

Universidade do Porto
DEPARTAMENTO ENGENHARIA MECÂNICA
FACULDADE DE ENGENHARIA

C U R S O

Materiais de construção Mecânica
--

ORGANIZAÇÃO:

Centro de Estudos de Engenharia Mecânica

PATROCÍNIO:

Grupo Português da Fractura

Ordem dos Engenheiros

COLABORAÇÃO:

— Centro de Ciências e Tecnologia dos Materiais da
Universidade do Minho (CCTM/UM)

PORTO — 28 de Junho a 2 de Julho de 1982

LISBOA — 21 a 25 de Junho de 1982

CORROSÃO E RESISTÊNCIA AO AMBIENTE

Luís Guerra Rosa (a)

INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento dos materiais, nas suas várias formas: metais, polímeros, cerâmicos, compósitos, o conceito de corrosão tem-se vindo a alargar. Assim, uma definição sucinta, mas geral, de corrosão terá de ser dada de um modo vago, por exemplo, dizendo simplesmente que é a deterioração do material ou das suas propriedades devido a uma interacção com o ambiente que o envolve. Algumas vezes a deterioração é acompanhada de aumento de massa no material, outras vezes por uma diminuição, outras ainda são as propriedades globais do material que são afectadas. Embora a maioria dos processos de corrosão sejam de natureza electroquímica existem alguns processos que o não são.

De modo simplista pode dizer-se que a corrosão dos metais é a mais frequente e que isso deriva do facto de a grande maioria deles não serem utilizados na prática no seu estado natural. Na verdade, quase todos os metais encontram-se na natureza na forma de óxidos, sulfuretos ou outro tipo de compostos químicos. Muito poucos metais aparecem na natureza no estado metálico. Assim como praticamente todos derivam de minérios (minerais ou rochas), tendem também a retomar com o tempo aquela forma e a corrosão é um processo que lhes vai permitir realizar esse tão desejado regresso à natureza.

No caso dos polímeros e dos materiais cerâmicos o retorno à natureza não é tão evidente. A corrosão nos polímeros surge porque as ligações entre as moléculas orgânicas que formam o material podem ser afectadas pelos ambientes. Nestes materiais a corrosão toma geralmente a forma de uma deterioração das propriedades e não de um desaparecimento ou desgaste progressivo de parte do material inicial. Um exemplo de corrosão em polímeros é o envelhecimento da borracha com formação de microcavidades e em seguida de "crazes" conduzindo à fissuração, o qual é devido ao ataque pelo ozono existente no ar. Outro exemplo é a degradação das propriedades mecânicas dos plásticos quando expostos longos períodos de tempo ao sol. O que se passa é que os fotões de grande energia da radiação ultravioleta do sol vão quebrando gradualmente as cadeias moleculares.

Os materiais cerâmicos são, por seu turno, relativamente insensíveis à maioria dos ambientes e isso deve-se ao facto de que estão geralmente já na forma de óxidos, de sulfuretos ou de outros compostos tal como aparecem na natureza. Sendo assim, a sua tendência para reagirem com os ambientes é muito pequena. No entanto, há casos de corrosão como por exemplo o ataque que sofrem os refractários alumino-silícios de alto teor em sílica quando na presença de Na_2O e K_2O .

Uma outra razão pela qual os polímeros e os materiais cerâmicos se compor-

(a) Engenheiro Metalúrgico. Assistente do Departamento de Metalurgia do I.S.T.

tam de maneira diferente dos metais é devido ao facto de serem normalmente fracos condutores electricos e por isso não favorecerem os processos electroquímicos de corrosão.

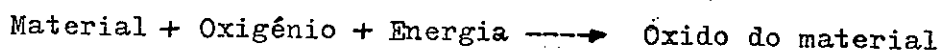
Da análise dos vários processos de degradação dos materiais metálicos pela influência do meio ambiente sobressaem dois tipos de situações que por razões fundamentalmente práticas convém distinguir. Um dos tipos de situações prevê o ataque do material por um gás oxidante e a existência, geralmente, de temperaturas elevadas. Este tipo de interacção material-ambiente recebe a designação de corrosão seca ou oxidação. O outro tipo de situações considera a presença de meios condutores iónicos (electrólitos) geralmente aquosos ou especificamente agressivos e denominam-se genericamente por situações de corrosão húmida ou simplesmente corrosão.

OXIDAÇÃO DOS MATERIAIS

Ao seleccionar-se um material para um equipamento que funciona a temperaturas elevadas -por exemplo, um forno, um permutador de calor ou uma turbina de avião - o principal problema a considerar é a sua resistência aos gases aquecidos (O_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 , etc.). A reacção do material com o gás que envolve uma perda inicial de electrões por parte do material designa-se genericamente por oxidação se bem que pode tomar formas mais particulares: sulfuretação, nitretação, etc.

A Energia de Oxidação

A tendência dos materiais para reagirem com o Oxigénio pode ser quantificada medindo a energia necessária para a reacção através de ensaios laboratoriais. A reacção é do tipo:



A energia presente na reacção do material com 1 mole de O_2 à pressão de uma atmosfera denomina-se energia de formação do óxido. Se na reacção se libertar energia (energia de formação com sinal negativo) o material oxidará; se, pelo contrário, a reacção necessitar do fornecimento de energia (energia de formação com sinal positivo) o material será estável. À temperatura ambiente a generalidade dos materiais reage com o Oxigénio pois as energias de formação dos respectivos óxidos apresentam valores negativos. Assim, quase tudo o que nos rodeia ou seja, antes de mais, a crosta terrestre, é constituído por materiais de tipo cerâmico: óxidos, silicatos, aluminatos e outros compostos de Oxigénio, os quais sendo já óxidos são completamente estáveis. Na natureza apenas os seguintes "não-óxidos" são estáveis do ponto de vista termodinâmico: no grupo dos metais, o Ouro e no sector dos materiais de tipo cerâmico, os halogenetos alcalinos, nomeadamente: NaCl, KCl, LiCl, NaBr. Os polímeros não são também, de modo nenhum, estáveis e a maioria deles ardem espontaneamente quando em contacto com uma chama o que significa que se oxidam facilmente.

Diagramas de Ellingham

Como as energias de formação dos óxidos variam com a temperatura, uma forma conveniente de se indicar as afinidades relativas dos elementos (ou materiais) para um dado agente oxidante é através dos diagramas de Ellingham de que se dão exemplos nas Figs. 1 e 2.

Velocidades de Oxidação

Ao procurar-se um material para resistir à oxidação e sabendo-se de antemão que "todos" eles se vão oxidar, é-se instintivamente levado a escolher um material cuja velocidade de oxidação seja lenta. No que respeita à reacção dos metais com o Oxigénio, verifica-se na prática (ver Tabela 1) que existem vários elementos situados tanto na parte superior do respectivo diagrama de Ellingham (Au, Ag, Pt, Cu) como alguns colocados muito mais abaixo (por ex. Al, Sn, Si, Be, Mg, Zn, Cr, Ni) que apresentam velocidades de oxidação lentas. Os que se locali-

zam na parte superior (Ag, Pt, Cu) devem essa resistência à oxidação à fraca afinidade que têm para o Oxigénio. Quanto aos outros, a sua boa resistência à oxidação provém das características que possui a película de óxido formada à superfície a qual actua como uma barreira impedindo os átomos de Oxigénio e do metal de se combinarem.

O tipo de mecanismo de oxidação mais frequente (Fe, Cr, Cu, Al, Co, Si) é a oxidação parabólica, com:

$$(\Delta m)^2 = k_p t \quad \text{ou} \quad x^2 = K_p t$$

em que Δm representa o aumento de peso e x a espessura do filme de óxido, medidos ao fim do tempo t . K_p e k_p são constantes cinéticas que no entanto variam exponencialmente com a temperatura.

Este tipo de mecanismo desenvolve-se em dois passos. Primeiro, os átomos do metal ionizam-se perdendo electrões:



Mais tarde esses electrões são absorvidos pelo Oxigénio ionizando-o:



Na Fig. 3 apresentam-se diversos processos de oxidação parabólica. A análise do mecanismo permite explicar por que razão alguns filmes são mais protectores que outros. Os filmes protectores são os que apresentam coeficientes de difusão baixos ou sejam os que tem temperatura de fusão elevada. Assim se explica por que razão Al_2O_3 protege o Alumínio, Cr_2O_3 protege o Crómio e SiO_2 o Silício, enquanto que Cu_2O ou FeO (com pontos de fusão mais baixos) são menos protectores. Outra característica dos filmes que influi na capacidade de protecção é a sua condutibilidade eléctrica: os filmes protectores são isolantes eléctricos. No entanto a resistividade de Al_2O_3 é cerca de 10^9 vezes superior à de FeO .

