

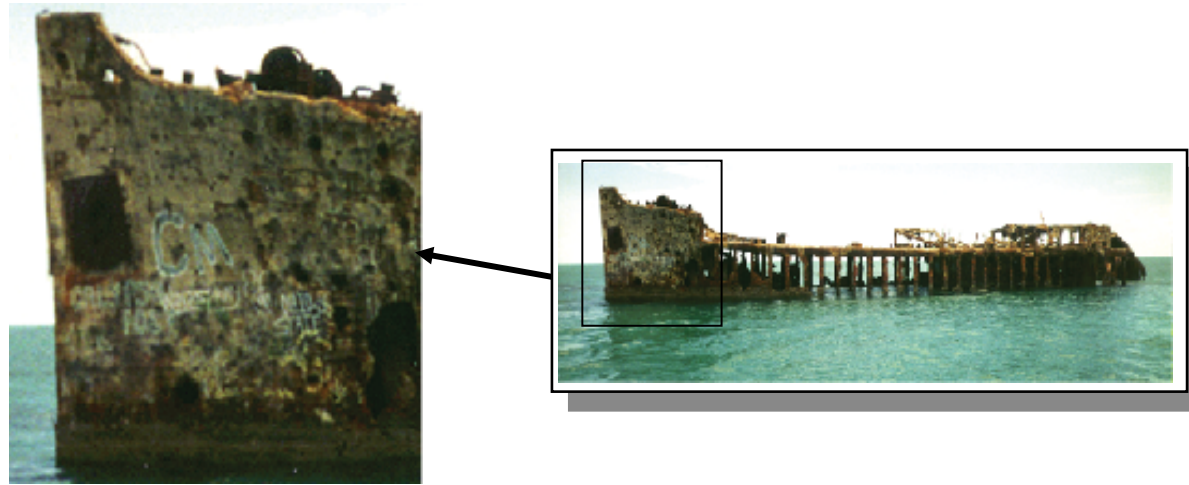
Corrosão

Questões a abordar

- Por que a corrosão ocorre?
- Quais metais apresentam maior tendência de sofrer corrosão?
- Como a temperatura e o ambiente afetam as taxas de corrosão?
- Como evitar a corrosão?

O custo da Corrosão

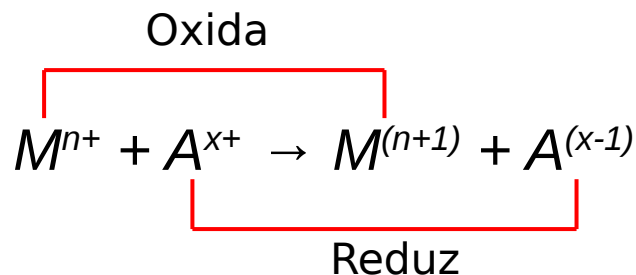
Corrosão → ataque eletroquímico destrutivo ao material



- Custo
 - 4 a 5% do PIB
 - EUA → \$400 bilhões/ano
- William D. Callister, Davide G. Rethwisch; Materials Science and Engineering An Introduction, 9ª Ed, Wiley, 2014

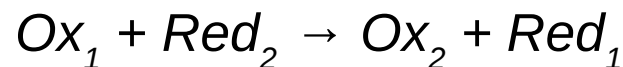
Equilíbrio de Oxidação-Redução

- Oxidação e redução nunca ocorrem separadamente. Quando uma espécie se oxida, liberando elétrons, outra espécie obrigatoriamente se reduz, capturando os elétrons liberados.
- Reação redox é aquela que ocorre entre um agente redutor e um agente oxidante. Ocorre a transferência de elétrons do agente redutor para o oxidante.



O número de elétrons das semi-reações deve ser igual!!

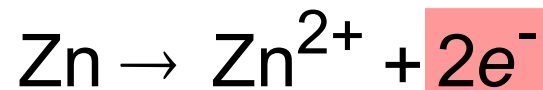
- De forma genérica:



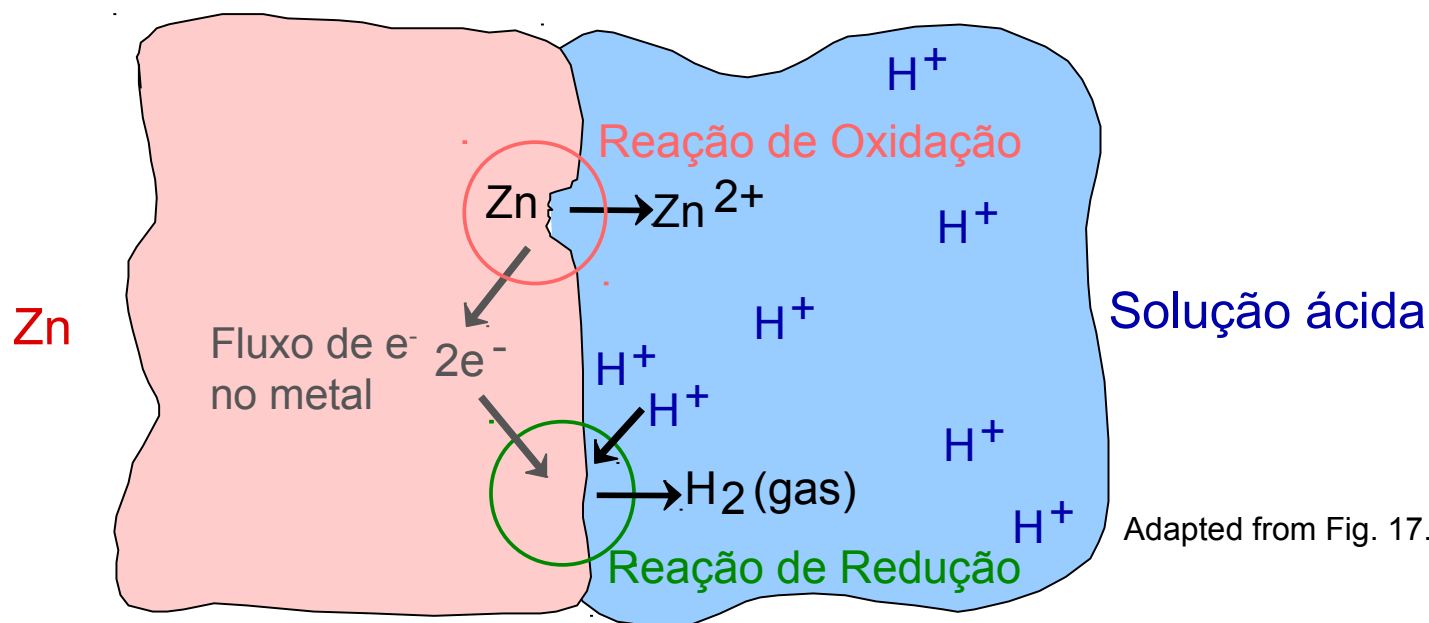
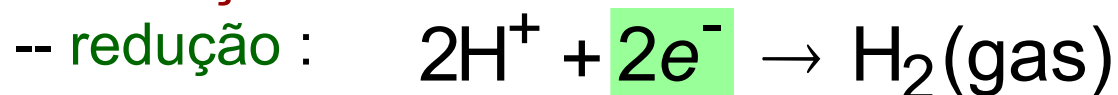
Corrosão de Zn em meio ácido

- Semi-reações:

-- oxidação:



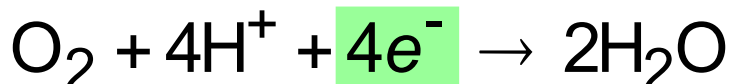
-- redução:



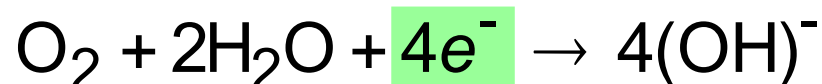
Adapted from Fig. 17.1, Callister 7e.

- Outras reações de redução:

-- em solução ácida

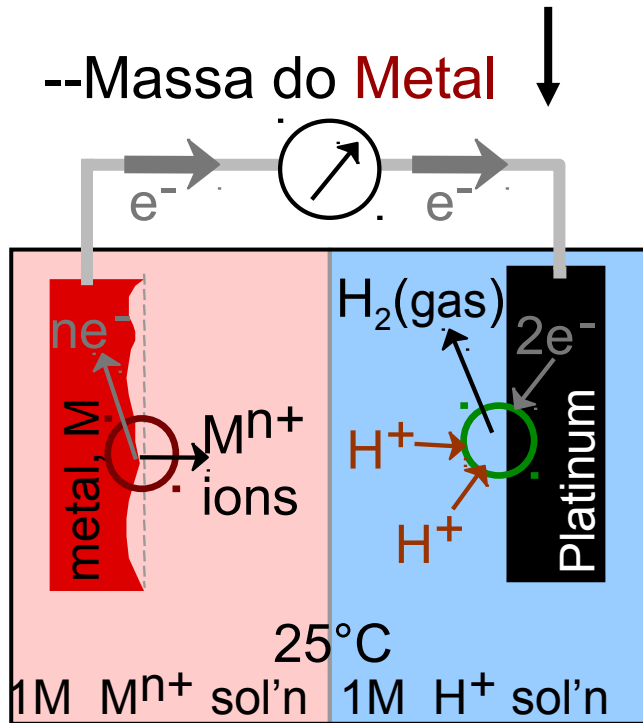


-- em solução neutra ou básica



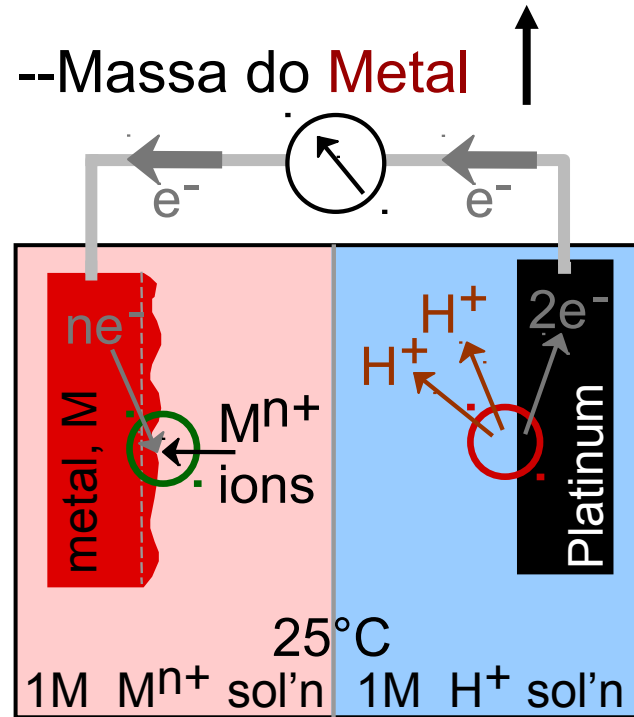
Eletrodo Padrão de H₂ (EPH)

- Duas possibilidades:



--Metal é o ânodo (-)

$$E^{\circ}_{\text{metal}} < 0 \text{ (relativo a EPH)}$$



--Metal é o cátodo (+)

$$E^{\circ}_{\text{metal}} > 0 \text{ (relativo a EPH)}$$

Potencial Padrão de eletrodo

Adapted from Fig. 17.2, Callister 7e.

