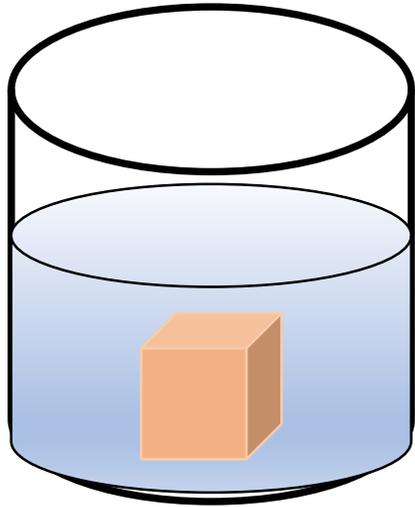
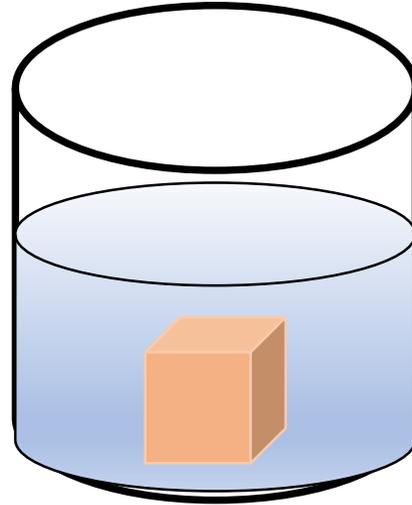