Existe outro tipo de oxidação em que se verifica um aumento linear de peso (ex. Ta, Nb) ou mesmo uma diminuição linear de peso (ex. Mo, W) ao longo do tempo:

$$\Delta m = k_L t$$

A perda de peso é facilmente explicada pela formação de óxidos voláteis (MoO_3 , WO_3) os quais se evaporam imediatamente após a sua formação. Quanto ao ganho linear de peso, ele explica-se através da rotura sucessiva do filme de óxido que se vai formando ao longo da oxidação devido a uma das duas situações esquematizadas na Fig. 4.

Exemplos de materiais protegidos contra a oxidação

Materiais protegidos por "efeito de liga". Certos materiais passam a poder proteger-se a si próprios devido à chamada protecção por "efeito de liga" a qual, sempre que possível, tem vantagem sobre a protecção por recobrimento com outro material. A vantagem advém do facto de que o filme protector quando é destruído ou danificado se reconstitui espontaneamente. Exemplos deste tipo de materiais são os aços inoxidáveis. Enquanto o aço macio exposto ao ar, e mesmo a temperaturas não muito altas, se oxida rapidamente formando FeO e em seguida óxidos superiores (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), se se dissolver na sua estrutura um elemento com maior afinidade para o Oxigénio então este elemento oxidar-se-á preferencialmente formando-se à superfície um filme do respectivo óxido. Se este filme for um filme protector, como por exemplo Cr_2O_3 , (Al_2O_3 , SiO_2 ou BeO) então o aço ficará convenientemente protegido contra a oxidação. Também nos bronzes de alumínio a protecção do Cobre é realizada pela formação de um filme de Al_2O_3 .

Materiais protegidos por recobrimento com outro material. As ligas de níquel, especialmente resistentes à fluência, são utilizadas nas aletas das turbinas dos aviões. A percentagem de Crómio não pode ser muito elevada (~10%) para não

afectar as propriedades de fluência e por isso há necessidade de revestir a liga com Alumínio. O revestimento pode ser conseguido por metalização seguida de um recozimento de difusão (Fig.5). Outro tipo ainda melhor de revestimento pode ser obtido recobrindo com liga de Ni-Cr-Al (por deposição de pó da liga por "spray" ou por prensagem de uma folha muito fina, operações que são seguidas por um recozimento de difusão).

CORROSÃO HUMIDA NOS MATERIAIS METÁLICOS

A corrosão dos metais é geralmente de natureza electroquímica. Uma condição necessária para a existência deste tipo de corrosão é a presença de um electrólito. Um electrólito é um fluido que conduz electricidade por meio da migração de iões. A água é o electrólito mais comum. É um bom condutor eléctrico porque contém geralmente iões H^+ e OH^- além de outros iões de origem mineral. Nos fenómenos de corrosão ao ar (corrosão atmosférica) o electrólito surge devido à humidade existente no ar uma vez que o ar isento de humidade é, por si só, um mau electrólito.

Como anteriormente se referiu, a maioria dos metais quando usados em ambientes secos na presença de gases oxidantes e, especialmente, a temperaturas altas sofrem oxidação ou corrosão seca e vão-se degradando com o tempo. Mesmo este tipo de corrosão pode ser entendido como sendo de natureza electroquímica. O electrólito será nestes casos o óxido metálico formado ou o revestimento existente (ver Fig.3).

Consideremos o caso vulgar de corrosão de uma peça de Ferro imersa em água (Fig.6) que cientificamente é conhecido como sendo um caso de corrosão electroquímica por arejamento diferencial. Os átomos de Ferro oxidam-se e dissolvem-se na água na forma de iões Fe^{++} (reação anódica) libertando-se portanto na oxidação dois electrões por cada ião Fe^{++} formado. Estes electrões são entretanto conduzidos pelo metal a uma zona onde se realiza a redução do oxigénio presente na água (reação catódica). Esta última reação gera iões OH^- os quais se combinam então com os iões Fe^{++} originando hidróxido ferroso $Fe(OH)_2$ que na realidade é óxido ferroso hidratado $FeO \cdot H_2O$ e que, em vez de se depositar na superfície do metal onde poderia criar uma barreira à continuação da reação, cai normalmente em forma de precipitado. Consoante o estado de arejamento da solução, o hidróxido ferroso pode oxidar-se e passar a hidróxido férrico $Fe(OH)_3$, ou a ferrugem castanho-avermelhada, ou seja $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, ou a magnetite Fe_3O_4 de cor preta.

Assim, o processo de formação e passagem à solução dos iões Fe^{++} é análogo ao processo de formação e difusão dos iões M^{++} nos filmes de óxido formados em condições de oxidação seca; assim como a formação de iões OH^- é também semelhante ao processo de redução do oxigénio que ocorre à superfície de uma película de óxido. Contudo, os processos de corrosão húmida são mais acelerados e isso deve-se fundamentalmente a três razões:

- 1) Os produtos de corrosão não se depositam sobre a superfície do metal ou se o fazem é na forma de depósitos soltos ou pouco compactos que oferecem pouca ou nenhuma protecção.
- 2) A difusão dos iões é feita num electrólito no estado líquido e portanto é muito rápida.
- 3) Não existindo barreiras de óxidos, pouco condutores, os electrões podem mover-se facilmente através do metal.

Não admira, pois, que a oxidação do Ferro em soluções aquosas arejadas se processe a velocidades milhões de vezes superiores às que ocorrem em ar desumidificado.

Definições próprias da Electroquímica

Uma célula electroquímica é um conjunto de condutores do tipo:

ELECTRODO	:	ELECTRÓLITO	:	ELECTRODO
condutor	:	condutor	:	condutor
electrónico	:	iónico	:	electrónico

na qual podem ocorrer processos electroquímicos com a passagem de corrente eléctrica. Uma célula electroquímica que produza energia eléctrica com o consumo de energia química é denominada célula galvânica. Se, ao invés, uma célula electroquímica consumir corrente de uma fonte de alimentação exterior e armazenar energia química então recebe a designação de célula electrolítica.

A transferência de corrente de um condutor electrónico (eléctrodo) para um condutor iónico só é possível por meio de uma reacção química na qual tomam parte electrões livres e que se apelida de processo de eléctrodo.

As vulgares células de corrosão são, pois, células galvânicas sendo os processos (reacções) de eléctrodo os causadores da corrosão.

Em qualquer célula electroquímica (galvânica ou electrolítica) o ânodo é definido como sendo o eléctrodo através do qual a corrente positiva entra no electrólito.

Factores que afectam a corrosão

Existem muitos factores que podem tornar um material, ou um componente de uma estrutura, susceptível em maior ou menor grau aos fenómenos de corrosão. No entanto e conforme esquematizado na Fig.7, os factores mais importantes dizem normalmente respeito às propriedades do material e às características específicas do ambiente.

Propriedades do material. Como é sabido, uma parte do processo de corrosão electroquímica ocorre na região anódica e a outra parte ocorre na região catódica. Nos metais puros as regiões anódicas são geralmente os limites de grão ou mesmo outras micro-heterogeneidades de menor dimensão. Nas ligas ou nos metais com impurezas os factores metalúrgicos que favorecem o aparecimento de células de corrosão são em muito maior número, podendo referir-se nomeadamente a presença das seguintes heterogeneidades:

- a) segregação química
- b) fases diferentes
- c) inclusões
- d) zonas deformadas a frio (zonas encruadas)
- e) zonas onde existe concentração de tensão.

Se um metal é imerso numa solução contendo os seus próprios iões estabelece-se, mais tarde ou mais cedo, uma situação de equilíbrio dinâmico. O equilíbrio é atingido quando o potencial electroquímico dos iões for igual em ambas as fases: na fase do eléctrodo e na fase do electrólito. Isto significa que, na interface eléctrodo/electrólito, a diferença entre os potenciais eléctricos das duas fases ΔE (designado por potencial de eléctrodo) contrabalançará exactamente a diferença entre os potenciais químicos das duas fases. A diferença entre os potenciais eléctricos das duas fases pode ser expresso em termos de energia pela seguinte relação:

$$\Delta G = - n F \Delta E$$

representando ΔG a variação de energia livre na reacção de electrodo; n a variação de carga iónica que ocorre na reacção de electrodo; F é a quantidade de electricidade transportada por uma mole de iões monovalentes, ou seja, 96500 coulombs (constante de Faraday).

