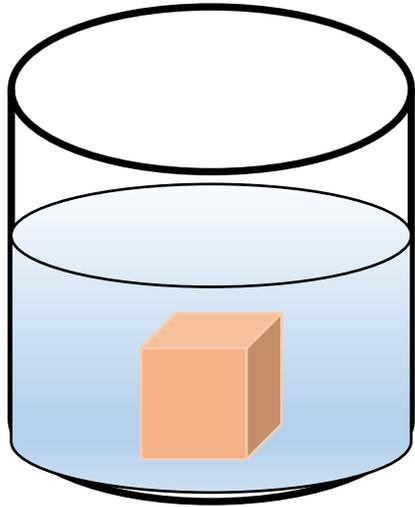
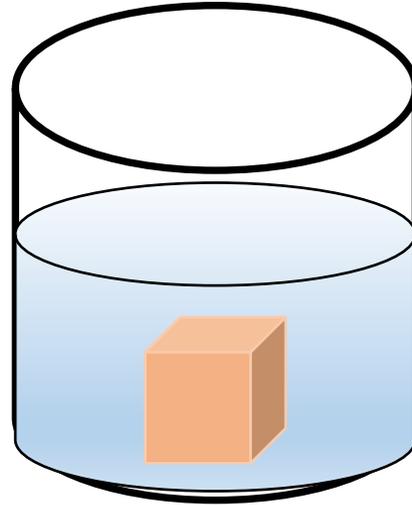


Passivação

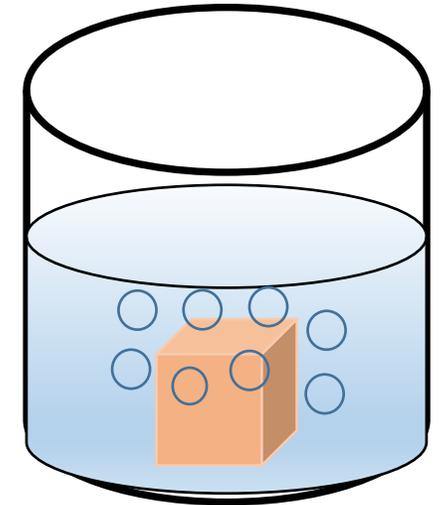
EXPERIMENTO DE FARADAY - 1840



**Aço em HNO₃ (70%)
Não corrói**

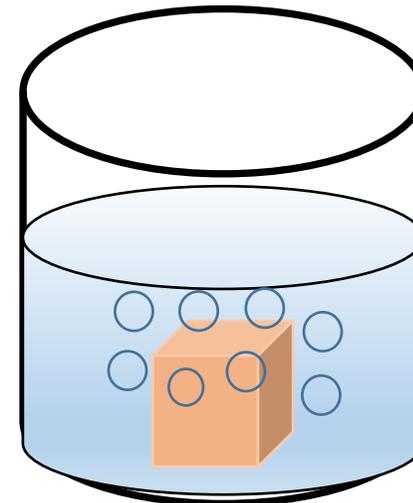


**Aço em HNO₃ (35%)
Não corrói**

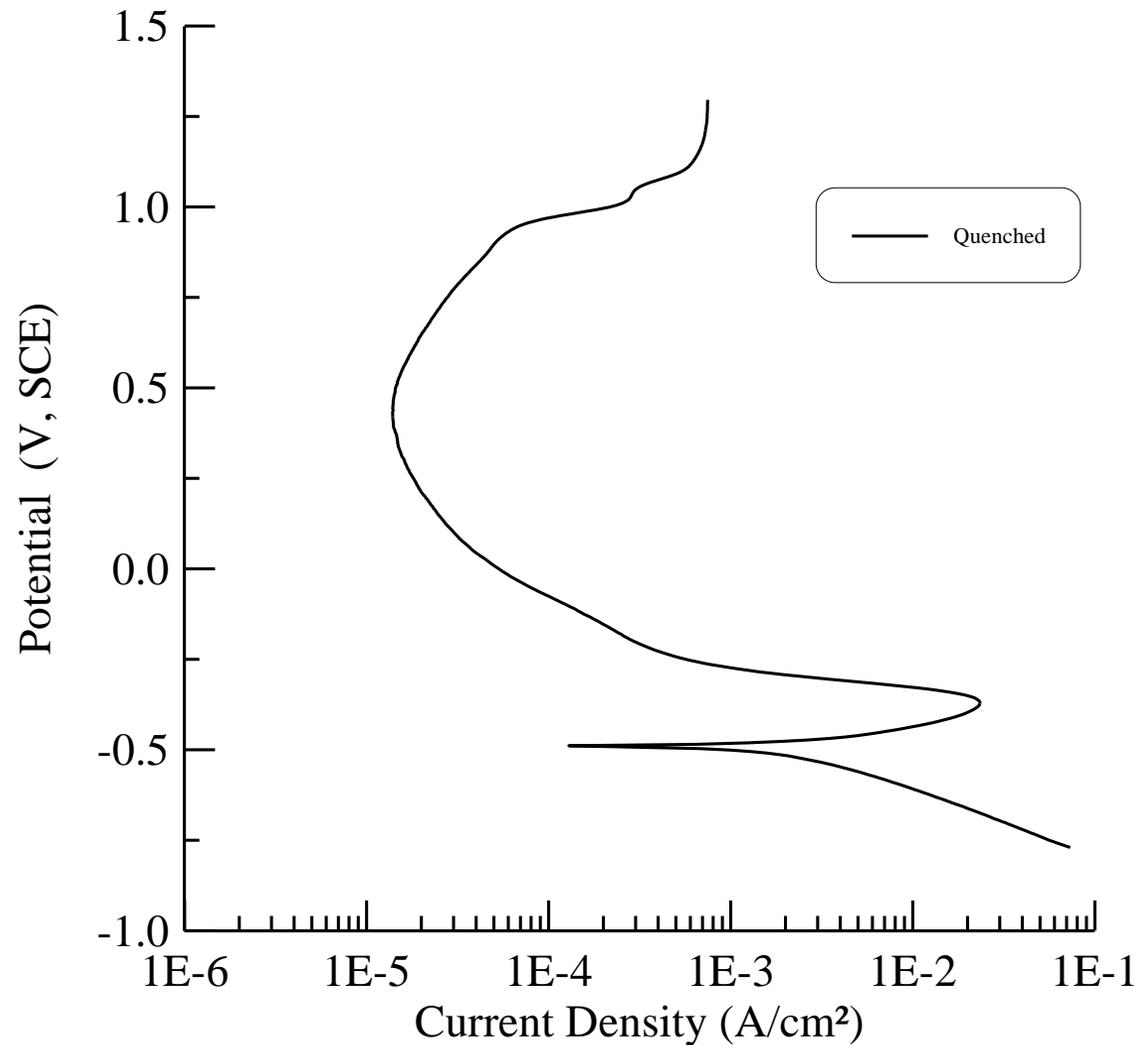


**Aço em HNO₃ (35%)
Forte evolução de NO₂**

**Imersão direta do aço
em HNO₃ (35%) -
Forte evolução de
NO₂ 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!

Passivação

- A corrosão do metal pode resultar na **formação de seus cátions**;
- A corrosão do metal pode resultar na formação de **produtos de corrosão pouco solúveis**, como os óxidos.