# Passivação

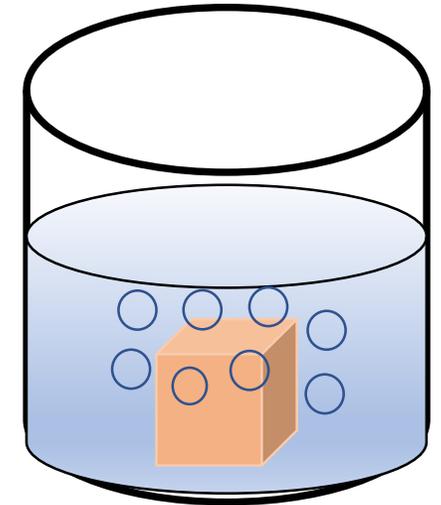
# EXPERIMENTO DE FARADAY - 1840



**Aço em  $\text{HNO}_3$  (70%)  
Não corrói**

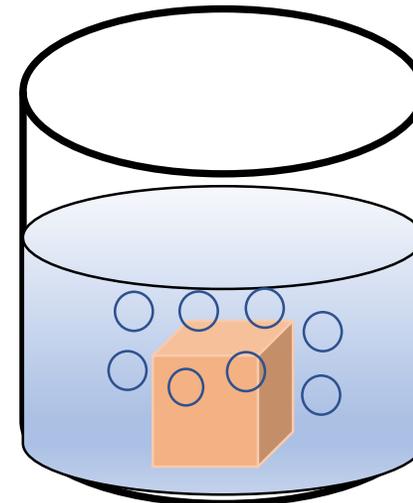


**Aço em  $\text{HNO}_3$  (35%)  
Não corrói**

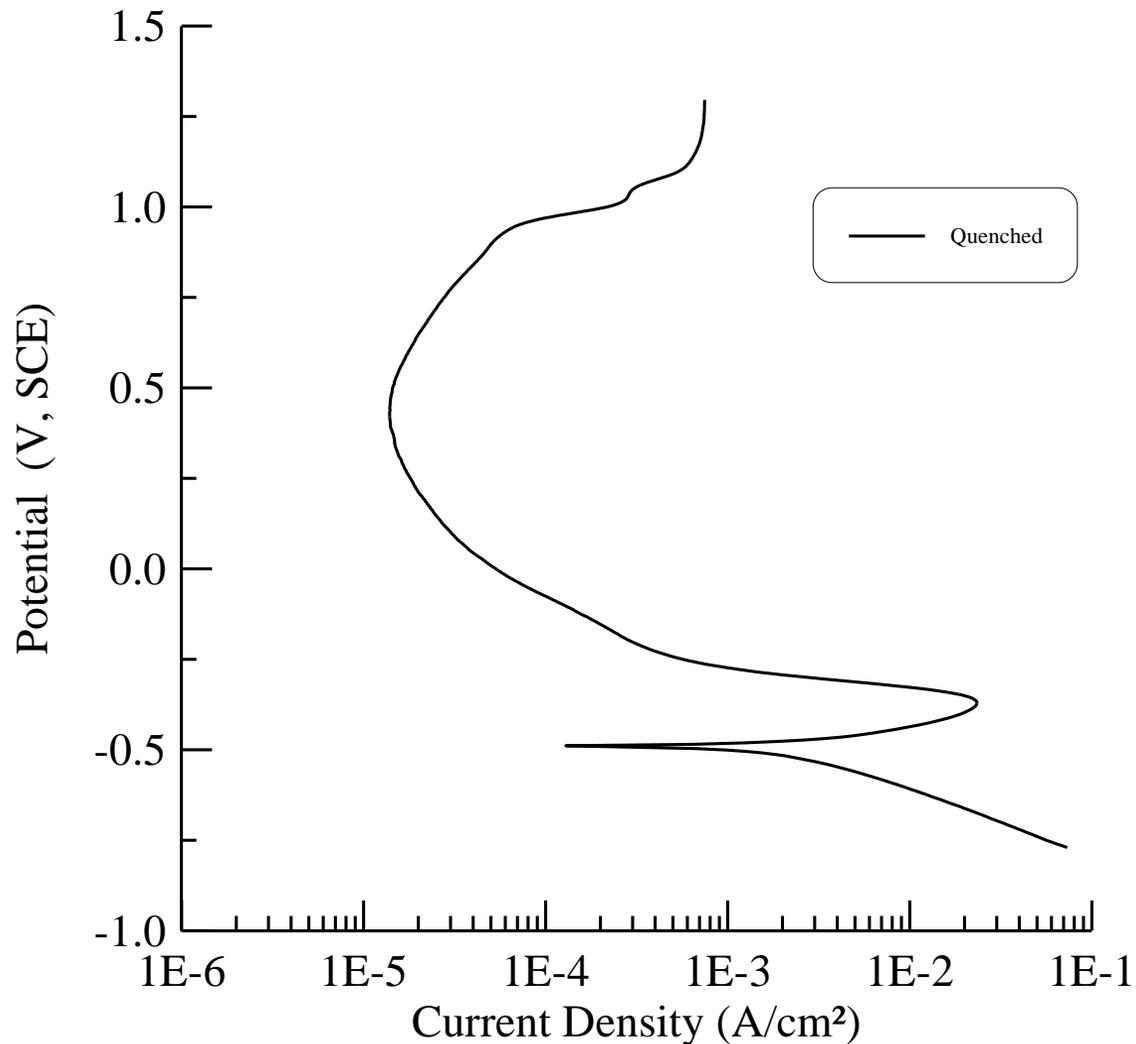


**Aço em  $\text{HNO}_3$  (35%)  
Forte evolução de  $\text{NO}_2$   
nas regiões de dano.**

**Imersão direta do aço  
em  $\text{HNO}_3$  (35%) -  
Forte evolução de  
 $\text{NO}_2$  sobre toda a  
superfície.**



# Curva de Polarização Experimental

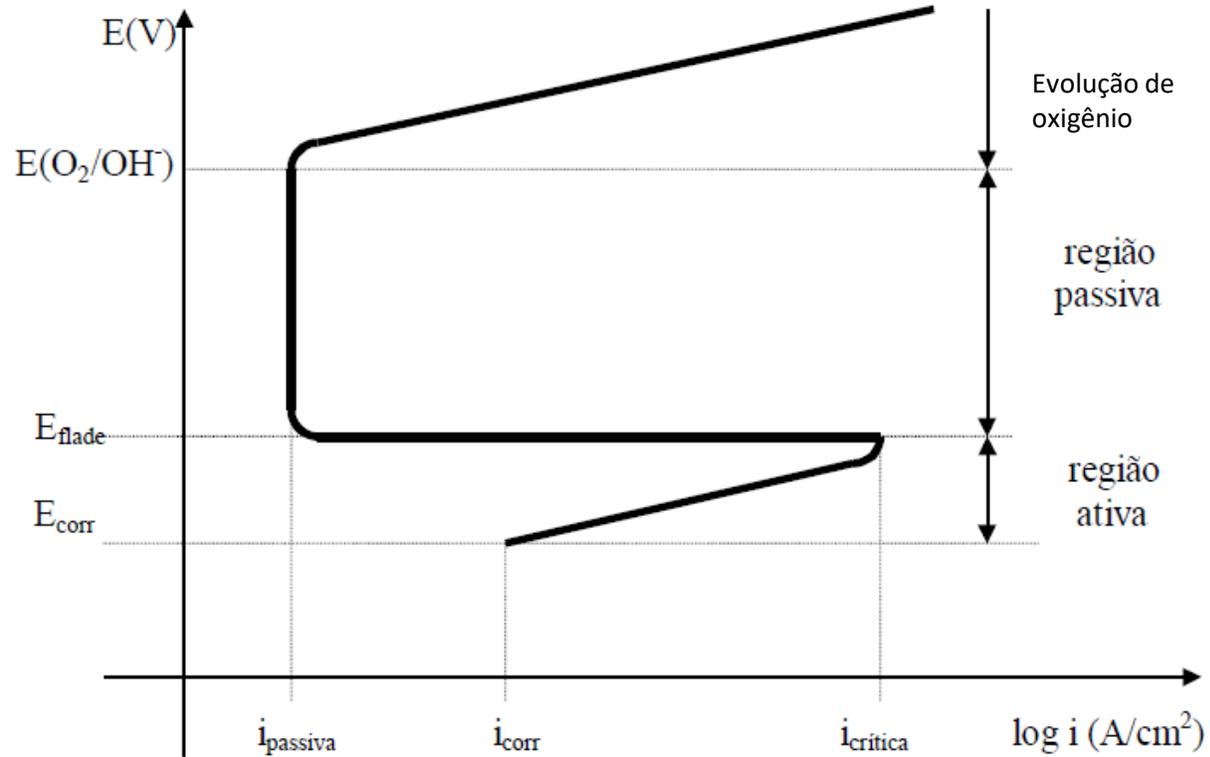


Curva de polarização potenciodinâmica para o aço UNS S41000 no estado temperado, obtida por Marcelo Magri (1995, Mestrado), em ácido sulfúrico. Nota-se o trecho catódico linear (trecho de Tafel catódico para a reação de hidrogênio). No trecho anódico observa-se: dissolução ativa, seguida de forte diminuição da corrente!

**Um metal passivo corrói a uma taxa bem inferior àquela prevista considerando um comportamento ativo.**

# Curva de polarização para um metal passivo

## Diferentes regiões das curvas de polarização anódica



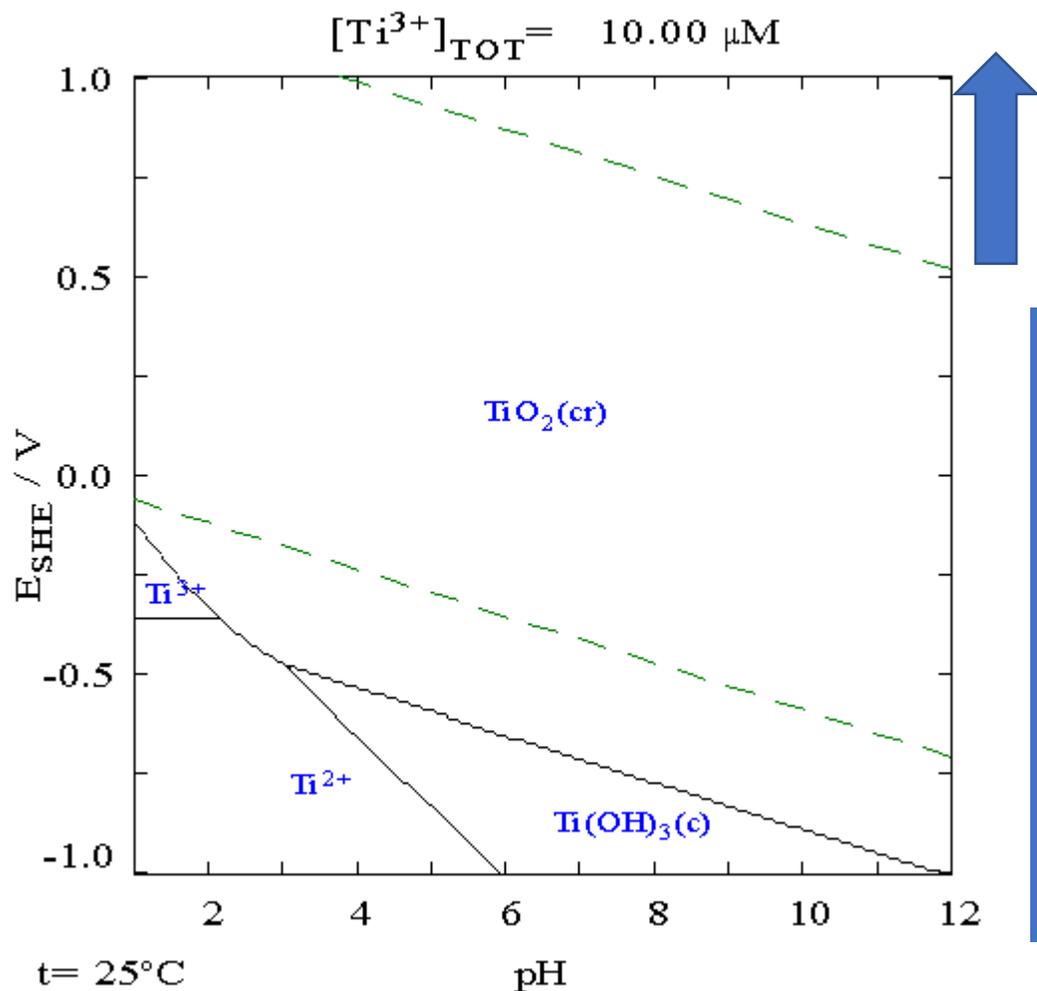
Funciona como eletrodo inerte

$$E = \frac{V}{d}$$

Figura 4 - Curva de Polarização Anódica

Passivação pode ocorrer **naturalmente** ou por **imposição de um potencial anódico** ao material.