Ao potencial eléctrico de uma dada reacção de eléctrodo (formas oxidadas e formas reduzidas em equilíbrio) medido em relação ao potencial de um eléctrodo inerte dá-se o nome de potencial redox (redução-oxidação). Os potenciais redox ficam, no entanto, melhor definidos se, para além do metal estar imerso numa solução contendo os seus próprios iões, todas as substâncias que entram no processo de eléctrodo estiverem em estados considerados padrão (o metal estiver puro, os gases presentes estiverem à pressão de uma atmosfera e a actividade dos iões na solução for unitária). Aos potenciais redox gerados nestas condições dá-se

o nome de potenciais padrão de eléctrodo. Estes potenciais são apresentados na Tabela 2 medidos em relação ao potencial redox do eléctrodo padrão de Hidrogénio ao qual se convencionou atribuir o valor de zero. O eléctrodo padrão de Hidrogénio consiste numa folha de Platina coberta com esponja de Platina (Platina finamente dividida) e imersa numa solução com 1,2 moles por litro, de modo a que a actividade do ião H^+ seja unitária, e em contacto com Hidrogénio gasoso à pressão de 1 atmosfera.

Os potenciais redox podem ser usados para indicar se um determinado processo de corrosão tem possibilidades de ocorrer do ponto de vista termodinâmico. Assim, a variação global de energia livre é calculada a partir da diferença de potenciais redox das reacções anódica e catódica. Tal como nos casos de corrosão seca, se a variação de energia livre for negativa o processo ocorrerá espontaneamente. Se a variação for positiva, o processo não se dará a não ser que haja energia fornecida.

Assim, por exemplo, para o caso do Ferro mergulhado em água (corrosão electroquímica por arejamento diferencial), a diferença entre os potenciais redox das reacções $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ e $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^-$ é $(0,401) - (-0,440)$ ou seja 0,841 V. Substituindo este valor na equação $\Delta G = -n F \Delta E$ obtém-se um valor negativo para a variação da energia livre o que indica que o processo de corrosão considerado é espontâneo do ponto de vista termodinâmico.

Um processo de corrosão pode ser espontâneo do ponto de vista termodinâmico e, no entanto, pode não ocorrer na prática ou então efectuar-se a velocidades extremamente lentas. Existem muitos metais e ligas que acabam por apresentar resistência à corrosão devido a condições especiais criadas à sua superfície que inibem as reacções electroquímicas entre o metal e o ambiente que o envolve. A este estado da superfície metálica dá-se o nome de estado passivado e ao fenómeno o de passivação. A passivação existe, portanto, quando um metal se mantém inatacado num ambiente que termodinamicamente seria capaz de provocar corrosão.

Um exemplo clássico do fenómeno de passivação é o do Ferro mergulhado em soluções de ácido nítrico. As soluções diluídas atacam rapidamente o Ferro enquanto que nas soluções concentradas o ataque praticamente não se vislumbra. A explicação reside nas características do estado da superfície do Ferro. As soluções concentradas de ácido nítrico provocam a formação de um filme à superfície o qual torna o metal passivo.

Embora existam outras explicações mais sofisticadas resultantes dos actuais estudos da cinética das reacções de eléctrodo (polarização anódica), as teorias mais vulgarizadas consideram a passivação como fruto da formação de um filme protector. Uma das teorias prevê o aparecimento de uma película insolúvel de óxido devido à reacção entre o metal e o Oxigénio proveniente do electrólito, enquanto que outra considera que o filme pode consistir simplesmente em gás adsorvido o qual forma uma barreira à difusão dos iões metálicos. Uma outra ainda, denominada teoria da configuração electrónica, afirma que a passivação pode ser originada pela existência de lacunas de electrões na camada de orbitais d dos átomos metálicos. Metais como o Crómio, o Níquel, o Cobalto, o Ferro e o Molibdénio, com tendência para formar superfícies passivadas, todos eles possuem uma camada d não totalmente preenchida. Quando imersos num electrólito fornecedor de Oxigénio, os átomos deste combinam-se com os átomos do metal, à superfície, formando um filme muito fino de óxido. Ao contrário das outras teorias, este filme é um filme monomolecular ou em monocamada, possivelmente com menos de 10 Ångstroms de espessura. Pode acontecer que se forme posteriormente um filme mais espesso, no entanto esta teoria defende que a passivação é provocada pela monocamada inicial de óxido.

Características do ambiente. O primeiro passo no controle da corrosão é conhecer a natureza química do ambiente. Os vários ambientes podem ser classificados em grandes grupos:

- a) Ácidos: oxidantes ou redutores
- b) Bases
- c) Sais: ácidos, neutros ou básicos
- d) Gases
- e) Solventes.

Conforme esquematizado na Fig.8 há materiais que resistem bem em ambientes oxidantes, outros há que preferem ambientes redutores. Por outro lado, a presença nas soluções de íons de halogénios (cloreto, iodeto, etc.) pode provocar corrosão em soluções que à priori não a causariam.

Para além da natureza química do ambiente, também o conhecimento das condições operatórias é essencial ao pretender-se seleccionar um material que resista ao ambiente. Assim deve conhecer-se:

- 1) a duração de vida em serviço pretendida para o material ou componente;
- 2) a temperatura de funcionamento;
- 3) a velocidade de passagem do meio corrosivo;
- 4) as impurezas presentes no meio;
- 5) o grau de arejamento do meio.

A maioria das reacções de corrosão são aceleradas pelo aumento de temperatura. Também a velocidade do meio corrosivo ao contactar com a superfície do metal afecta a velocidade de corrosão. Isto é especialmente importante para metais que possuem resistência à corrosão devido à formação de um filme passivante à superfície. Do ponto de vista prático, convém ter presente que certas condições operatórias, tais como a existência de abrasão, choques contra a superfície ou de velocidades elevadas do meio corrosivo, tendem a remover o filme passivante e a promover a corrosão.

A concentração da solução corrosiva desempenha um papel de relevo na intensificação ou abrandamento das reacções de corrosão mas nem sempre no sentido que à priori parece ser o mais lógico. Por vezes, como por exemplo no caso do Ferro imerso em soluções de ácido nítrico, são as soluções mais diluídas as mais corrosivas. Neste aspecto convém fazer uma consulta prévia aos manuais de corrosão ou, na ausência de anteriores resultados experimentais, recorrer a testes laboratoriais.

Também a influência das impurezas presentes no ambiente nem sempre é previsível. Muitos casos graves de corrosão tem sido devidos à presença de impurezas ou contaminantes sendo, pois, de aconselhar um controle periódico da composição química dos ambientes.

Um aumento do grau de arejamento do meio pode ter efeitos tanto aceleradores como retardadores da corrosão, como mesmo efeitos nulos. Os metais ou ligas que não dependem da formação de filmes passivantes para poderem resistir melhor à corrosão apresentam geralmente maiores velocidades de corrosão em soluções arejadas. No caso dos materiais metálicos em que se forma filme passivante, como por exemplo nos aços inoxidáveis, e em que o filme por qualquer razão foi destruído, então o efeito de um maior arejamento é contribuir para o restabelecimento do filme e por isso tenderá a diminuir a corrosão. Se o filme passivante não se tiver destruído, nesse caso o efeito do grau de arejamento será nulo.

As reacções de corrosão podem ser estudadas no laboratório, em condições controladas, utilizando aparelhos especiais, por exemplo os modernos potenciostatos electrónicos, que permitem registar simultaneamente o potencial eléctrico e a intensidade de corrente entre o metal em corrosão e um eléctrodo de referência. O potencial medido por estes processos denomina-se potencial de corrosão e a intensidade de corrente dá-se o nome de corrente de corrosão a qual é normal-

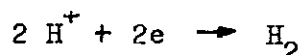
mente expressa em densidade de corrente de corrosão: Amperes por unidade de área. O que se observa na prática é que, ao variar-se o potencial, a corrente de corrosão também varia, fenómeno ao qual se dá a designação de polarização, construindo-se assim as conhecidas curvas de polarização. Teoricamente, deve definir-se polarização electroquímica como sendo a diferença entre os potenciais de uma reacção de electrodo com e sem passagem de corrente e tomados sempre por esta ordem.

Existem três tipos fundamentais de polarização:

- a) Polarização de concentração ou de difusão
- b) Polarização de activação ou de transferência de carga
- c) Polarização de resistência ou queda de potencial I.R

A polarização de concentração resulta da alteração da concentração do electrólito junto à superfície dos eléctrodos e tem geralmente como consequência a existência de um limite de densidade de corrente que é definido como a maior densidade possível de corrente numa determinada reacção de electrodo, devido ao limite imposto pela velocidade de difusão dos iões na solução.