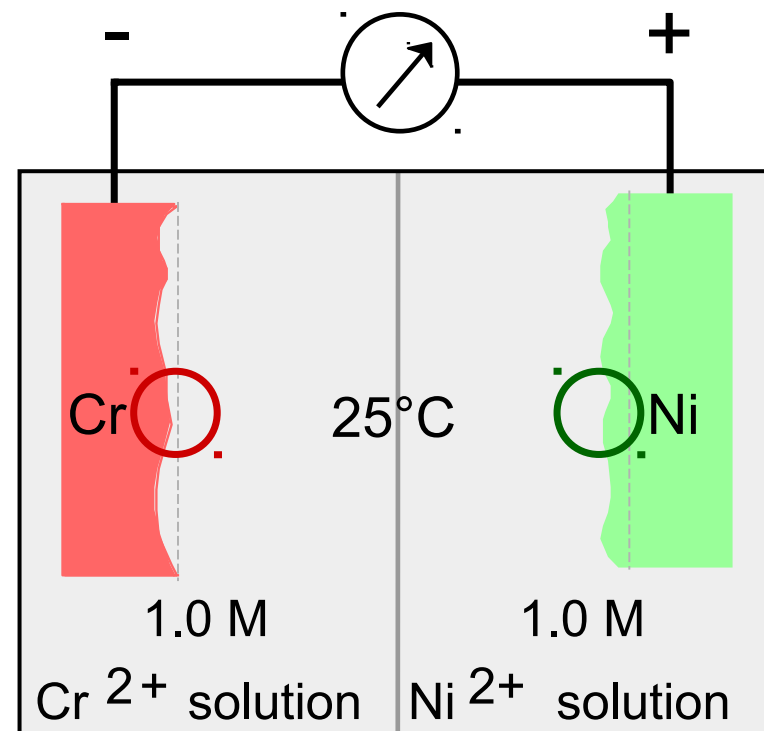
Potencial Padrão

ORDEM CRESCENTE DE AÇÃO OXIDANTE

Potencial de redução (E_{red}^0)	Estado reduzido	Estado oxidado
-3,04	Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^-$
-2,92	K	$\text{K}^+ + \text{e}^-$
-2,90	Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$
-2,89	Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^-$
-2,87	Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$
-2,71	Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^-$
-2,37	Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$
-1,66	Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$
-1,18	Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$
-0,83	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^-$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
-0,76	Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
-0,74	Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$
-0,48	S^{2-}	$\text{S} + 2\text{e}^-$
-0,44	Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
-0,28	Co	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$
-0,23	Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$
-0,13	Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$
0,00	H_2	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
+0,15	Cu^+	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$
+0,34	Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
+0,40	$2(\text{OH})^-$	$\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$
+0,52	Cu	$\text{Cu}^+ + \text{e}^-$
+0,54	2I^-	$\text{I}_2 + 2\text{e}^-$
+0,77	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$
+0,80	Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$
+0,85	Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$
+1,09	2Br^-	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^-$
+1,23	H_2O	$2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$
+1,36	2Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
+2,87	2F^-	$\text{F}_2 + 2\text{e}^-$

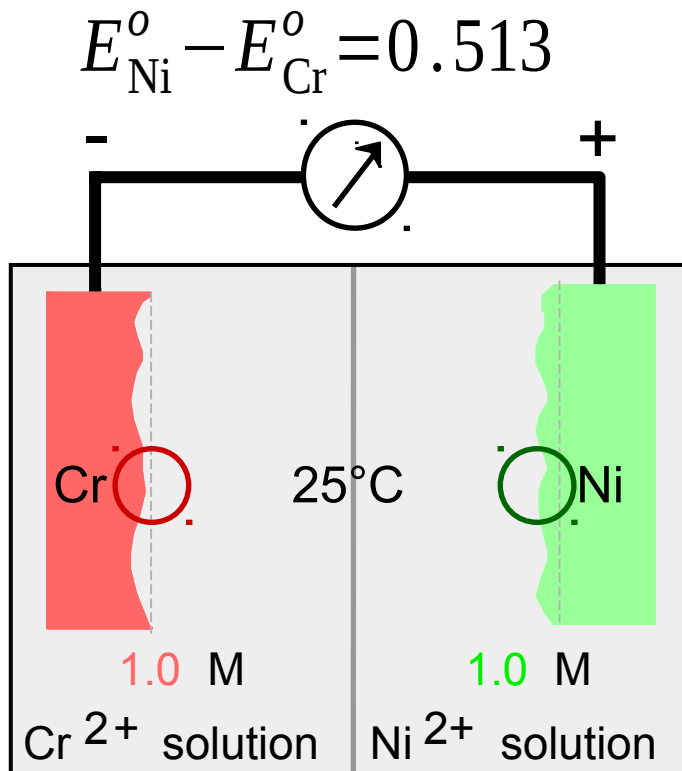
$$\Delta E^0 = 0.51\text{V}$$

- Metal com menor E_{metal}^0 corródes.
- Ex: Cr-Ni

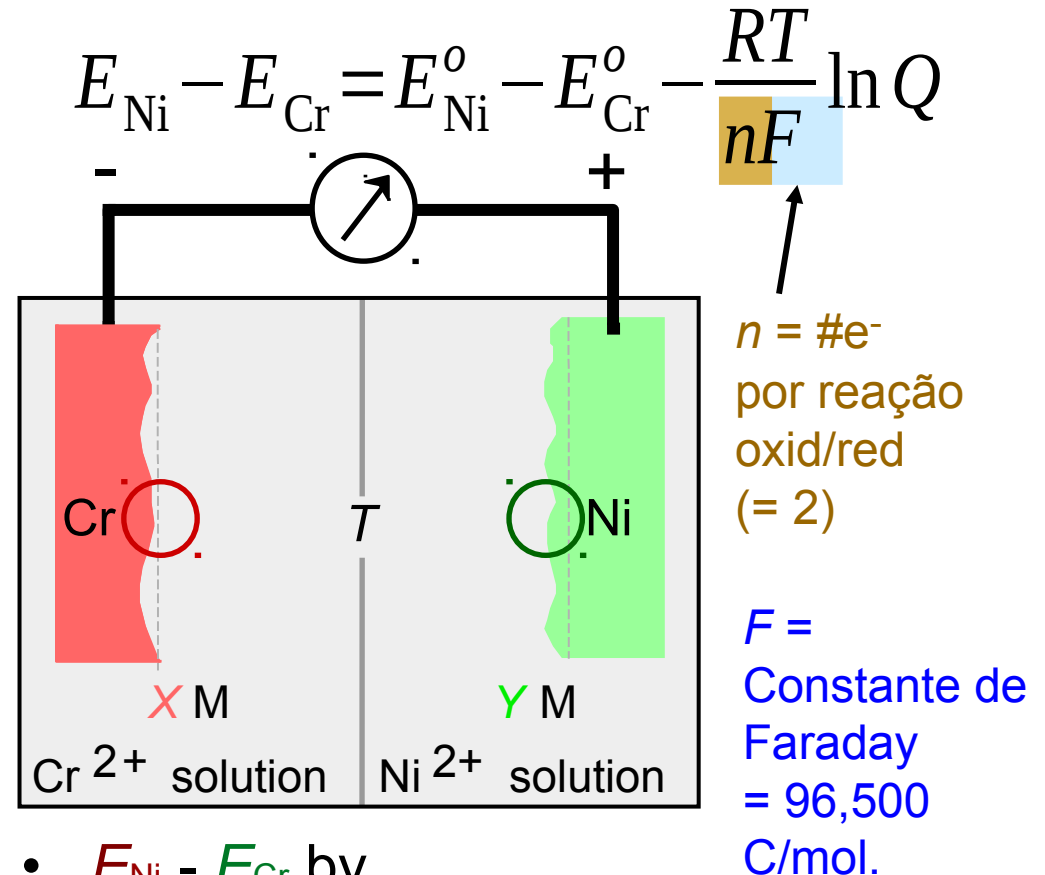


Efeito da concentração das soluções

- Ex: pilha de Cr-Ni com soluções padrões de 1M



- Ex: pilha de Cr-Ni com Soluções não padrões



- $E_{\text{Ni}} - E_{\text{Cr}}$ by
 - Aumentando X
 - Diminuindo Y

Série Galvânica

- Representa a reatividade dos metais em água do mar



Based on Table 17.2, *Callister 7e*.
(Source of Table 17.2 is M.G.
Fontana, *Corrosion Engineering*,
3rd ed., McGraw-Hill Book
Company, 1986.)

Taxas de Corrosão

E^0 → representa o potencial da célula em condições de equilíbrio

Sistemas reais de corrosão não estão em equilíbrio

→ **Há uma corrente fluindo diretamente do anodo para o cátodo**

$$\text{Taxa de penetração de corrosão} = \frac{K W}{\rho A t}$$

W → perda de massa após exposição por um período de tempo t

ρ → densidade

A → Área exposta

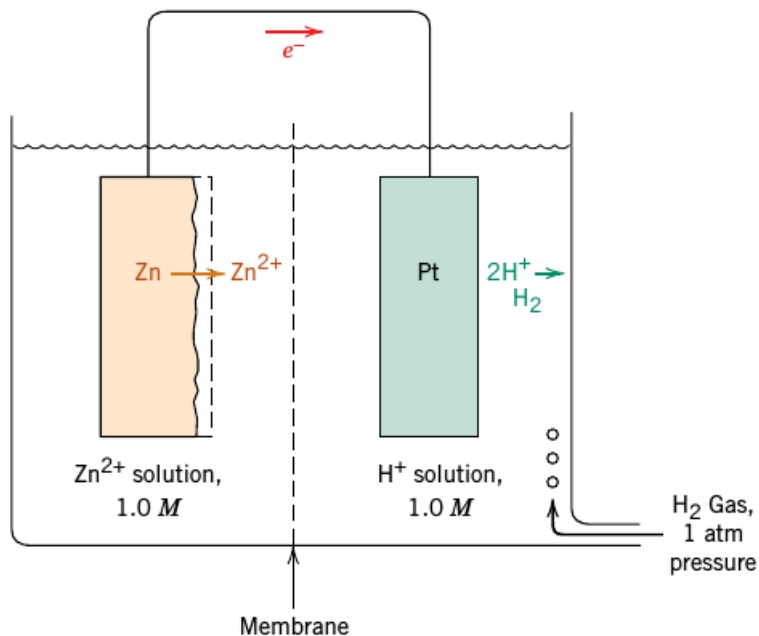
K → constante que sua magnitude depende das unidades utilizadas

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

$$r = \frac{i}{n F}$$

r → mol / m² s

Prevenindo taxas de Corrosão



Para sistemas fora do equilíbrio:

Polarização → deslocamento do potencial do eletrodo em relação ao potencial de equilíbrio

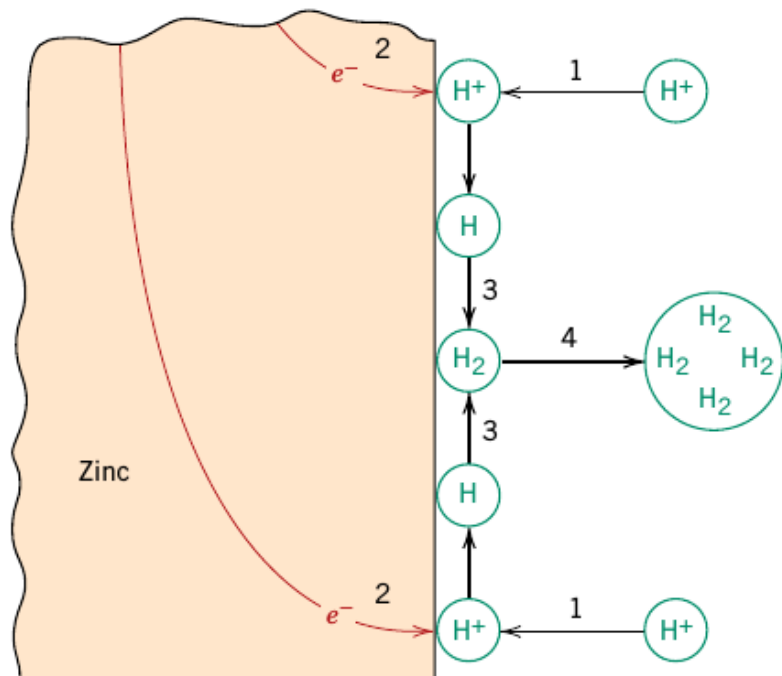
η = sobrepotencial

$$\eta = \underbrace{-0.621\text{ V}}_{\text{Potencial no equilíbrio}} - \underbrace{(-0.763\text{ V})}_{\text{Potencial medido}} = \underbrace{+0.142\text{ V}}_{\text{Sobrepotencial acima do potencial de equilíbrio}}$$