# Diagrama de Pourbaix para o Titânio em água

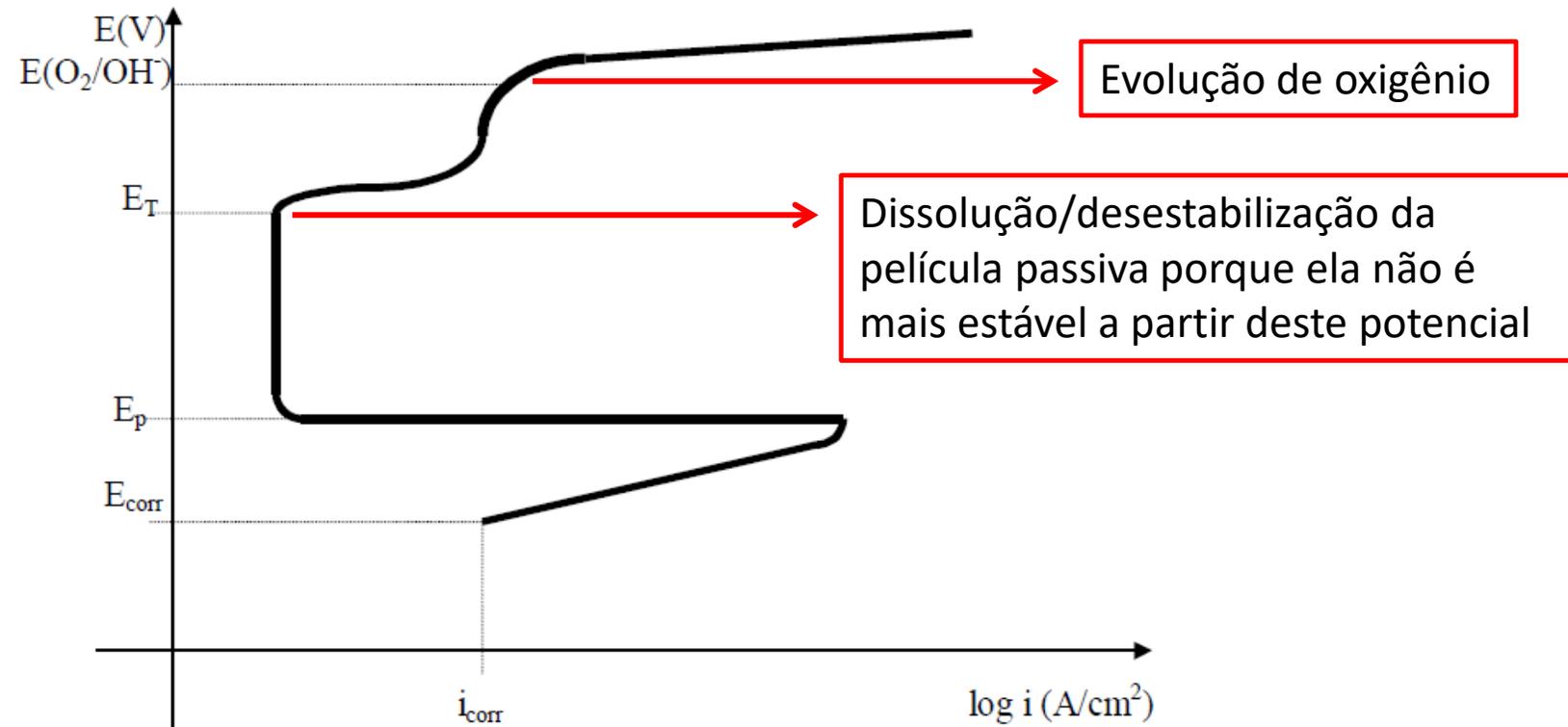


A película passiva ainda é termodinamicamente estável em potenciais acima da evolução do oxigênio;

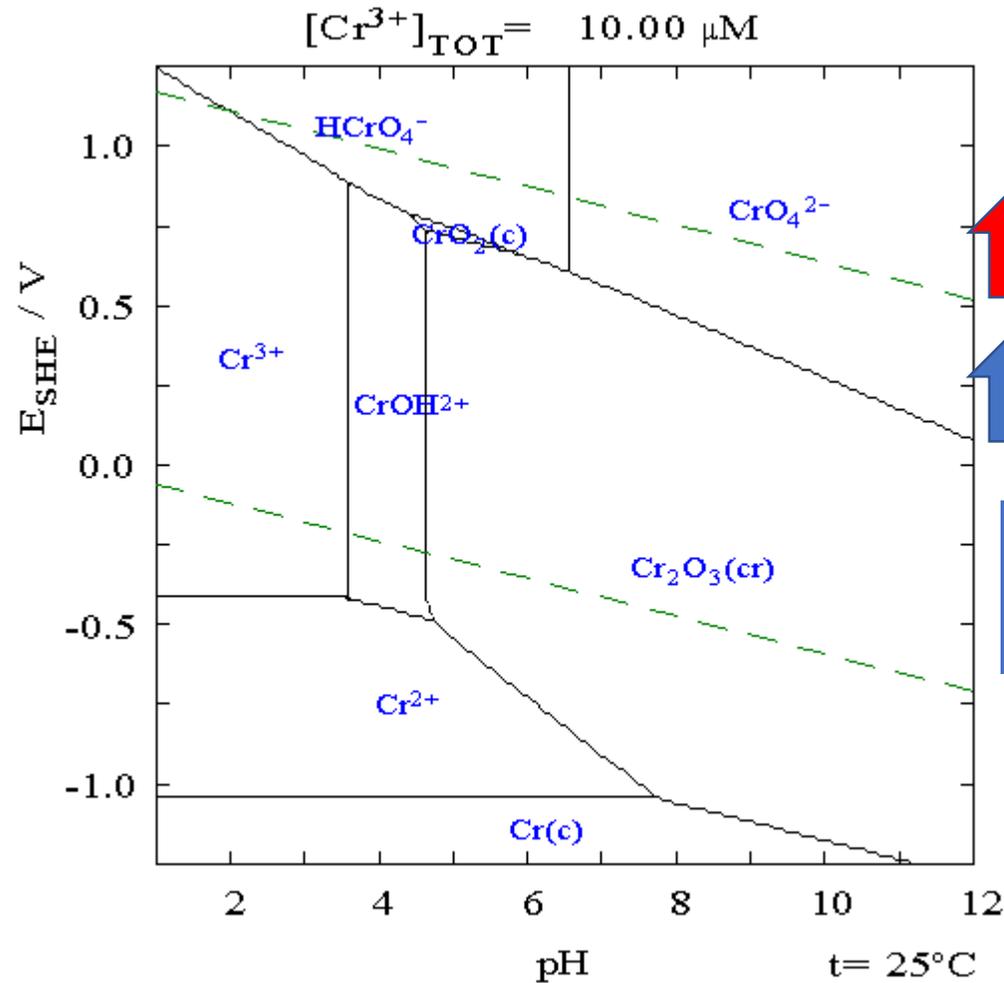
A produção deste gás ocorre antes que a película se rompa;

O aumento de corrente verificado na curva de polarização se deve à reação de oxidação da água ou do  $OH^-$ .