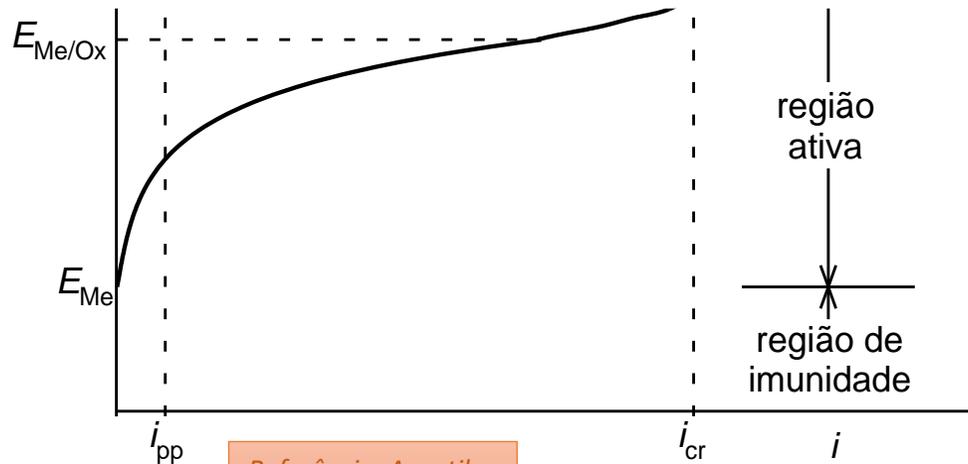


A passivação é um fenômeno extremamente desejável em engenharia

Definições de estado passivo:

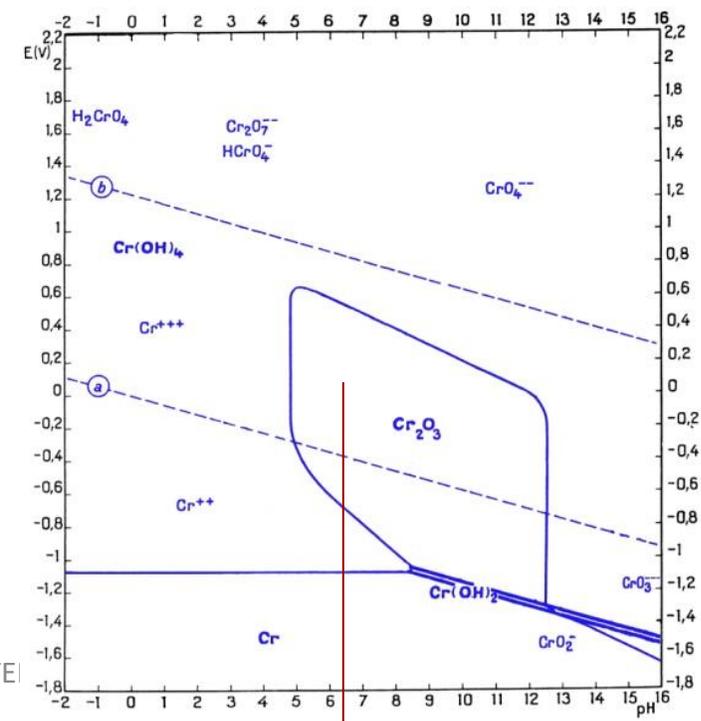
- Um metal é considerado passivo quando seu comportamento eletroquímico se mostra apreciavelmente mais nobre que o previsto;
- Quando resiste à corrosão em um meio onde a passagem do estado metálico para produtos de corrosão é termodinamicamente favorável.