2 tipos de polarização → Ativação e concentração

Polarização de ativação

A reação na superfície do eletrodo é controlada pelo etapa de maior energia de ativação



1 → Adsorção de H^+ na superfície do Zn

2 → Transferência de elétron: $H^+ + e^- \rightarrow H$

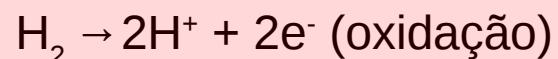
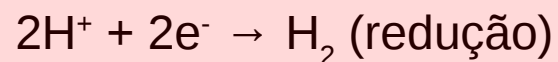
3 → Combinação de dois H: $2H \rightarrow H_2$

4 → Dessorção do H_2

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0}$$

β → constante para cada semi-célula

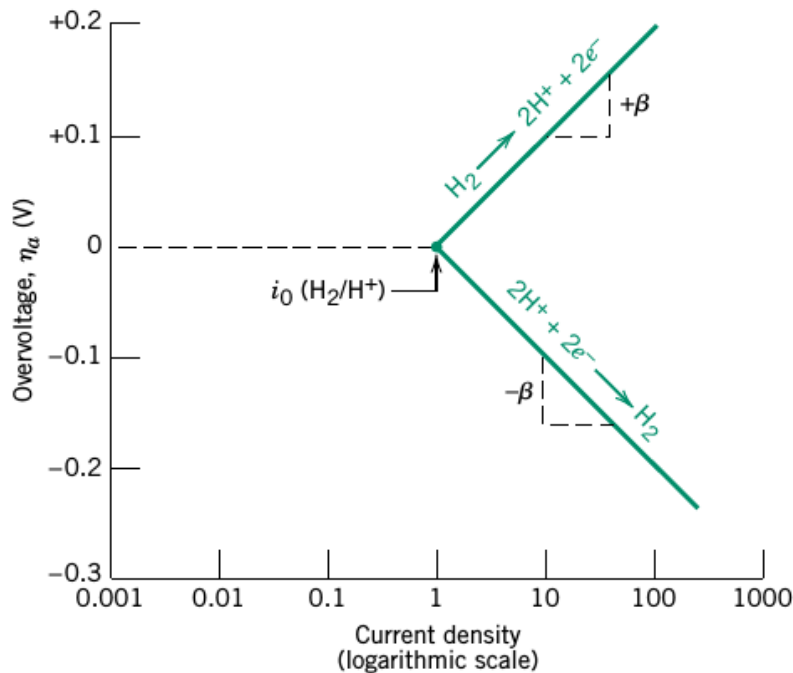
i_0 → densidade de corrente de troca



$$r_{rd} = r_{ox} = \frac{i_0}{nF}$$

Polarização de ativação

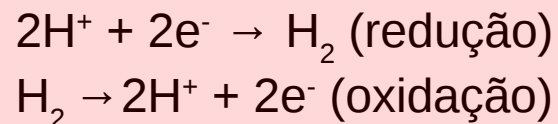
A reação na superfície do eletrodo é controlada pelo etapa de maior energia de ativação



- 1 → Adsorção de H^+ na superfície do Zn
- 2 → Transferência de elétron: $H^+ + e^- \rightarrow H$
- 3 → Combinação de dois H: $2H \rightarrow H_2$
- 4 → Dessorção do H_2

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0}$$

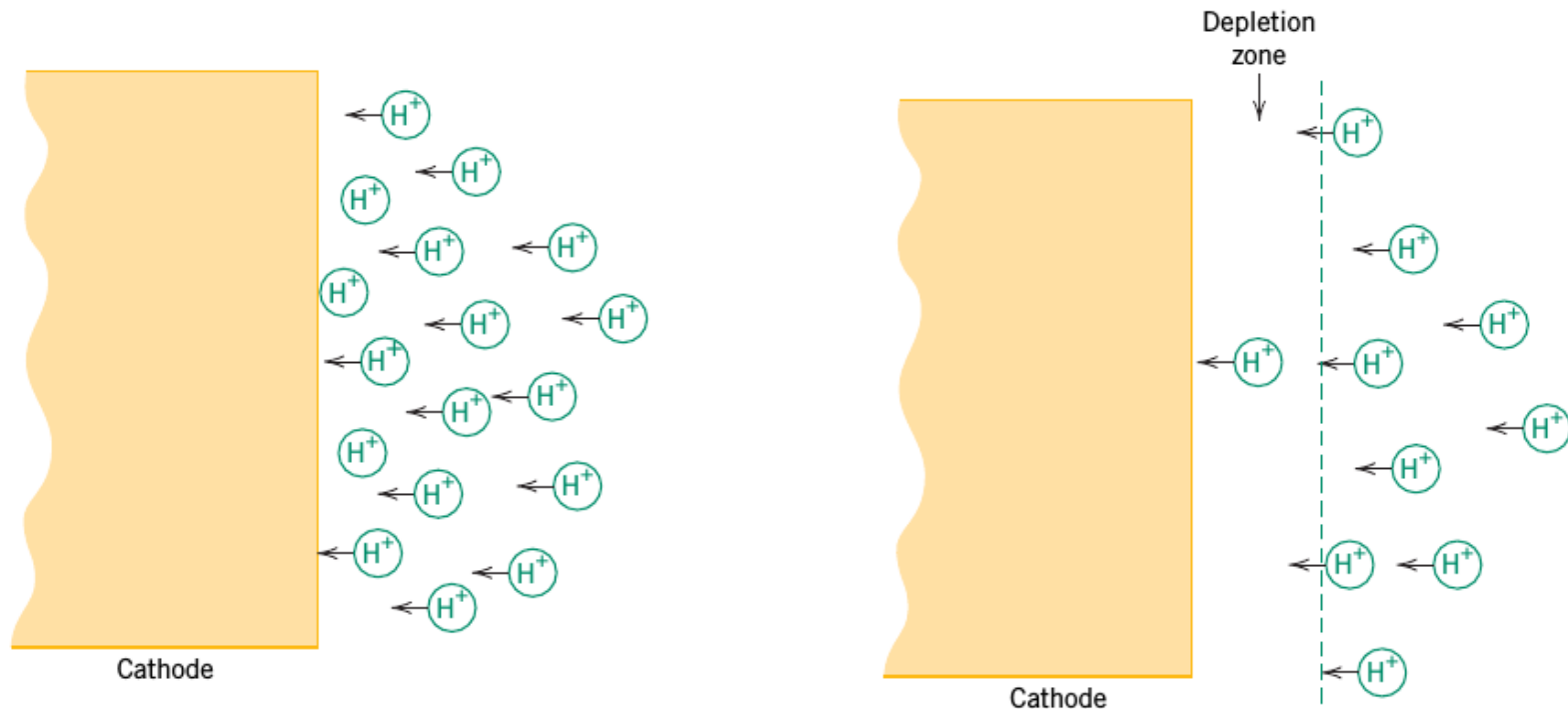
β → constante para cada semi-célula
 i_0 → densidade de corrente de troca



$$r_{rd} = r_{ox} = \frac{i_0}{nF}$$

Polarização de concentração

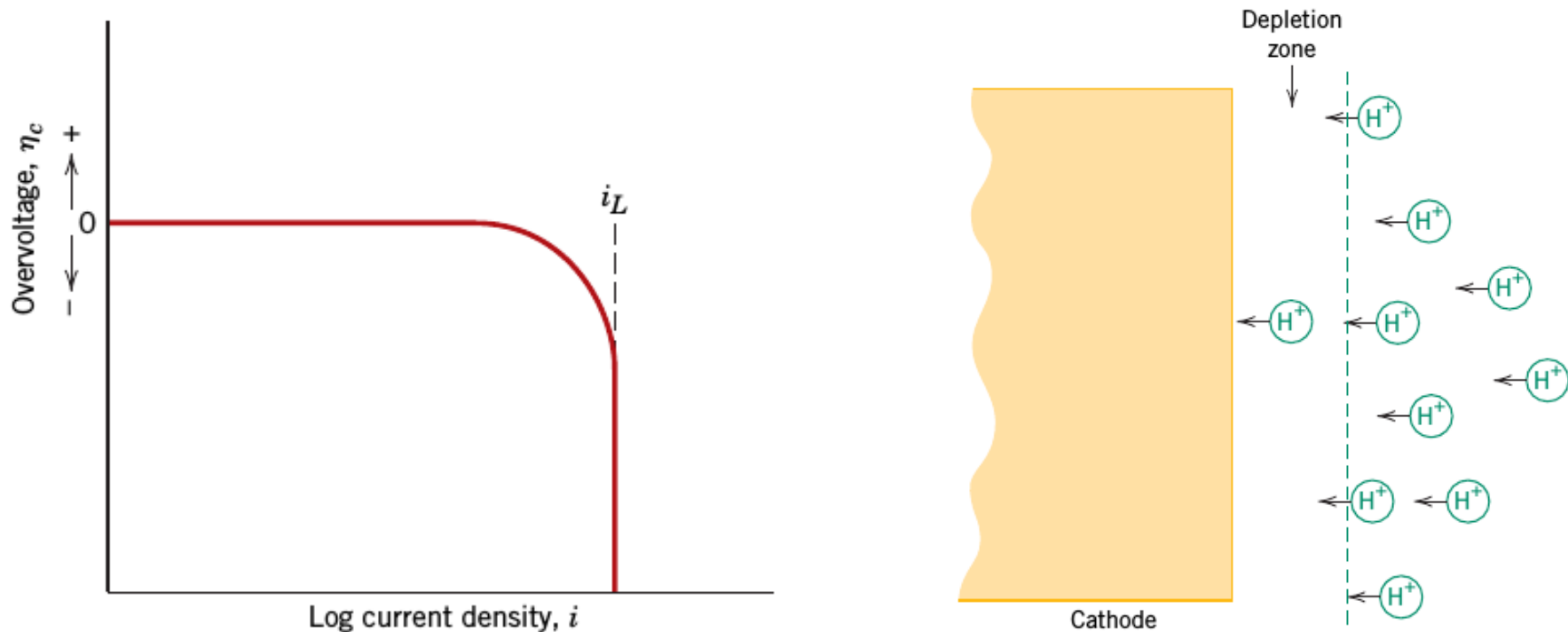
Ocorre quando a reação é limitada pela difusão das espécies