# Curva de polarização para um metal passivo com destruição da película passiva



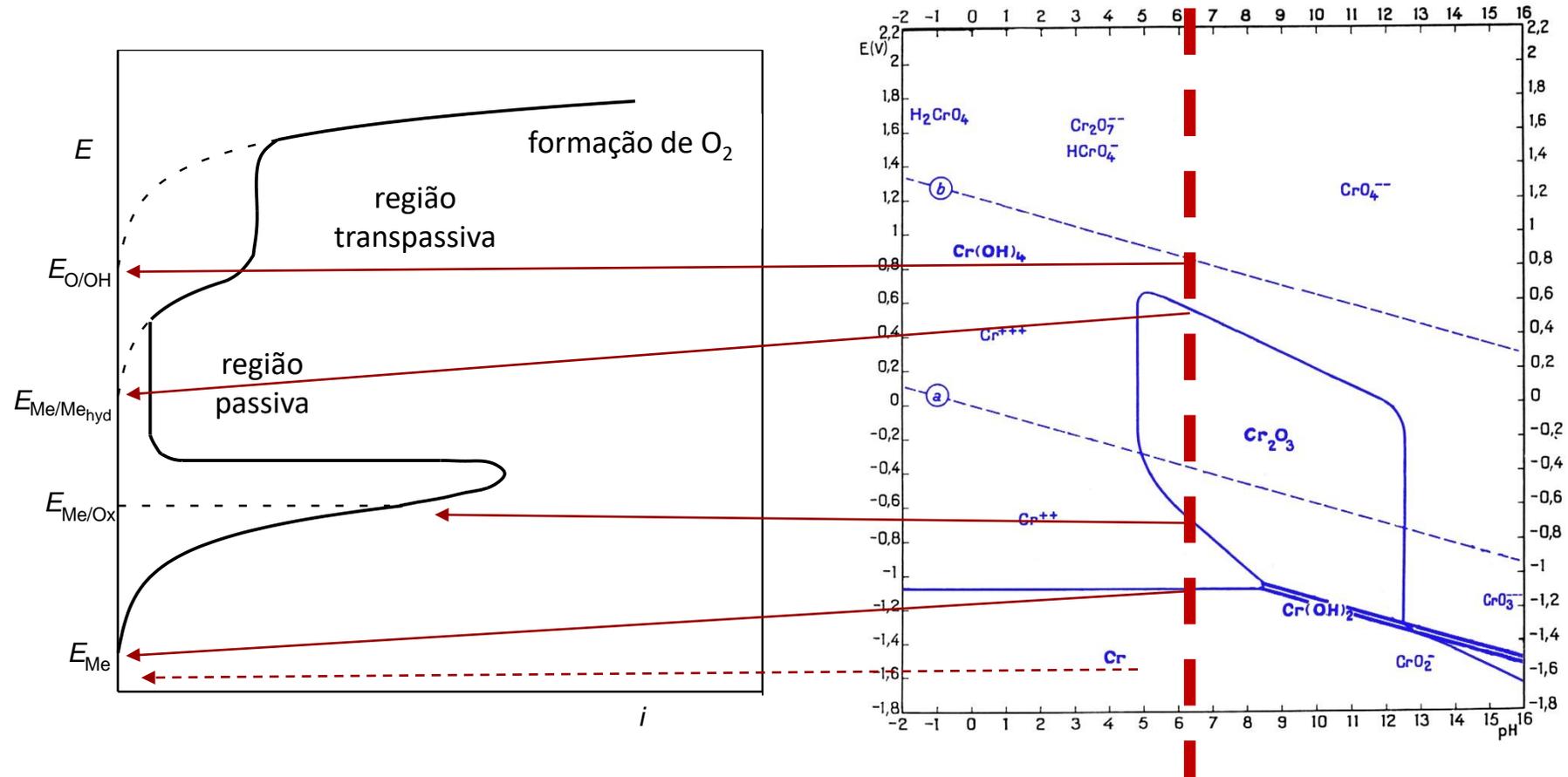
# Diagrama de Pourbaix para o Cromo em água



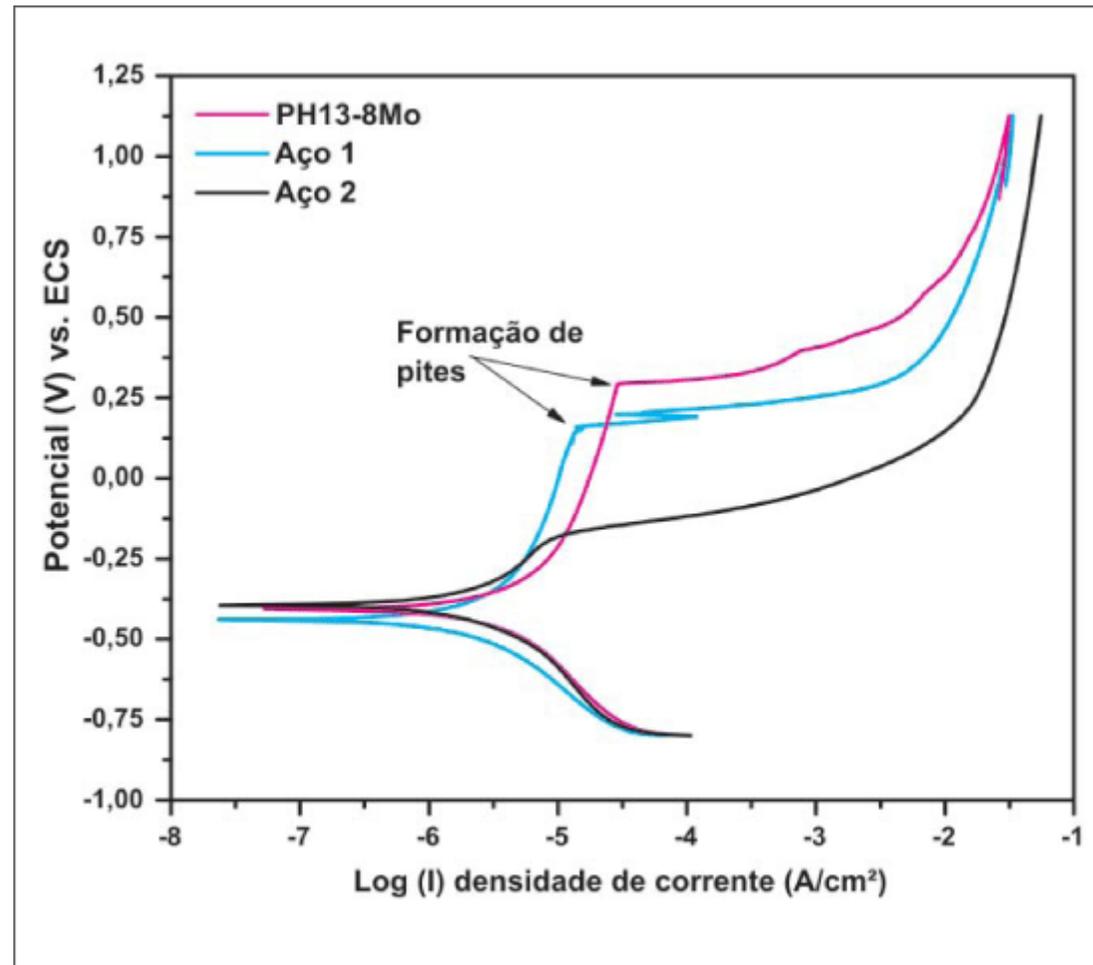
A evolução do oxigênio começa a partir de um potencial mais elevado;

A película passiva se desestabiliza em potenciais abaixo da evolução do oxigênio;

# Curva de polarização anódica com região transpassiva e evolução de oxigênio



# Em diversos meios o metal já se encontra passivo no potencial de corrosão



Quebra local da película passiva

Figura 2 - Curvas de polarização potenciodinâmicas dos aços estudados.

