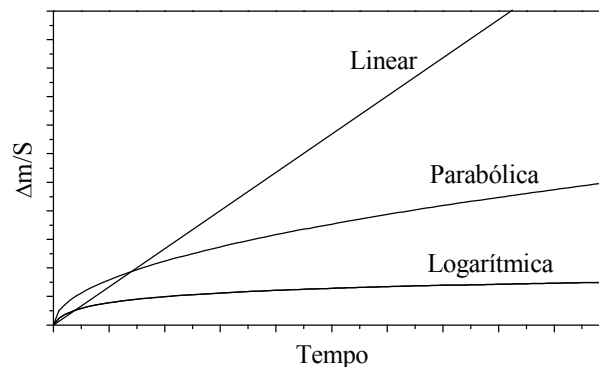


Figura 14.5. Curvas típicas da corrosão de metais por gases.

Equação logarítmica – é observada na corrosão a baixas temperaturas. Na maioria dos metais, até aproximadamente 200 °C a 300 °C. No início o ganho de massa não acumulado é rápido, mas desacelera rapidamente, e passa a ser lento ou desprezível para longos períodos de exposição. Esse comportamento é representado pela Equação 14.3, onde A e b são constantes da equação de crescimento do filme [1].

$$\frac{\Delta m}{S} = A \times \log(bt + 1) \quad (14.3)$$

Equação linear e parabólica – representam o crescimento de filmes a altas temperaturas (Equação 14.4) [1]. Para $n = 1$ o crescimento do filme é linear e para $n = 0,5$ o crescimento é parabólico.

$$\frac{\Delta m}{S} = (Kt)^n \quad (14.4)$$

na qual K é uma constante da equação. Ela é chamada de constante de corrosão linear (K_L) para $n = 1$ e de constante de corrosão parabólica (K_p) para $n = 0,5$. A constante de corrosão parabólica depende da temperatura, da natureza química dos produtos de corrosão formados, da concentração de defeitos nos produtos de corrosão formados e eventualmente da pressão parcial do gás oxidante.

O comportamento linear normalmente é observado quando os produtos de corrosão são voláteis, muito porosos, ou quando a reação é limitada pela adsorção do oxidante. Nesses casos, a variação de massa por unidade de área em função do tempo é governada pela reação direta entre o material metálico e o oxidante, ou pela adsorção. Comportamento linear também pode ocorrer quando a difusão é controlada por uma camada protetora de espessura constante.

Durante o crescimento parabólico a corrosão é limitada pela difusão das espécies iônicas através da(s) camada(s) de corrosão em formação. Com o aumento progressivo da espessura do filme a distância de difusão também aumenta, diminuindo, por consequência, a cinética de crescimento do filme, pois as espécies iônicas levam mais tempo para atravessar a(s) camada(s). Na corrosão de ligas observa-se, em determinadas situações, uma marcante diminuição da concentração do(s) elemento(s) de liga em profundidade no material metálico, a partir da interface liga/filme. Se a cinética de crescimento do filme for limitada pela distância de difusão na liga do(s) elemento(s) redutor(es), o crescimento do filme também pode se situar em torno da equação parabólica.

Curvas com $n = 1/3$ na Equação 14.4 também podem ser observadas dependendo do metal e das condições de ensaio. Trata-se da equação cúbica e tem sido observada para longos períodos de ensaio. Matematicamente, a equação cúbica corresponde a uma equação de crescimento intermediária entre a equação logarítmica e a parabólica.

Comportamento inicialmente parabólico seguido de linear também pode ser observado a

altas temperaturas, caracterizando um tipo de crescimento chamado de parilinear. Pode ser observado em materiais que formam filmes multicamadas onde há inicialmente o crescimento de uma camada protetora (equação parabólica) seguida pela formação de outra camada não protetora (porosa) com crescimento linear. A partir de um determinado instante a espessura da camada compacta torna-se praticamente constante enquanto que a camada porosa cresce linearmente com o tempo.

Ensaio ditos descontínuos são menos práticos, mas também podem ser realizados em fornos do tipo mufla ou em fornos com atmosfera controlada. Nesses casos, as amostras são colocadas e retiradas do forno em períodos de tempo pré-estabelecidos e a quantificação é feita por meio de medidas da espessura do filme ou da variação de massa por unidade de área. Quando o filme é aderente pode-se registrar o ganho de massa por unidade de área em função do tempo de ensaio, caso contrário, registra-se a perda de massa por unidade de área em função do tempo. Quando há desprendimento ou volatilização parcial do filme é necessário remover os produtos de corrosão que ficam aderidos para registrar corretamente a perda de massa do corpo de prova. A remoção dos produtos de corrosão aderidos pode ser realizada com a mesma metodologia utilizada nos ensaios de corrosão por imersão ou atmosféricos (veja na subseção 8.2.1 ou seção 11.4).

14.3. Tensões nos filmes

Em 1923 Pilling e Bedworth publicaram o que foi chamado de relação ou fator de Pilling e Bedworth (R_{PB}), que é igual à razão entre o volume do óxido formado sobre o metal e o volume de metal consumido na reação [4]:

$$R_{PB} = \frac{\text{volume do óxido formado}}{\text{volume de metal consumido}} = \frac{M d}{N D m} \quad (14.5)$$

onde M é a massa molecular do óxido formado, d é a massa específica do metal, N é o número de átomos metálicos na fórmula química do óxido formado, D é a massa específica do óxido formado e m é a massa atômica do metal.

A Tabela 14.1 fornece o fator de Pilling e Bedworth dos principais sistemas metal-óxido [4]. Para R_{PB} inferior a 1 o filme formado é classificado como não compacto ou não protetor. Para esses sistemas o filme é poroso ou se fissa durante a corrosão, devido às tensões de tração no filme, e não protege completamente o metal do ataque direto do gás corrosivo. Para R_{PB} igual ou superior a 1 o filme é classificado como compacto e, portanto, somente pode crescer por transporte de massa das espécies químicas através do filme.

Quase todos os sistemas metal-óxido têm R_{PB} superior a 1, sendo que um pequeno grupo deles apresenta R_{PB} superior a 2. De acordo com Pilling e Bedworth quanto maior o valor de R_{PB} , maior é o risco de fissuração e/ou desprendimento do filme por causa das tensões de compressão no filme.

Tabela 14.1. Fator de Pilling e Bedworth de sistemas metal-óxido [4].

Óxido/Metal	R_{PB}	Óxido/Metal	R_{PB}
α -Al ₂ O ₃ /Al	1,28	MnO/Mn	1,77
γ -Al ₂ O ₃ /Al	1,31	α -Mn ₃ O ₄ /Mn	2,14
CoO/Co	1,74	MoO ₃ /Mo	3,27
Cr ₂ O ₃ /Cr	2,07	NiO/Ni	1,70
Cu ₂ O/Cu	1,67	Nb ₂ O ₅ /Nb	2,74
CuO/Cu	1,72	SiO ₂ /Si	2,15
FeO/ α -Fe	1,78	TiO ₂ /Ti	1,73
Fe ₃ O ₄ / α -Fe	2,10	ZnO/Zn	1,58
MgO/Mg	0,81	ZrO ₂ /Zr	1,57

De acordo com o fator de Pilling e Bedworth o crescimento de filmes protetores a altas temperaturas ocorre com $n = 0,5$ na Equação 14.4. Contudo, essa hipótese é parcialmente verificada na prática. Desvios do crescimento parabólico de filmes aderentes e compactos podem acontecer devido à presença de impurezas, inclusões, dissolução de oxigênio no metal, podendo haver a formação de precipitados; e formação de porosidades ou vazios no metal e/ou no óxido próximos da interface metal/óxido. O crescimento do filme por difusão catiônica através do filme cria lacunas na superfície metálica devido à saída de metal (oxidação). Dependendo do sistema, as lacunas podem se acumular nos defeitos, principalmente nos contornos de grão, formando porosidades no metal e/ou no filme, podendo interferir na difusão das espécies iônicas através do filme.

Pilling e Bedworth também não levaram em consideração o comportamento mecânico dos materiais a altas temperaturas, que interfere na aderência dos filmes. Para R_{PB} maior que 1 o óxido é submetido à compressão e o metal de base à tração. A ruptura do filme não ocorre necessariamente quando a tensão no óxido (ou produto de corrosão) atinge o seu limite elástico, independentemente do valor de R_{PB} . A altas temperaturas o filme pode se deformar plasticamente, aumentando sua tensão de ruptura. Além disso, o material metálico também pode se deformar, diminuindo a tensão no filme. Portanto, a ruptura do filme depende da capacidade que o sistema tem de se deformar, principalmente por deformação plástica. Normalmente, a ruptura se manifesta pela formação de fissuras no filme, podendo ocorrer o desprendimento parcial do filme. A fissuração/desprendimento parcial do filme permite o contato direto do meio corrosivo com o metal, aumentando o consumo de metal. A tensão no filme também depende de sua espessura, que está diretamente relacionada com as condições do meio. Não há risco de ruptura enquanto a tensão de compressão (ou de tração) for inferior ao limite de ruptura do filme, mesmo para R_{PB} superior a 2. Isso explica porque os filmes finos contínuos não rompem por tração ($R_{PB} < 1$) ou por compressão ($R_{PB} \geq 1$).

Além das tensões de crescimento devidas à diferença de volume do produto de corrosão com relação ao volume de metal consumido, várias outras tensões também podem contribuir e/ou provocar a ruptura do filme. Basicamente, as tensões nos filmes podem ser de origem

externa devido a esforços mecânicos operacionais, variações de temperatura e/ou inerentes ao processo de formação do filme, chamadas de tensões de crescimento. A variação de temperatura provoca tensões na interface metal/filme e entre as diferentes camadas do filme por causa da diferença de dilatação térmica entre os diferentes materiais. Variações de temperatura podem ocorrer durante o funcionamento dos sistemas ou quando eles são ligados e desligados.

O fator de Pilling e Bedworth é uma das principais causas de tensões de crescimento do filme, mas existem várias outras causas de tensões que podem contribuir ou prevalecer durante o processo de crescimento do filme. Dentre as principais destacam-se as seguintes:

1. Relação epitaxial – em determinados casos o filme cristalino estabelece relação epitaxial com a malha cristalina do metal. Esse tipo de acoplamento entre o metal e o filme provoca tensão de tração/compressão na malha cristalina dos materiais por causa da diferença entre os parâmetros cristalinos do metal e do filme.

2. Crescimento de grão – filmes cristalinos desenvolvem tensões nos contornos de grão, principalmente quando os grãos crescem em direções diferentes da direção do crescimento do filme.

3. Diferentes fases – inclusões, impurezas ou fases diferentes no material metálico podem resultar na formação de precipitados ou produtos de corrosão diferentes e com cinéticas de crescimento diferentes. Quando a difusão e/ou o estado energético nos contornos de grão é maior do que nos grãos os precipitados tendem a se formar nessas regiões, gerando tensão de compressão entre os grãos do filme. Soluções sólidas também podem gerar tensões significativas, pois elas tendem a provocar uma variação de volume na malha cristalina.

4. Gradiente de estequiometria – podem gerar tensões por causa das variações de composição ou de defeitos na estrutura da camada (fase) em crescimento.

5. Dissolução do oxidante no material metálico – a dissolução do oxidante expande a malha do material metálico e provoca tensão de tração. Precipitados também podem se formar nas proximidades da superfície do material metálico, chamados de precipitados internos.

Quando as tensões geradas atingem o limite de resistência ocorre a ruptura na interface e/ou através do filme. A perda de aderência na interface pode expor ou não o metal em contato direto com o meio oxidante. Quando a perda de aderência é pequena pode não haver a fissuração através da espessura do filme, mas a formação de vazios na interface pode interferir significativamente na difusão das espécies iônicas e, conseqüentemente, na cinética de crescimento do filme. Quando o crescimento do filme ocorre por difusão aniônica os vazios formados podem se situar no interior do filme.

Quando a perda de aderência na interface provoca fissuração através do filme e/ou desprendimento parcial do filme o metal fica desprotegido nesses locais. Rapidamente forma-se um novo filme nas áreas expostas, mas a fissuração pode ocorrer em outros locais e/ou posteriormente nos mesmos locais. Fissurações e/ou desprendimentos sucessivos de partes do filme aumentam a perda de massa do material metálico. Quanto maior a temperatura, maior o

risco de fissurações e/ou desprendimentos por causa do aumento das tensões de crescimento do filme. A Figura 14.6 mostra curvas típicas de variação de massa por unidade de área em função do tempo durante o crescimento parabólico de filmes sobre metais em meios gasosos a altas temperaturas. Quando não há fissuração o crescimento do filme segue a equação parabólica (curva A). A fissuração do filme sem desprendimento provoca descontinuidades na curva parabólica, caracterizada por um aumento repentino de ganho de massa por unidade de área logo após a fissuração (curva B). O desprendimento parcial do filme protetor é caracterizado por uma queda na curva de ganho de massa por unidade de área, seguida por uma retomada de crescimento parabólico do filme (curva C).

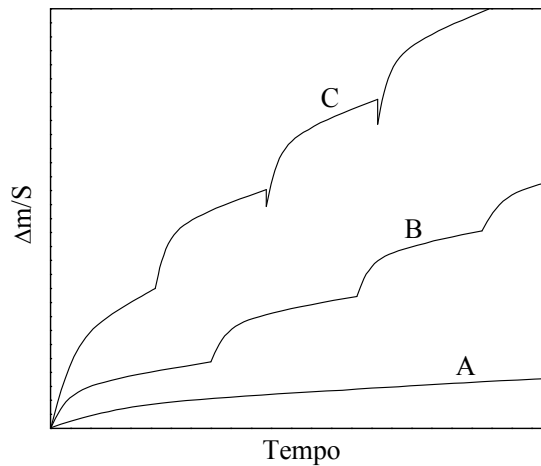


Figura 14.6. Curvas típicas de variação de massa por unidade de área ($\Delta m/S$) em função do tempo durante o crescimento parabólico de filmes sobre metais em meios gasosos a altas temperaturas: crescimento do filme sem fissuração (A), com fissuração através do filme (B), e com fissuração e desprendimento parcial do filme (C).

14.4. Corrosão de metais pelo oxigênio

A reação de um metal (M) em meio gasoso de oxigênio puro pode ser representada pela seguinte equação geral:



na qual a e b são os coeficientes estequiométricos do metal e do oxigênio, respectivamente.