As diferentes regiões de uma curva passiva

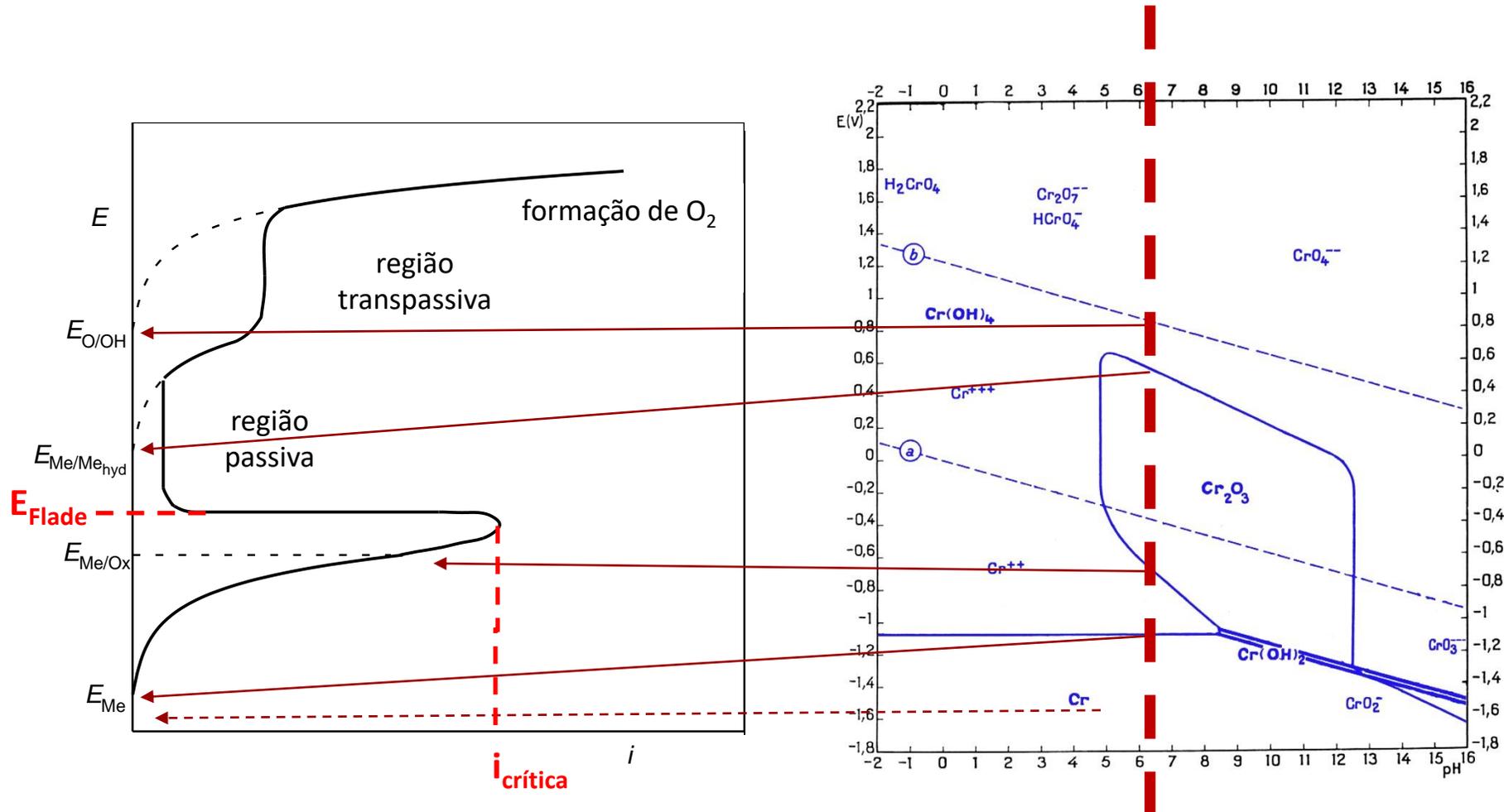


Referência: Apostila WOLYNEC, S.

PMT 2507- CORROSÃO E PROTEÇÃO DOS MATE
Alonso-Falleiros



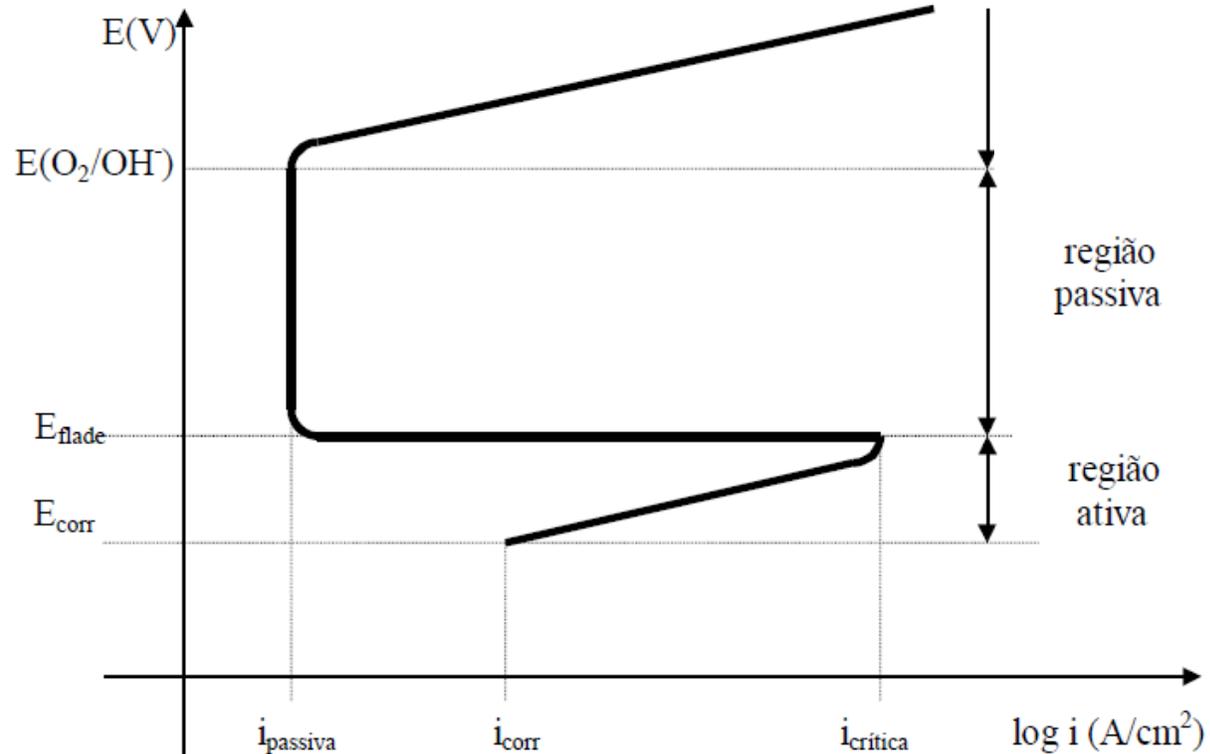
As diferentes regiões de uma curva passiva



Referência: Apostila
WOLYNEC, S.