$$\eta_c = \frac{2.3 RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

Polarização de concentração

Ocorre quando a reação é limitada pela difusão das espécies



$$\eta_c = \frac{2.3 RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

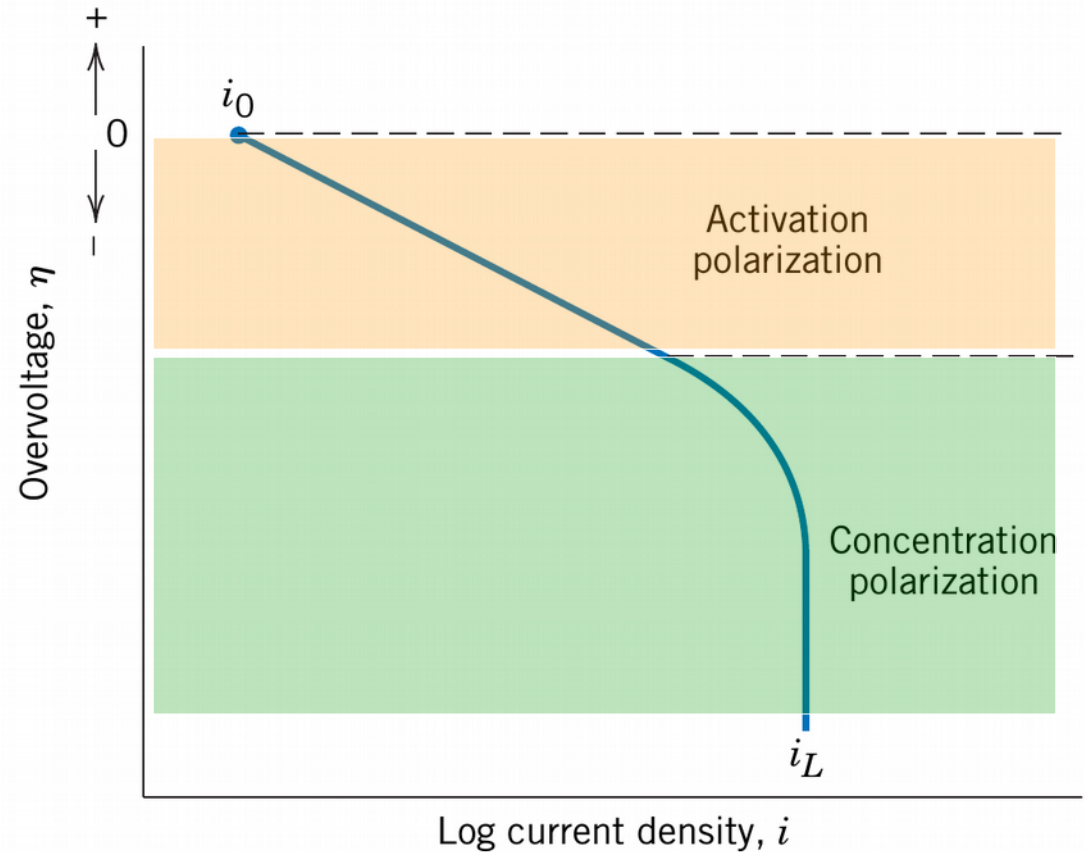
Polarização

Polarização de ativação

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0}$$

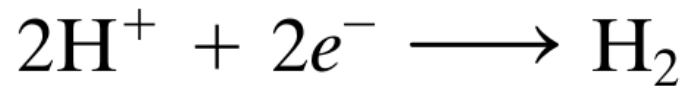
Polarização de concentração

$$\eta_c = \frac{2.3 RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$



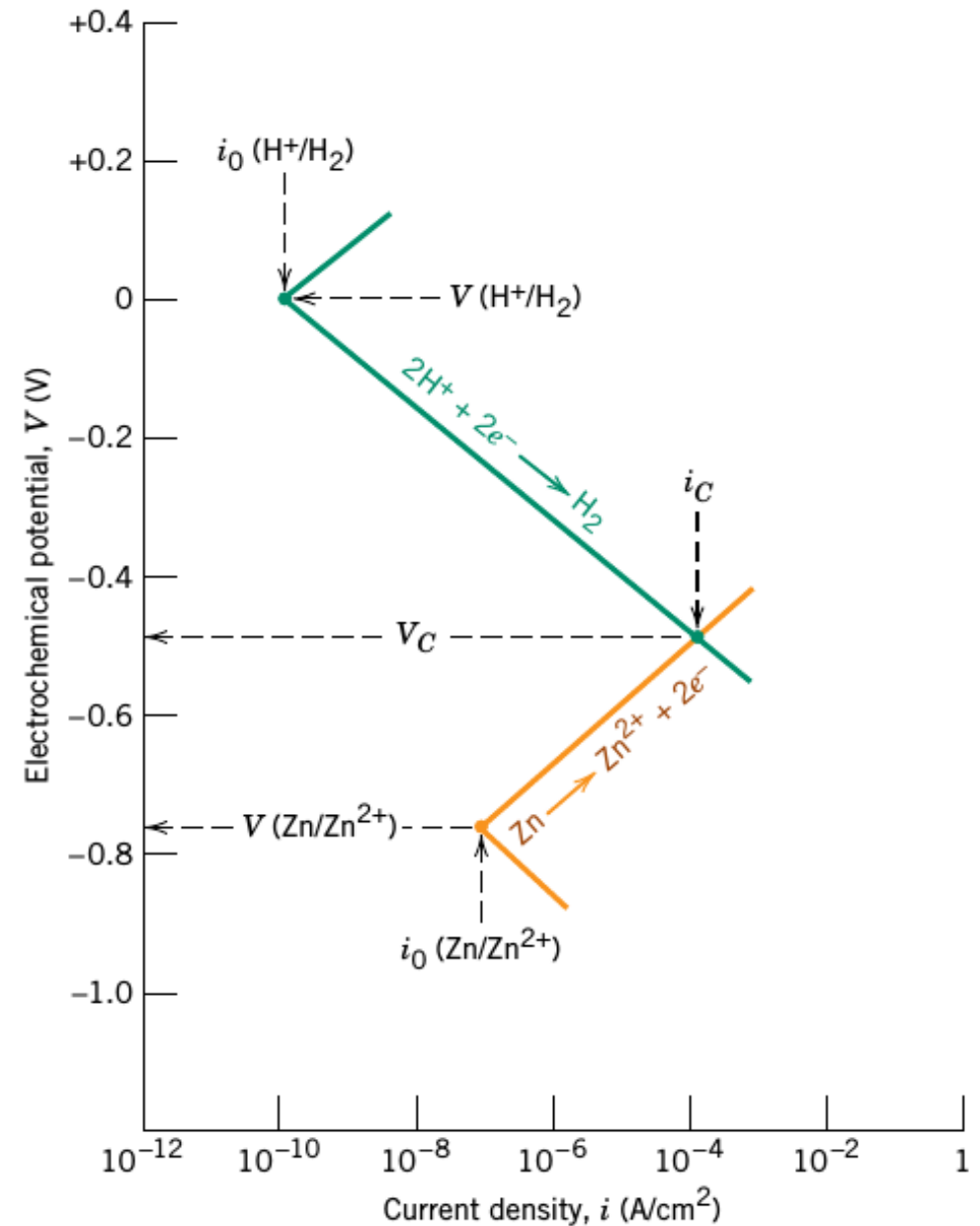
Taxas de Corrosão

Polarização de Ativação



$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0}$$

$$r = \frac{i}{nF}$$

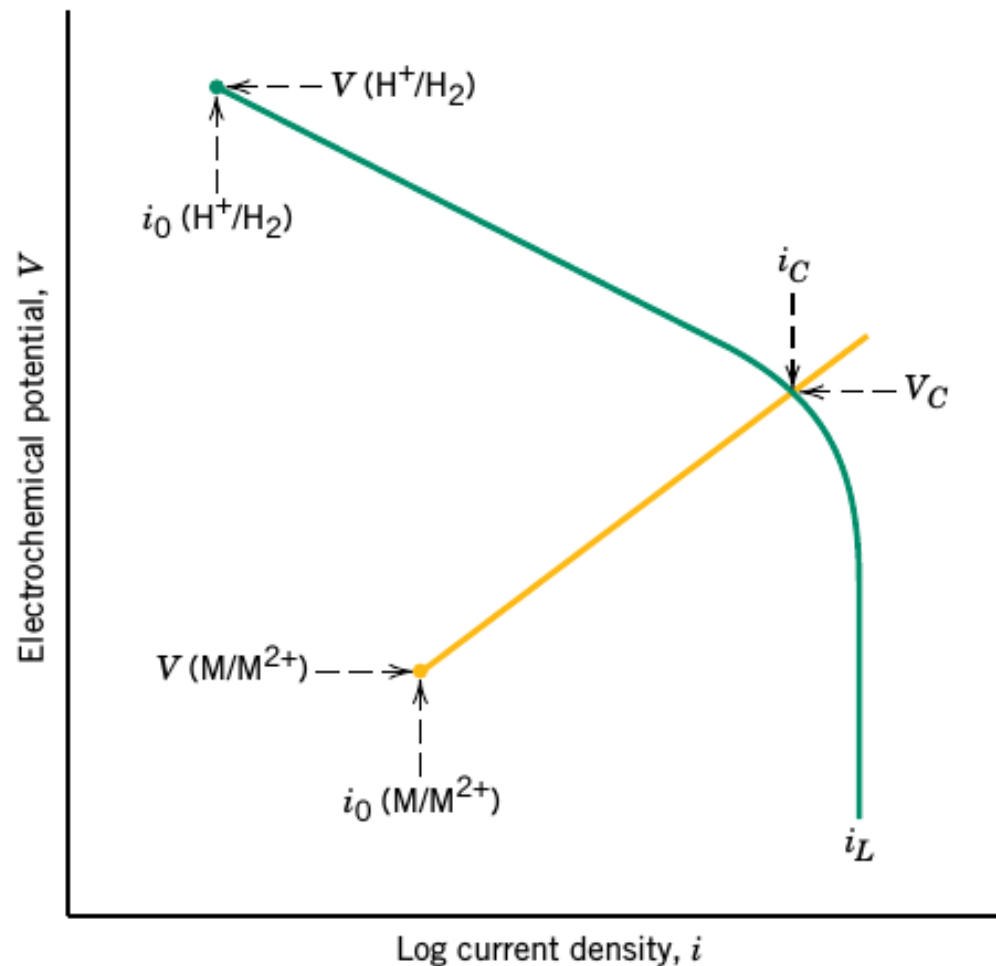


Taxas de Corrosão

Polarização de Ativação e Concentração

Cátodo → polarização de ativação e concentração

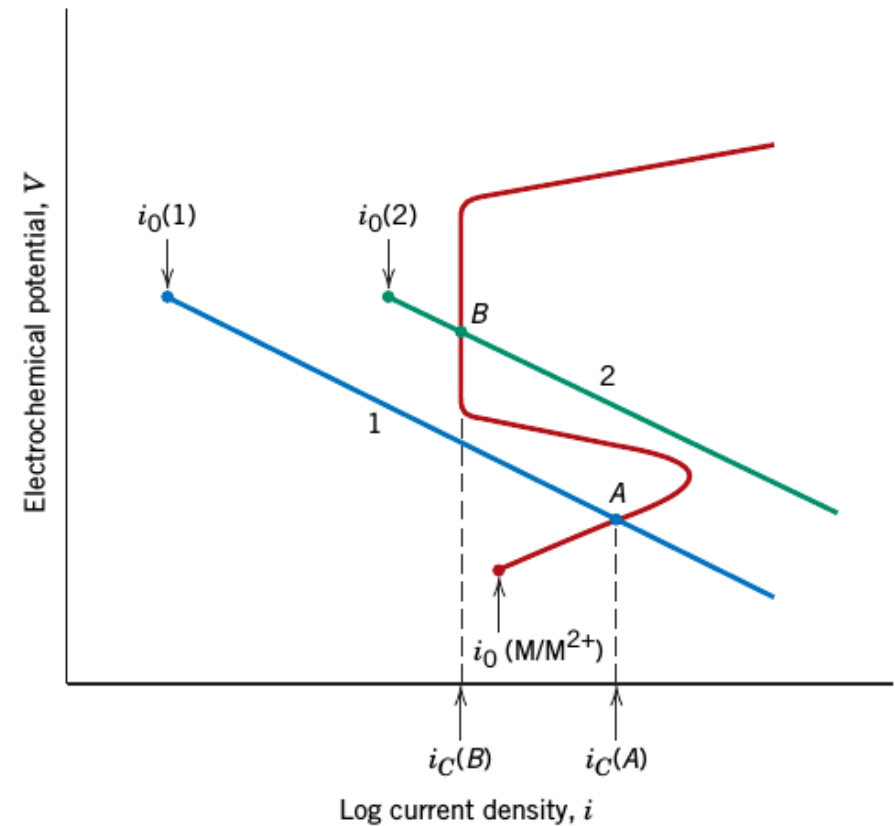
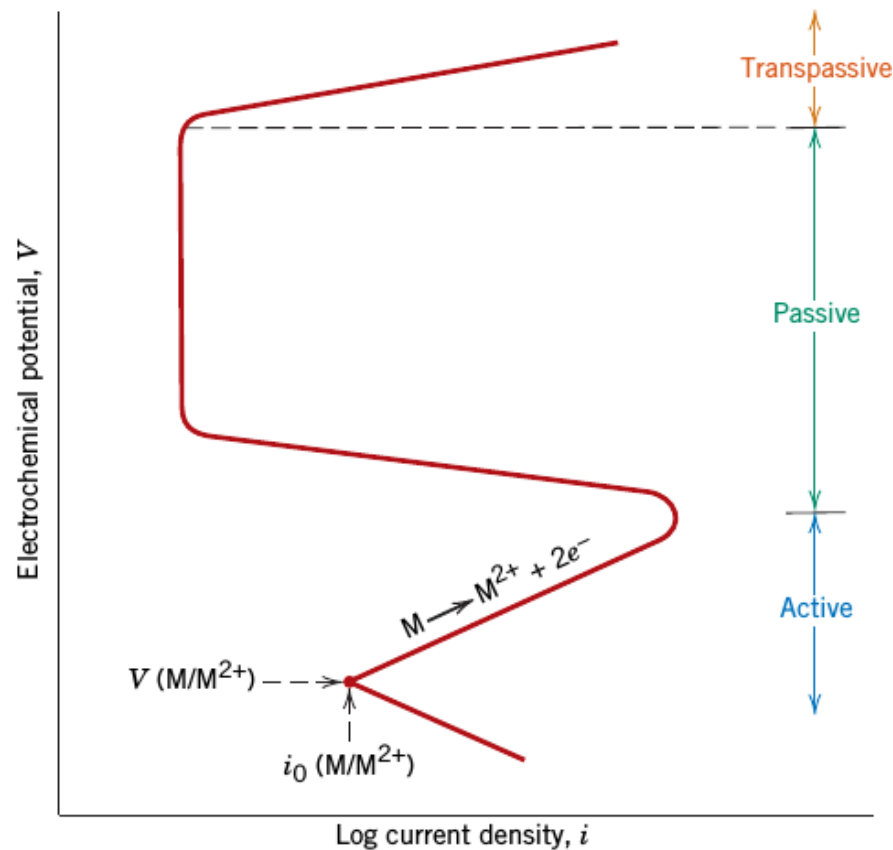
Anodo → polarização de ativação