Tendo em vista que a atividade das substâncias puras (M e $M_a O_b$) é igual a 1, a constante de equilíbrio (K) da Reação 14.6 é inversamente proporcional à pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}):

$$K = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (14.7)$$

Substituindo a constante de equilíbrio na Equação 6.15 tem-se a variação de energia de Gibbs molar padrão de reação do metal com o oxigênio:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{1}{P_{O_2}} = RT \ln P_{O_2} = 2,303RT \log_{10} P_{O_2} \quad (14.8)$$

De acordo com a Equação 14.8 a estabilidade termodinâmica dos óxidos formados sobre os metais puros depende da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. A representação da Equação 14.8 em um gráfico de ΔG° em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio é chamada de diagrama de Ellingham-Richardson ou, simplesmente, diagrama de Ellingham. A Figura 14.7 mostra o ΔG° de formação de óxidos por mol de O_2 calculados com dados termodinâmicos da literatura [5,6]. Quanto menor é o ΔG° de formação do óxido, maior é a sua estabilidade termodinâmica. A posição dos óxidos no diagrama de Ellingham permite comparar suas estabilidades termodinâmicas relativas. Por exemplo, a linha do Al_2O_3 se situa abaixo daquela do Cr_2O_3 e, portanto, o Al_2O_3 é mais estável do que o Cr_2O_3 para qualquer temperatura. Dessa forma, o alumínio metálico pode reduzir o Cr_2O_3 formando Al_2O_3 e Cr. O processo é ativado termicamente e é chamado de aluminotermia. É um processo metalúrgico que utiliza o alto poder redutor do alumínio para reduzir metais oxidados de alta estabilidade na forma de óxidos, mas menos estáveis que o Al_2O_3 .

O diagrama de Ellingham dos óxidos também permite saber a pressão parcial de oxigênio de equilíbrio da Reação 14.6 a uma determinada temperatura, que é a pressão parcial de oxigênio de equilíbrio entre o metal e seu produto de corrosão ($M|M_aO_b$) em função da temperatura. A Equação 14.9 mostra que um óxido somente é estável para:

$$P_{O_2} \geq e^{\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)} \quad \text{ou} \quad \log(P_{O_2}) \geq \frac{\Delta G^\circ}{2,303RT} \quad (14.9)$$

na qual ΔG° é a variação de energia de Gibbs molar padrão de formação do óxido, que é igual à variação de energia de Gibbs molar padrão de reação do metal com o oxigênio (Reação 14.6).

Portanto, abaixo de uma determinada pressão parcial de oxigênio, tem-se a redução do elemento metálico do óxido (comumente chamada de redução do óxido). Por exemplo, para saber qual é a pressão parcial de oxigênio de equilíbrio entre o cromo e o óxido de cromo ($Cr|Cr_2O_3$) a 1000 °C, traça-se uma reta a 1000 °C, perpendicular à escala da temperatura, até interceptar a linha de ΔG° do Cr_2O_3 . A partir do ponto *O* (temperatura 0 K) traça-se uma reta passando pelo ponto de interseção entre a reta vertical a 1000 °C e a linha de ΔG° do Cr_2O_3 , prolongando até a escala de P_{O_2} (bar). A pressão lida no gráfico é a pressão parcial de oxigênio correspondente ao equilíbrio $Cr|Cr_2O_3$, que é a pressão de dissociação do Cr_2O_3 . As retas em pontilhado sobre o diagrama de Ellingham (Figura 14.7) mostram o procedimento descrito. Neste caso, a pressão de dissociação do Cr_2O_3 é de aproximadamente 10^{-21} bar. Em outras

palavras, a reação de corrosão do cromo com o oxigênio ocorre para pressões parciais de oxigênio superiores a 10^{-21} bar e a redução do óxido de cromo ocorre para pressões parciais de oxigênio inferiores a 10^{-21} bar para a temperatura de 1000 °C.

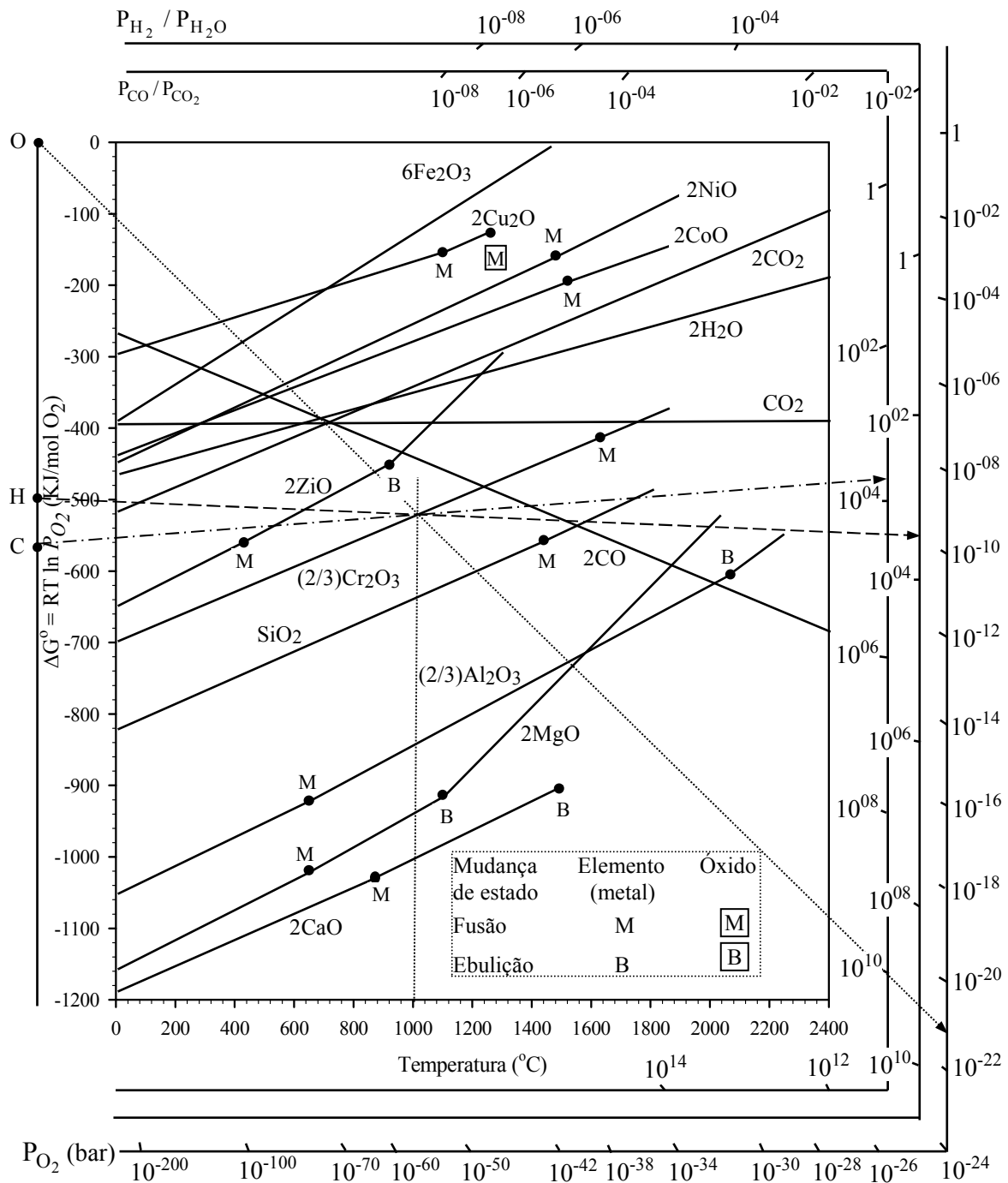


Figura 14.7. Diagrama de Ellingham-Richardson de óxidos formados sobre metais [5,6].

Os diagramas de Ellingham, assim como os diagramas de equilíbrio termodinâmico, não fornecem nenhuma informação a respeito da cinética da reação do metal com o oxidante, das tensões e das características físicas do filme. Por meio desses diagramas não é possível saber se o filme é protetor ou não.

Com exceção dos instantes iniciais onde a reação ocorre diretamente entre o metal e o oxidante, a cinética de crescimento de filmes protetores depende do transporte de massa através do filme. Em temperaturas elevadas a difusão ocorre essencialmente pelos contornos de grão do filme cristalino e/ou através da estrutura cristalina do(s) produto(s) de corrosão. Paralelamente com a difusão através da estrutura cristalina (intracristalina), o sólido pode apresentar vias de difusão pelos contornos dos grãos. Os contornos de grão são chamados de curtos circuitos de difusão quando a difusão por esses caminhos é mais rápida do que através da estrutura cristalina. Para temperaturas não muito elevadas ($T < 0,5 \times T_f$, onde T_f é a temperatura de fusão do produto de corrosão), a difusão pelos contornos dos grãos pode contribuir de maneira significativa na cinética de crescimento do filme. Quanto menor é o tamanho médio dos cristais (grãos), mais numerosos são os caminhos de difusão pelos contornos dos grãos e, portanto, maior é a contribuição dos contornos dos grãos na difusão. Assim, o mesmo material, mas com microestruturas diferentes, pode apresentar diferentes cinéticas de corrosão a uma determinada temperatura, dependendo da temperatura.

A difusão através da estrutura do sólido ocorre essencialmente pelos defeitos pontuais. Quanto maior a temperatura, maior é a difusão e, portanto, maior é a constante da equação parabólica de filmes protetores. Os defeitos pontuais presentes no interior de um óxido são constituídos de íons intersticiais ou de lacunas. Os óxidos são compostos eletricamente neutros. Quando há a formação de defeitos pontuais eles podem ficar ionizados. Por exemplo, se for removido um átomo de oxigênio do óxido MO a lacuna aniônica fica com as duas cargas elétricas negativas do oxigênio. O composto se mantém eletricamente neutro como em uma estrutura perfeita e a lacuna é considerada neutra. As cargas dos defeitos são relativas àquelas da estrutura perfeita e são chamadas de efetivas. Assim, a lacuna neutra apresenta zero cargas efetivas. Quando um ou ambos os elétrons localizados na lacuna são excitados ou transferidos para outros lugares a lacuna fica ionizada com uma ou duas cargas efetivas positivas, respectivamente. As lacunas catiônicas também podem ser neutras ou ionizadas. A ionização produz lacunas com cargas efetivas negativas.

Os cátions intersticiais apresentam cargas efetivas positivas e os ânions intersticiais apresentam cargas efetivas negativas. A Tabela 14.2 mostra a simbologia utilizada para representar os defeitos pontuais em um óxido MO.

Tabela 14.2. Representação dos defeitos pontuais em um óxido MO.

Defeito	Neutro	Uma carga positiva	Duas cargas positivas	Uma carga negativa	Duas cargas negativas
Lacuna catiônica	V_M			V_M'	V_M''
Lacuna aniônica	V_O	V_O^\bullet	$V_O^{\bullet\bullet}$		
Cátion intersticial		M_i^\bullet	$M_i^{\bullet\bullet}$		
Ânion intersticial				O_i'	O_i''

Os óxidos são semicondutores eletrônicos por causa da variação de estequiometria do composto durante a sua formação. Eles contêm um pequeno excesso ou falta de cátions (M^{n+}) ou de ânions (O^{2-}). Suas fórmulas para um óxido do tipo MO correspondem, respectivamente, a $M_{1+x}O$ e $M_{1-x}O$, ou MO_{1+x} e MO_{1-x} , onde x representa um número positivo tal que $x \ll 1$. Assim, nos óxidos contendo um excesso de íons metálicos, cátions intersticiais ($M_{1+x}O$) ou lacunas de oxigênio (MO_{1-x}), elétrons compensam respectivamente a carga positiva em excesso. Esses óxidos são os **semicondutores do tipo n**, assim chamados porque a condutividade é feita pelos elétrons em excesso. Exemplo: $Zn_{1+x}O$ ($Zn_i^{\bullet\bullet}$), Fe_2O_{3-x} ($V_O^{\bullet\bullet}$).

Nos óxidos contendo um excesso de íons de oxigênio, ânions intersticiais (MO_{1+x}) ou lacunas metálicas ($M_{1-x}O$), são os buracos eletrônicos (h) (buracos ou lacunas) que compensam respectivamente a carga negativa em excesso. Esses óxidos são os **semicondutores do tipo p**, assim chamados porque a condutividade elétrica é realizada pelos buracos eletrônicos (ou lacunas eletrônicas) em excesso. Exemplo $Fe_{1-x}O$ ($V_{Fe}^{\bullet\bullet}$), $Ni_{1-x}O$ ($V_{Ni}^{\bullet\bullet}$).

Durante o crescimento de um óxido considera-se a formação de um tipo de defeito pontual predominante, lacunas ou intersticiais: de ânions ou de cátions, que pode ser neutro, monovalente, bivalente, trivalente ou tetravalente dependendo da fórmula química do óxido. O crescimento do óxido por difusão de defeitos pontuais ocorre majoritariamente em função do defeito pontual predominante. A Figura 14.8 mostra os mecanismos difusionais através da estrutura de óxidos MO do tipo *n* ou *p* considerando que os defeitos predominantes são bivalentes.

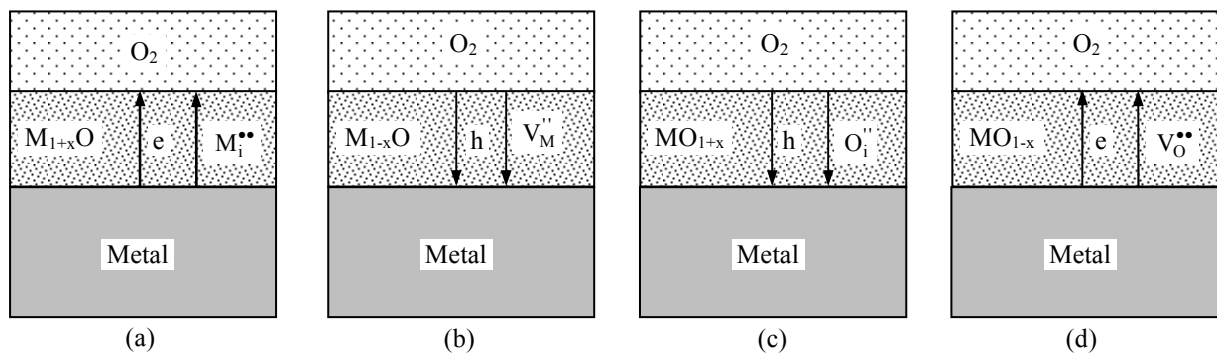


Figura 14.8. Mecanismos difusionais de crescimento de óxidos MO do tipo *n* ou *p* considerando defeitos predominantes bivalentes: difusão de cátions intersticiais (tipo *n*) (a), difusão de lacunas catiônicas (tipo *p*) (b), difusão de ânions intersticiais (tipo *p*) (c), difusão de lacunas aniônicas (tipo *n*) (d).