A polarização de activação surge quando uma dada reacção de electrodo é controlada por um passo intermédio o qual para se dar requer tempo ou uma certa energia de activação. Este tipo de polarização é frequente aparecer nas reacções de redução do Hidrogénio:



Os iões de Hidrogénio são adsorvidos à superfície do metal, recolhem electrões deste e formam Hidrogénio molecular que é um gás e se liberta na forma de pequenas bolhas. Acontece que esta reacção pode por vezes ser lenta pois as bolhas de Hidrogénio podem levar tempo a libertar-se e, impedindo que outros iões de Hidrogénio contactem com o metal, fazem com que a velocidade de corrosão diminua.

A forma de polarização denominada polarização por resistência não é mais que a queda de potencial provocada pela resistência óhmica do electrólito e, especialmente, do filme porventura formado à superfície do metal, por exemplo um filme de óxido. Os casos de passivação podem, pois, ser considerados como casos de polarização de resistência anódica.

Tipos de Corrosão Electroquímica

A prevenção e a análise dos fenómenos de corrosão implica um bom conhecimento dos diferentes tipos ou formas com que eles se revelam na prática (ver Fig.9).

Em primeiro lugar, pode fazer-se uma distinção entre casos de corrosão generalizada ou uniforme e casos de corrosão localizada. O esquema da Tabela 3 apresenta as características principais destes dois grandes tipos assim como alguns exemplos de formas de corrosão localizada.

As formas de corrosão localizada podem também ser classificadas de acordo com o tamanho e tipo das células de corrosão (ver Tabela 4).

No que respeita aos tipos de corrosão influenciada por uma conjugação da acção química e de factores mecânicos, podem distinguir-se várias situações as quais estão apresentadas na Tabela 5.

Controle da Corrosão

Fundamentalmente são três os tópicos que é necessário analisar para a resolução de problemas de prevenção da corrosão: a selecção dos materiais, o conhecimento ou controle do ambiente, e o projecto mecânico correcto das peças ou estruturas. Na Fig.10 enumeram-se alguns factores subjacentes a cada um destes assuntos.

Alguns exemplos de prevenção da corrosão através de um projecto mecânico correcto são apresentados na Fig.11, enquanto que na Fig.12 se exemplificam as principais técnicas de protecção (catódica e anódica) de estruturas metálicas.

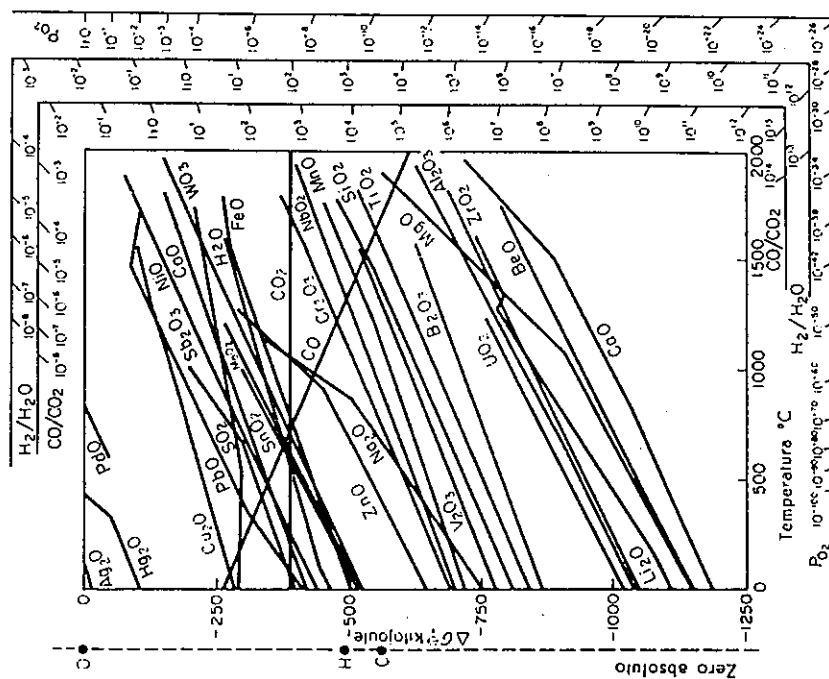


Fig. 4 Variação $\Delta G^\ominus$ da energia livre da reação de combinação de uma mole de oxigênio gasoso (O_2) à pressão de 1 atm, com um elemento puro, para formar o óxido respectivo. (H. J. T. Ellingham. *J. Soc. Chem. Ind. Trans.* 63, 125, 144; F. D. Richardson e J. H. E. Jeffes, 1948, *J. Iron Steel Inst.*, 160, 261; L. S. Darken e R. W. Gurry, 1953, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill; D. T. Livey, 1959, *J. less common Metals*, 1, 145).

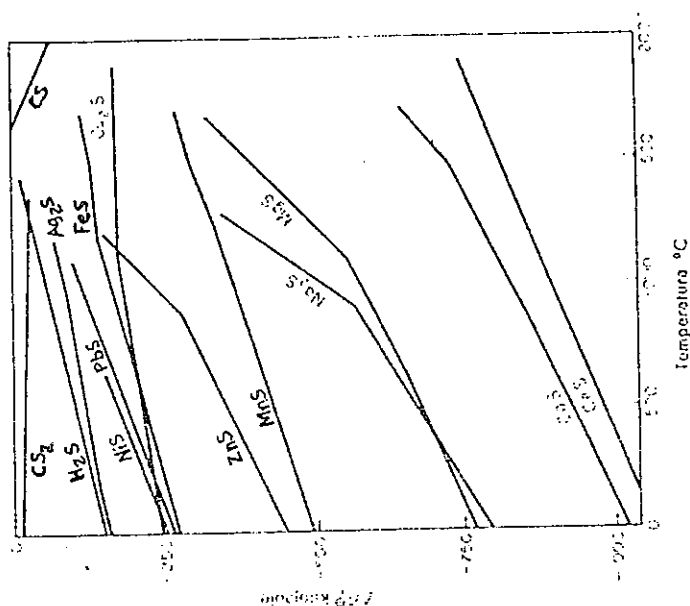
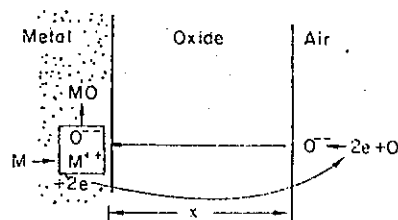
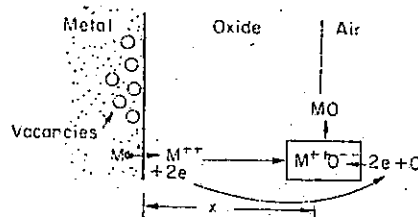


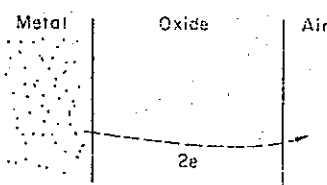
Fig. 2 Variação $\Delta G^\ominus$ da energia livre da reação de combinação de uma mole de enxofre (S_2) com um elemento puro, para formar o sulfureto respectivo (F. D. Richardson e J. H. E. Jeffes, *loc. cit.*).



Case 1. M^{2+} diffuses very slowly in oxide. Oxide grows at metal-oxide interface. Examples: Ti, Zr, U.



Case 2. O^{2-} diffuses very slowly in oxide. Oxide grows at oxide-air interface. Vacancies form between metal and oxide. Examples: Cu, Fe, Cr, Co.



Case 3. Electrons move very slowly. Oxide can grow (slowly) at metal-oxide interface or oxide-air interface depending on whether M^{2+} diffuses faster than O^{2-} or not. Example: Al.

Fig. 3 How oxide layers grow to give parabolic oxidation behaviour.

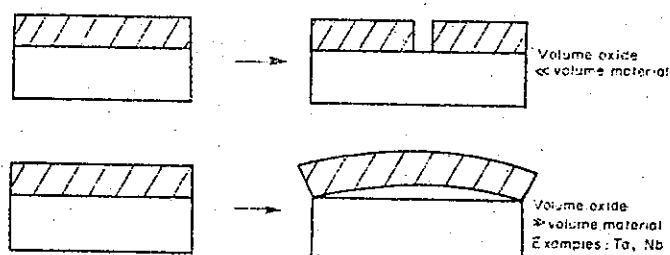


Fig. 4 Breakdown of oxide films, leading to linear oxidation behaviour.