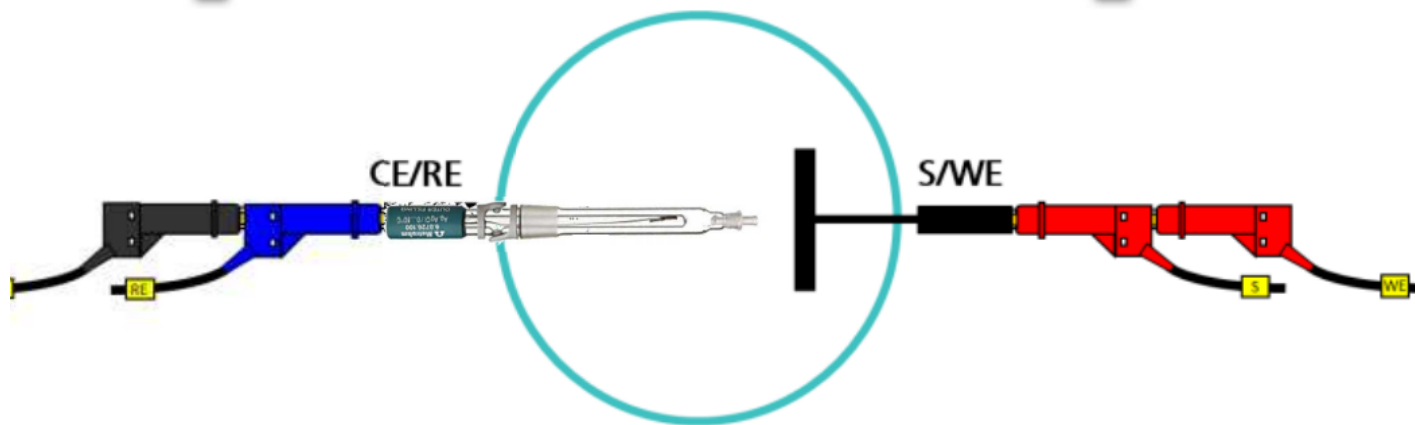
Passivação

Formação de óxidos resistentes à corrosão na superfície do metal

Cr, Fe, Ni, Al, Ti e suas ligas

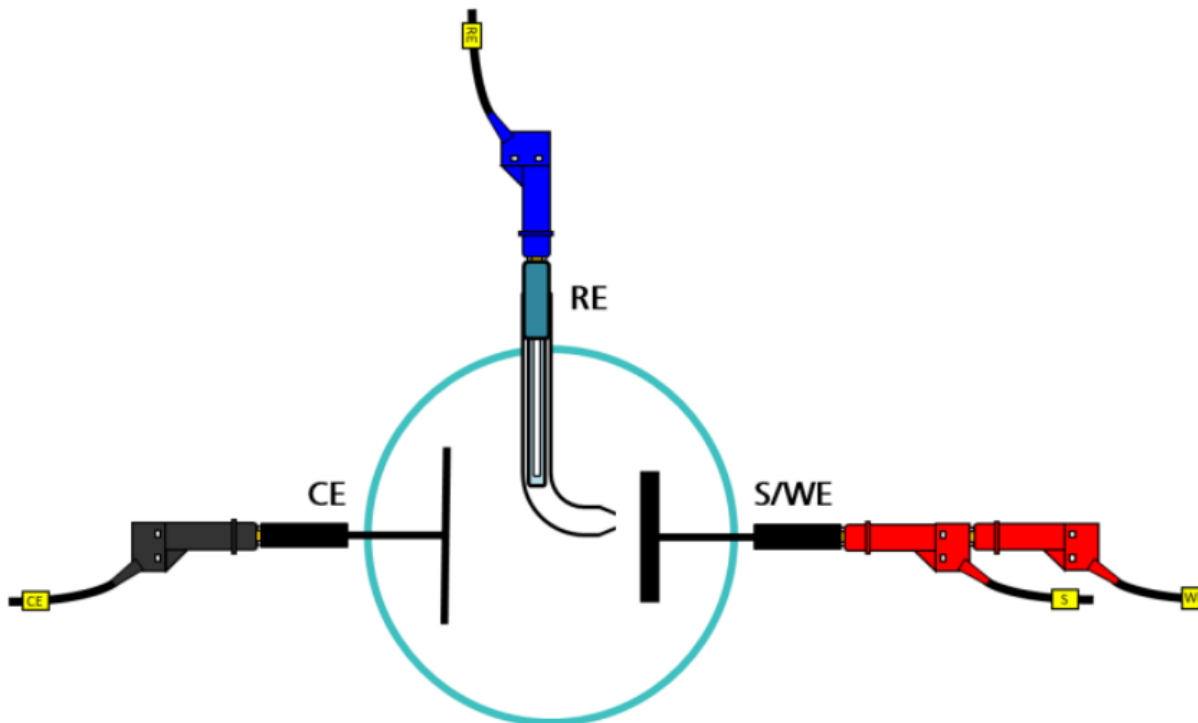


Formas de medida



Potencial de
Circuito aberto

Curvas de Polarização



Formas de Corrosão

- **Corrosão por estresse**

Stress & corrosion
work together
at crack tips.

- **Ataque Uniforme**

Oxidation & reduction
occur uniformly over
surface.

- **Lichiviação Seletiva**

Preferred corrosion of
one element/constituent
(e.g., Zn from brass (Cu-Zn)).

- **Intergranular**

Corrosion along
grain boundaries,
often where special
phases exist.

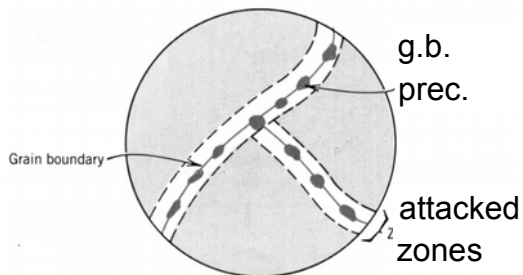
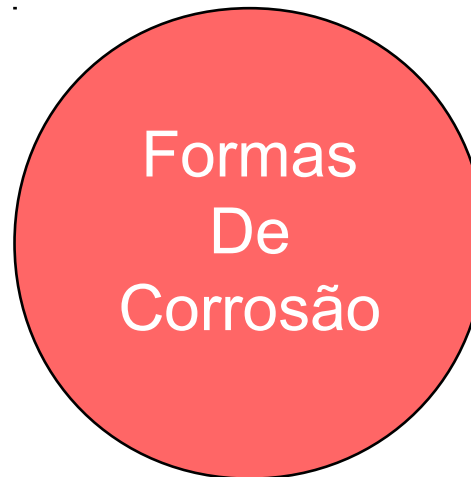


Fig. 17.18, Callister 7e.



- **Galvânica**

Dissimilar metals are
physically joined. The
more anodic one
corrodes. (see Table
17.2) Zn & Mg
very anodic.

- **Corrosão-erosão**

Break down of passivating
layer by erosion (pipe
elbows).

- **Puntiforme**

Downward propagation
of small pits & holes.

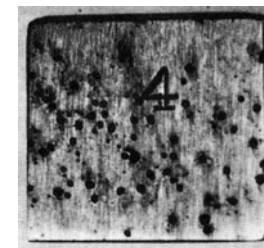


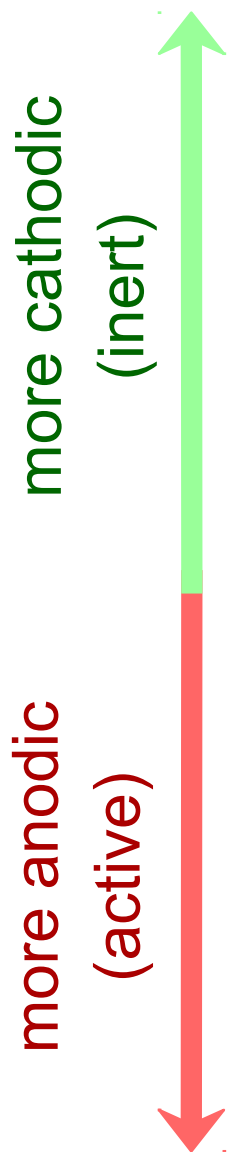
Fig. 17.17, Callister 7e.
(Fig. 17.17 from M.G.
Fontana, *Corrosion
Engineering*, 3rd ed.,
McGraw-Hill Book
Company, 1986.)

- **Fenda** Between two
pieces of the same metal.

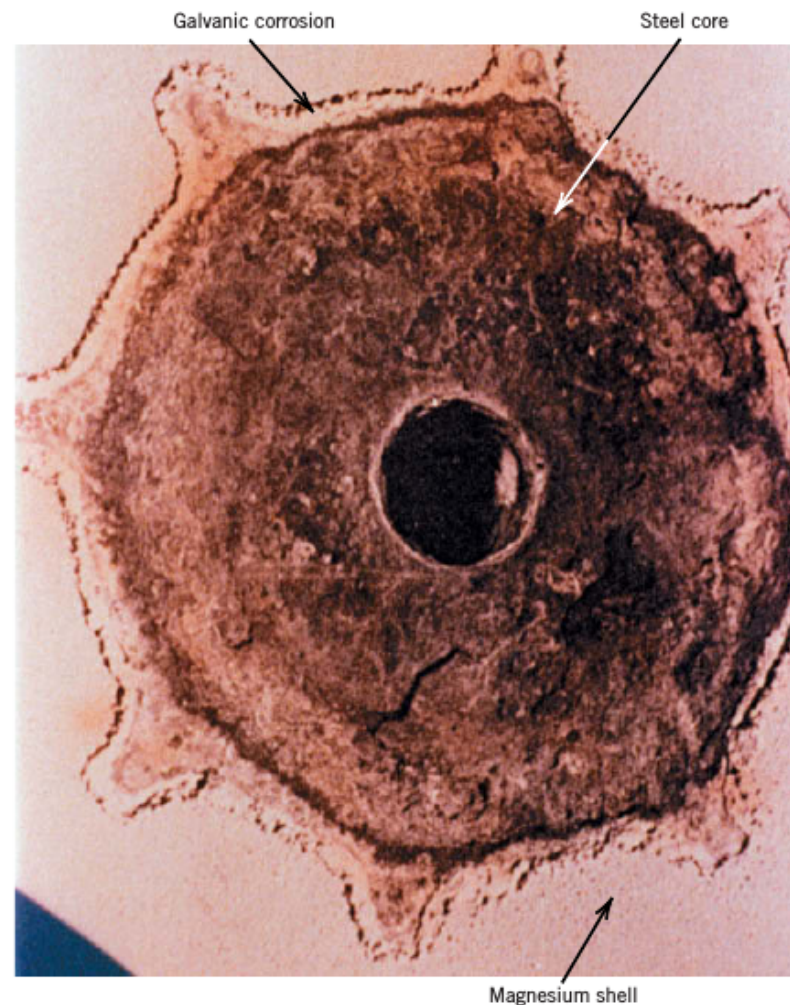


Fig. 17.15, Callister 7e. (Fig. 17.15 is courtesy
LaQue Center for Corrosion Technology, Inc.)