Para manter a eletroneutralidade, os elétrons ou os buracos eletrônicos se deslocam simultaneamente. As lacunas catiônicas (ou aniônicas) se dirigem em sentido contrário ao deslocamento dos cátions (ou dos ânions), respectivamente. Nos semicondutores contendo cátions intersticiais ou lacunas catiônicas a formação do óxido ocorre na interface externa (óxido/gás) e nos semicondutores contendo ânions intersticiais ou lacunas aniônicas o óxido se forma na interface interna (metal/óxido).

Para o crescimento de um óxido por meio da difusão de defeitos pontuais é necessário que haja um gradiente de concentração desses defeitos através da camada de óxido. Esse gradiente de concentração é estabelecido durante a oxidação considerando equilíbrio termodinâmico nas interfaces metal/óxido e óxido/gás. O fluxo de cátions ou de ânions pelo mecanismo lacunar em um sentido é igual ao fluxo de lacunas catiônicas ou aniônicas no sentido contrário, respectivamente.

Concentração de defeitos pontuais nos semicondutores eletrônicos – para um óxido do tipo n contendo íons metálicos intersticiais, existe um equilíbrio entre o óxido e o oxigênio gasoso. Para um óxido MO contendo cátions intersticiais bivalentes ($M_i^{\bullet\bullet}$) ou monovalentes (M_i^{\bullet}) o equilíbrio com o oxigênio gasoso é representado por [1]:



De acordo com a condição de eletroneutralidade, para a Reação 14.10 a concentração de elétrons (C_e) é de duas vezes àquela de cátions intersticiais bivalentes ($C_{M_i^{\bullet\bullet}}$):

$$C_e = 2 C_{M_i^{\bullet\bullet}} \quad (14.12)$$

Tendo em vista a baixa concentração de defeitos, pode-se substituir as atividades (a) pelas concentrações (C). A constante de equilíbrio (K) da Reação 14.10 corresponde à Equação 14.13, onde a concentração de elétrons foi substituída pela concentração de cátions intersticiais da Equação 14.12.

$$K = a_{M_i^{\bullet\bullet}} a_e^2 P_{O_2}^{1/2} = C_{M_i^{\bullet\bullet}} C_e^2 P_{O_2}^{1/2} = 4C_{M_i^{\bullet\bullet}}^3 P_{O_2}^{1/2} \quad (14.13)$$

No equilíbrio, a concentração de cátions intersticiais bivalentes no óxido é proporcional a uma constante que multiplica $P_{O_2}^{-1/6}$:

$$C_{M_i^{\bullet\bullet}} = \left(\frac{K}{4} \right)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (14.14)$$

Para a Reação 14.11 a concentração de cátions intersticiais monovalentes no óxido é proporcional a uma constante que multiplica $P_{O_2}^{-1/4}$:

$$C_{M_i^{\bullet}} = K^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (14.15)$$

Para um óxido MO do tipo n contendo lacunas de oxigênio, o equilíbrio entre o oxigênio gasoso e o óxido contendo lacunas aniônicas bivalentes ($V_O^{\bullet\bullet}$), monovalentes (V_O^\bullet) ou neutras (V_O) corresponde a [1]:



Fazendo o mesmo cálculo equivalente àquele realizado para os cátions intersticiais tem-se que a concentração de lacunas aniônicas bivalentes, monovalentes ou neutras é proporcional a uma constante que multiplica $P_{O_2}^{-1/6}$, $P_{O_2}^{-1/4}$ ou $P_{O_2}^{-1/2}$, respectivamente.

De maneira análoga, para um óxido MO do tipo p contendo lacunas catiônicas, o equilíbrio entre o oxigênio gasoso e o óxido contendo lacunas metálicas bivalentes (V_M''), monovalentes (V_M') ou neutras (V_M) é representado pelas Equações 14.19 a 14.21 [1]. Para a condição de eletroneutralidade as cargas negativas das lacunas são balanceadas pelas cargas positivas (h).



Calculando a concentração de lacunas metálicas bivalentes por meio da constante de equilíbrio da Reação 14.19 observa-se que a concentração de lacunas catiônicas bivalentes, ao contrário da concentração de cátions intersticiais bivalentes, é diretamente proporcional a $P_{O_2}^{1/6}$:

$$C_{V_M''} = \left(\frac{K}{4} \right)^{1/3} P_{O_2}^{1/6} \quad (14.22)$$

E a concentração de lacunas catiônicas monovalentes ou neutras é proporcional a $P_{O_2}^{1/4}$ ou $P_{O_2}^{1/2}$, respectivamente.

Por analogia, para um óxido MO do tipo p contendo ânions intersticiais, a concentração de ânions intersticiais bivalentes ou monovalentes é proporcional a $P_{O_2}^{1/6}$ ou $P_{O_2}^{1/4}$, respectivamente.

Em conclusão, a concentração de defeitos pontuais em todos os óxidos do tipo n é proporcional a $P_{O_2}^{-1/n}$ e em todos os óxidos do tipo p é proporcional a $P_{O_2}^{1/n}$, onde o n da fração exponencial fica entre 2 e 8 dependendo da fórmula do óxido e do grau de ionização do defeito

[1]. Portanto, nos óxidos do tipo n a concentração máxima dos defeitos está na interface interna (metal/óxido), e nos óxidos do tipo p a concentração máxima dos defeitos está na interface externa (óxido/gás).

De acordo com a teoria de oxidação de Wagner [7] a constante da equação parabólica (K_p) dos óxidos que crescem por meio da difusão de defeitos pontuais é igual a uma constante (cte^*) que multiplica a diferença de concentração desses defeitos (C_d) entre a interface I (metal/óxido) (C_d^I) e a interface II (óxido/gás) (C_d^{II}). Nos óxidos do tipo n a concentração de defeitos pontuais na interface II pode ser desprezada, pois ela é muito baixa comparada com aquela da interface I. Dessa forma, para os óxidos do tipo n a constante da equação parabólica é proporcional à concentração de defeitos pontuais na interface I:

$$K_p = cte^* (C_d^I - C_d^{II}) = cte^* (C_d^I) \quad (14.23)$$

Para os óxidos do tipo n a concentração de defeitos pontuais na interface I (metal/óxido) independe da pressão parcial de oxigênio na fase gasosa por causa da barreira física formada pela camada de óxido protetora. Portanto, para os óxidos do tipo n a constante da equação parabólica independe da pressão parcial do oxidante no meio gasoso.

Para os óxidos do tipo p a concentração de defeitos pontuais na interface I (metal/óxido) é desprezível e a concentração de defeitos pontuais na interface II (óxido/gás) depende da pressão parcial do oxigênio (Equação 14.24). Tendo em vista que a concentração de defeitos pontuais nos óxidos do tipo p é proporcional a $P_{O_2}^{1/n}$, a constante da equação parabólica desses óxidos é proporcional a $P_{O_2}^{1/n}$:

$$K_p = cte^* (C_d^{II} - C_d^I) = cte^* (C_d^{II}) = cte (P_{O_2})^{1/n} \quad (14.24)$$

Aplicando \log_{10} na Equação 14.24 tem-se que:

$$\log(K_p) = \log(cte) + \frac{1}{n} \log(P_{O_2}) \quad (14.25)$$

A representação gráfica de $\log(K_p)$ em função de $\log(P_{O_2})$ corresponde a uma reta com coeficiente angular igual a $1/n$ para uma determinada temperatura. Portanto, a constante da equação parabólica aumenta linearmente com o aumento da pressão parcial de oxigênio para uma mesma temperatura na representação gráfica log-log. O gráfico log-log da constante da equação parabólica do $Ni_{1-x}O$ formado sobre o níquel, em função da pressão parcial de oxigênio, para valores entre 10^{-2} bar e 1 bar, mostra retas paralelas com coeficientes angulares próximos de $1/6$ para diferentes temperaturas (800 °C a 1200 °C), indicando que os defeitos predominantes são lacunas catiônicas bivalentes [1].

Os defeitos com grau de ionização superior ou inferior com relação aos defeitos

predominantes podem interferir significativamente no coeficiente angular da reta do gráfico log-log de K_p em função de P_{O_2} para uma determinada temperatura. É o caso, por exemplo, do CoO formado sobre o cobalto. O gráfico log-log de K_p em função de P_{O_2} para várias temperaturas (950 °C a 1100 °C) resulta em retas paralelas com coeficientes angulares de aproximadamente 1/3,1 ao invés do valor esperado de 1/4 (lacunas catiônicas monovalentes). O menor valor de n (3,1) é explicado pela presença significativa de lacunas catiônicas neutras na camada de CoO [5].

Os defeitos predominantes podem mudar com a pressão parcial de oxigênio em uma determinada temperatura. Por exemplo, supondo que para baixas pressões parciais, próximas da pressão de dissociação do óxido, os defeitos predominantes em um óxido MO sejam lacunas catiônicas bivalentes ($K_p \propto P_{O_2}^{1/6}$, onde \propto significa proporcional) e para pressões parciais mais elevadas sejam lacunas catiônicas monovalentes ($K_p \propto P_{O_2}^{1/4}$). Neste caso, o gráfico log-log de K_p em função de P_{O_2} exibe uma reta com coeficiente angular próximo de 1/6 seguida de uma reta com coeficiente angular de aproximadamente 1/4 para uma mesma temperatura, respectivamente.

Outra situação que muda o coeficiente angular da reta de K_p de um óxido do tipo p com o aumento de P_{O_2} é a formação de uma segunda camada de óxido a partir de uma determinada pressão parcial de oxigênio. É o caso de metais que formam multicamadas tais como o ferro, o cobre, o cobalto, etc. As camadas de óxido não apresentam os mesmos coeficientes de difusão, tipos ou concentrações de defeitos predominantes. Em outras palavras, as camadas de óxido não apresentam as mesmas cinéticas de crescimento. Assim, a constante da equação parabólica do filme varia em função das fases que se formam sobre os materiais. A formação de uma segunda camada protetora de óxido a partir de uma determinada pressão parcial de oxigênio faz com que a constante da equação parabólica da primeira camada formada seja independente da pressão parcial do oxigênio na atmosfera gasosa, pois a atividade do oxigênio na interface entre as duas camadas de óxido depende da camada de óxido externa.

Influência da dopagem na concentração de defeitos pontuais nos óxidos – considera-se dopagem nos óxidos a solução sólida substitucional diluída de íons metálicos estrangeiros com valência diferente daquela dos cátions do óxido. A dopagem pode ser provocada pela presença de impurezas ou de elementos de liga no metal de base. Durante a oxidação essas impurezas ou elementos de liga se oxidam e entram em solução sólida no óxido do metal de base. A concentração do soluto em solução sólida substitucional no óxido é muito baixa por causa da incompatibilidade das valências catiônicas.

Nos semicondutores dopados distingue-se os receptores de elétrons e os doadores de elétrons [1]. Os receptores de elétrons são os cátions de valência inferior àquela do óxido de base. Por exemplo, em um óxido bivalente $M^{2+}O^{2-}$, são os cátions monovalentes tais como Li^+ ou K^+ . Se na estrutura do óxido MO troca-se um cátion M^{2+} por um cation Li^+ , o composto fica com uma carga negativa em excesso. Para compensar as cargas negativas criadas pela dopagem

há a formação de cátions intersticiais [1]. Para a neutralidade elétrica do óxido são necessários dois receptores em posição substitucional (valência 1+) para cada cátion intersticial bivalente (valência 2+). Se C_R representa a concentração de receptores monovalentes, a concentração (C) de cátions intersticiais bivalentes no óxido MO corresponde a:

$$C_{M_i^{2+}} = \frac{1}{2} C_R \quad (14.26)$$

Quando há a formação de cátions intersticiais monovalentes na estrutura do óxido MO a concentração de receptores de elétrons monovalentes é igual à concentração de cátions intersticiais monovalentes.

Os doadores de elétrons possuem, ao contrário, valência superior àquela do óxido de base. Em um óxido bivalente MO, trata-se de cátions com valência igual ou superior a 3+, como por exemplo Al^{3+} ou Cr^{3+} . Quando um doador, por exemplo Al^{3+} , substitui um cátion M^{2+} , o composto fica com uma carga positiva em excesso. As cargas positivas são compensadas pela formação de lacunas catiônicas com cargas negativas [1]. Para a condição de eletroneutralidade do óxido MO há a formação de uma lacuna catiônica bivalente (duas cargas negativas) para dois doadores de elétrons de valência 3+ em posição substitucional. Se C_D indica a concentração de doadores de valência 3+, a concentração de lacunas catiônicas bivalentes no óxido MO vale:

$$C_{V_M^{2+}} = \frac{1}{2} C_D \quad (14.27)$$

Quando há a formação de lacunas catiônicas monovalentes na estrutura do óxido MO a concentração de doadores de elétrons de valência 3+ é igual à concentração de lacunas catiônicas monovalentes.

Portanto, a dopagem interfere na concentração dos defeitos pontuais catiônicos, aumentando ou diminuindo o transporte de massa de íons catiônicos através do filme. Quando os defeitos predominantes são cátions intersticiais (ou lacunas catiônicas) a dopagem com receptores (ou doadores) de elétrons, respectivamente, aumenta a cinética de crescimento do filme por causa do aumento na concentração dos defeitos pontuais predominantes. Ao contrário, quando os defeitos predominantes são lacunas catiônicas (ou cátions intersticiais) a dopagem com receptores (ou doadores) de elétrons, respectivamente, diminui a cinética de crescimento do filme por causa da diminuição na concentração dos defeitos pontuais predominantes. As lacunas catiônicas podem ser ocupadas por cátions intersticiais, diminuindo a concentração dos defeitos pontuais (veja a Equação 14.37).

O filme de óxido formado sobre o metal pode ser constituído por uma ou mais fases diferentes, cada fase formando uma camada distinta. No alumínio, cromo ou silício por exemplo, tem-se a formação de uma única camada de Al_2O_3 , Cr_2O_3 ou SiO_2 , respectivamente, durante a corrosão em atmosfera de oxigênio. Em determinados metais pode-se formar dois ou três óxidos diferentes dependendo do metal, da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. O óxido mais

rico em metal, mais estável a baixas pressões parciais de oxigênio, se forma em contato com o metal, enquanto que o óxido mais rico em oxigênio se forma em contato com a atmosfera gasosa de oxigênio. Dependendo da temperatura, a corrosão de metais tais como ferro, cobalto e cobre em meio gasoso de oxigênio à pressão atmosférica resulta na formação de dois ou três óxidos diferentes na seguinte ordem, a partir do metal: FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃ sobre o ferro; CoO e Co₃O₄ sobre o cobalto; e Cu₂O e CuO sobre o cobre.