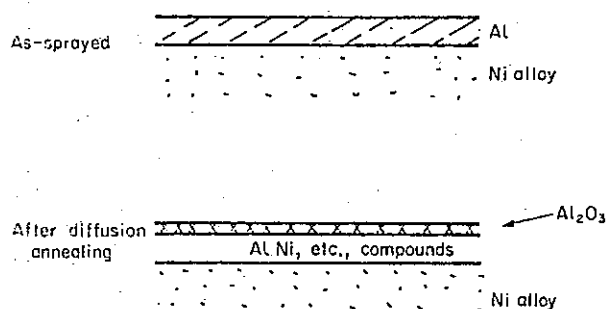


Fig. 5 Protection of turbine blades by sprayed-on aluminium.

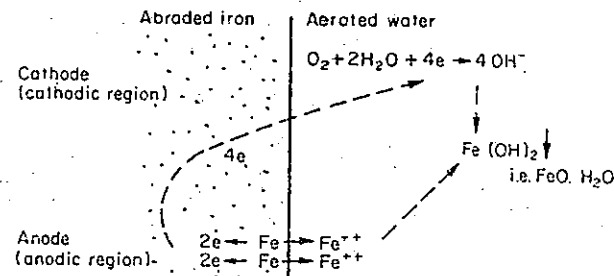


Fig. 6 Wet corrosion.

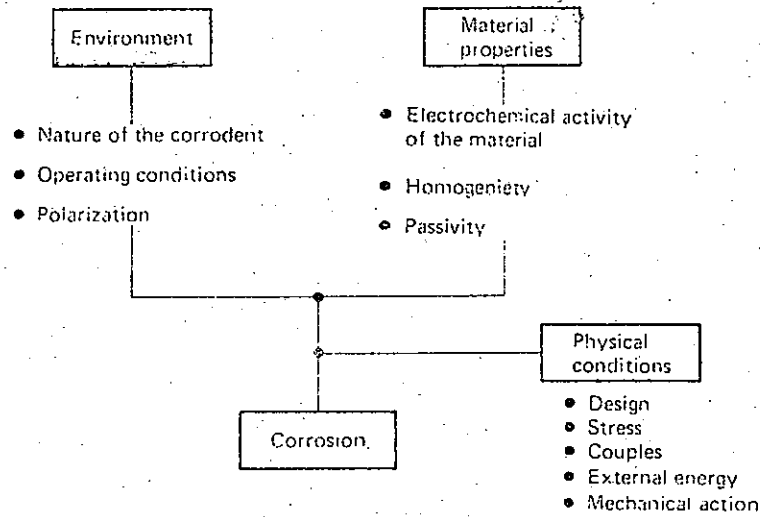


Fig. 7 Factors affecting corrosion.

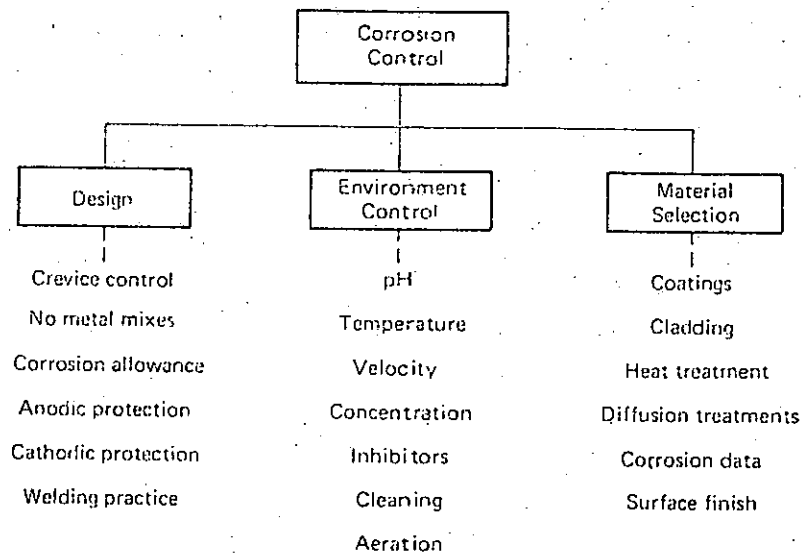


Fig. 10 Techniques for corrosion control.

Oxidizing environment of increasing strength		Reducing environment of increasing strength	
Increasing chloride concentration		Tantalum	
		Zirconium	
		Hastelloy alloy B	
		Titanium + 15-20% Molybdenum + Palladium	
		Titanium + 15-20% Molybdenum	
		Titanium + Palladium	
		Titanium	
		Hastelloy alloy C	
		Hastelloy alloy F	
		Monel	
No chlorides		Zirconium	
		Hastelloy alloy C	
		No. 20 Alloy	
		Monel	
		Inconel	
		316 Stainless steel	
		304 Stainless steel	

Fig. 8 Satisfactory operating ranges for various metals in oxidizing and reducing environments (Courtesy of Carpenter Technology Corp.).