Corrosão Galvânica



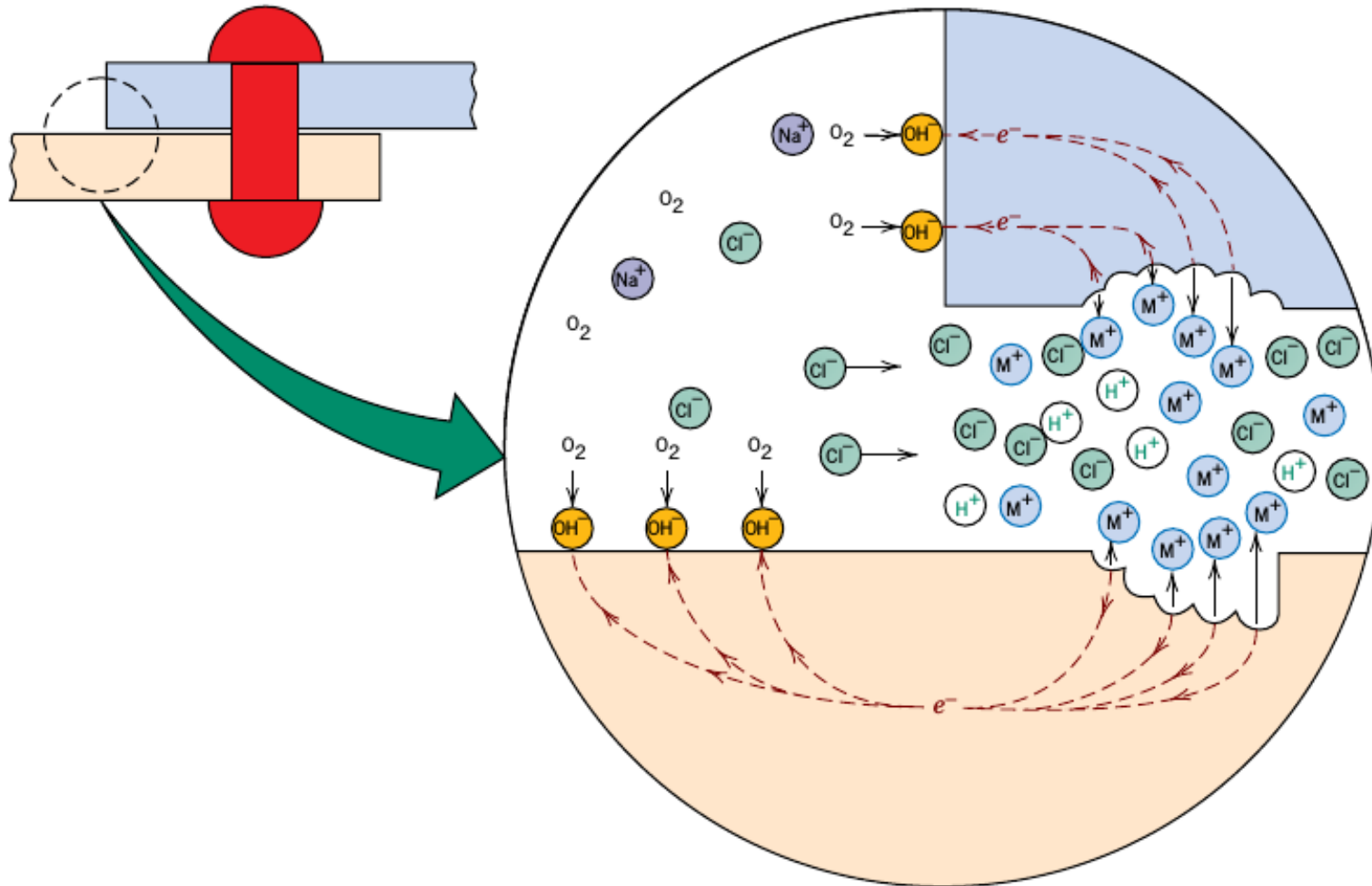
Platinum
Gold
Graphite
Titanium
Silver
316 Stainless Steel
Nickel (passive)
Copper
Nickel (active)
Tin
Lead
316 Stainless Steel
Iron/Steel
Aluminum Alloys
Cadmium
Zinc
Magnesium



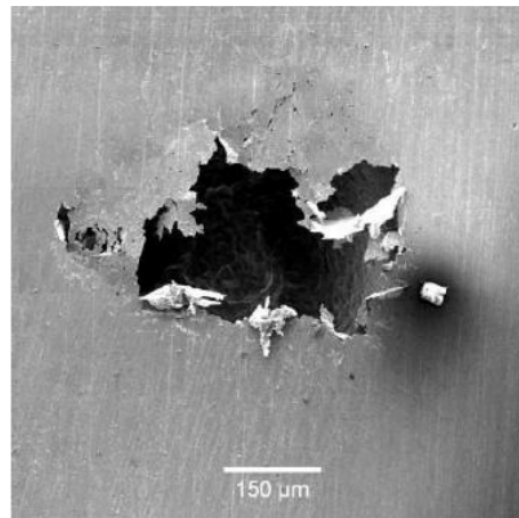
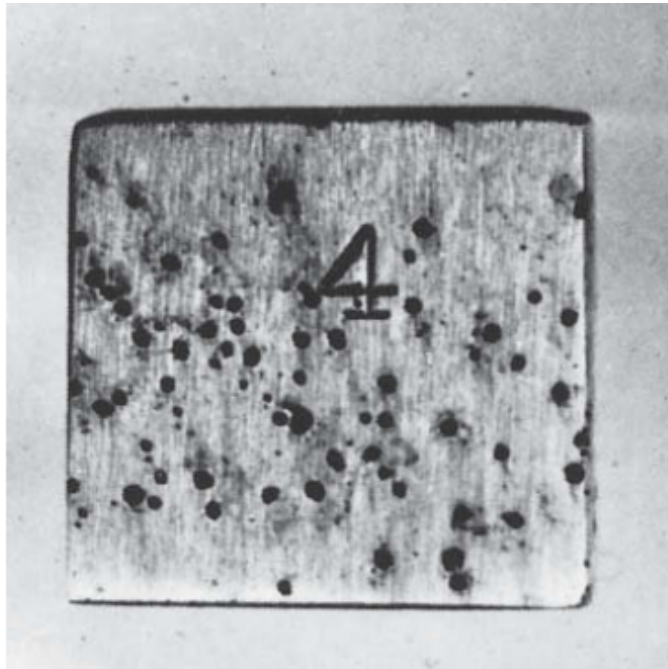
Courtesy of LaQue Center for Corrosion Technology, Inc.

Corrosão em Fenda

Ocorre devido a diferença de concentração do eletrólito entre regiões do mesmo metal

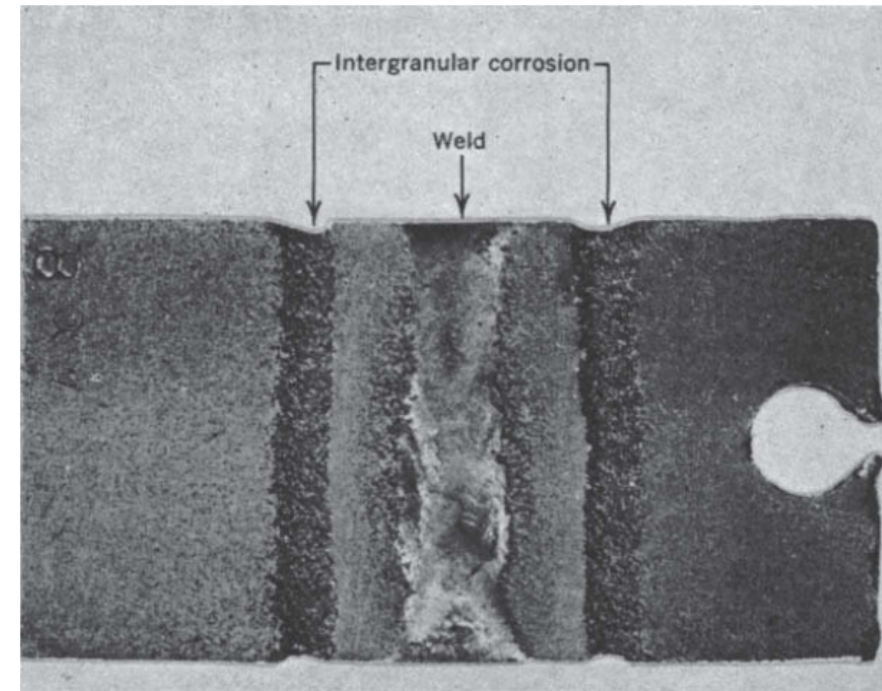
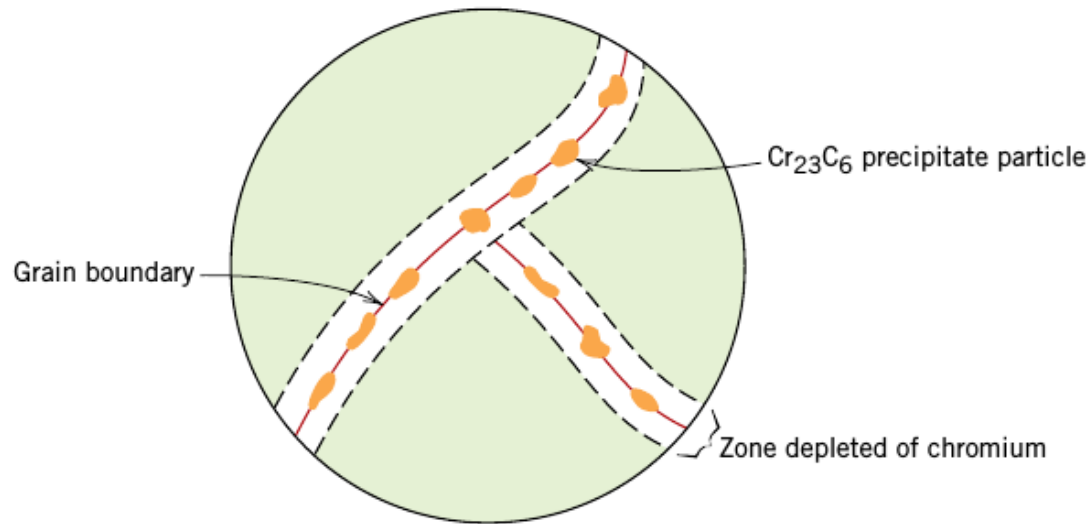


Corrosão Puntiforme



Corrosão Intragranular

Ocorre preferencialmente nos contornos de grão



Controlando a Corrosão

- Metais autoprotetores!

-- Íons metálicos combinados com O formam uma camada protetora de óxido que diminui a taxa de corrosão.