Se a pressão ambiente do oxigênio é reduzida a uma pressão abaixo da pressão de dissociação do(s) óxido(s) externo(s), somente o(s) óxido(s) mais próximo(s) do metal pode(m) se formar. As pressões parciais de oxigênio abaixo das quais os óxidos não são estáveis podem ser obtidas do diagrama de Ellingham (Figura 14.7).

Em presença de múltiplas camadas, a cinética de crescimento do filme depende da cinética de crescimento de cada camada. A corrosão do ferro pelo oxigênio para pressão de 1 bar e temperaturas superiores a 570 °C ilustra muito bem a contribuição de cada camada no crescimento do filme (Figura 14.9).

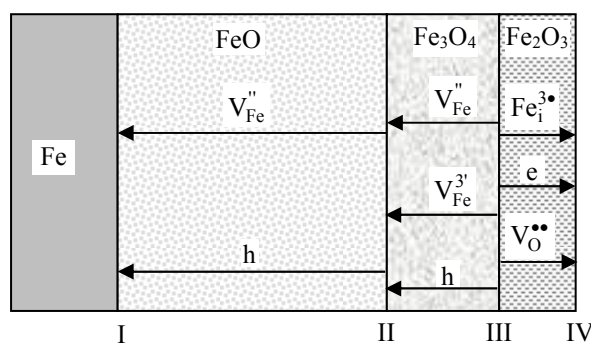
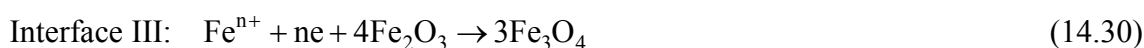


Figura 14.9. Mecanismos de corrosão do ferro pelo oxigênio para pressão de 1 bar e temperaturas superiores a 570 °C.

De acordo com o diagrama de equilíbrio Fe-O (Figura 14.3) há a formação dos três óxidos de ferro acima de 570 °C para pressão de oxigênio de 1 bar. Os defeitos predominantes nas camadas de FeO e de Fe₃O₄ são lacunas de ferro [3] e na camada de Fe₂O₃ são intersticiais de ferro e/ou lacunas de oxigênio [3,8]. Portanto, na camada de FeO e de Fe₃O₄ ocorre difusão por mecanismo lacunar de íons de ferro, Fe²⁺ na camada de FeO, e Fe²⁺ e Fe³⁺ ($V_{Fe}^{3'}$) na camada de Fe₃O₄. A difusão dos cátions em um sentido é equivalente à difusão de suas lacunas no sentido contrário pelo mecanismo lacunar. Na camada de Fe₂O₃ a difusão intersticial é do Fe³⁺ ($Fe_i^{3\bullet}$) e a difusão lacunar é do O²⁻. As reações de formação dos óxidos são as seguintes [3,8]:





As espessuras das camadas de wustita, de magnetita e de hematita que se formam sobre o ferro crescem aproximadamente na proporção de 90:10:3 [3,8]. A wustita é o principal produto da oxidação do ferro por causa da alta concentração de defeitos em sua estrutura. Quanto maior a concentração de defeitos pontuais, maior é o transporte iônico e, portanto, maior é a cinética de crescimento da camada. A variação de estequiometria dos óxidos de ferro pode ser observada no diagrama de equilíbrio da Figura 14.3. Ela aumenta com a temperatura e é bem maior no FeO do que no Fe₃O₄ e no Fe₂O₃. O Fe₂O₃ forma praticamente um composto estequiométrico, pois apresenta baixa concentração de defeitos pontuais comparado com os outros óxidos à mesma temperatura. Contudo, a camada de Fe₂O₃ formada durante a oxidação do ferro a altas temperaturas apresenta porosidades que permitem a penetração do oxigênio gasoso, favorecendo o crescimento das camadas de FeO e Fe₃O₄.

Quanto menor é a variação de estequiometria do composto, menor é a sua cinética de crescimento por difusão de defeitos pontuais e, conseqüentemente, maior é a sua resistência à corrosão quando a camada é compacta. O alumínio, o silício e o cromo são os metais mais resistentes à corrosão pelo oxigênio a altas temperaturas por causa da formação de uma camada compacta de óxido de baixa variação de estequiometria. Os valores de K_p dos óxidos de Al₂O₃, SiO₂ e Cr₂O₃ formados sobre esses metais, respectivamente, são particularmente baixos por causa da baixa concentração de defeitos pontuais e da maior energia de ligação dos cátions no óxido quando comparados com os outros óxidos. Isso explica porque o alumínio, o silício e/ou o cromo, quando adicionados em concentrações suficientes em ligas, aumentam a resistência à oxidação a altas temperaturas.

O Cr₂O₃ funde somente a aproximadamente 2535 °C, mas para temperaturas a partir de 1000 °C e pressões parciais de oxigênio iguais ou superiores a aproximadamente 0,2 bar, o Cr₂O₃ se oxida e forma o CrO₃ [1]. Este composto evapora a partir de 1000 °C [1]. Portanto, em presença de evaporação parcial do filme os ensaios termogravimétricos registram a massa de oxigênio na forma de Cr₂O₃ que fica aderido na superfície do material menos a massa de cromo que volatiliza na forma de CrO₃.

14.5. Corrosão de ligas pelo oxigênio

A seleção de materiais para aplicações a altas temperaturas está baseada em materiais que formam filmes protetores nas condições de trabalho. Tendo em vista que os óxidos que oferecem maior proteção são os óxidos de alumínio, de silício e de cromo, as ligas para operações a altas temperaturas contêm um ou mais desses elementos químicos com concentração suficiente para formar um filme protetor nas condições de trabalho. As ligas são à base de cobalto, níquel, ferro ou níquel-ferro e também podem conter pequenas concentrações de outros elementos tais como C, W, Ti, Mo, Y, Ce, Zr. A adição de determinados elementos tais como C, W, Ti, tem por

objetivo melhorar as propriedades mecânicas da liga, principalmente a resistência à fluência. A adição de elementos ditos reativos, por apresentarem grande afinidade química pelo oxigênio, tais como Y, Ce, Zr, é realizada para aumentar a aderência dos filmes e a resistência à corrosão. Esses elementos tem a capacidade de formar precipitados na interface liga/filme e de interferir nos mecanismos de corrosão, diminuindo o transporte de massa das espécies iônicas.

14.5.1. Formação das fases durante a oxidação

As ligas são materiais que contêm dois ou mais elementos químicos que podem se oxidar seletivamente, prioritariamente ou simultaneamente. Nos materiais com baixas concentrações de elemento(s) de liga normalmente ocorre oxidação de dois ou mais elementos químicos. Durante um período, chamado de estágio inicial transitório, há uma evolução na formação das fases. A nucleação de duas ou mais fases na superfície metálica pode ser seguida por uma ou mais reações de deslocamento, ou compostos podem reagir entre si formando soluções sólidas ou compostos mistos e/ou novas fases podem nuclear e crescer após um determinado período. O estágio transitório é caracterizado pela definição das fases que irão compor as camadas do filme de corrosão. Após o estágio transitório as fases finais somente avançam para o interior do material e/ou crescem em espessura sobre o material.

A formação das fases depende das atividades (frações molares) dos elementos de liga, da pressão parcial do(s) oxidante(s), da estabilidade termodinâmica dos produtos de corrosão, da temperatura e do tempo de exposição ao meio corrosivo. Os estágios transitório e final de formação do filme em meio gasoso de oxigênio podem ser representados pela oxidação de ambos os elementos de um metal de base A contendo um elemento de liga B (Figura 14.10). Quando a formação do óxido ocorre sobre a superfície do material metálico ela é chamada de oxidação externa e quando ela ocorre da superfície, ou abaixo dela, para o interior do material é chamada de oxidação interna. Por exemplo, a Figura 14.10a1 mostra a formação de uma camada externa de A_aO_r e de precipitados internos do óxido B_bO_s . A formação da camada externa ocorre somente pela oxidação do elemento A e, portanto, é uma oxidação seletiva externa de A ou, simplesmente, oxidação externa de A. Abaixo da superfície (dentro) do material ocorre somente a oxidação do elemento B e, portanto, é uma oxidação seletiva interna de B ou, simplesmente, chamada de oxidação interna de B. Deve-se observar que há a oxidação dos dois elementos, mas um óxido se forma na superfície externa (oxidação externa) e o outro se forma dentro do material (oxidação interna). A oxidação interna também pode ocorrer na forma de uma camada contínua como é o caso, por exemplo, da oxidação a altas temperaturas de ligas Fe-Ni ou de aços contendo 4% Ni e 1,8% Cr (% em massa) citados no final desta subseção, em óxidos miscíveis.

A nucleação e/ou o crescimento dos óxidos internos são limitados pela difusão do oxigênio até a matriz metálica. Quanto aos precipitados internos, eles podem se formar em maiores profundidades nos contornos de grão da liga e não estão representados na Figura 14.10.

Em uma liga A-B pode haver a oxidação seletiva de um único elemento químico. Isso acontece quando a variação de energia de Gibbs de reação de oxidação de um dos elementos é positiva ou quando a pressão parcial do oxidante está abaixo da pressão de dissociação do

produto de corrosão de um dos dois elementos químicos da liga.

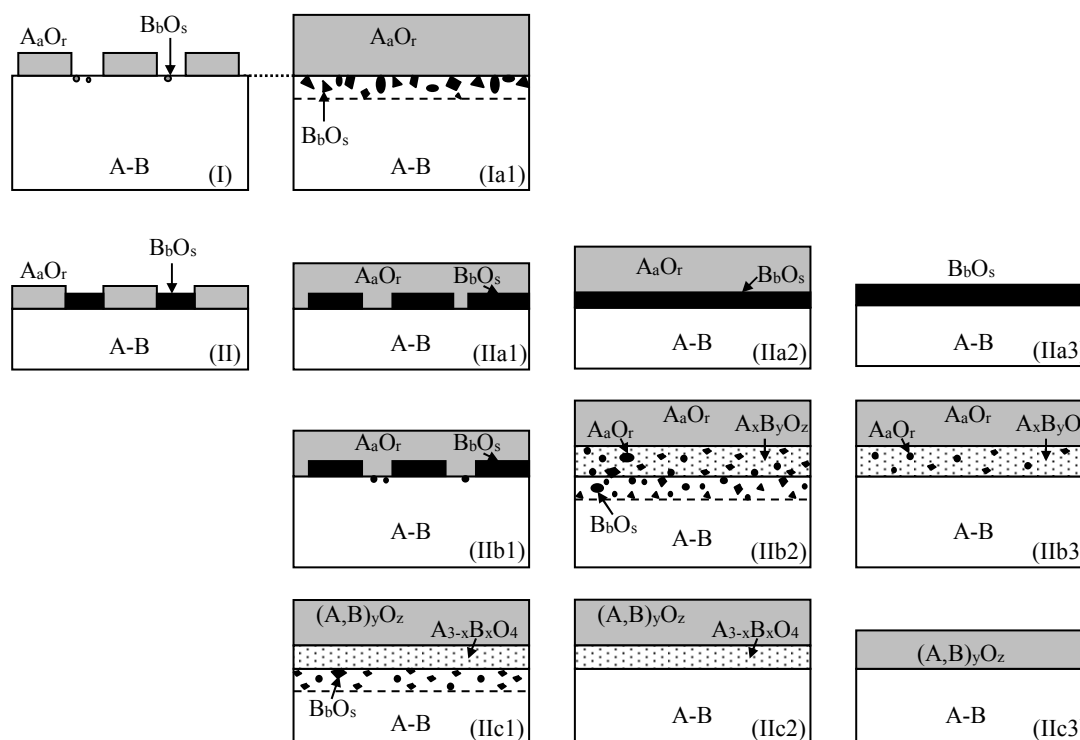


Figura 14.10. Oxidação de A e de B da liga binária A-B. Estágio transitório (I, II e IIa1, II e IIb1), estágio final da formação de óxidos imiscíveis sem (Ia1, IIa2, IIa3) ou com (IIb2, IIb3) a formação de compostos mistos, e estágio final da formação de óxidos miscíveis com formação de soluções sólidas (IIc1 a IIc3).

Na oxidação de A e de B ocorre, inicialmente, a nucleação dos óxidos A_aO_r e B_bO_s (Figura 14.10I ou 14.10II). Em seguida, a evolução das fases depende dos elementos A e B, da concentração (atividade) do elemento de liga B, da miscibilidade dos óxidos e da possibilidade de formação de compostos mistos. Portanto, distingue-se três situações típicas:

Óxidos imiscíveis sem a formação de compostos mistos – o óxido B_bO_s é termodinamicamente mais estável, mas se a concentração (atividade) de B é muito baixa não há a formação de uma camada contínua de B_bO_s . Observa-se, então, no estágio final, a formação de uma camada externa de A_aO_r e de uma precipitação interna de B_bO_s (Figuras 14.10I e 14.10Ia1). A nucleação de precipitados internos começa a partir do momento em que ocorre a dissolução de oxigênio no material metálico.

Para maiores atividades de B ocorre, inicialmente, a nucleação dos óxidos A_aO_r e B_bO_s (Figura 14.10II). O óxido B_bO_s é termodinamicamente mais estável, mas cresce mais lentamente do que o óxido A_aO_r . O óxido A_aO_r cobre rapidamente a superfície, embutindo o óxido B_bO_s (Figura 14.10IIa1). Os óxidos A_aO_r e B_bO_s não são miscíveis e não formam compostos mistos e, portanto, o crescimento do óxido B_bO_s na interface metal/óxido avança por meio da reação de deslocamento (ou de substituição/de simples troca):



No estágio final a superfície metálica fica coberta pelas camadas de óxidos A_aO_r e B_bO_s (Figura 14.10IIa2). Acima de uma determinada concentração do elemento de liga B, ou quando o óxido B_bO_s cresce mais rapidamente do que o óxido A_aO_r , ocorre a formação de uma única camada de óxido B_bO_s (Figura 14.10IIa3). O óxido A_aO_r , eventualmente formado no início da oxidação (estágio transitório), é eliminado pela Reação 14.34.

Exemplos de óxidos imiscíveis que não formam compostos mistos são os óxidos de alumínio (Al_2O_3) e de silício (SiO_2), ou de cromo (Cr_2O_3) e de silício (SiO_2). Ligas com oxidação de Al e Si, ou de Cr e Si formam duas camadas distintas de óxidos (Figura 14.10IIa2) ou uma camada contínua de óxido com ou sem oxidação interna (precipitados) conforme ilustrado nas Figuras 14.10Ia1 e 14.10IIa3.