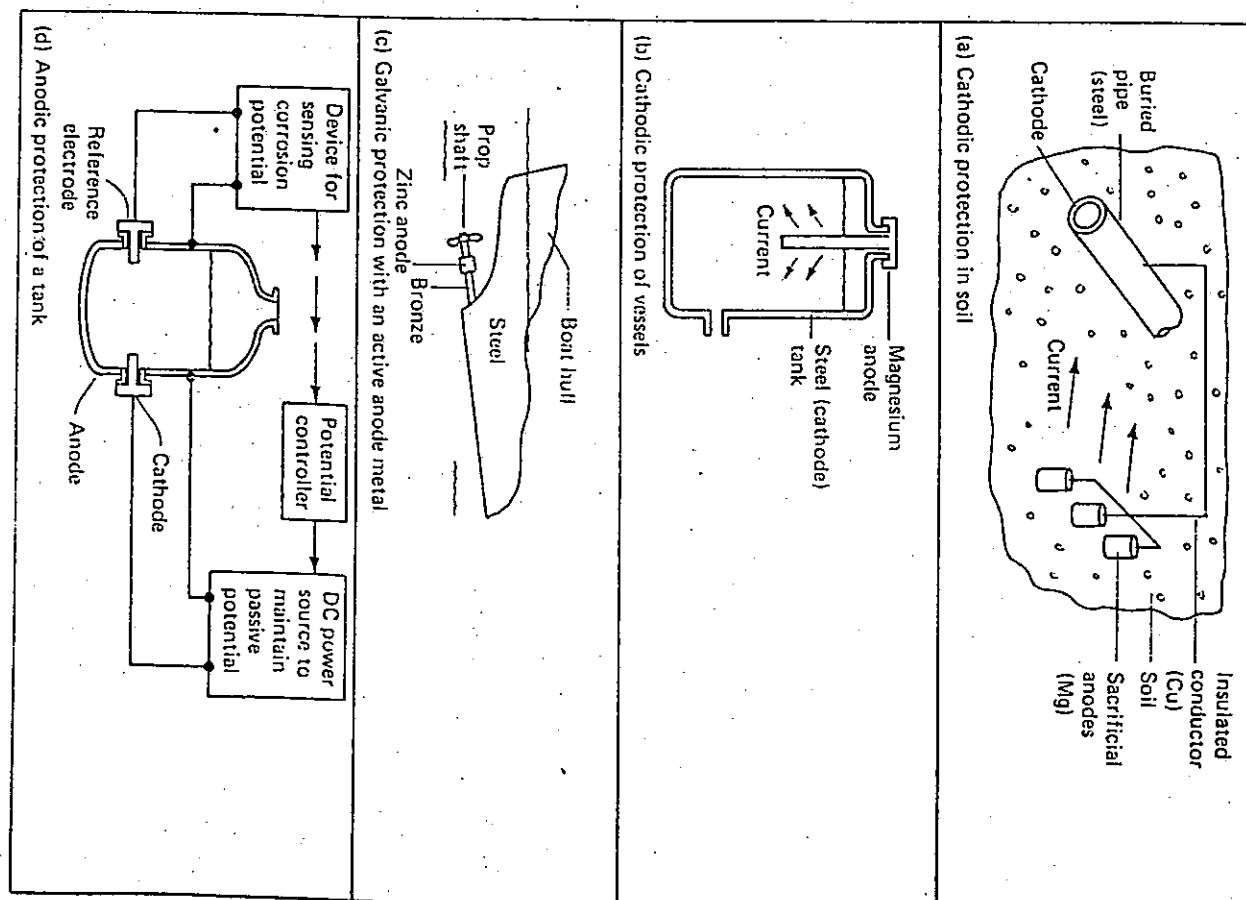


Fig. 12

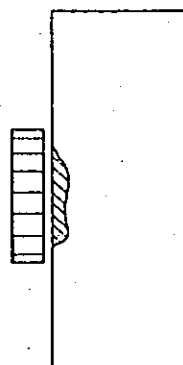
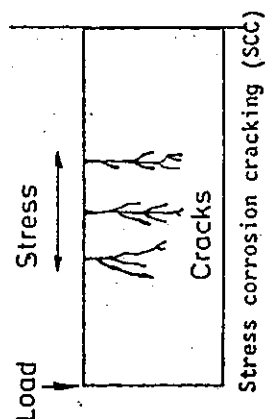
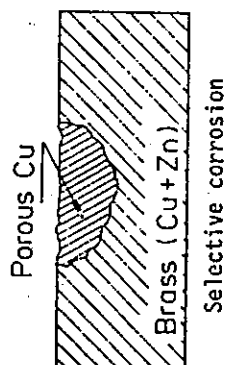
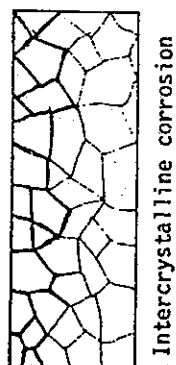
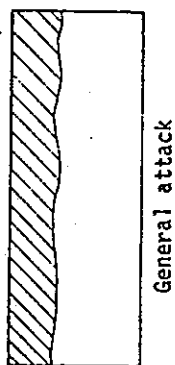
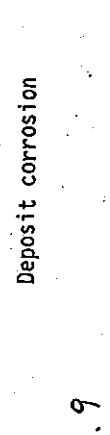
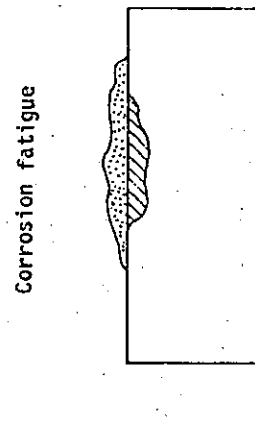
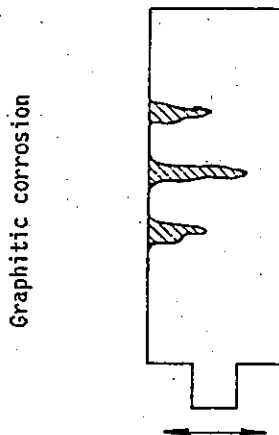
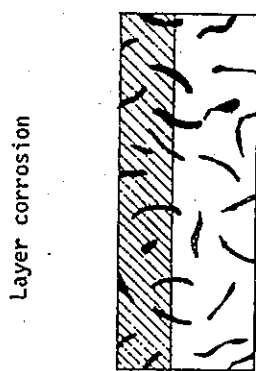
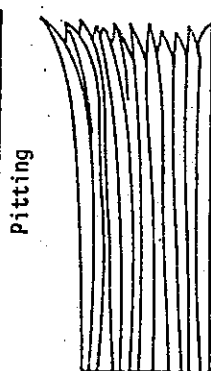
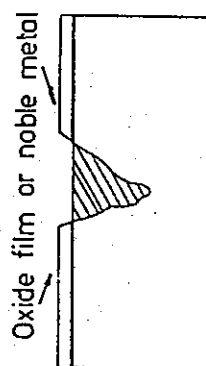
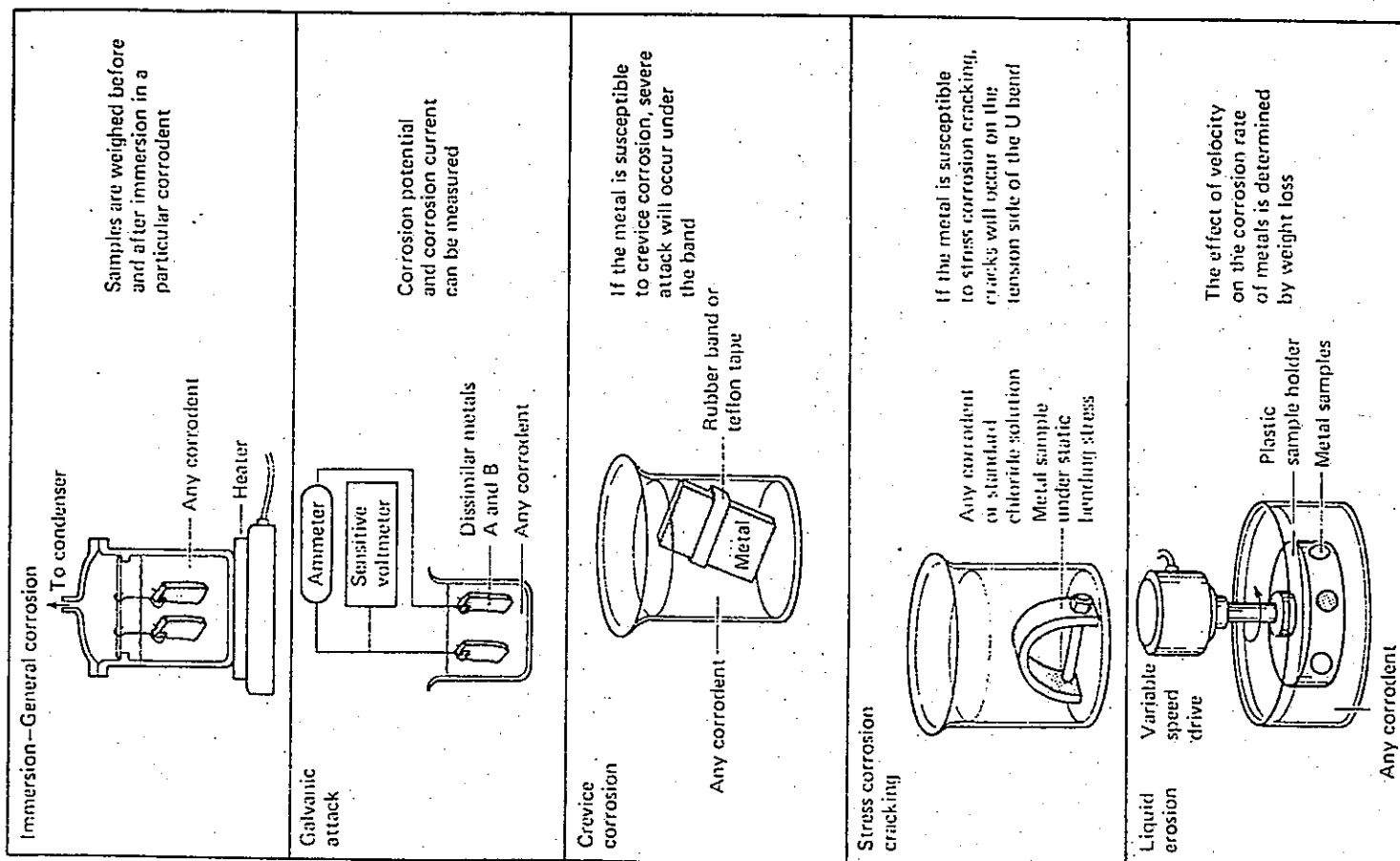