Oxido Metálico
Metal (e.g., Al,
stainless steel)

Razão de Pilling–Bedworth

$$\text{Razão } P - B = \frac{A_O \rho_M}{A_M \rho - O}$$

<i>Protective</i>			<i>Nonprotective</i>		
<i>Metal</i>	<i>Oxide</i>	<i>P-B Ratio</i>	<i>Metal</i>	<i>Oxide</i>	<i>P-B Ratio</i>
Al	Al ₂ O ₃	1.29	K	K ₂ O	0.46
Cu	Cu ₂ O	1.68	Li	Li ₂ O	0.57
Ni	NiO	1.69	Na	Na ₂ O	0.58
Fe	FeO	1.69	Ca	CaO	0.65
Be	BeO	1.71	Ag	AgO	1.61
Co	CoO	1.75	Ti	TiO ₂	1.78
Mn	MnO	1.76	U	UO ₂	1.98
Cr	Cr ₂ O ₃	2.00	Mo	MoO ₂	2.10
Si	SiO ₂	2.14	W	WO ₂	2.10
			Ta	Ta ₂ O ₅	2.44
			Nb	Nb ₂ O ₅	2.67

Controlando a Corrosão

- Metais autoprotetores!

- Íons metálicos combinados com O formam uma camada protetora de óxido que diminui a taxa de corrosão.



Oxido Metálico
Metal (e.g., Al,
stainless steel)

- Redução de T (diminui a cinética da reação de corrosão)

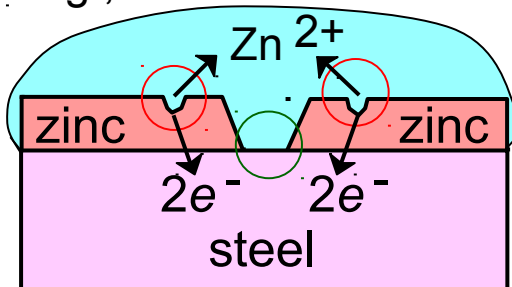
- Adição de Inibidores

- Diminuem a cinética de reação pela diminuição de concentração dos reagentes → ex: remoção de O_2 pela reação com inibidores).
 - Diminuem a cinética de reação pela adsorção na superfície (ex: Tintas).

- Proteção catódica (ou de sacrifício)

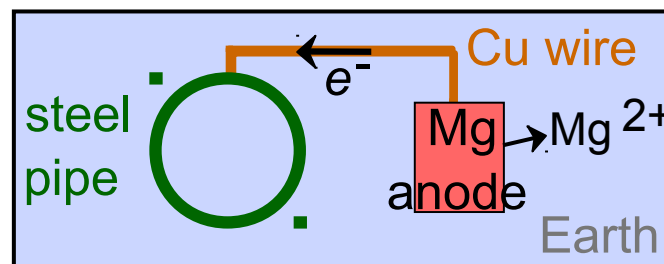
- Adição de um material com menor potencial de redução (mais anódico)

e.g., zinc-coated nail



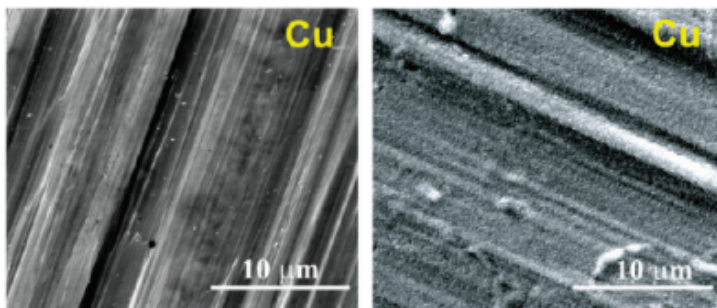
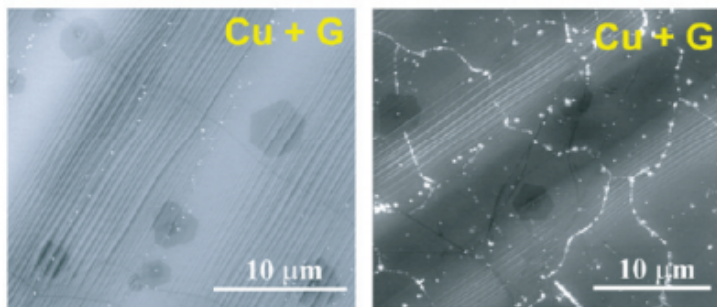
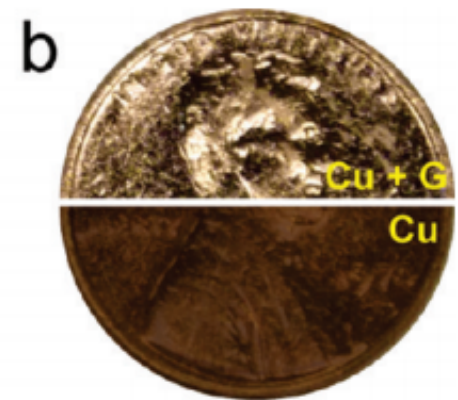
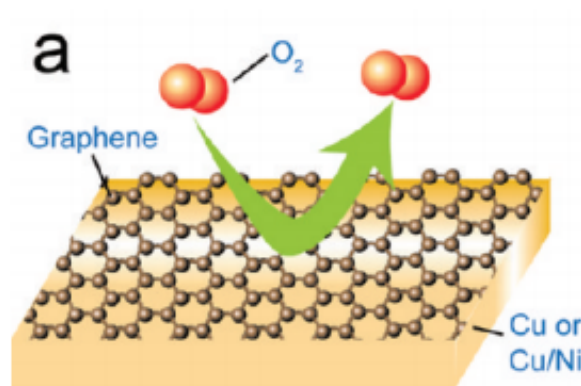
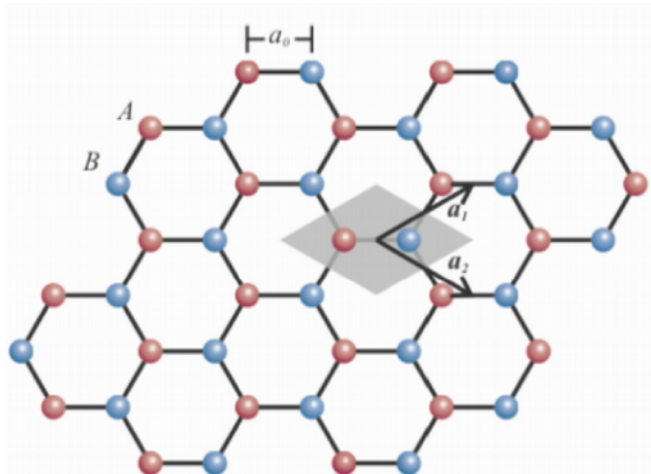
Adapted from Fig. 17.23, Callister 7e.

e.g., Mg Anode

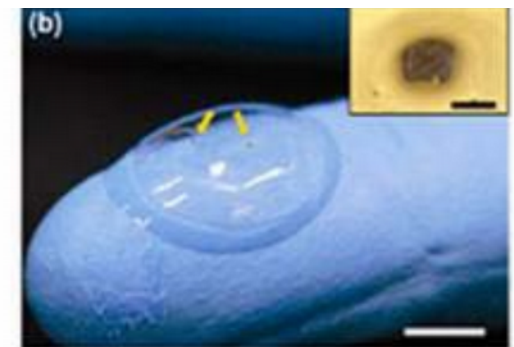
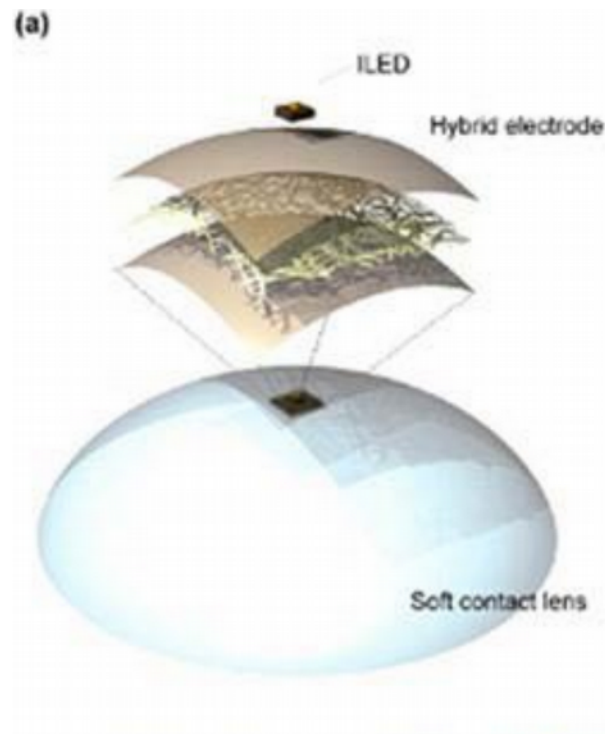


Adapted from Fig. 17.22(a), Callister 7e. (Fig. 17.22(a) is from M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., 1986.)

Grafeno

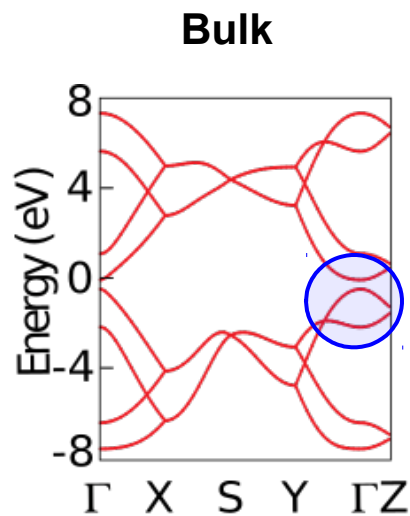
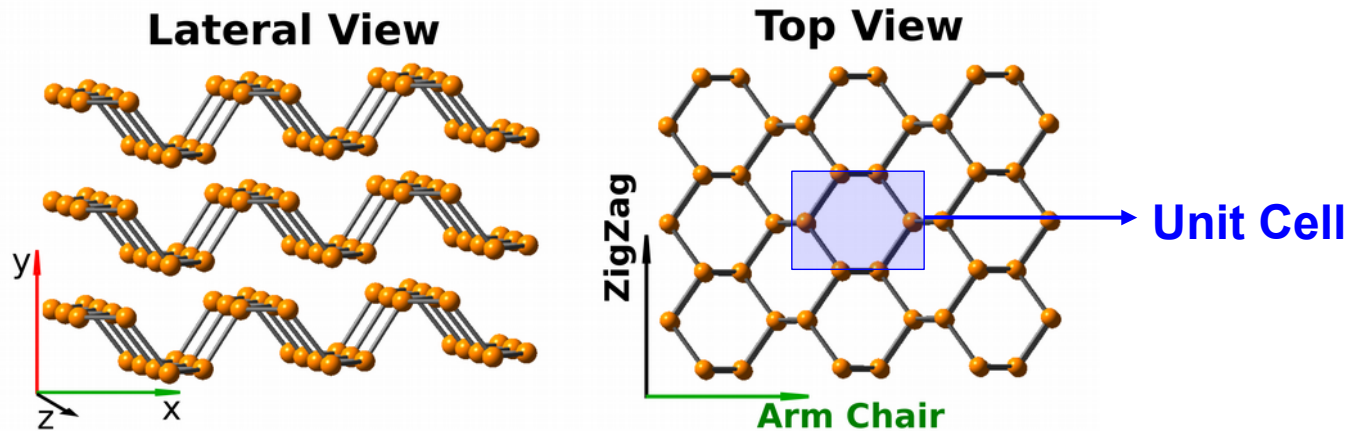


Not annealed 200°C in air (4h)