O silício é adicionado em baixas concentrações, pois ele tende a diminuir a conformação mecânica e a soldabilidade das ligas. Assim, a sílica se encontra na interface interna na forma de uma camada contínua ou de precipitados internos nas ligas com concentração em alumínio ou cromo suficiente para formar uma camada externa (em contato com o oxidante) de alumina (Al_2O_3) ou de cromita (Cr_2O_3). A concentração de alumínio e/ou de cromo necessária para formar uma camada externa de alumina ou de cromita diminui com a adição de silício na liga. Isso significa que é possível fabricar ligas de mesma ou melhor resistência à oxidação a altas temperaturas com menor custo de materiais, pois além de apresentar baixo custo, o silício também diminui a concentração de elementos químicos mais caros como é o caso do cromo dos aços inoxidáveis. Por causa da limitação do silício na composição de ligas, muitas vezes a proteção de materiais metálicos é realizada por meio de revestimentos à base de silício por causa da excelente estabilidade e resistência à corrosão da sílica em temperaturas elevadas.

Óxidos imiscíveis com a formação de compostos mistos – dependendo dos elementos químicos A e B os óxidos A_aO_r e B_bO_s podem reagir durante o estágio transitório (Figura 14.10II e 14.10IIb1) e formar um composto misto do tipo $A_xB_yO_z$ na interface liga/filme (Figura 14.10IIb2 e 14.10IIb3), sobreposto por uma ou mais camadas de óxidos, dependendo do tipo, da concentração e da cinética de reação dos elementos A e B. A camada do composto misto normalmente contém uma segunda fase de material remanescente da reação entre os óxidos A_aO_r e B_bO_s . Para baixas (ou mais baixas) concentrações do elemento de liga mais reativo B observa-se a formação de precipitados internos de B_bO_s (Figura 14.10IIb2). Com o aumento da concentração do elemento de liga, aumenta a formação da fase mais estável B_bO_s em detrimento da fase A_aO_r . Os precipitados internos desaparecem e a formação do óxido B_bO_s inibe progressivamente a oxidação do elemento A. No caso da Figura 14.10IIb3 a concentração de B não é suficiente para formar uma camada contínua de óxido B_bO_s . A formação inicial do óxido A_aO_r ainda é predominante e o material apresenta uma camada bifásica sobreposta por uma camada de óxido A_aO_r . Acima de uma determinada concentração do elemento de liga B ocorre a formação de uma única camada externa de B_bO_s (Figura 14.10IIa3).

A oxidação de ligas Co-Cr ou Fe-Si com concentração em massa inferior a 30% de Cr [5]

ou 3% de Si [9], respectivamente, apresentam esse comportamento para temperaturas em torno de 1000 °C. Inicialmente, ocorre oxidação dos elementos com formação dos óxidos CoO e Cr₂O₃ na liga Co-Cr, sendo que o CoO cresce mais rapidamente que o Cr₂O₃ (Figura 14.11). O Cr₂O₃ apresenta maior estabilidade termodinâmica, fazendo com que o sentido da Reação 14.35 seja para a direita na interface com a liga [5]:



Os núcleos de óxido de cromo crescem na interface interna e a concentração (atividade) de cromo na superfície da liga diminui à medida que a reação procede. A partir de um determinado instante o sentido da Reação 14.35 se inverte gradualmente para a esquerda, tornando possível a formação dos dois óxidos. A reação entre os dois óxidos forma um composto misto do tipo espinélio [5]:

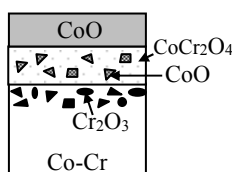


Figura 14.11. Óxidos formados sobre ligas Co-Cr com concentração em cromo inferior a 30% em massa para temperaturas em torno de 1000 °C [5].

Quando um dos reagentes se extingue na Reação 14.36, a outra fase permanece dispersa na camada de espinélio (CoO no exemplo da Figura 14.11). Os produtos de corrosão finais são compostos por uma camada externa de CoO, uma camada bifásica de CoCr₂O₄ e de CoO em contato com a liga, e por precipitados internos de Cr₂O₃ [5]. Para ligas com concentração superior a 30% em massa de cromo há a formação de uma única camada de Cr₂O₃ [5]. No caso das ligas Fe-Si (inferior a 3% em massa de Si) há a formação de sílica e/ou Fe₂SiO₄ dispersos na camada de Fe₃O₄ ou FeO [9]. Sobre esta camada há a formação de Fe₂O₃, ou Fe₃O₄ e Fe₂O₃, respectivamente.

Durante a oxidação de ligas A-B que formam óxidos imiscíveis a oxidação do metal de base A pode formar um ou mais compostos diferentes. Para simplificar a representação gráfica dos compostos formados foi considerada a formação de um único composto de A_aO_r na Figura 14.10. A formação de dois ou mais óxidos diferentes é possível para metais A que formam duas ou mais camadas de óxidos em contato com o meio oxidante.

Óxidos miscíveis – os cátions dos óxidos que apresentam mesmo grau de oxidação podem se substituir mutuamente. Por exemplo, soluções sólidas podem ocorrer entre os óxidos com cátions bivalentes tais como CoO, FeO, MnO e NiO, ou entre os óxidos com cátions trivalentes tais

como Fe_2O_3 , Al_2O_3 e Cr_2O_3 . A oxidação produz uma ou mais camadas de óxidos com proporções variáveis de cátions A e B representados pela fórmula geral $(\text{A,B})_y\text{O}_z$ (Figura 14.10IIc1 a 14.10IIc3).

Dependendo da concentração dos elementos químicos pode haver também a formação de soluções sólidas na forma de espinélios. Os espinélios são óxidos duplos (ou mistos) que apresentam fórmula geral $\text{AO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (AB_2O_4) onde os íons metálicos A e B apresentam mais comumente grau de oxidação 2+ e 3+, respectivamente (espinélio 2-3). Também pode haver espinélios com outras combinações de valências catiônicas tais como A^{4+} e B^{2+} (espinélio 2-4) ou A^{6+} e B^{1+} (espinélio 1-6) [1]. Na estrutura do espinélio os cátions metálicos ocupam as posições tetraédricas e octaédricas. No espinélio 2-3 um oitavo dos íons bivalentes ocupa a posição tetraédrica enquanto que a posição octaédrica é ocupada pelos íons trivalentes. A magnetita (Fe_3O_4) é um espinélio invertido (FeFe_2O_4) com relação ao espinélio 2-3, pois um oitavo da posição tetraédrica é ocupado pelos íons de ferro trivalentes [1].

O espinélio pode ser estequiométrico, $\text{AO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (AB_2O_4), ou não estequiométrico, $\text{A}_{3-x}\text{B}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$). Na estrutura do espinélio os cátions de mesmo grau de oxidação podem se substituir formando uma solução sólida de estequiometria variável, como por exemplo $(\text{Co,Fe})_{3-x}(\text{Cr,Al})_x\text{O}_4$.

No estágio transitório os óxidos miscíveis A_aO_r e B_bO_s da liga binária A-B (Figura 14.10II) reagem formando uma camada de espinélio na interface liga/filme ($\text{A}_{3-x}\text{B}_x\text{O}_4$), sobreposta por uma ou mais camadas de solução sólida do tipo $(\text{A,B})_y\text{O}_z$. Dependendo da composição da liga e das condições do meio pode haver também a formação de precipitados internos (oxidação interna) (Figura 14.10IIc1). À medida que a concentração do elemento de liga mais reativo B aumenta observa-se progressivamente o desaparecimento dos precipitados internos e depois do espinélio (Figuras 14.10IIc2 e 14.10IIc3). A(s) solução(ões) sólida(s) $(\text{A,B})_y\text{O}_z$ torna(m)-se cada vez mais rica(s) em B com o aumento de sua concentração na liga até que a partir de uma determinada concentração ocorre praticamente a oxidação seletiva de B formando uma única camada do óxido mais estável, B_bO_s (Figura 14.10IIa3).

A Figura 14.12 mostra em forma esquemática as camadas de óxidos formadas durante a oxidação de ligas Fe-Cr (% em massa) entre 600 °C e 800 °C após o estágio transitório [10-12]. Abaixo de aproximadamente 2% de Cr a liga sofre uma oxidação interna com formação de precipitados de Cr_2O_3 próximos à superfície da liga. A partir de aproximadamente 1,25% de Cr a cinética de oxidação diminui progressivamente por causa do desaparecimento do FeO e formação do espinélio $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$) na interface liga/filme. Entre 2% e 10% de Cr entra-se em uma faixa de concentrações caracterizadas por uma grande solubilidade do cromo no ferro. Dependendo da composição da liga e das condições do meio pode haver ou não a formação de espinélio, juntamente com a formação de solução sólida do cromo na magnetita e/ou na hematita. A partir de aproximadamente 10% de Cr, a solução sólida do cromo na magnetita não é mais observada. Para ligas com concentrações de cromo entre 10% e 13% o espinélio é suprimido e somente há a formação de soluções sólidas de ferro na cromita e de cromo na hematita. Acima de 13% de Cr a liga forma uma camada de Cr_2O_3 contendo concentrações muito baixas de Fe^{3+} em solução sólida.

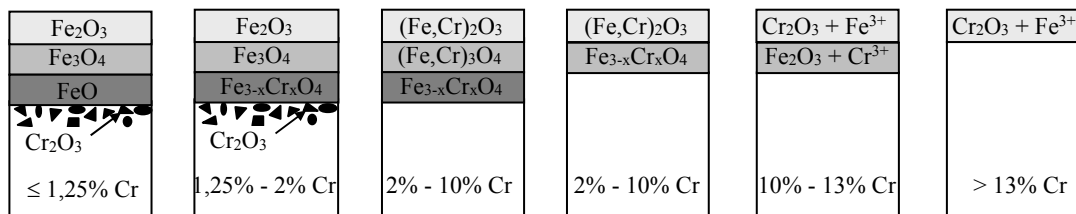


Figura 14.12. Ilustração em forma esquemática dos óxidos formados sobre ligas Fe-Cr (% em massa) entre 600 °C e 800 °C após o estágio transitório.

Deve-se tomar o cuidado para não confundir oxidação interna ou externa com a reação de formação da camada de óxido que pode ocorrer na sua interface interna e(ou) externa. A formação de uma camada interna por difusão aniônica pode conter nódulos de metais mais nobres quando a pressão parcial de oxigênio estiver abaixo da pressão de dissociação de seus respectivos óxidos. Por exemplo, na oxidação de ligas Fe - (5-30)% Ni [13] ou de aços contendo 4% Ni e 1,8% Cr (% em massa) [14] ocorre a formação de camadas externas de FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃, e de uma camada interna de FeO [13] ou de (Fe,Cr)₃O₄ [14] com nódulos metálicos de níquel, respectivamente, para temperaturas de oxidação entre 700 °C e 1050 °C. A formação de uma camada de (Fe,Cr)₃O₄ abaixo do FeO é termodinamicamente possível devido à presença de cromo que diminui a variação de energia de Gibbs de formação da magnetita (Fe,Cr)₃O₄, tornando-a mais estável do que o FeO [14].

A oxidação de ligas multicomponentes ocorre pelo mesmo processo de oxidação de ligas binárias, mas as interações entre as diferentes reações no estágio transitório são mais complexas, principalmente para concentrações em que ocorre oxidação de todos os elementos de liga. Várias reações simultâneas e/ou sucessivas podem ocorrer no estágio transitório antes da estabilização das fases. Após o estágio transitório pode haver a presença de vários óxidos formados por diferentes elementos metálicos.

14.5.2. Cinética de crescimento dos filmes

Embora os mecanismos de oxidação de ligas sejam mais complexos, eles apresentam determinadas similaridades com a oxidação de metais não ligados. O crescimento de óxidos protetores também ocorre pelo transporte das espécies iônicas através dos óxidos e a cinética de crescimento dos óxidos também pode ser influenciada pela pressão parcial do oxigênio. Contudo, os mecanismos difusionais e a cinética de crescimento de um óxido AO formado sobre o metal A não são necessariamente os mesmos daqueles em um óxido AO formado sobre uma liga contendo o elemento A. Isso pode acontecer porque os defeitos pontuais dos óxidos são influenciados pelas impurezas metálicas e pelos elementos de liga. Os elementos de liga também podem interferir na aderência dos filmes e no transporte de massa das espécies iônicas pelos contornos dos grãos dos óxidos. Portanto, a cinética de crescimento do filme em ligas depende dos produtos de corrosão formados, de sua microestrutura e dos defeitos estruturais.

As impurezas ou os elementos de liga podem se oxidar com graus de oxidação diferentes.

Quando um íon metálico (soluto) com grau de oxidação diferente daquele do cátion que constitui o óxido (solvente) estiver presente em solução sólida, ele aumenta ou diminui a concentração de defeitos catiônicos e, portanto, ele aumenta ou diminui a cinética de crescimento do óxido do tipo n ou p que cresce por difusão catiônica. De acordo com a Equação 14.26, se o soluto é um cátion com grau de oxidação inferior ao cátion do solvente, ele aumenta a concentração de cátions intersticiais no óxido. A constante da equação parabólica aumenta nos óxidos do tipo n contendo cátions intersticiais, pois o crescimento desses óxidos é majoritariamente devido à difusão de cátions intersticiais. Ao contrário, se o soluto é um cátion com grau de oxidação maior do que o cátion do solvente, ele provoca a formação de lacunas catiônicas (Equação 14.27), aumentando a constante da equação parabólica nos óxidos do tipo p que crescem por difusão lacunar catiônica.

Os cátions intersticiais dos óxidos do tipo n podem ocupar as lacunas catiônicas criadas pelo soluto com grau de oxidação superior ao cátion do solvente, diminuindo a concentração de cátions intersticiais e, conseqüentemente, diminuindo a constante da equação parabólica dos óxidos do tipo n que crescem por difusão de cátions intersticiais. As lacunas criadas pelo soluto anulam um número igual de cátions intersticiais de mesma valência. Para defeitos bivalentes:

$$M_i^{\bullet\bullet} + V_M^{\bullet\bullet} = 0 \quad (14.37)$$

O mesmo acontece nos óxidos do tipo p que crescem por difusão lacunar catiônica quando eles contêm soluto com grau de oxidação inferior ao cátion do solvente. Os cátions intersticiais criados pelo soluto diminuem a concentração de lacunas no óxido.