# Influência da passivação no comportamento de corrosão dos metais

No estado passivo o metal corroi com menor intensidade do que o previsto pela formação de uma camada de óxido/hidróxido cuja espessura pode ser da ordem de alguns nanômetros

A passividade só ocorre quando é termodinamicamente possível a existência de uma ou várias formas de óxidos do metal (**consultar o diagrama de Pourbaix**) ou quando uma dessas fases, formadas anteriormente em condições adequadas, não consegue cineticamente se dissolver em uma situação onde termodinamicamente não deveria predominar.

Tabela 2 - Classificação de metais e não-metais por ordem de nobreza termodinâmica

Metais nobres		Metais não-nobres	
1	Ouro	1	Ródio
2	Íridio	2	Niúbio
3	Platina	3	Tântalo
4	Ródio	4	Ouro
5	Rutênio	5	Íridio
6	Paládio	6	Platina
7	Mercurio	7	Titânio
8	Prata	8	Paládio
9	Ósmio	9	Rutênio
10	Selênio	10	Ósmio
11	Telúrio	11	Mercurio
12	Polônio	12	Gálio
13	Cobre	13	Zinco
14	Tecnécio	14	Prata
15	Bismuto	15	Estanho
16	Antimônio	16	Cobre
17	Arsênio	17	Háfnio
18	Carbono	18	Berílio
19	Chumbo	19	Alumínio
20	Rênio	20	Índio
21	Níquel	21	Cromo
22	Cobalto	22	Selênio
23	Tálio	23	Tecnécio
24	Cádmio	24	Telúrio
25	Ferro	25	Bismuto
26	Estanho	26	Polônio
27	Molibdênio	27	Tungstênio
28	Tungstênio	28	Ferro
29	Germano	29	Níquel
30	Índio	30	Cobalto
31	Gálio	31	Antimônio
32	Zinco	32	Arsênio
33	Niúbio	33	Carbono
34	Tântalo	34	Chumbo
35	Cromo	35	Rênio
36	Vanádio	36	Cádmio
37	Manganês	37	Zinco
38	Zircônio	38	Molibdênio
39	Alumínio	39	Germano
40	Háfnio	40	Vanádio
41	Titânio	41	Magnésio
42	Berílio	42	Tálio
43	Magnésio	43	Manganês

Metais não-nobres

A Nobreza Termodinâmica  
Imunidade

B Nobreza Prática  
Imunidade e Passivação

# Características da Película Passiva

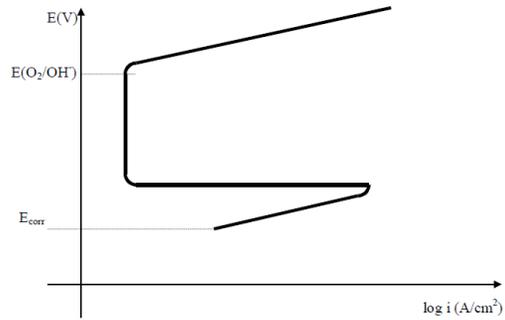
- ✓ **Estabilidade termodinâmica em uma ampla faixa de potencial** - garante uma maior região de passividade;
- ✓ **Baixa solubilidade** – melhor ação de barreira física;
- ✓ **Espessura** – pode variar entre uma monocamada a algumas dezenas de ângstrons (raramente são espessas);
- ✓ **Aderência ao metal base**;
- ✓ **Compacta.**

## Como obter passivação

- ✓ **Colocando um metal passivável em um meio fortemente oxidante** – a experiência de Faraday, adição de inibidores de corrosão;
- ✓ **Espessando artificialmente a película passiva** – processos de anodização;
- ✓ **Adicionando um metal nobre como elemento de liga** – por exemplo adição de pequenas quantidades de Pt ao Ti;
- ✓ **Adição de um elemento de liga que forme camada passiva** – Cr nos aços inoxidáveis

# Influência do poder oxidante do meio sobre a passivação

- Lembrando que o **potencial de corrosão** é determinado pelo cruzamento da curva anódica do metal com a curva catódica do oxidante.
- O **potencial de corrosão** do metal em um determinado meio **pode ser modificado pela adição de uma espécie oxidante** (com potencial de equilíbrio mais elevado que o do metal e que pode polarizá-lo anodicamente).