Fig. 9

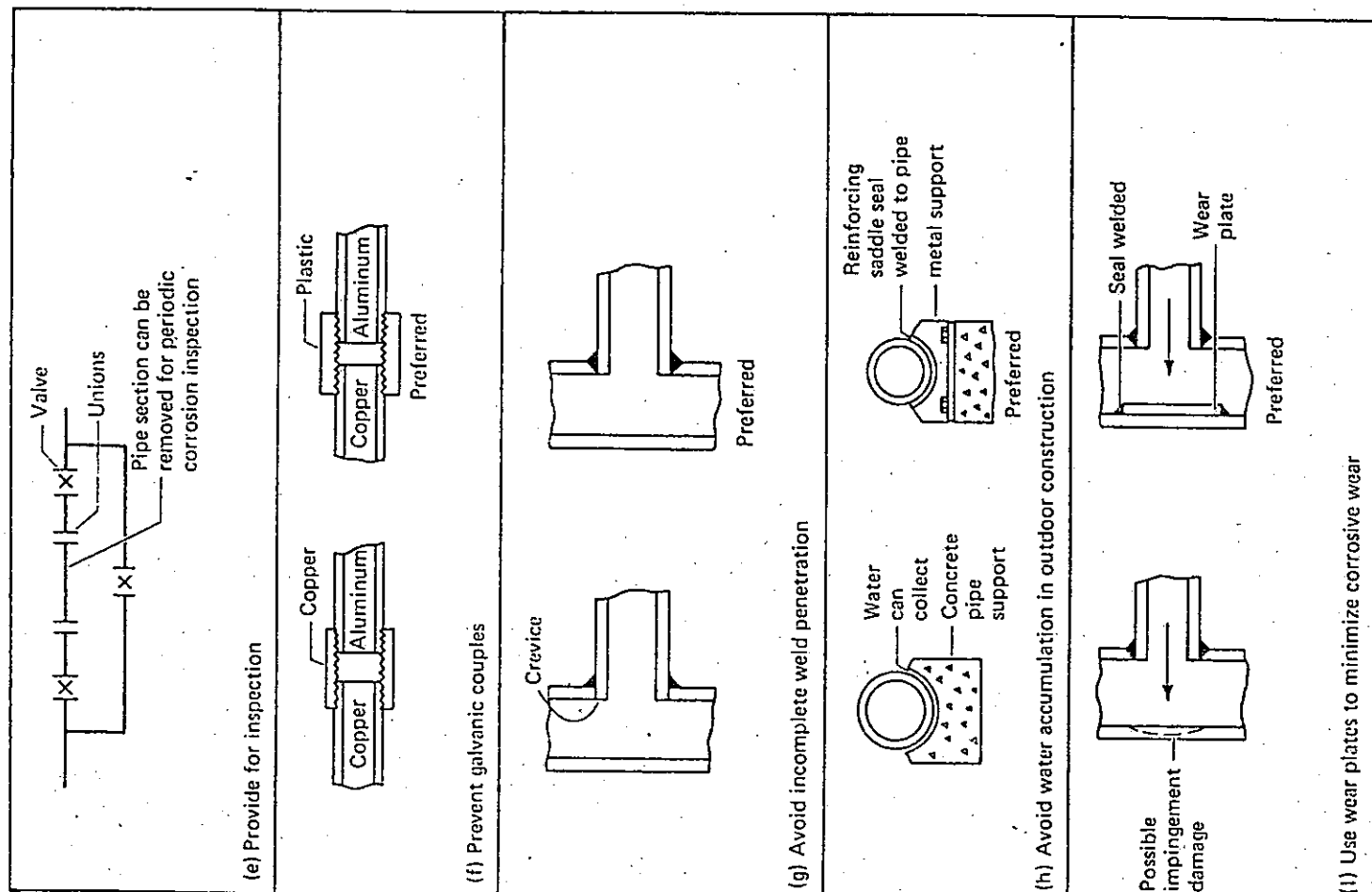
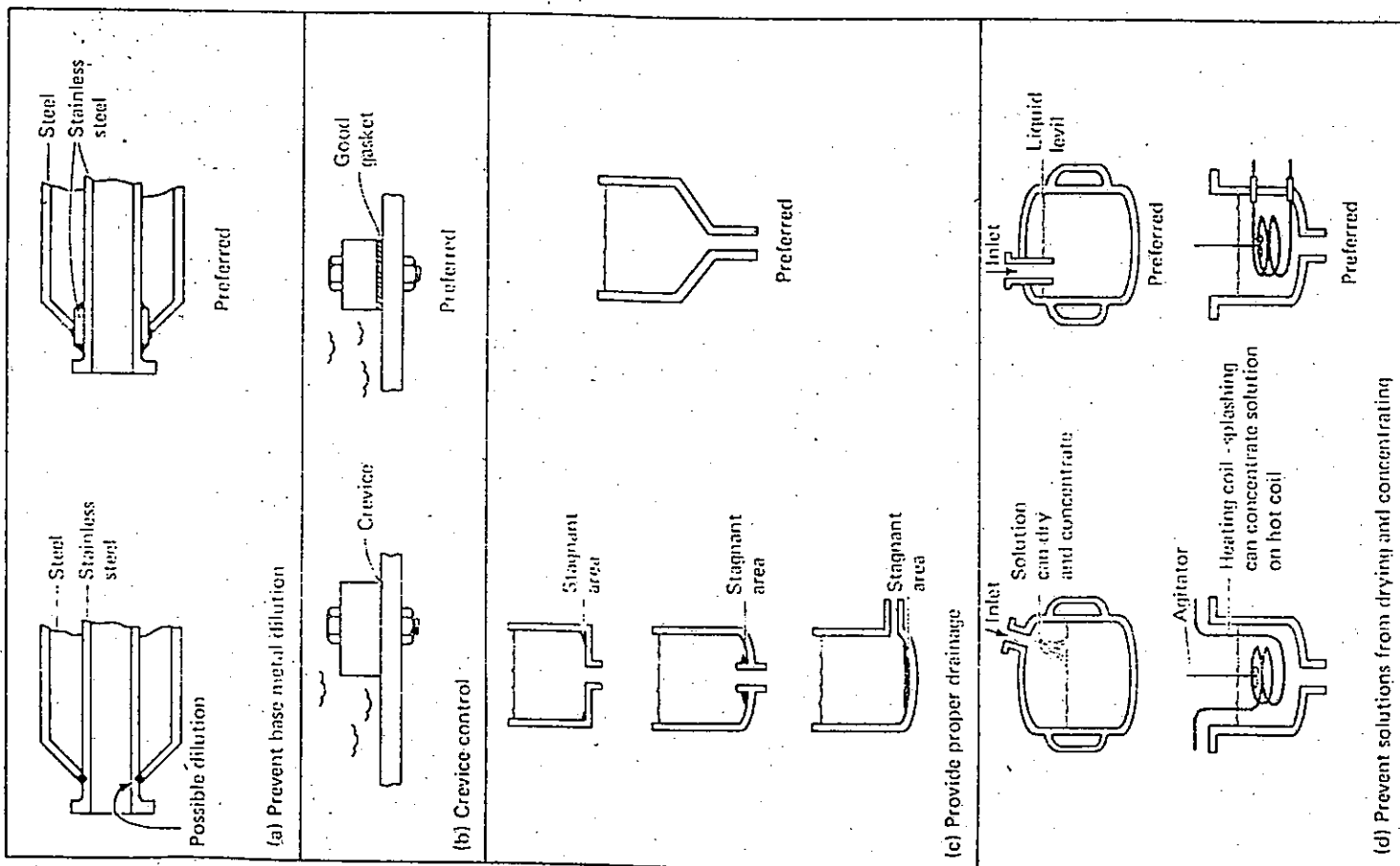


Fig. 11

TABELA 1

Time in hours for material to be oxidised to a depth of 0.1 mm at $0.7 T_M$ in air (N.B.—data subject to considerable variability due to varying degrees of material purity, prior surface treatment and presence of atmospheric impurities like sulphur)

Material	Time	Melting point K	Material	Time	Melting point K
Au	infinite?	1336	Ni	600	1726
Ag	very long	1234	Cu	25	1356
Al	very long	933	Fe	24	1809
Si_3N_4	very long	2173	Co	7	1765
SiC	very long	3110	Ti	<6	1943
Sn	very long	505	WC cer-met	<5	1700
Si	2×10^6	1683	Ba	<0.5	983
Be	10^6	1557	Zr	0.2	2125
Pt	1.8×10^5	2042	Ta	very short	3250
Mg	$>10^5$	923	Nb	very short	2740
Zn	$>10^4$	692	U	very short	1405
Cr	1600	2148	Mo	very short	2880
Na	>1000	371	W	very short	3680
K	>1000	337			

TABELA 3

General electrochemical corrosion

Anodes and cathodes not separated
 Anode = cathode = electrode
 Anode potential = cathode potential =
 = corrosion potential (mixed potential)
 Corrosion products may be protective
 Results in uniform attack

Local electrochemical corrosion

Anodes and cathodes separated
 Anode $\ll$ cathode
 Anode potential < cathode potential
 Corrosion products not protective
 Results in localized attacks
 a) Initiated in the metal
 Pitting
 Intercrystalline corrosion
 Layer corrosion
 Selective corrosion
 Graphitic corrosion
 Stress corrosion cracking (SCC)
 Corrosion fatigue
 b) Initiated in the environment
 Crevice corrosion (in water)
 Deposit corrosion (in water)
 Water-line attack
 Filiform corrosion
 Erosion corrosion
 Cavitation corrosion

Table 2 (continued)

Particular attention is paid to reactions with solid reaction products, denoted (s) in the table. pH 7, i.e. $a_{H^+} = a_{OH^-} = 10^{-7}$, is chosen as a standard state here, being of greatest relevance in corrosion reactions. For certain reactions, the electrode potentials are given also for pH 0 and pH 14. If water and its ions do not take part in a reaction, no pH value is given in the first column.