Portanto, nos óxidos do tipo n que crescem por difusão de cátions intersticiais os solutos de valência inferior aumentam a cinética de oxidação por causa do aumento na concentração de cátions intersticiais, contrariamente aos solutos de valência superior que diminuem a cinética de oxidação por causa da diminuição na concentração de cátions intersticiais. Ao contrário, nos óxidos do tipo p que crescem por difusão lacunar catiônica, a cinética de oxidação aumenta se eles contêm solutos de valência superior e diminui quando a valência do soluto é inferior por causa do aumento ou da diminuição da concentração de lacunas catiônicas, respectivamente. Por exemplo, os defeitos predominantes no óxido de zinco (ZnO) são cátions intersticiais (tipo n) e no óxido de níquel (NiO) são lacunas catiônicas (tipo p). A constante da equação parabólica (K_p) a 390 °C do ZnO formado sobre o zinco puro é de aproximadamente $8,0 \times 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, do ZnO formado sobre a liga Zn - 4% Li (% em massa) é de $2000,0 \times 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ (soluto Li^+), e do ZnO formado sobre a liga Zn - 1% Al (% em massa) é de $0,1 \times 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ (soluto Al^{3+}) [1]. Por outro lado, a constante da equação parabólica a 1000 °C do NiO formado sobre o níquel puro é de $3,8 \times 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ e do NiO formado sobre a liga Ni - 0,3% Cr (% em massa) é de $15,0 \times 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ (soluto Cr^{3+}) [1].

Nos materiais de construção usados em engenharia a dopagem tem maior influência na oxidação de materiais com elementos de liga em baixas concentrações. Por exemplo, pequenas concentrações de alumínio ou de cromo no ferro aumentam a cinética de oxidação acima de

570 °C em comparação com o ferro puro por causa do efeito de dopagem dos íons Al^{3+} ou Cr^{3+} no FeO e, eventualmente, no Fe_3O_4 (V''_{Fe}). É o mesmo efeito do Cr^{3+} no NiO formado sobre a liga Ni - 0,3% Cr. Quando a concentração do elemento de liga é suficiente para evitar a formação de FeO a cinética de oxidação diminui por causa da eliminação do FeO e da formação de um óxido mais protetor de espinélio. À medida que a concentração de alumínio ou de cromo no ferro aumenta, há a formação de óxidos mais protetores conforme apresentado na Figura 14.12. A partir de uma determinada concentração praticamente ocorre oxidação seletiva do elemento de liga e o efeito de dopagem passa a ser desprezível.

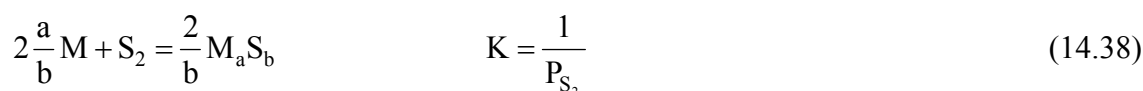
Admite-se que o crescimento dos óxidos de cromo e de alumínio a altas temperaturas ocorre predominantemente por meio da difusão catiônica e/ou por meio da difusão aniônica de oxigênio pelos contornos dos grãos dos óxidos. Portanto, dependendo das condições de ensaio e principalmente da composição e da microestrutura da liga pode-se ter difusão predominante de cátions ou de ânions, ou uma difusão paralela de ambos. Portanto, a formação de uma camada de óxido de cromo ou de alumínio pode apresentar cinéticas de crescimento diferentes dependendo da composição e da microestrutura da liga. Estudos experimentais também mostraram que a adição de baixas concentrações de terras raras, tais como o ítrio (Y), pode diminuir a difusão catiônica do alumínio e, portanto, a cinética de crescimento do óxido de alumínio [15,16]. Neste caso, o crescimento de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorre essencialmente por difusão aniônica do oxigênio pelos contornos dos grãos do óxido.

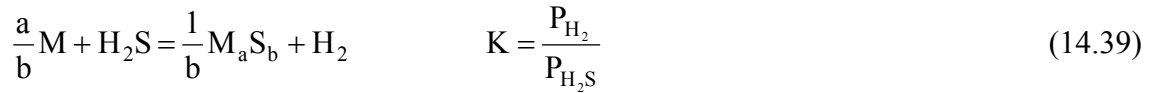
Na prática, o estudo da resistência à corrosão de ligas para aplicações a altas temperaturas é realizado por meio de ensaios termogravimétricos associados com a caracterização dos produtos de corrosão formados. A análise dos produtos de corrosão permite identificar e mapear as fases formadas em função da composição da liga para uma determinada condição de trabalho.

14.6. Sulfetação

A sulfetação é um termo utilizado para designar a formação de sulfetos metálicos, assim como muitos utilizam o termo oxidação para designar a formação de óxidos durante a corrosão por gases. Esses termos são utilizados por analogia às reações de formação de compostos específicos que ocorrem a altas temperaturas entre um material metálico e o meio gasoso, tais como a carbonetação e a nitretação.

A formação de sulfetos metálicos ocorre por meio da corrosão de materiais metálicos pelo enxofre ou gases contendo enxofre tais como o dióxido de enxofre (SO_2) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S). A sulfetação tem sido estudada em laboratório com dióxido de enxofre (S_2) ou com H_2S . A reação entre um metal (M) e o S_2 ou o H_2S resulta na formação de sulfeto(s) metálico(s). A reação geral e suas respectivas constantes de equilíbrio são as seguintes:





onde a e b são coeficientes estequiométricos, e P_{S_2} , P_{H_2S} e P_{H_2} são as pressões parciais de S_2 , de H_2S e de H_2 , respectivamente.

O ΔG° das Reações 14.38 e 14.39 são, respectivamente:

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{S_2} \quad \text{ou} \quad \log(P_{S_2}) = \frac{\Delta G^\circ}{2,303RT} \quad (14.40)$$

$$\Delta G^\circ = RT \ln(P_{H_2S}/P_{H_2}) \quad \text{ou} \quad \log\left(\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}\right) = \frac{\Delta G^\circ}{2,303RT} \quad (14.41)$$

A constante de equilíbrio da Reação 14.38 e da Reação 14.39 somente depende de $1/P_{S_2}$ e da relação P_{H_2}/P_{H_2S} , respectivamente. Portanto, a reação de corrosão depende da pressão parcial (atividade) de S_2 na primeira situação e da relação entre as pressões parciais de H_2 e H_2S na segunda situação.

A estabilidade termodinâmica dos sulfetos também pode ser representada em função da temperatura e da pressão parcial dos gases, como é feito com os óxidos (Figura 14.7). A Figura 14.13 mostra o diagrama de Ellingham de alguns sulfetos, calculado com os valores de variação de energia de Gibbs parcial molar padrão de formação (ΔG_f°) da literatura, em kJ por mol de S_2 [1].

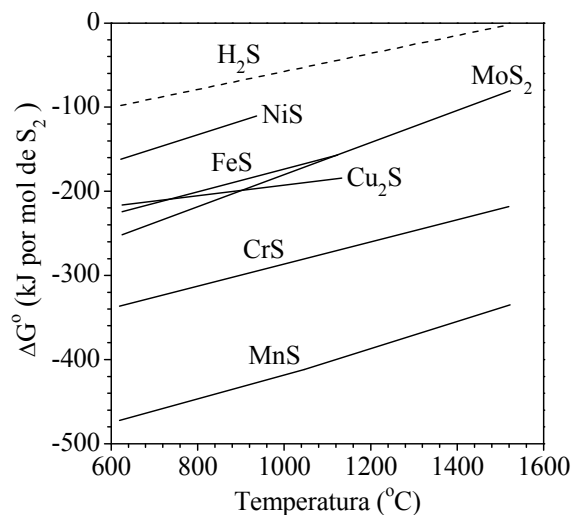


Figura 14.13. Variação de energia de Gibbs molar padrão de formação de sulfetos metálicos em função da temperatura [1].

De maneira análoga aos óxidos, quando o diagrama de Ellingham dos sulfetos contém a escala da pressão parcial do S_2 é possível saber a pressão parcial de S_2 de equilíbrio entre

oxidação do metal e redução do sulfeto M_aS_b da Reação 14.38 para uma determinada temperatura traçando uma reta a partir do ponto S da Figura 14.14 até a escala de P_{S_2} . A reta (1) em traço-ponto sobre a Figura 14.14 mostra que a pressão de dissociação do MnS a $800\text{ }^\circ\text{C}$ é de aproximadamente $P_{S_2} = 10^{-20}$ bar.

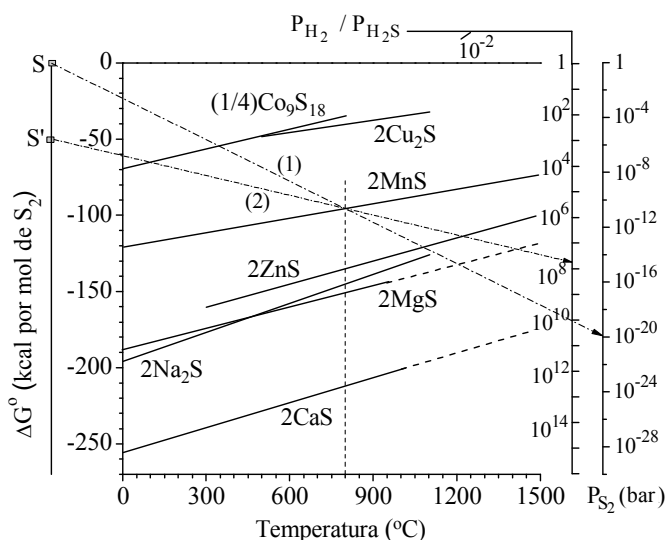


Figura 14.14. Diagrama de Ellingham de alguns sulfetos metálicos com as escalas de P_{S_2} e de P_{H_2} / P_{H_2S} [5].

Para valores inferiores à constante de equilíbrio (K) da Reação 14.39 a atmosfera torna-se mais rica em gás oxidante (H_2S), favorecendo a corrosão do metal. A Reação 14.39 tende à direita e a atmosfera é chamada de oxidante. Para valores superiores a K a atmosfera torna-se mais rica em gás redutor (H_2), provocando a redução do sulfeto metálico. Neste caso, a Reação 14.39 tende à esquerda e a atmosfera é chamada de redutora. Para saber a relação entre as pressões parciais de equilíbrio da Reação 14.39 para uma determinada temperatura traça-se uma reta a partir do ponto S' da Figura 14.14 passando pelo ponto de interseção entre a linha vertical da temperatura e a linha de ΔG° do sulfeto. Para o exemplo citado do MnS , o valor de P_{H_2} / P_{H_2S} é de aproximadamente $7,5 \times 10^7$ para a temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ (linha (2)). Deve-se observar que para essa temperatura já foi visto que a pressão parcial de S_2 de equilíbrio da Reação 14.38 é de 10^{-20} bar. O ponto de interseção das retas (1) e (2) à temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ define as pressões parciais de equilíbrio do sistema $H_2S-S_2-H_2$ para a temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$. Portanto, para qualquer ponto de interseção sobre a linha vertical de uma determinada temperatura, entre as retas com origem em S e S' , é possível saber a pressão parcial de S_2 para qualquer valor de P_{H_2} / P_{H_2S} ou *vice-versa*, pois a reação e as pressões de equilíbrio entre essas fases gasosas são as seguintes:



$$K = P_{S_2} (P_{H_2} / P_{H_2S})^2 \quad \text{ou} \quad P_{S_2} = K (P_{H_2S} / P_{H_2})^2 \quad (14.43)$$

Comparando a estabilidade termodinâmica entre os óxidos e os sulfetos que formam compostos com fórmulas equivalentes M_aO_b e M_aS_b observa-se que a variação de energia de Gibbs molar padrão de formação dos óxidos é menor do que aquela dos sulfetos. Para exemplificar, a Tabela 14.3 mostra o ΔG° de alguns compostos para temperatura de 727 °C [1]. A tabela mostra que os sulfetos metálicos são termodinamicamente menos estáveis do que seus pares de óxidos metálicos de mesma estequiometria e, portanto, apresentam uma menor energia de ligação do que os respectivos óxidos. Este fato leva a duas conclusões gerais sobre o comportamento à corrosão [1]:

1. Os sulfetos apresentam maior concentração de defeitos pontuais do que os óxidos para uma mesma temperatura.
2. Os sulfetos apresentam menor temperatura de fusão do que os óxidos de mesma estequiometria.

Tabela 14.3. Variação de energia de Gibbs molar padrão de formação de sulfetos e de óxidos para temperatura de 727 °C [1].

Sulfetos		Óxidos	
Composto	ΔG° (kJ·mol ⁻¹ de S ₂)	Composto	ΔG° (kJ·mol ⁻¹ de O ₂)
NiS	- 67	NiO	- 149
FeS	- 98	FeO	- 207
MnS	- 213	MnO	- 312
Al ₂ S ₃	- 508	Al ₂ O ₃	- 1356
ZrS ₂	- 522	ZrO ₂	- 908

As reações de metais ou de ligas com o enxofre são governadas pelos mesmos princípios básicos daqueles entre o oxigênio e os materiais metálicos. Porém, a difusão através dos sulfetos é, geralmente, muito mais rápida do que aquela através dos óxidos de fórmulas equivalentes. Este fato está diretamente relacionado com os altos desvios de estequiometria dos sulfetos comparados com aqueles dos óxidos. Por exemplo, o desvio de estequiometria (y) no sulfeto de cobre (Cu_{2-y}S) formado a altas temperaturas pode ser de até 0,35 (Cu_{1,65}S), que corresponde a uma concentração atômica de defeitos pontuais de 17,5% [17], enquanto que no óxido de cobre (Cu_{2-y}O) o desvio de estequiometria pode ser de no máximo 2×10^{-3} a 1025 °C e 0,1 bar de O₂ [5]. Porém, nem todos os sulfetos apresentam altos desvios de estequiometria. Os sulfetos de metais refratários tais como o MoS₂ e o WS₂ apresentam baixos desvios de estequiometria. O desvio de estequiometria do MoS₂, por exemplo, é da ordem de 10^{-4} a aproximadamente 1000 °C [17]. O desvio de estequiometria do MnS é menor do que aquele do MnO [5].

Os desvios de estequiometria repercutem diretamente na resistência à corrosão dos materiais comumente usados a altas temperaturas, que são as ligas à base de ferro, de níquel e de cobalto, normalmente contendo alumínio e/ou cromo. A diferença no valor de K_p do ferro a 800 °C ou do cromo a 1000 °C é de duas ou cinco ordens de grandeza maior na corrosão em 1 bar de S₂ quando comparada com aquela em 1 bar de O₂, respectivamente [5].