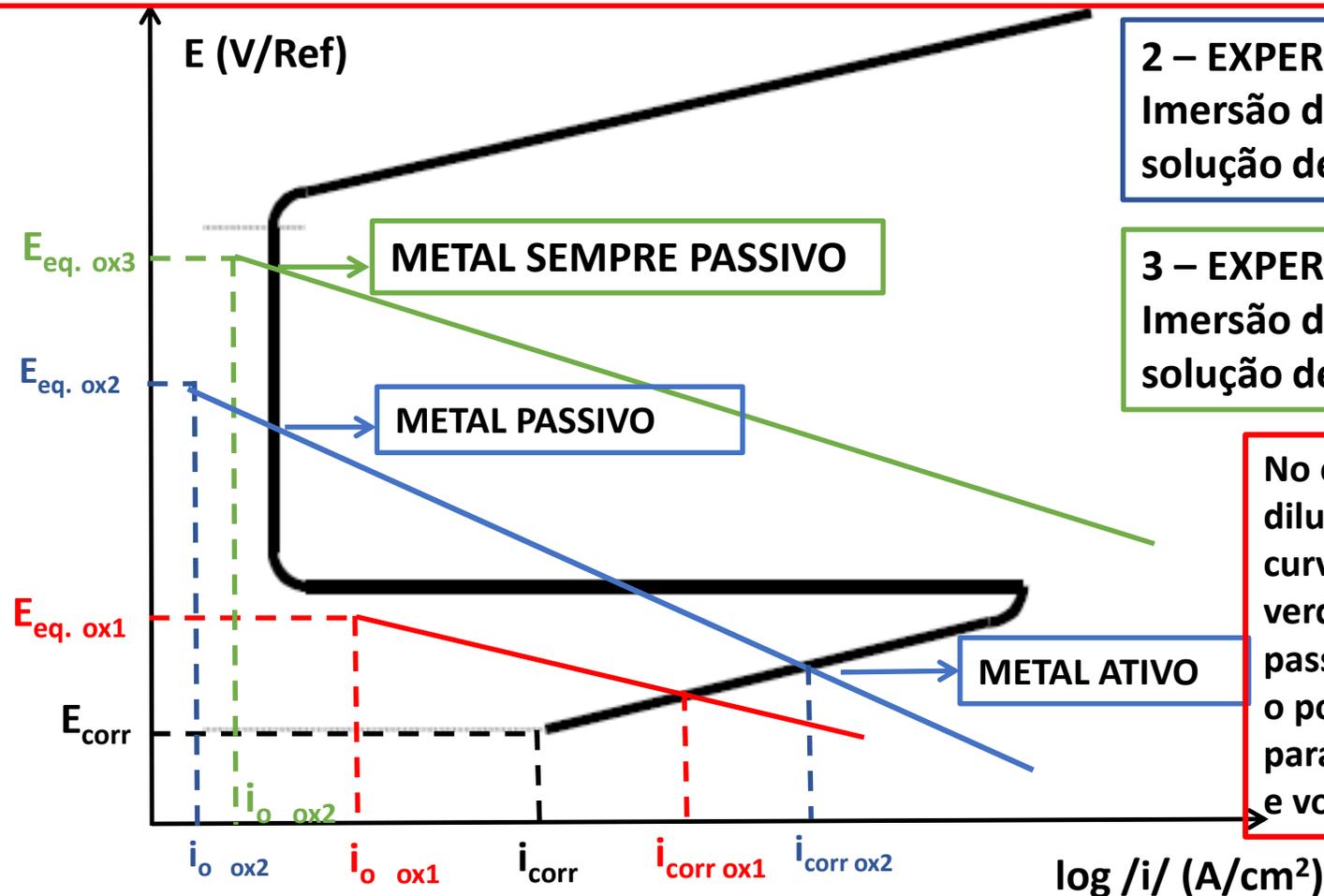


Curva passiva do metal

1 – Adição de um oxidante fraco – aumento da velocidade de corrosão;

2 – Adição de um oxidante intermediário – situação de instabilidade;

3 – Adição de um oxidante mais forte – situação metal passivo;



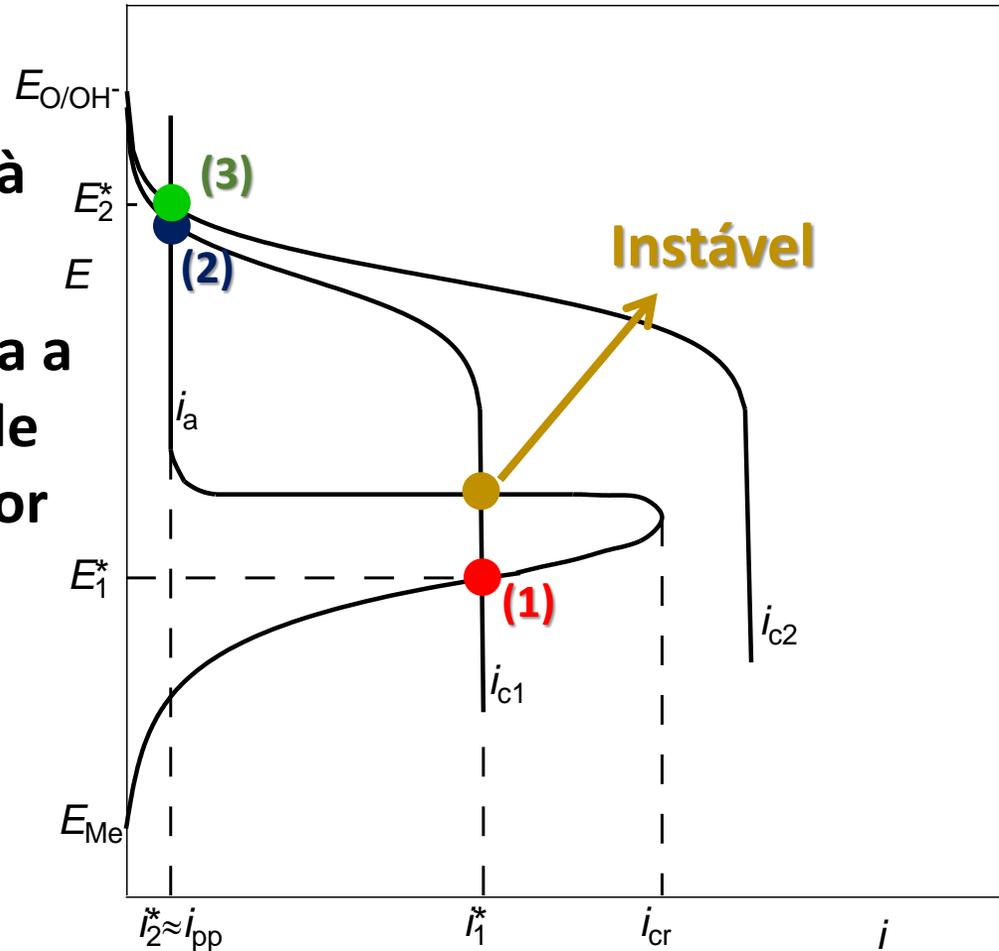
2 – EXPERIMENTO DE FARADAY – Imersão do aço diretamente na solução de HNO<sub>3</sub> 35%.

3 – EXPERIMENTO DE FARADAY – Imersão do aço diretamente na solução de HNO<sub>3</sub> 70%;

No experimento de FARADAY, ao diluir a solução de HNO<sub>3</sub> 70% a curva do oxidante passou da verde para a azul continuando passivo. Ao provocar o arranhão o potencial do metal se deslocou para a região ativa da curva azul e voltou a corroer.