Curva de polarização para um metal passivo

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



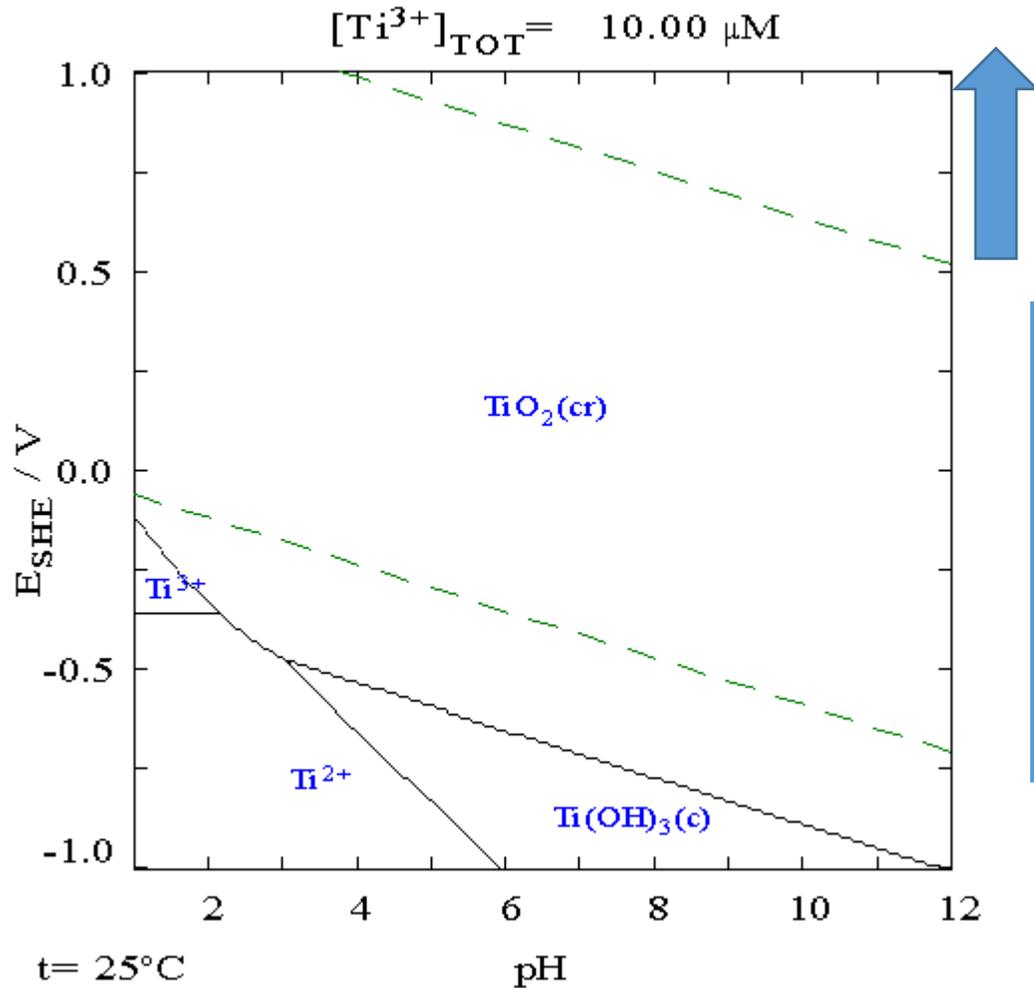
→ Funciona como eletrodo inerte

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

Figura 4 - Curva de Polarização Anódica

O aumento da corrente em elevados potenciais também pode ser consequência da desestabilização da camada passiva - **Transpassivação**

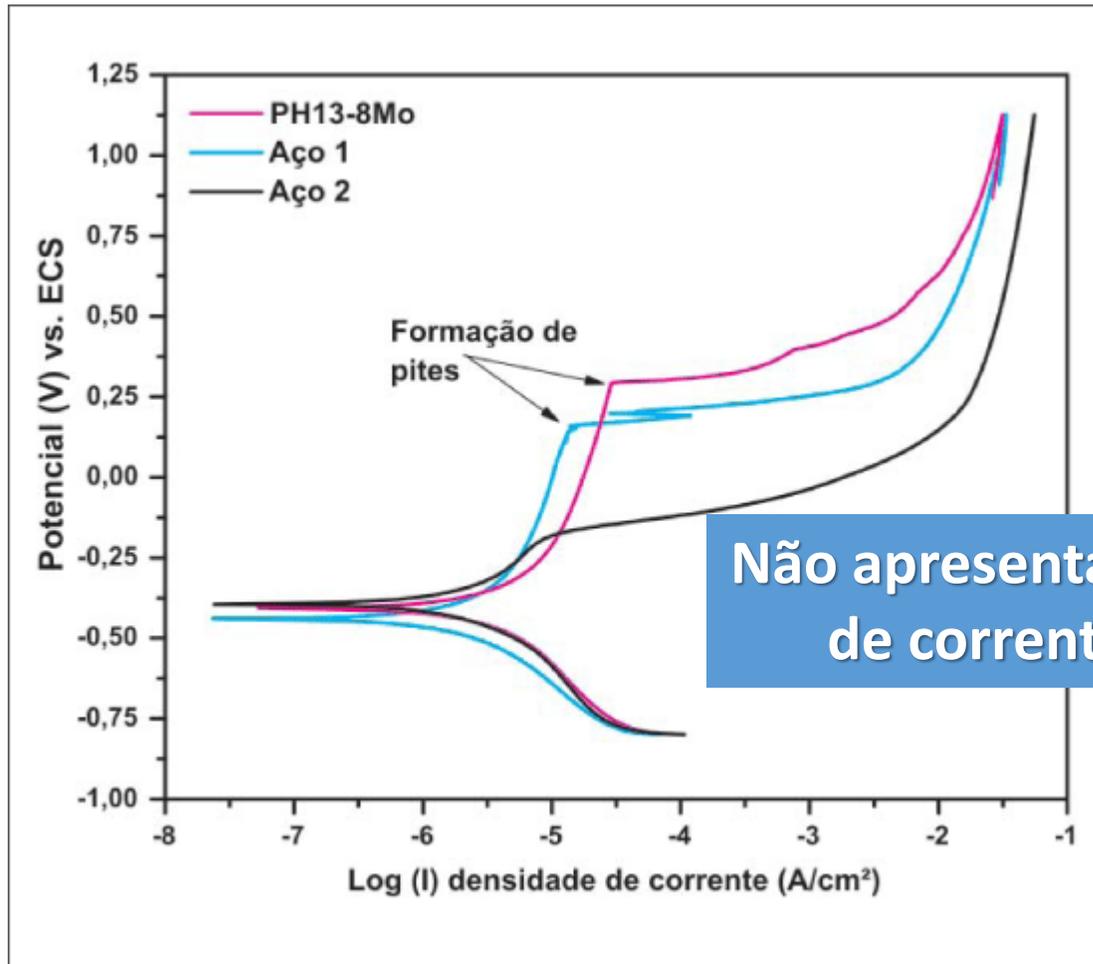
Diagrama de Pourbaix para o Titânio em água



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

A produção deste gás a partir da oxidação de íons OH^- , **com aumento da corrente anódica**, ocorre antes que a película se rompa.

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



Quebra local da película passiva

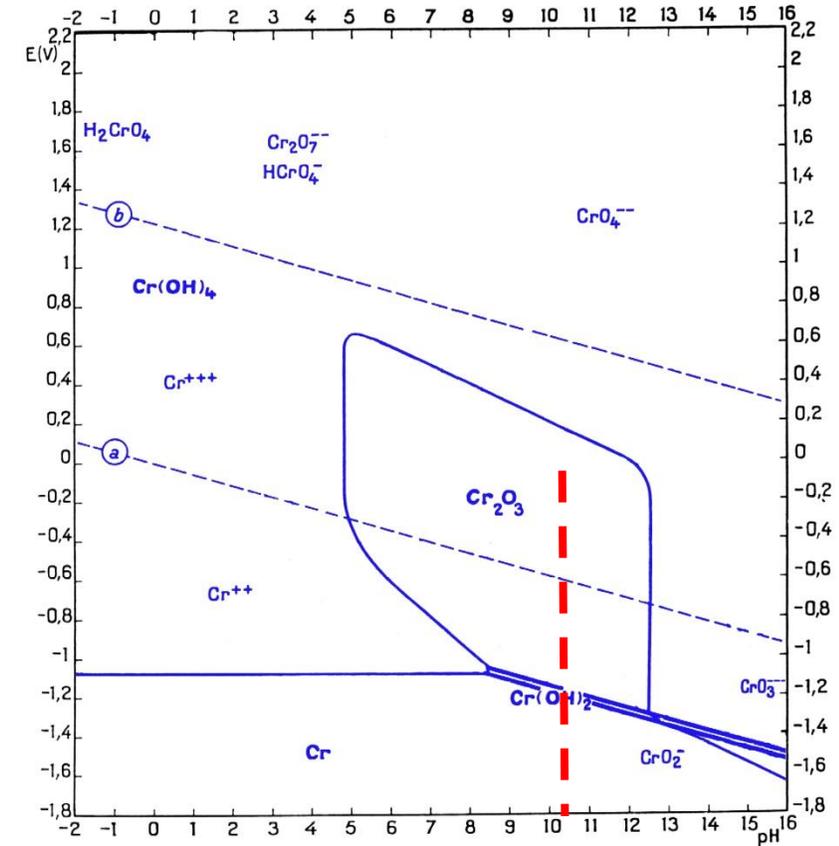


Figura 2 - Curvas de polarização potenciodinâmicas dos aços estudados.