Além da maior variação de estequiometria dos sulfetos, determinados sistemas metal-enxofre formam eutéticos de baixo ponto de fusão como é o caso dos metais de base das ligas mais usadas a altas temperaturas em atmosferas oxidantes tais como o ferro, o níquel e o cobalto. Para o sistema Ni-S, a formação do eutético ocorre para uma concentração atômica de aproximadamente 33% (~ 23% em massa) de S e o ponto de fusão do eutético é de 635 °C [18]. O eutético é formado pela solução sólida (ss) do enxofre no níquel (Ni-S_{ss}) e pela fase Ni_{3±x}S₂. Quando o níquel entra em contato com o enxofre acima de 635 °C a cinética de corrosão aumenta devido à formação de fase líquida de Ni-S em contato com o material metálico. A fase líquida na interface metal/filme provoca a perda de aderência e de estabilidade mecânica dos sulfetos metálicos sólidos das camadas externas. A difusão na fase líquida é bem maior do que no estado sólido, aumentando a corrosão do material metálico. Em temperaturas mais baixas o níquel também tem baixa resistência à corrosão em presença de enxofre por causa da formação das fases Ni_{3±x}S₂ e Ni_{1-x}S [18]. Essas fases apresentam grandes variações de estequiometria e crescem rapidamente por causa da difusão dos defeitos pontuais.

Outra constatação é a baixa temperatura de fusão dos sulfetos comparada com aquela dos óxidos. O NiS funde em torno de 806 °C e o NiS₂ a aproximadamente 1023 °C [18]. O ponto de fusão do óxido de níquel NiO é de aproximadamente 1990 °C [1]. Em conclusão, o comportamento à corrosão do níquel em meio gasoso de enxofre a altas temperaturas é medíocre e completamente diferente daquele em meio gasoso de oxigênio, onde o níquel e suas ligas apresentam uma das melhores resistências à corrosão, comparados com os materiais metálicos comumente usados a altas temperaturas.

No sistema Co-S o ponto de fusão do eutético Co-S_{ss}/Co₄S₃ ocorre a 880 °C e no sistema Fe-S o ponto de fusão do eutético Fe-S_{ss}/FeS ocorre a 985 °C [1,5]. Para evitar a formação de eutéticos de baixo ponto de fusão e de sulfetos de baixa resistência à corrosão é necessário realizar revestimentos protetores ou adicionar elementos de liga tais como o cromo e/ou alumínio em concentração suficiente no metal de base (Fe, Ni, Co) para formar camadas de sulfetos de cromo e/ou de alumínio que são mais resistentes à corrosão do que os sulfetos de ferro, de níquel ou de cobalto.

Os diagramas de equilíbrio permitem saber quais são os compostos que podem se formar a uma determinada temperatura. Assim como na corrosão pelo oxigênio, a sucessão das camadas de sulfetos que se formam entre as interfaces metal/filme e filme/gás é lida da esquerda para a direita no diagrama de equilíbrio para uma determinada temperatura, respectivamente. Dependendo da temperatura, do metal, da atividade do gás oxidante e dos elementos de liga (no caso de ligas) pode haver a formação de sulfetos internos e/ou filmes externos com uma ou mais camadas de sulfetos.

14.7. Corrosão em meios contendo mistura de gases

14.7.1. Sistemas M-CO₂-CO e M-H₂O-H₂

A combustão de combustíveis fósseis e de biomassa são os casos mais comuns de emissão de óxidos de carbono. Quando a combustão é completa os principais produtos da reação são o CO₂ e o H₂O(g). Se a combustão é incompleta, há também a formação de CO. Os produtos de combustão também contêm cinzas e substâncias residuais devido à queima incompleta e/ou devido à presença de impurezas na matéria prima.

O equilíbrio de um metal (M) com seu produto de corrosão (M_aO_b) em meio gasoso de CO₂-CO pode ser representado pela equação geral 14.44.



A constante de equilíbrio da Reação 14.44 somente depende da relação entre as pressões parciais de CO (P_{CO}) e de CO₂ (P_{CO₂}):

$$K = P_{CO} / P_{CO_2} \quad (14.45)$$

Portanto, a reação de corrosão depende da relação entre as pressões parciais (atividades) de CO e de CO₂. Para valores inferiores a *K* da Reação 14.44 a atmosfera torna-se mais rica em gás oxidante (CO₂), provocando a oxidação do metal, e para valores superiores a *K* da Reação 14.44 a atmosfera torna-se mais rica em gás redutor (CO), provocando a redução do óxido metálico.

Os gases de combustão normalmente contêm pouco CO, favorecendo a oxidação dos materiais metálicos. Por outro lado, nas zonas de temperaturas intermediárias do alto forno usado em siderurgias para a produção de ferro gusa a pressão parcial de CO é elevada. O CO reage com os óxidos de ferro provocando a redução em cadeia do ferro até grau de oxidação zero (metal).

A relação entre as pressões parciais de CO e de CO₂ de equilíbrio da Reação 14.44 pode ser lida diretamente no diagrama de Ellingham dos óxidos para uma determinada temperatura. Basta traçar uma reta do ponto *C* até a escala de P_{CO}/P_{CO₂} passando pelo ponto de interseção entre a linha vertical da temperatura e a linha de Δ*G*^o do óxido de interesse. Por exemplo, para o óxido de cromo (Cr₂O₃) o valor de P_{CO}/P_{CO₂} de equilíbrio da Reação 14.44 é de aproximadamente 7,5 × 10³ para a temperatura de 1000 °C (reta traço-ponto sobre a Figura 14.7). Para essa relação de mistura pode-se observar que a pressão parcial de oxigênio de dissociação do óxido de cromo a 1000 °C é de aproximadamente 10⁻²¹ bar. Portanto, dependendo do processo pode-se controlar a pressão parcial de oxigênio e, por consequência, o sentido da Reação 14.44 por meio de misturas de CO-CO₂.

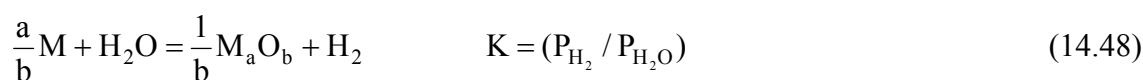
A Equação 14.46 representa a reação no equilíbrio do sistema gasoso CO₂-CO-O₂. Por meio da constante de equilíbrio (*K*) da Reação 14.46 é possível determinar a pressão parcial de

oxigênio do sistema em função da pressão parcial de CO₂ e de CO (Reação 14.47) para uma determinada temperatura. A pressão parcial de oxigênio do sistema CO₂-CO-O₂ pode ser determinada por meio do diagrama de Ellingham (Figura 14.7) pelo mesmo procedimento daquele mencionado para o sistema H₂S-H₂-S₂ (Reação 14.42).



$$P_{\text{O}_2} = K(P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}})^2 \quad (14.47)$$

A altas temperaturas o vapor de água também pode provocar a corrosão de materiais metálicos. O equilíbrio de um metal com seu produto de corrosão em meio gasoso de H₂O-H₂ pode ser representado pela seguinte reação:



A relação entre as pressões parciais de equilíbrio da Reação 14.48 também pode ser obtida diretamente do diagrama de Ellingham dos óxidos por meio do mesmo procedimento descrito anteriormente para os gases de CO-CO₂, mas a reta deve ser traçada do ponto *H* até a escala de $P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}$. Para o óxido de cromo (Cr₂O₃) o valor de $P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}$ de equilíbrio da Reação 14.48 é de aproximadamente $4,8 \times 10^3$ para a temperatura de 1000 °C (reta tracejada sobre a Figura 14.7). Com essa relação de $P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}$ na atmosfera gasosa também constata-se que a pressão parcial de oxigênio de dissociação do óxido de cromo a 1000 °C é de aproximadamente 10^{-21} bar. Portanto, o hidrogênio gasoso também pode ser utilizado para diminuir a pressão parcial de oxigênio e gerar uma atmosfera redutora quando necessário em um ambiente fechado. Contudo, em equipamentos metálicos o hidrogênio pode provocar uma danificação interna no material e/ou a descarbonetação de aços.

Descarbonetação por hidrogênio – a descarbonetação por hidrogênio pode ocorrer a altas temperaturas em equipamentos de aço da indústria química e petroquímica que processam substâncias contendo hidrogênio ou que operam em meios gasosos contendo compostos de hidrogênio em condições descarbonetantes. Em condições descarbonetantes o hidrogênio proveniente do processamento de substâncias químicas ou de atmosferas gasosas contendo compostos de hidrogênio provoca a descarbonetação de aços-carbono ou de aços baixa liga de acordo com as seguintes reações:



onde C_{ss} é o carbono em solução sólida no ferro, H é o hidrogênio atômico e Fe₃C é a

cementita – precipitado de carboneto de ferro.

Em condições descarbonetantes em presença de vapor de água, as moléculas de água que se adsorvem na superfície do aço formam CH_4 e CO . Na descarbonetação em presença de H_2O e/ou CO_2 adsorvidos também pode haver oxidação de metal.

O hidrogênio adsorvido na superfície metálica reage com a cementita e com o carbono da solução sólida que se encontram na superfície do material. A reação consome carbono do aço e produz gás metano (CH_4) que se dissipa na atmosfera gasosa, levando a uma descarbonetação da superfície do aço. A descarbonetação em profundidade ocorre pela difusão do carbono da solução sólida em direção à superfície do aço, provocando a dissolução dos precipitados contendo carbono.

Dependendo do material e das condições operacionais, pode haver um ataque preferencial em profundidade nos contornos de grãos do material pelo hidrogênio atômico dissolvido. O gás metano que fica preso exerce pressão interna, podendo levar a uma deformação plástica localizada ou à formação de fissuras.

Termodinamicamente, o metano é mais estável do que a cementita para temperaturas superiores a aproximadamente $550\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. A adição de elementos de liga tais como Cr, Mo, V, Ti e Nb forma carbonetos mais estáveis do que o metano e do que a cementita para temperaturas entre $0\text{ }^\circ\text{C}$ e $1500\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Portanto, a suscetibilidade à descarbonetação dos aços diminui com a adição desses elementos químicos estabilizadores.

Carbonetação/descarbonetação – o sentido da Reação 14.49 depende da pressão parcial de H_2 e de CH_4 . Para atmosferas ricas em metano tem-se a cementação dos aços. A cementação é um tratamento termoquímico realizado para melhorar propriedades mecânicas de superfície dos aços. A cementação gasosa é realizada em atmosfera controlada contendo gases carbonetantes de hidrocarbonetos e/ou CO (Reação 14.51). O sentido das Reações 14.49 e 14.51 é da direita para a esquerda, liberando o carbono que, em seguida, penetra no aço por difusão. Neste caso, tem-se o fenômeno de carbonetação, contrário ao da descarbonetação.



A carbonetação aumenta a dureza e a resistência ao desgaste dos aços, mas pode diminuir a resistência à corrosão dependendo dos elementos de liga e suas concentrações. O carbono forma preferencialmente carbonetos com elementos mais reativos e mais resistentes à corrosão do que o ferro, tais como Al, Cr, Mo e Ti. A formação de carbonetos diminui a concentração desses solutos em solução sólida e o material pode ficar suscetível ou mais suscetível à corrosão.

De acordo com as Reações 14.44 e 14.51, para atmosferas ricas em CO_2 o sentido das reações é da esquerda para a direita. Nesses casos, ocorre a descarbonetação dos aços e/ou a oxidação de materiais metálicos.

Desprendimento de particulados devido aos ciclos de oxidação e de redução em meio carbonetante – de acordo com a Reação 14.44, para altas pressões parciais de CO o sentido da

reação é da direita para a esquerda, provocando a redução do óxido metálico, que pode ser homogênea ou heterogênea. A redução expõe o material metálico em contato com o CO que libera carbono de acordo com a Reação 14.51 (reação da direita para a esquerda). A alta atividade de carbono provoca uma intensa carbonetação nas regiões da superfície metálica e proximidades. A saturação em carbono provoca a formação de carbonetos metálicos e de grafite. Quando a atmosfera é alternada para oxidante (CO₂) o carbono é queimado e liberado para a atmosfera na forma de CO (Reação 14.51), deixando a superfície metálica porosa e quebradiça por causa da perda de carbono. Ao mesmo tempo o metal se oxida (Reação 14.44) e se desprende, podendo ser carregado pelo fluxo gasoso. Esse fenômeno foi chamado de *Metal dusting* (formação de pó/poeira metálica) porque os particulados são parecidos com um pó fino que se desprende do material metálico. Os particulados são constituídos de óxidos, carbonetos, metal e fuligem [19].

A danificação se manifesta na forma de ataque generalizado ou na forma de cavidades em aços e ligas usados a altas temperaturas tais como ligas de cobalto e de níquel [19]. O desprendimento de particulados pode ocorrer a altas temperaturas em materiais sujeitos a ciclos entre atmosferas oxidantes e redutoras. O ciclo de oxidação pode ser em qualquer meio oxidante contendo oxigênio enquanto que o ciclo de redução tem que ser em atmosfera carbonetante para o fenômeno se manifestar. A atividade de carbono tem que ser suficientemente elevada para provocar a carbonetação e a grafitização. A queima do grafite em atmosfera oxidante é a principal causa de formação de porosidades na superfície metálica.

14.7.2. Sistema M-SO₂-O₂

Quando o meio gasoso contém elementos oxidantes diferentes como é o caso de meios gasosos contendo enxofre e oxigênio, eles podem reagir a altas temperaturas com os materiais metálicos e formar compostos de oxigênio e/ou de enxofre dependendo da pressão parcial dos gases. Dependendo do metal ou da liga, da temperatura e da pressão parcial dos gases várias fases podem se formar. O diagrama de estabilidade termodinâmico isotérmico é um recurso teórico que permite prever as fases que podem se formar em uma determinada temperatura em função das atividades dos reagentes. A altas temperaturas a estabilidade termodinâmica das fases é mais comumente representada por meio de gráficos bidimensionais em função das pressões parciais dos gases do sistema. Por exemplo, para o sistema M-SO₂-O₂, onde M é um metal que se oxida com grau de oxidação 2+, os produtos de corrosão que podem se formar em função das pressões parciais dos gases oxidantes são os seguintes [1]:



Para um metal ou liga que forma mais do que um óxido ou sulfeto para uma determinada temperatura, as possíveis fases sólidas podem ser generalizadas pelas fórmulas M_aO_b , M_cS_d e $M_x(SO_4)_y$. Para as Reações 14.52 a 14.56 os coeficientes estequiométricos são iguais a 1 ($a = b = c = d = x = y = 1$).

A Figura 14.15 mostra, em forma esquemática, as regiões de estabilidade das fases sólidas das Reações 14.52 a 14.56 em um gráfico bidimensional de $\log(P_{SO_2})$ versus $\log(P_{O_2})$. A reação de corrosão somente ocorre para pressões parciais de SO_2 e/ou de O_2 acima da pressão de dissociação dos sulfetos e/ou dos óxidos. Baixas pressões parciais de oxigênio favorecem a formação de sulfetos metálicos, enquanto que altas pressões parciais de oxigênio levam à formação de óxidos metálicos.