pH	Electrode reaction red = ox + 2e ⁻	E° eV
-	<u>Co</u>	
-	Co	-0.277
7	Co + 2H ₂ O	-0.32
	red = ox + 2e ⁻	
-	Co ²⁺ + 2e ⁻	
-	Co(OH) ₂ (s) + 2H ⁺ + 2e ⁻	
-	<u>Cr</u>	
-	Cr	-0.744
7	2Cr + 3H ₂ O	-0.99
7	Cr ₂ O ₃ (s) + 5H ₂ O	+0.62
	red = ox + 2e ⁻	
-	Cr ³⁺ + 3e ⁻	
-	Cr ₂ O ₃ (s) + 6H ⁺ + 6e ⁻	
-	2CrO ₄ ²⁻ + 10H ⁺ + 6e ⁻	
-	<u>Cu</u>	
-	Cu	+0.337
-	Cu + Cl ⁻	+0.137
-	Cu + 2CN ⁻	-0.43
-	Cu + 4NH ₃	-0.05
7	Cu + H ₂ O	+0.16
7	2Cu + H ₂ O	+0.056
7	Cu + H ₂ S(g)	-0.62
	red = ox + 2e ⁻	
-	Cu ²⁺ + 2e ⁻	
-	CuCl(s) + e ⁻	
-	[Cu(CN) ₂] ⁻ + e ⁻	
-	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ + 2e ⁻	
-	CuO(s) + 2H ⁺ + 2e ⁻	
-	Cu ₂ O(s) + 2H ⁺ + 2e ⁻	
-	CuS(s) + 2H ⁺ + 2e ⁻	
-	<u>Fe</u>	
-	Fe	-0.440
7	Fe + 2H ₂ O	-0.463
-	Fe ²⁺	+0.771
7	Fe(OH) ₂ (s) + H ₂ O	-0.15
7	Fe(OH) ₃ (s) + H ⁺ + e ⁻	+1.42
	red = ox + 2e ⁻	
-	Fe ²⁺ + 2e ⁻	
-	Fe(OH) ₂ (s) + 2H ⁺ + 2e ⁻	
-	Fe ³⁺ + e ⁻	
-	Fe(OH) ₃ (s) + H ⁺ + e ⁻	
-	FeO ₄ ²⁻ + 5H ⁺ + 3e ⁻	
-	<u>H</u>	
0	H ₂ + 2H ₂ O	0.000
7	H ₂ + 2H ₂ O	-0.414
14	H ₂ + 2OH ⁻	-0.828
	red = ox + 2e ⁻	
-	H ₂ O ⁺ + 2e ⁻	
-	2H ₃ O ⁺ + 2e ⁻	
-	2H ₂ O + 2e ⁻	
-	<u>Hg</u>	
-	2Hg	+0.792
-	2Hg + 2Cl ⁻	+0.268
-	Hg	+0.854
7	Hg + H ₂ O	+0.512
-	Hg + S ²⁻	-0.69
	red = ox + 2e ⁻	
-	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻	
-	Hg ₂ Cl ₂ (s) + 2e ⁻	
-	Hg ²⁺ + 2e ⁻	
-	HgO(s) + 2H ⁺ + 2e ⁻	
-	HgS(s) + 2e ⁻	

TABLE 2. Standard potentials for electrode reactions.

Table 2 (continued)

pH	Electrode reaction red = ox + z.e ⁻		e ⁰ v
	<u>Mg</u>		
7	Mg+2H ₂ O	=Mg(OH) ₂ (s)+2H ⁺ +2e ⁻	-2.27
7	Mg+H ₂ O	=MgO(s)+2H ⁺ +2e ⁻	-2.13
	<u>Mn</u>		
7	Mn+2H ₂ O	=Mn(OH) ₂ (s)+2H ⁺ +2e ⁻	-1.14
	<u>Ni</u>		
-	Ni	=Ni ²⁺ +2e ⁻	-0.25
7	Ni+2H ₂ O	=Ni(OH) ₂ (s)+2H ⁺ +2e ⁻	-0.30
7	Ni(OH) ₂ (s)	=NiOOH(s)+H ⁺ +e ⁻	+0.62
	<u>O</u>		
0	2H ₂ O	=O ₂ +4H ⁺ +4e ⁻	+1.229
7	2H ₂ O	=O ₂ +4H ⁺ +4e ⁻	+0.815
14	4OH ⁻	=O ₂ +2H ₂ O+4e ⁻	+0.401
	<u>Pb</u>		
-	Pb	=Pb ²⁺ +2e ⁻	-0.126
7	Pb+H ₂ O	=PbO(s)+2H ⁺ +2e ⁻	-0.16
-	Pb+2Cl ⁻	=PbCl ₂ (s)+2e ⁻	-0.268
	<u>Pt</u>		
-	Pt	=Pt ²⁺ +2e ⁻	+1.19
7	Pt+2H ₂ O	=Pt(OH) ₂ (s)+2H ⁺ +2e ⁻	+0.57
	<u>S</u>		
7	H ₂ SO ₃ +H ₂ O	=SO ₄ ²⁻ +3H ⁺ +2e ⁻	-0.50
	<u>Sb</u>		
7	2Sb+3H ₂ O	=Sb ₂ O ₃ (s)+6H ⁺ +6e ⁻	-0.26
	<u>Sn</u>		
7	Sn+2H ₂ O	=Sn(OH) ₂ (s)+2H ⁺ +2e ⁻	-0.50
7	Sn+2H ₂ O	=SnO ₂ (s)+4H ⁺ +4e ⁻	-0.51
	<u>Ti</u>		
7	Ti+H ₂ O	=TiO(s)+2H ⁺ +2e ⁻	-1.72
7	Ti+2H ₂ O	=TiO ₂ (s)+4H ⁺ +4e ⁻	-1.47
	<u>U</u>		
7	U+2H ₂ O	=UO ₂ (s)+4H ⁺ +4e ⁻	-1.98
	<u>V</u>		
7	2V+2H ₂ O	=V ₂ O ₂ (s)+4H ⁺ +4e ⁻	-1.23
	<u>W</u>		
7	W+3H ₂ O	=WO ₃ (s)+6H ⁺ +6e ⁻	-0.32
	<u>Zn</u>		
-	Zn	=Zn ²⁺ +2e ⁻	-0.763
7	Zn+2H ₂ O	=Zn(OH) ₂ (s)+2H ⁺ +2e ⁻	-0.83
	<u>Zr</u>		
7	Zr+2H ₂ O	=ZrO ₂ (s)+4H ⁺ +4e ⁻	-1.95

TABELA 4

Corrosion cells leading to localized attack may be classified in the following manner:

- A. Galvanic macro-cells metal-metal: Galvanic corrosion
- B. Galvanic micro-cells (local cells) within a metal: At the initiation of
 - a) intercrystalline corrosion
 - b) selective corrosion
 - c) stress corrosion cracking (SCC)
 - d) pitting
 - e) graphitic corrosion
 - f) layer corrosion
- C. Oxygen concentration cells (differential aeration cells, usually macro-cells):
 - a) waterline attack
 - b) crevice corrosion
 - c) deposit corrosion
 - d) drop corrosion
 - e) filiform corrosion
- D. Metal ion concentration cells (macro-cells): Erosion corrosion of copper and copper alloys
- E. Active-passive cells + differential aeration cells: In the propagation of
 - a) pitting of passive metals
 - b) crevice corrosion of passive metals
 - c) intercrystalline corrosion of passive metals
 - d) stress corrosion cracking of passive metals
- F. Electrolytic cells (macro-cells):
 - a) intentional: anode corrosion
 - b) non-intentional: stray-current corrosion.

TABELA 5

CORROSION TYPES, INFLUENCED BY MECHANICAL FACTORS

- 1. Mechanical forces within the metal
 - a) stress corrosion cracking (due to tensile stress)
 - b) hydrogen cracking (due to tensile stress plus atomic hydrogen)
 - c) corrosion fatigue (due to cyclic stress)
- 2. Mechanical action of a liquid on the metal
 - a) erosion corrosion (due to shearing or frictional forces between a liquid and the metal)
 - b) cavitation corrosion (due to the hammering action of a liquid, caused by implosion of vapour bubbles)
- 3. Mechanical action of a solid body on the metal
 - a) fretting oxidation (due to vibrations under pressure), in contrast to the foregoing cases usually of non-electrochemical nature.

R E F E R Ê N C I A S

- ASHBY, M.F. and JONES, D.R.H. , "Engineering Materials - An Introduction to their Properties and Applications", International Series on Materials Science and Technology, Vol.34, Pergamon Press, 1980.
- WRANGLÉN, G., "An Introduction to Corrosion and Protection of Metals", Butler & Tanner Ltd., Frome and London, 1972.
- BUDINSKI, K., "Engineering Materials: Properties and Selection". Reston Publishing Co., Reston, Virginia (U.S.A.), 1979.
- SCHULTZE, W.A., "Corrosion Theory and Practice", A.G.A.R.D.-LS-84, pp.2.1-2.19, 1976.

Lisboa, Junho de 1982