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

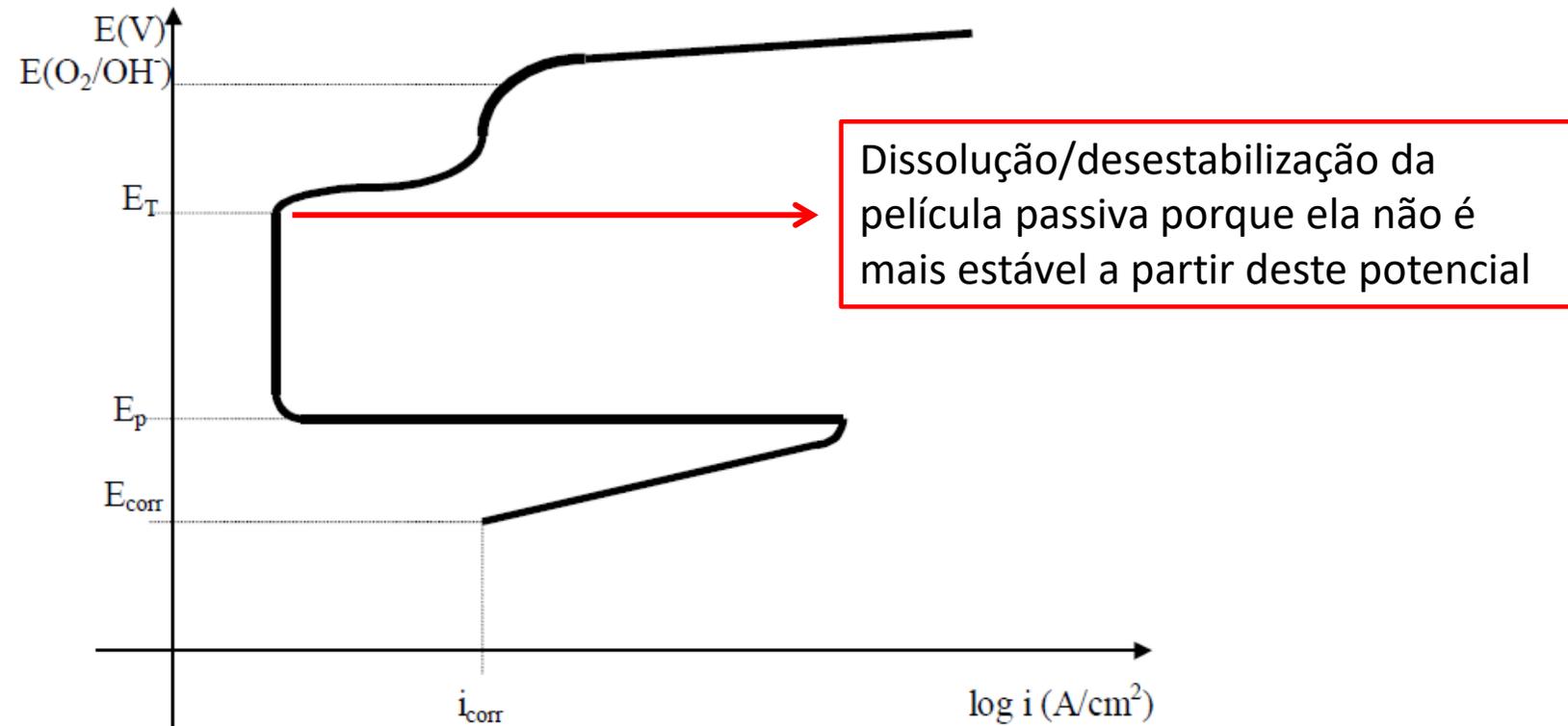
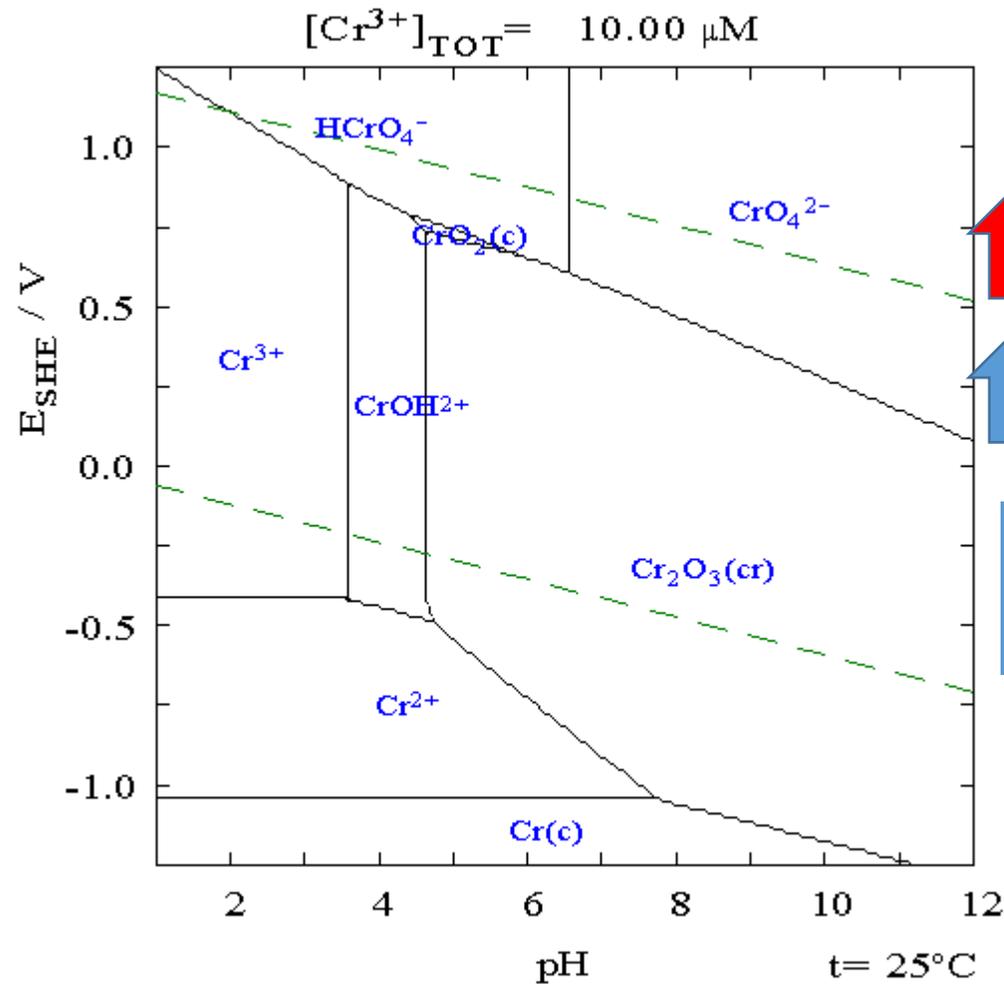