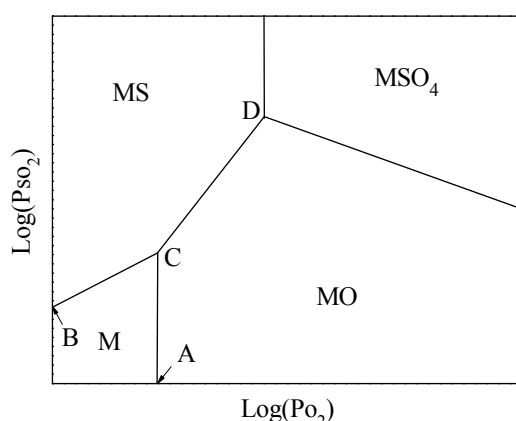


Figura 14.15. Diagrama de equilíbrio ilustrativo do sistema M- SO_2 - O_2 referente às fases sólidas das Reações 14.52 a 14.56 [1].

As linhas do diagrama correspondem ao equilíbrio entre as fases de mesma linha de fronteira. Por exemplo, para as linhas A-C e B-C do plano $\log(P_{SO_2}) - \log(P_{O_2})$ da Figura 14.15 o equilíbrio é entre as fases M/MO (Reação 14.52) e M/MS (Reação 14.53), respectivamente. Para a linha entre os pontos C-D tem-se o equilíbrio entre MO e MS de acordo com a Reação 14.55.

O dióxido de enxofre (SO_2) de origem antropogênica é proveniente principalmente da combustão de biomassa e de combustíveis fósseis contendo enxofre. Em presença de oxigênio o dióxido de enxofre é parcialmente oxidado para SO_3 . Portanto, em atmosfera de SO_2 contendo oxigênio tem-se os seguintes equilíbrios no meio gasoso:



De acordo com as Reações 14.57 e 14.58, cada ponto do plano $\log(P_{SO_2}) - \log(P_{O_2})$ corresponde uma pressão parcial de SO_3 e de S_2 . Portanto, os diagramas de estabilidade das fases também podem ser representados no plano $\log(P_{SO_3}) - \log(P_{O_2})$ ou $\log(P_{S_2}) - \log(P_{O_2})$. A

Figura 14.16 mostra um diagrama fictício, no plano $\log(P_{S_2}) - \log(P_{O_2})$, das regiões de estabilidade de produtos de corrosão que podem se formar em uma determinada temperatura.

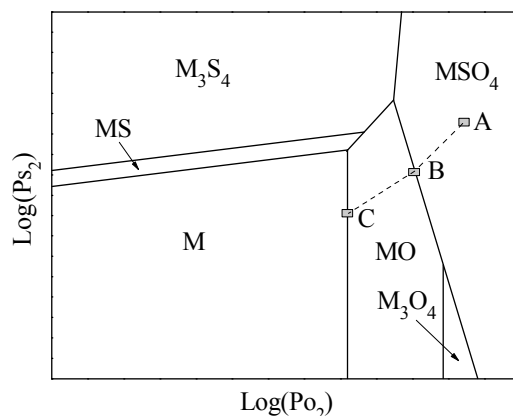


Figura 14.16. Diagrama de equilíbrio fictício do sistema M-S₂-O₂ para uma determinada temperatura.

Pode-se observar na Figura 14.16 que para as mais altas pressões parciais de S₂ e de O₂ existe a possibilidade de formação de várias fases. Se houver a formação de uma camada externa compacta, a(s) fase(s) formada(s) entre o metal e a camada externa, depois do estágio transitório, depende(m) das atividades de enxofre e de oxigênio nas interfaces das camadas do filme. Por exemplo, supondo que haja a formação de uma camada externa compacta da fase MSO₄ para as pressões parciais de S₂ e de O₂ do meio gasoso correspondentes ao ponto A da Figura 14.16, então a camada de MSO₄ controla as atividades de oxigênio e de enxofre na sua interface interna. Supondo que as atividades do enxofre e do oxigênio nas interfaces das fases entre o metal e o meio gasoso correspondem aos pontos de equilíbrio B (MO/MSO₄) e C (M/MO) da Figura 14.16, então tem-se a formação de uma camada de MO, em contato com o metal, sobreposta por uma camada de MSO₄.

Embora seja possível calcular as fases termodinamicamente estáveis em função das atividades dos reagentes para uma determinada temperatura, os diagramas termodinâmicos não fornecem informações sobre a cinética das reações e sobre as características físicas das fases. Também não é possível prever se as fases são aderentes ou não. Sendo assim, os ensaios termogravimétricos são indispensáveis para avaliar o desempenho do material nas condições desejadas. A caracterização experimental das fases presentes, de sua microestrutura e distribuição fornecem informações complementares que ajudam na interpretação dos resultados experimentais, principalmente quando se trata de materiais ligados.

14.8. Corrosão por compostos voláteis de cloretos

O cloro é utilizado na fabricação de uma série de produtos químicos e de materiais poliméricos tais como PVC (cloreto de polivinila), fibras e borrachas sintéticas. Durante a fabricação, ou durante o aquecimento ou queima de substâncias contendo cloro ocorre a volatilização de compostos de cloretos. Os compostos voláteis de cloretos podem entrar em

contato com os materiais metálicos a altas temperaturas por meio do ar atmosférico contaminado e/ou por meio da queima de substâncias contaminadas ou de substâncias contendo cloro. Os cloretos do mar também podem contaminar o ar atmosférico e a fabricação de produtos ou materiais devido à contaminação da matéria prima, como é o caso, por exemplo, da contaminação do petróleo pelos sais de cloretos da água do mar injetada nos poços de petróleo ou pelos sais de cloretos que se encontram naturalmente misturados com o petróleo. A queima de combustível ou de matéria orgânica contaminados com cloretos gera vapor de HCl (veja na Reação 14.60). A reação geral de corrosão de um metal com o HCl pode ser representada por:



A reação de materiais metálicos com compostos voláteis de cloretos tem como resultado a formação de cloretos metálicos $M_a\text{Cl}_b$. Em presença de filmes passivos, os vapores de cloretos atacam os filmes e, em seguida, os materiais metálicos.

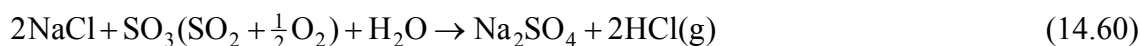
Os cloretos metálicos, de metais comumente usados em aplicações de engenharia a altas temperaturas, apresentam baixa temperatura de fusão e de ebulição quando comparados com seus respectivos óxidos metálicos. Portanto, a temperatura máxima de trabalho depende dos materiais usados e é limitada pela temperatura de fusão dos cloretos metálicos formados sobre os materiais. Os metais mais resistentes à corrosão pelos compostos voláteis de cloretos a altas temperaturas são o Ni, o Co, o Cr, o Mn e o Mg, pois seus respectivos cloretos metálicos apresentam as maiores temperaturas de fusão e de ebulição comparados com os outros metais usados em engenharia [20]. Contudo, dependendo da pressão parcial de oxigênio determinados metais tais como o cromo e o molibdênio formam oxicloretos metálicos muito voláteis, deixando os materiais completamente desprotegidos [21].

Em presença de oxigênio ocorre competição entre a formação de óxidos metálicos estáveis e a formação de cloretos/oxicloretos metálicos a altas temperaturas. O coeficiente n da equação de variação de massa por unidade de área em função do tempo (Equação 14.4) pode variar entre 0,5 (equação parabólica) e 1 (equação linear) dependendo do material metálico, da pressão parcial dos agentes oxidantes e da temperatura.

14.9. Depósitos de sais e cinzas corrosivos

A combustão de combustíveis fósseis contendo impurezas ou a queima de matéria orgânica em presença de enxofre e sais de cloretos resulta na formação de cinzas e/ou sais corrosivos a altas temperaturas. A fusão desses particulados depositados na superfície metálica provoca uma rápida degradação do material. É o mesmo processo da chamada corrosão a quente, que ocorre com materiais em contato ou que retêm sais fundidos.

A combustão de substâncias contendo enxofre e sódio resulta na formação de sulfato de sódio (Na_2SO_4):



O cloreto de sódio da Reação 14.60 pode ser proveniente do ar atmosférico poluído e/ou do combustível contaminado com cloreto de sódio. Pode-se observar na Reação 14.60 que a formação de sulfato de sódio também pode resultar da reação do dióxido de enxofre proveniente do ar atmosférico. Isso significa que a formação de sulfato de sódio pode ocorrer mesmo na ausência de enxofre e sódio no combustível. Portanto, a queima de combustíveis fósseis ou de biomassa com ar atmosférico poluído com dióxido de enxofre e cloreto de sódio também resulta na formação de sulfato de sódio. Independentemente da origem do SO_2 é necessário a presença de oxigênio para que, pelo menos, parte do SO_2 possa se transformar em SO_3 de acordo com a Reação 14.57. Com isso também pode-se concluir que a queima com excesso de oxigênio favorece a formação de Na_2SO_4 e de HCl gasoso (g).

De acordo com a Tabela 12.3 os principais componentes do sal marinho são: NaCl , MgCl_2 , Na_2SO_4 , CaCl_2 e KCl . Se o NaCl da Reação 14.60 for substituído por MgCl_2 , CaCl_2 ou KCl tem-se a formação de sulfato de magnésio, sulfato de cálcio ou sulfato de potássio, respectivamente. O sulfato de sódio é o principal sal formado durante a combustão de combustíveis fósseis contendo enxofre por causa da maior concentração de NaCl no sal marinho. A queima incompleta também pode resultar na deposição de sais residuais de cloretos.

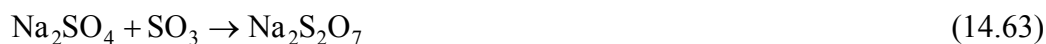
Dependendo da origem, determinados petróleos podem conter altas concentrações de impurezas de vanádio na forma de compostos organometálicos. Durante a combustão forma-se vários óxidos de vanádio. O pentóxido de vanádio (V_2O_5) é a cinza que se forma durante a queima com excesso de oxigênio. As partículas de V_2O_5 catalisam a Reação 14.57, favorecendo a formação de sulfatos [22].

A formação de sulfatos também pode resultar da reação entre o SO_3 com cinzas de metais alcalinos [22]:



O ponto de fusão do Na_2SO_4 é de 884°C [5], mas a reação com outros sais e/ou cinzas depositados na superfície metálica diminui o ponto de fusão do(s) produto(s) formado(s), principalmente quando há a formação de eutético. O ponto de fusão do V_2O_5 é de 670°C [23]. O sulfato de sódio e o pentóxido de vanádio formam vanadato de sódio com ponto eutético a 535°C . Dependendo da proporção entre Na_2SO_4 e V_2O_5 várias composições de vanadatos podem se formar com pontos de fusão entre aproximadamente 535°C e 650°C [23].

Para temperaturas inferiores a aproximadamente 500°C o Na_2SO_4 pode reagir com o SO_3 e formar pirossulfato de sódio, cuja temperatura de fusão é de 400°C [5]:



A operação de equipamentos em temperaturas acima do ponto de fusão dessas substâncias depositadas na superfície metálica provoca corrosão acelerada, também chamada de corrosão catastrófica. As substâncias fundidas dissolvem os filmes protetores de óxidos e atacam os materiais metálicos. Rapidamente forma-se um filme espesso e poroso de produtos de corrosão nas partes metálicas cobertas pelos sais fundidos.

Referências

- [1] LANDOLT, D. *Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*. Lausanne (Suíça): Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, p. 299, 305, 338, 350, 362, 370.
- [2] ATKINSON, H.V. *Oxidation of Metals*, 24, p. 177, 1985.
- [3] GESMUNDO, F.; VIANI, F. *Corrosion Science*, 18, p. 217, 1978.
- [4] PILLING, N.B.; BEDWORTH, R.E. *Journal of the Institute of Metals*, 29, p. 529, 1923.
- [5] KOFSTAD, P. *High Temperature Corrosion*. Londres: Elsevier Applied Science, 1988, p. 7, 34, 235, 361, 366, 425, 429.
- [6] BIRKS, N.; MEIER, G.H. *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*. Londres: Edward Arnold, 1983, p. 50, 54, 73.
- [7] WAGNER, C. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, B21, p. 25, 1933.
- [8] RAHMEL, A. *Chemical Metallurgy of Iron and Steel*, em Proceedings of the International Symposium on Metallurgic Chemistry-Applications in Ferrous Metallurgy, University of Sheffield, Londres, artigo número 146, 1973, p. 395.
- [9] MOSELEY, P.T.; TAPPINAUD, G.; RIVIERE, J.C. *Corrosion Science*, 22, p. 69, 1982.
- [10] ARIES, L.; ROY, J.; BOUISSOU, T.; SEMPERE, R. *Materials Science and Technology*, 7, p. 24, 1991.
- [11] PATRIC, A.; JACOB, K.T. *Journal of the American Ceramic Society*, 65, p. 117, 1982.
- [12] NEWCOMB, S.B.; STOBBS, W.M. *Materials Science and Technology*, 4, p. 384, 1988.
- [13] MOREAU, J.; BENARD, J. *Les Différents Modes d'Oxydation des Alliages*, em L'Oxydation des Métaux, Tomo I, BENARD, J. (editor). Paris: Guathier-Villars, 1964, p. 332.
- [14] GEMELLI, E.; GALERIE, A.; CAILLET, M. *Journal of Materials Science*, 31, p. 6627, 1996.
- [15] PINT, B.A.; MARTIN, J.R.; HOBBS, L.W. *Oxidation of Metals*, 39, p. 167, 1993.
- [16] TOLPYGO, V.K.; GRABKE, H.J. *Oxidation of Metals*, 41, p. 343, 1994.
- [17] MROWEC, S.; PRZYBYLSKI, K. *Oxidation of Metals*, 23, p. 117, 1985.
- [18] SEIERSTEN, M.; KOFSTAD, P. *Corrosion Science*, 22, p. 487, 1982.
- [19] ROBERGE, P.R. *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. New York: McGraw Hill, 2008, p. 704.
- [20] LAI, G.Y. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 43, p. 54, 1991.
- [21] DANIELEWSKI, M. *Gaseous Corrosion Mechanisms*, em Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM Handbook, ASM International, v. 13A, 2003, p. 106.
- [22] GENTIL, V. *Corrosão*. 3ª Edição, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996, p. 129.

- [23] KERBI, R.C.; WILSON, J.R. *Canadian Journal of Chemistry*, 51, p. 1032, 1973.