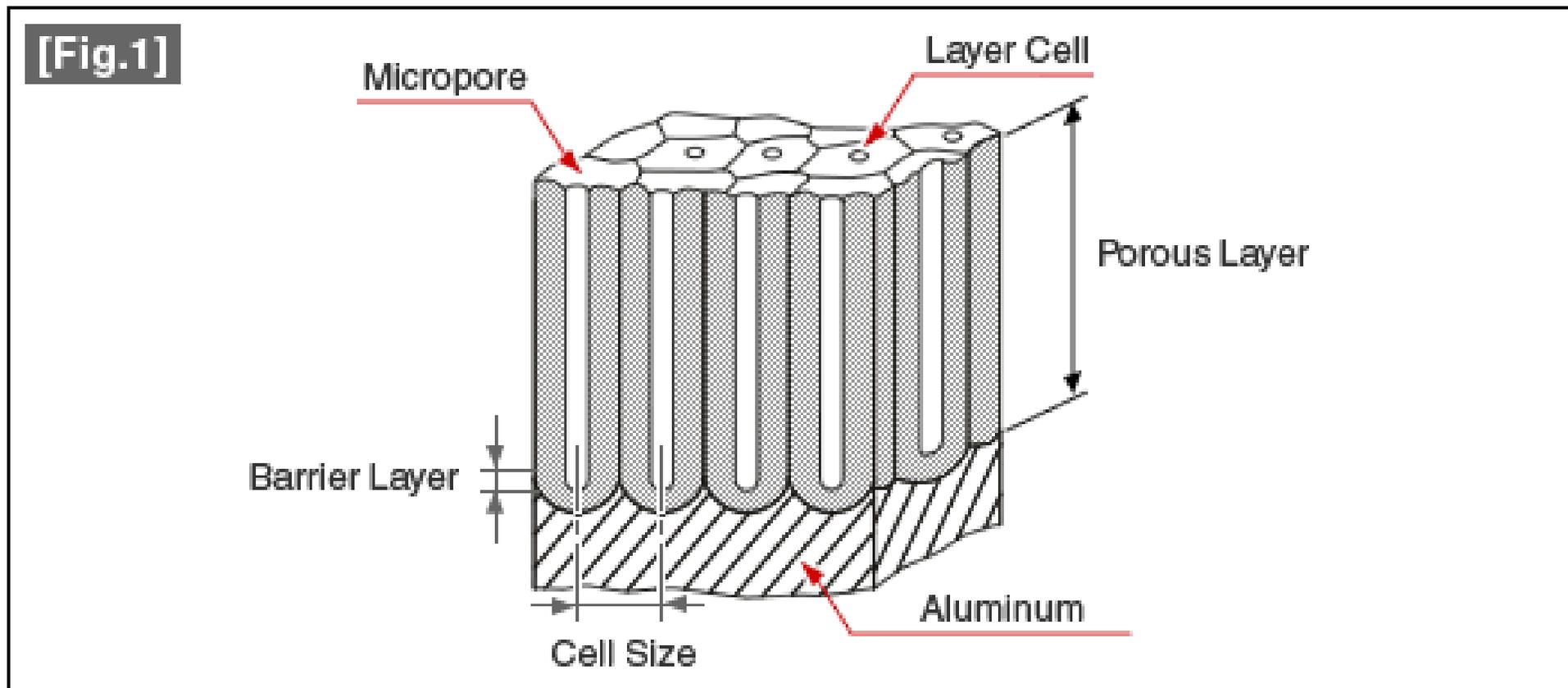
# Passivação pelo Oxigênio

- ✓ **Curva  $i_{c1}$**  (densidade de corrente limite inferior ao  $i_{cr}$ ) – o metal permanece na **região ativa (1)** e pode corroer com a velocidade de corrosão  $i_1^*$ , que é igual à **densidade de corrente limite**;
- ✓ **Curva  $i_{c1}$**  – o metal pode ser levado para a **região passiva (2)**, nesta a velocidade de corrosão é baixa e corresponde a  $i_{pp}$  (por exemplo se o metal estiver pré-passivado).
- ✓ **Curva  $i_{c2}$**  (densidade de corrente limite superior ao  $i_{cr}$ ) – o metal permanece na **região passiva (3)**, sendo a condição passiva estável. **Densidade de corrente  $i_{pp}$** ;



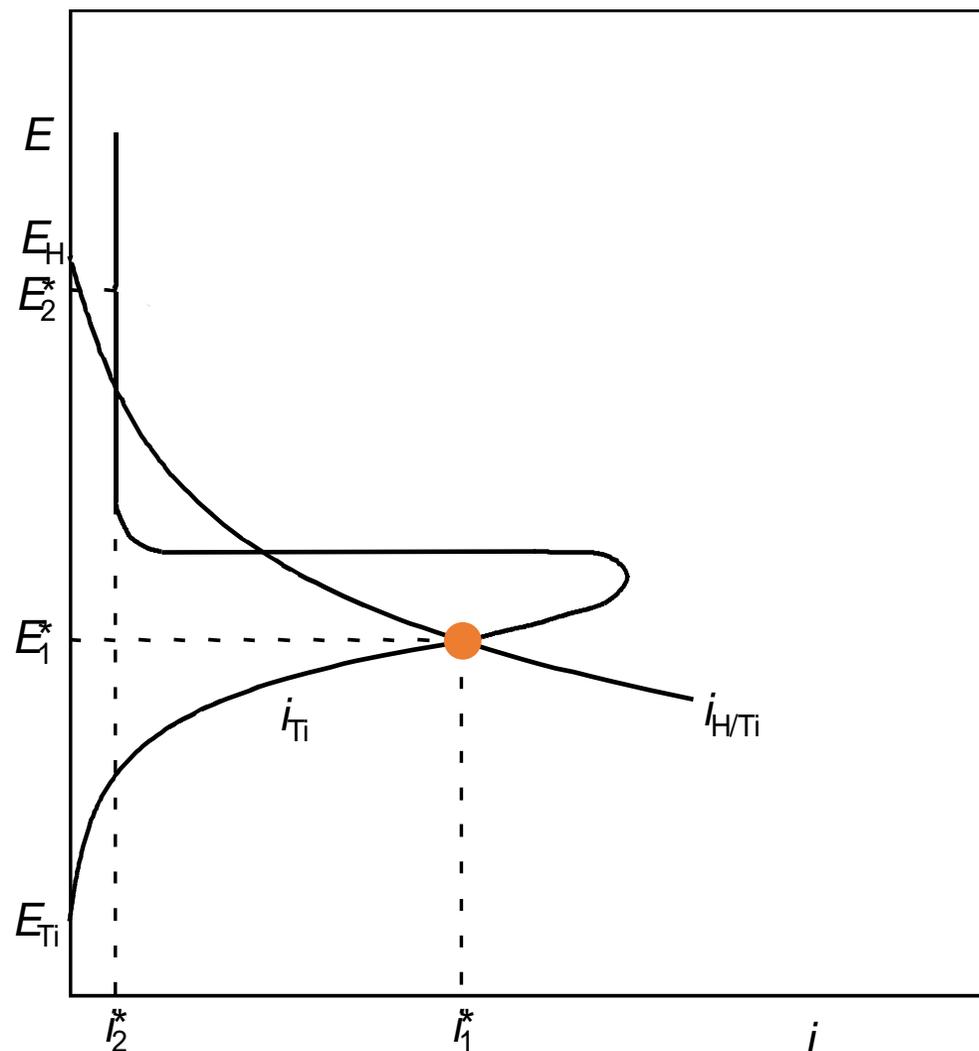
# Anodização do Alumínio

- ✓ O alumínio é um metal passivo;
- ✓ Na anodização impõe-se um potencial fortemente anódico para aumentar a espessura da camada de óxido, melhorando a resistência à corrosão.