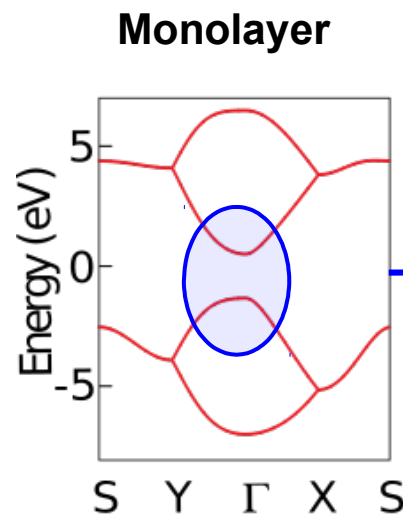


Hu J, Ji Y, Shi Y, Hui F, Duan H and Lanza M. A Review on the use of Graphene as a Protective Coating against Corrosion. Ann J Materials Sci Eng. 2014;1(3): 16

Balck Phosphorus

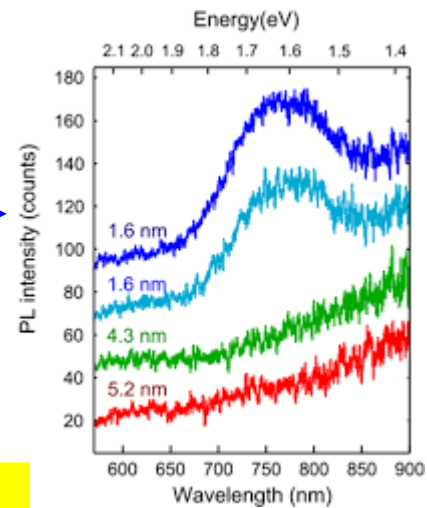


**Direct band gap $\rightarrow 0.3\text{eV}$
 $\sim 2400\text{ cm}^{-1}$**

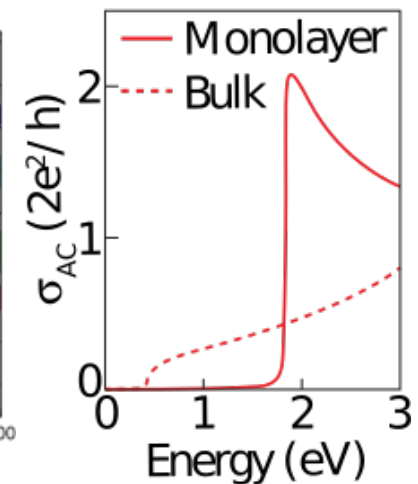


**Direct band gap $\rightarrow 2\text{eV}$
 $\sim 16000\text{ cm}^{-1}$**

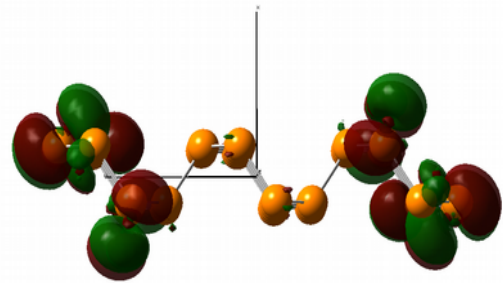
Photoluminescence



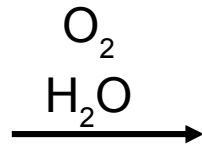
Optical Conductivity



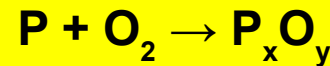
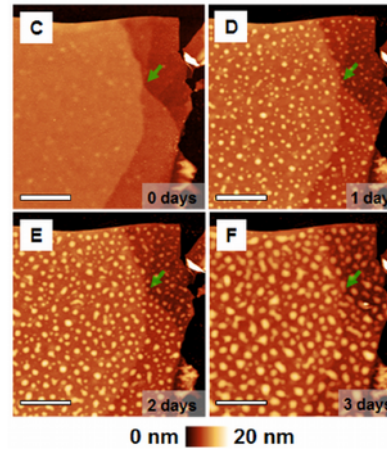
Black Phosphorus Oxidation



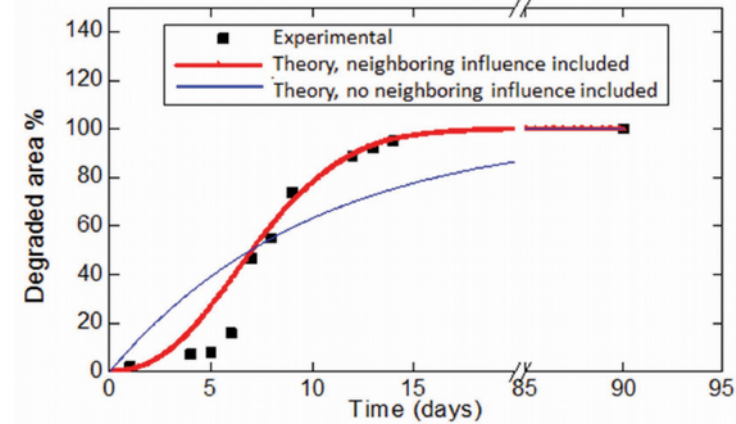
Nonbonding electron pair



AFM Image

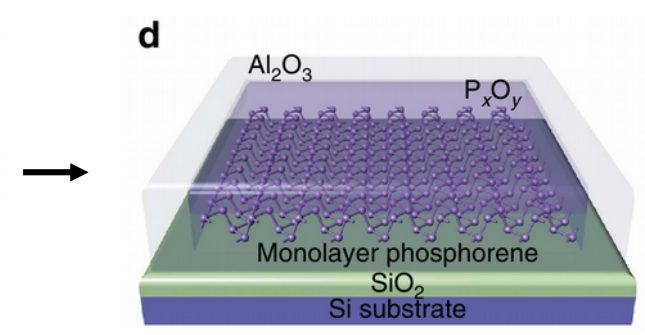
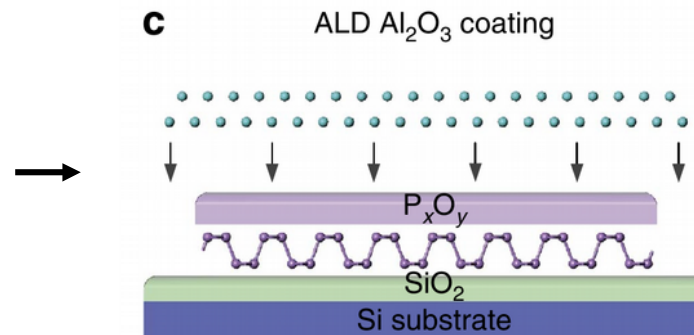
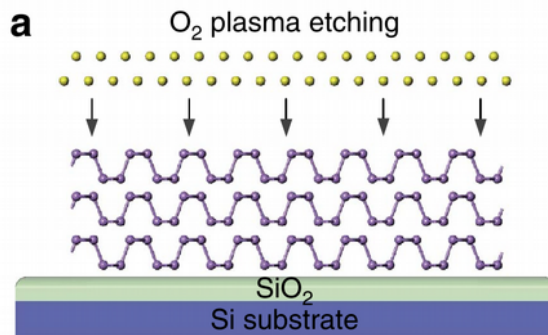


Oxidation Time Evolution



First oxidation sites catalyzes further oxidation

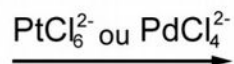
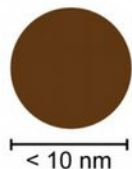
“Exfoliation” by oxygen plasma etching



1. Wood, J. D. et al. Nano Lett. 14, 6964–6970 (2014).
2. Gamage, S. et al. Adv. Mater. Interfaces (2016). doi:10.1002/admi.201600121
3. Pei, J. et al. Nat. Commun. 7, 10450 (2016).

Corrosão Galvânica em Nanopartículas Metálicas

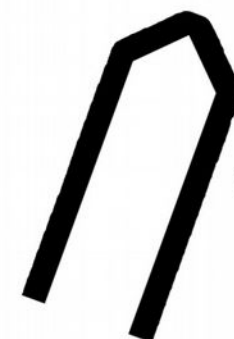
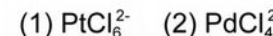
nanopartículas de Cu



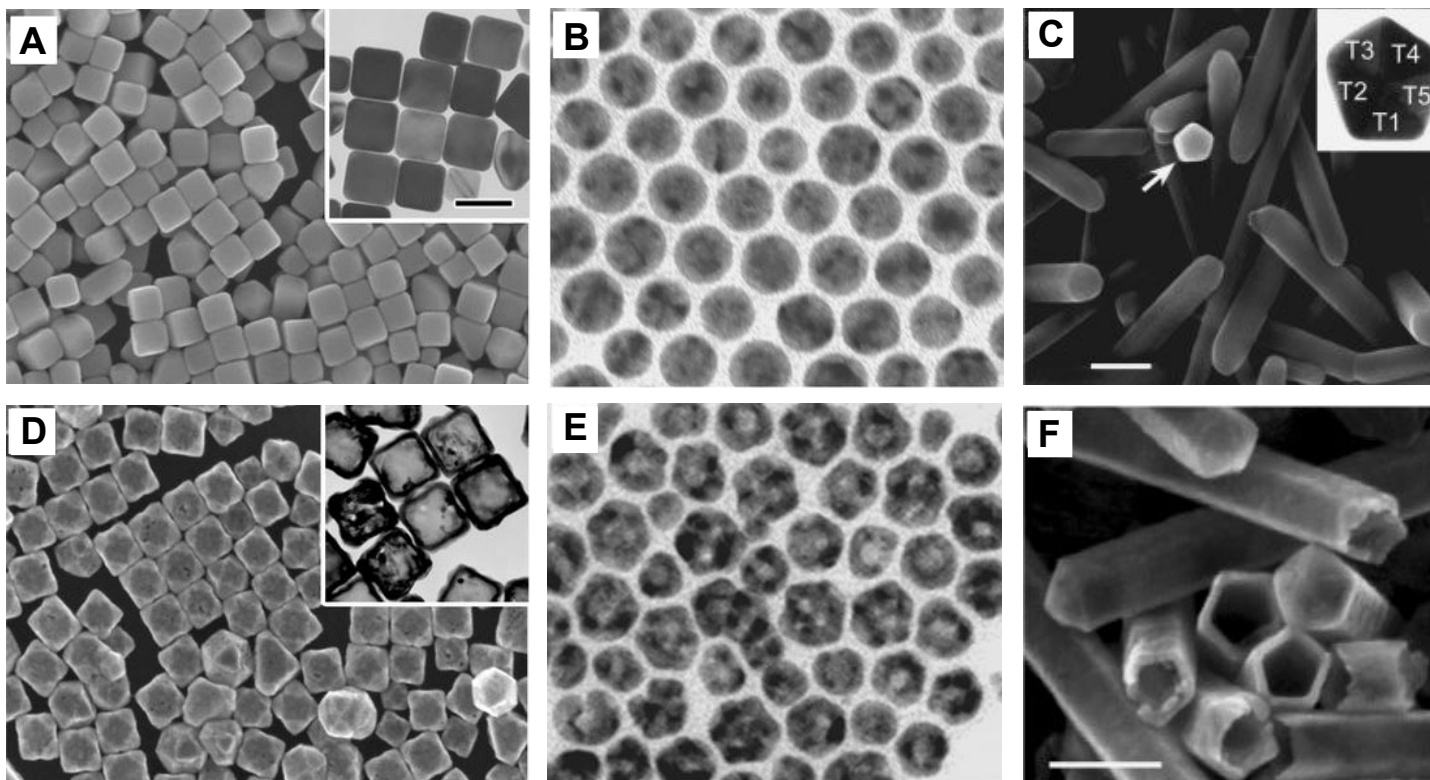
nanocascas



Cu-Pt
ou
Cu-Pd



Cu-PdPt



Rate of Oxidation Computation

Zinc experiences corrosion in an acid solution according to the reaction



The rates of both oxidation and reduction half-reactions are controlled by activation polarization.

- (a) Compute the rate of oxidation of Zn (in $\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$), given the following activation polarization data:

<i>For Zn</i>	<i>For Hydrogen</i>
$V_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = -0.763 \text{ V}$	$V_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0 \text{ V}$
$i_0 = 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$	$i_0 = 10^{-10} \text{ A}/\text{cm}^2$
$\beta = +0.09$	$\beta = -0.08$

- (b) Compute the value of the corrosion potential.