Diagrama de Pourbaix para o Cromo em água



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

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

A curva de polarização anódica deve apresentar dois aumentos súbitos de corrente

Influência da passivação no comportamento de corrosão dos metais

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

Metais nobres		Metais não-nobres	
1	Ouro	1	Ródio
2	Irídio	2	Níbio
3	Platina	3	Tântalo
4	Ródio	4	Ouro
5	Rutênio	5	Irídio
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	Políbio	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	Tiú	23	Tecnécio
24	Cádmio	24	Telúrio
25	Ferro	25	Bismuto
26	Estanho	26	Políbio
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	Níbio	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	Tiú
43	Magnésio	43	Manganês

A
 Nobreza Termodinâmica
 Imunidade

B
 Nobreza Prática
 Imunidade e Passivação

Características da Película Passiva

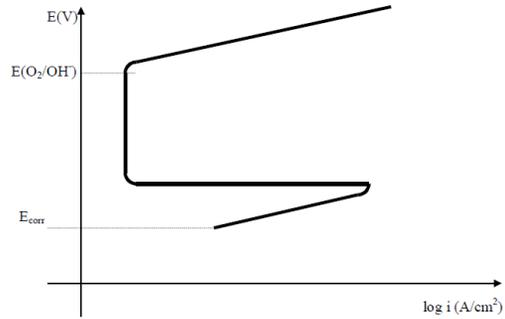
- ✓ **Estabilidade termodinâmica em uma ampla faixa de potencial** - garante uma maior região de passividade;
- ✓ **Baixa solubilidade** – melhor ação de barreira física;
- ✓ **Espessura** – pode variar entre uma monocamada a algumas dezenas de ângstrons (raramente são espessas);
- ✓ **Aderência ao metal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