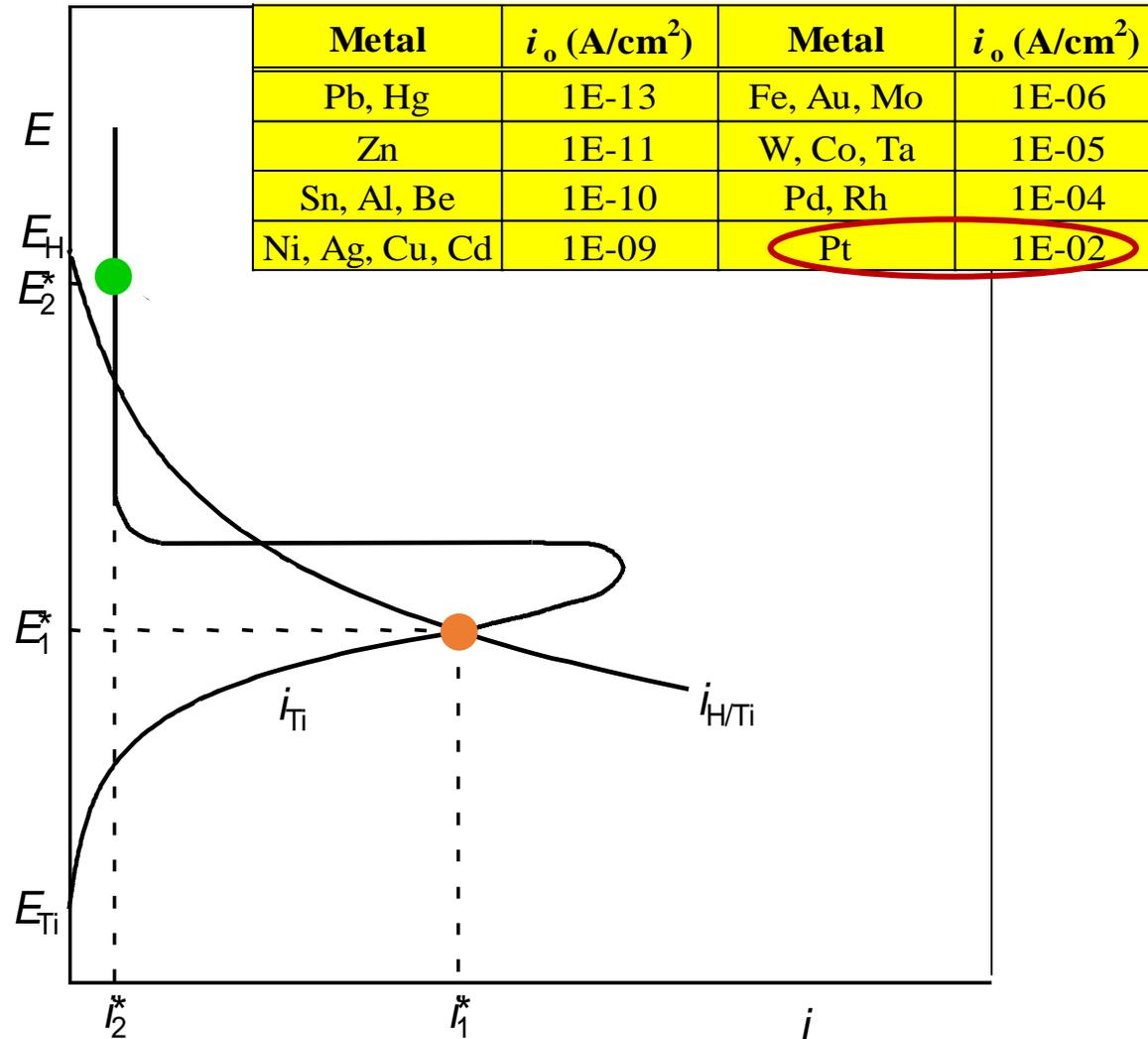
# Adição de um Elemento de liga Mais Nobre

Corrosão do titânio em solução ácida diluída (não oxidante) **sem adição de platina** - fica na região ativa e sofre corrosão com taxa  $i_1^*$ .



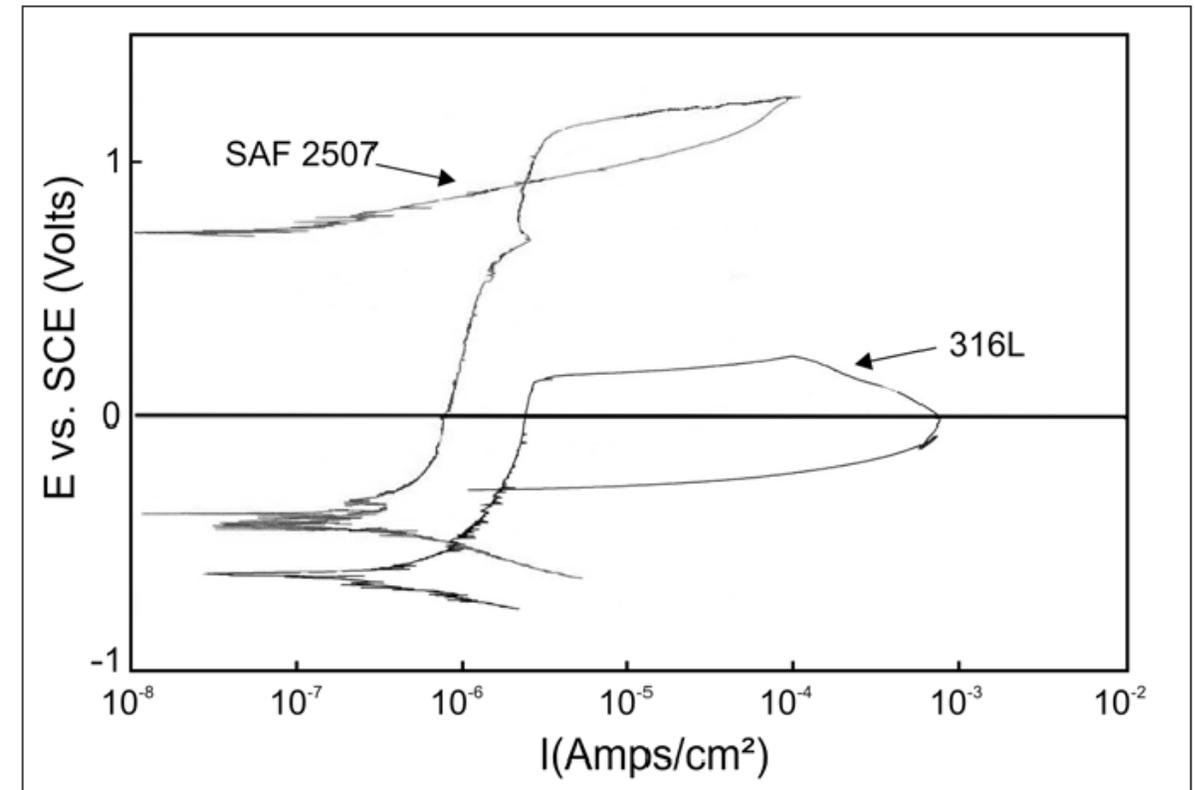
# Adição de um Elemento de liga Mais Nobre

Corrosão do titânio **com adição de platina** em solução ácida diluída (não oxidante) – ocorre **despolarização da reação de redução de hidrogênio**, deslocando o potencial da liga para **a região passiva**.



# Adição de Elemento Formador de Camada Passiva

AISI/UNS	%C máx	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	%N	%Cu	Microestrutura
316 L	0,03	0,4	1,7	17,5	13	2,6	-	-	Austenita
S 32750	0,03	0,8	1,2	25	7	4	0,3	-	Dúplex



**Figura 4** - Curvas de polarização cíclica típicas para o super dúplex UNS S32750 (SAF2507) e 316L obtidas em solução neutra com 3% de NaCl e temperatura de 25°C. Taxa de varredura de 10 mV/min.

# Influência do teor de Cr na passivação do aço inoxidável

<b>Composição % peso Cr</b>	<b><math>i_{crít.}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>E_{flade}</math> (V, ENH)</b>
0	1000	+0,58
2,8	360	+0,58
6,7	340	+0,35
14	19	-0,03
16	12	-0,02
18 Cr-8 Ni	2	-0,10