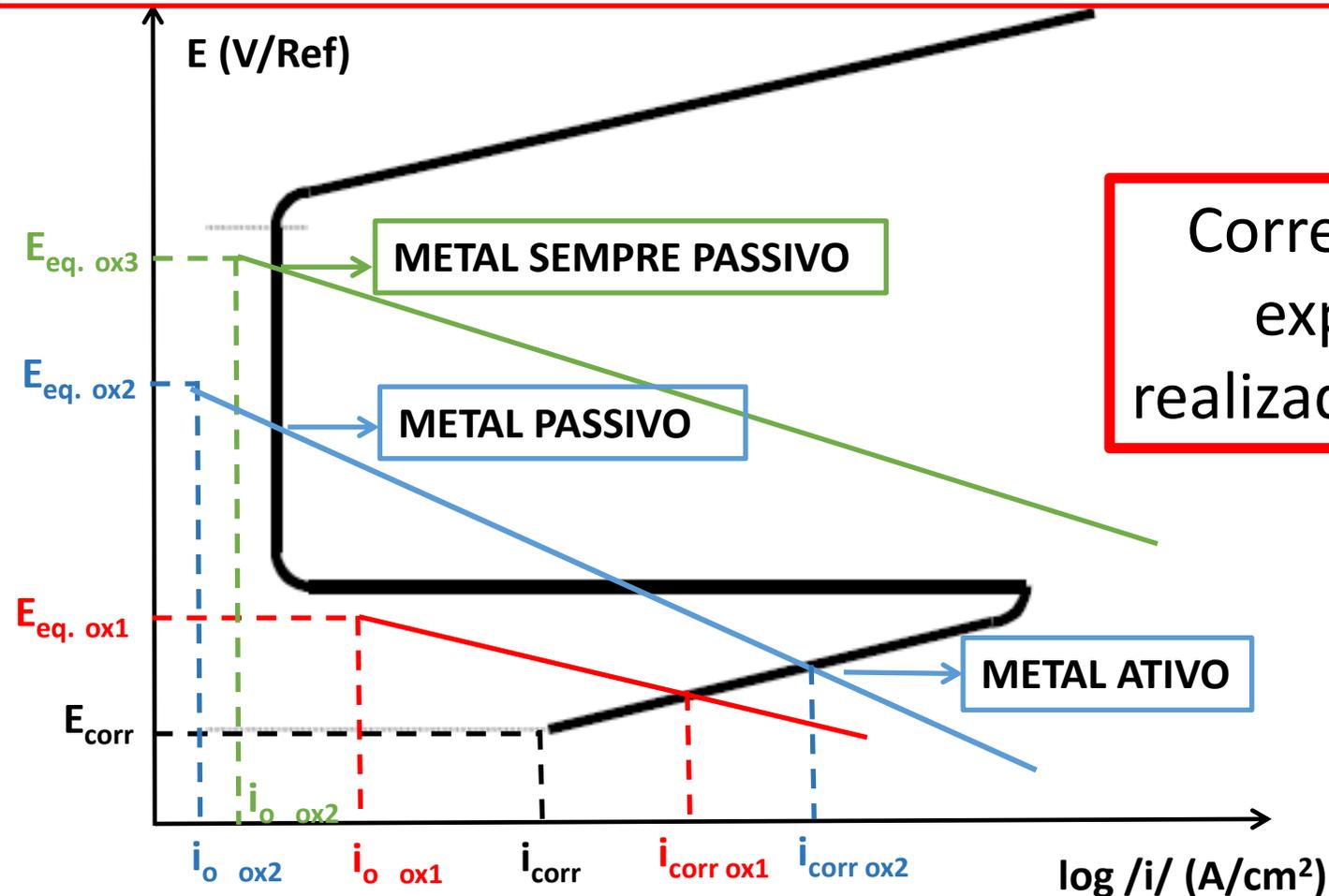


Curva passiva do metal

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

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

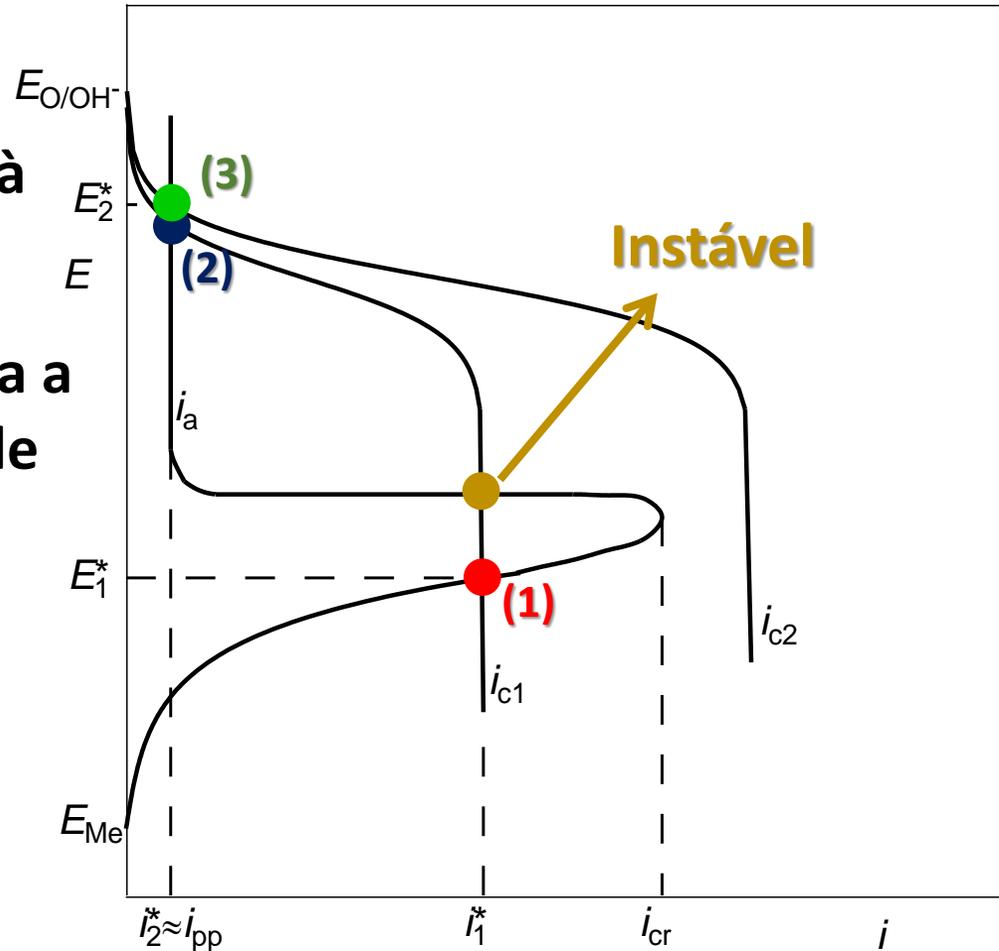
3 – Adição de um oxidante mais forte – metal passivo;



Correlação com o experimento realizado por Faraday

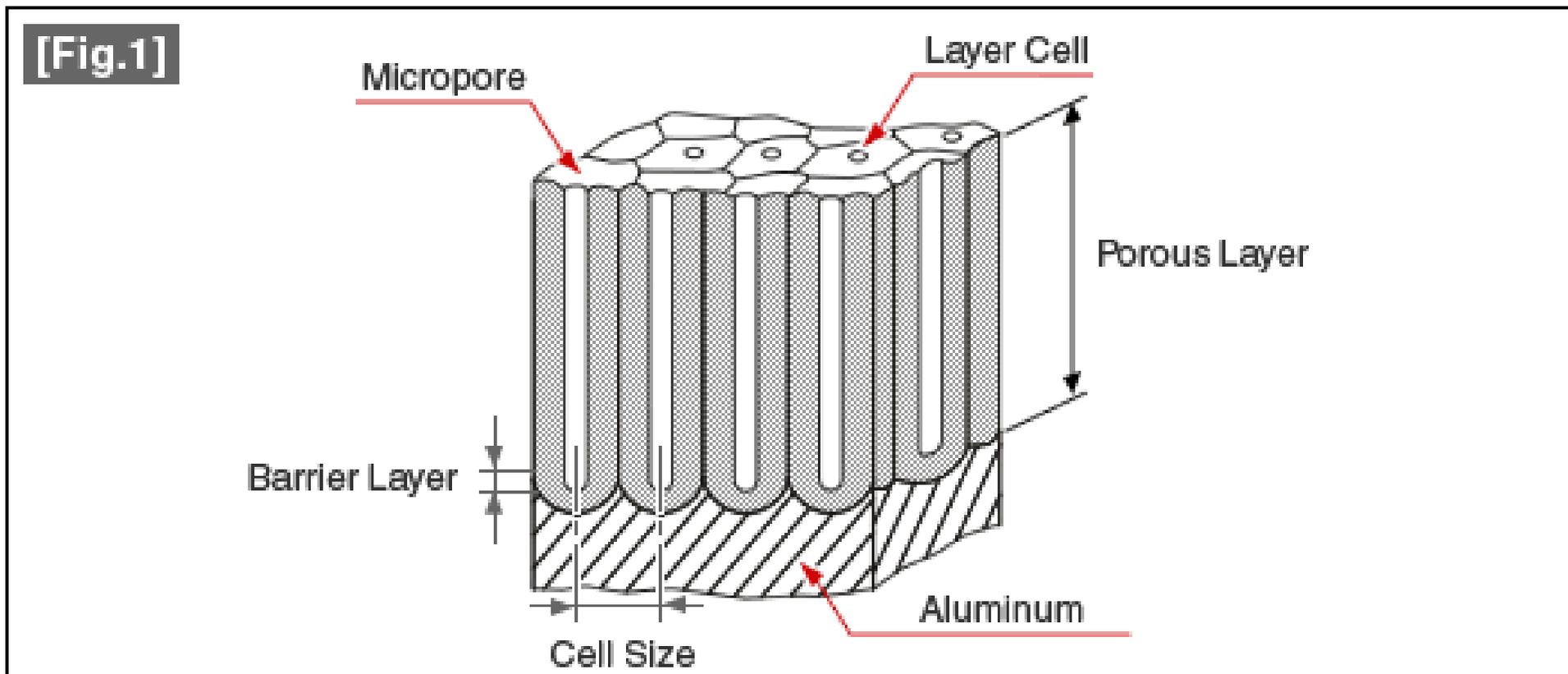
Passivação pelo Oxigênio

- ✓ **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} – **Pré-passivação**.
- ✓ **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

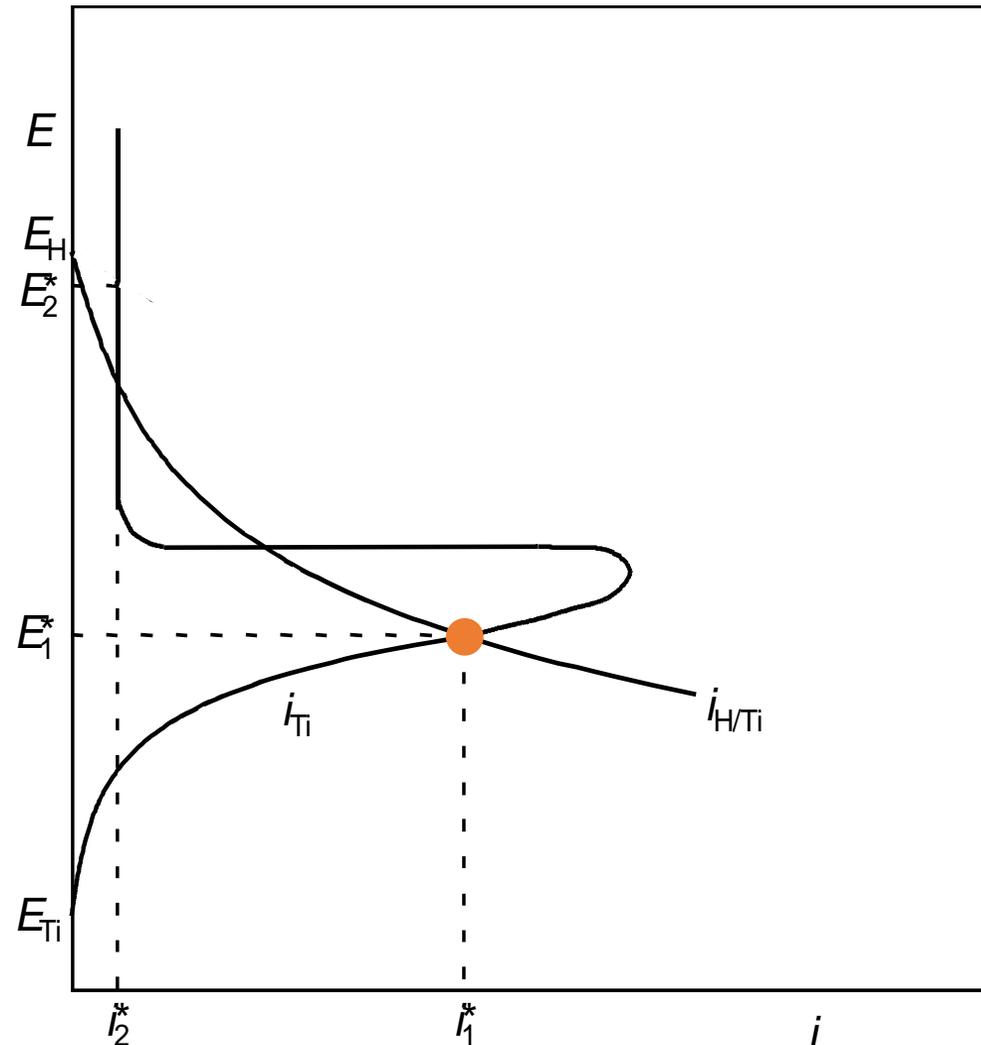
- ✓ O alumínio é um metal passivo;
- ✓ Na anodização impõe-se um potencial fortemente anódico para aumentar a espessura da camada de óxido, melhorando a resistência à corrosão.



Estrutura da camada anódica quando a anodização é realizada em meio ácido

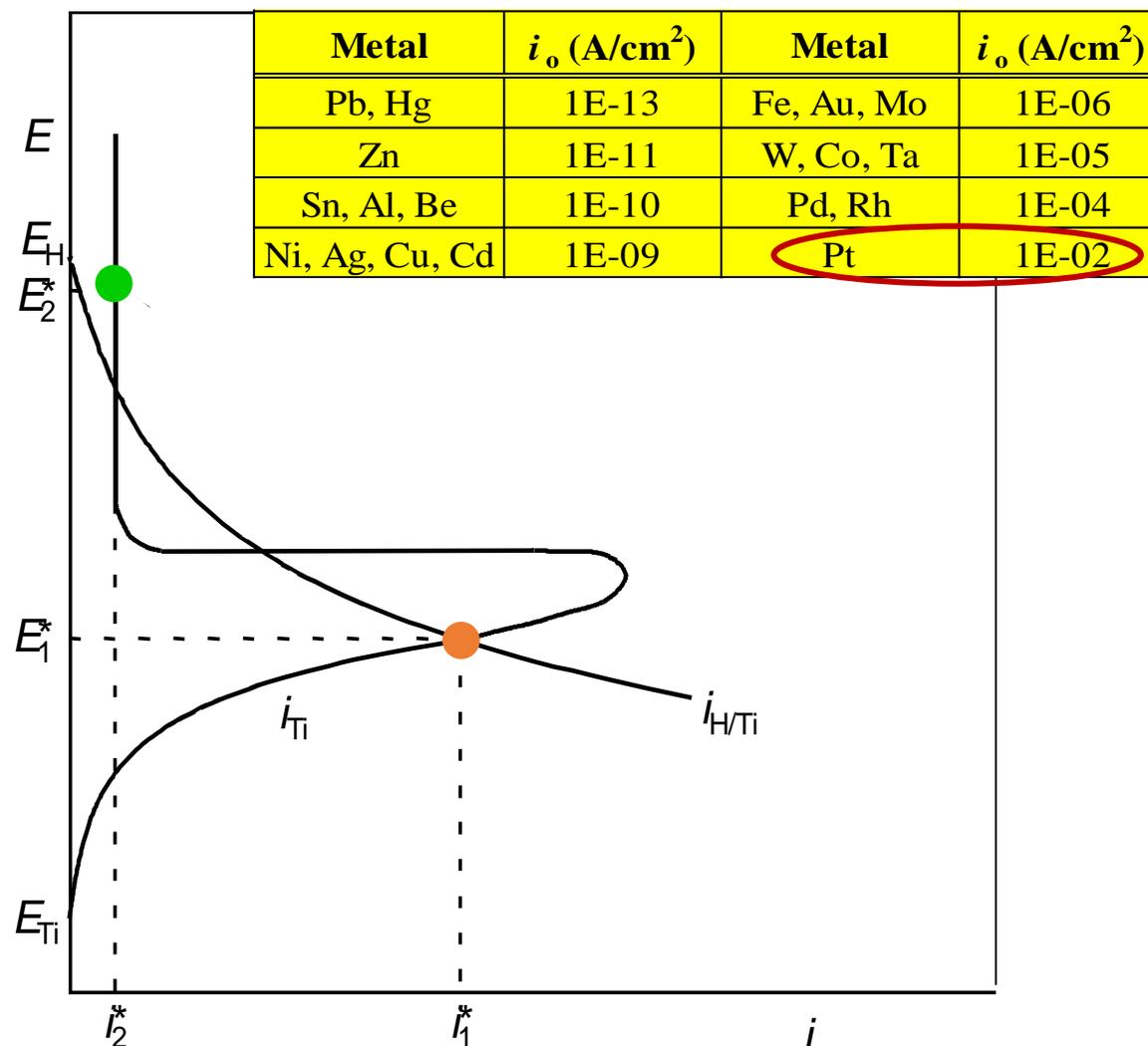
Adição de um Elemento de liga Mais Nobre

Corrosão do titânio em solução ácida diluída (não oxidante) **SEM** adição de platina como elemento de liga - 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** como elemento de liga 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

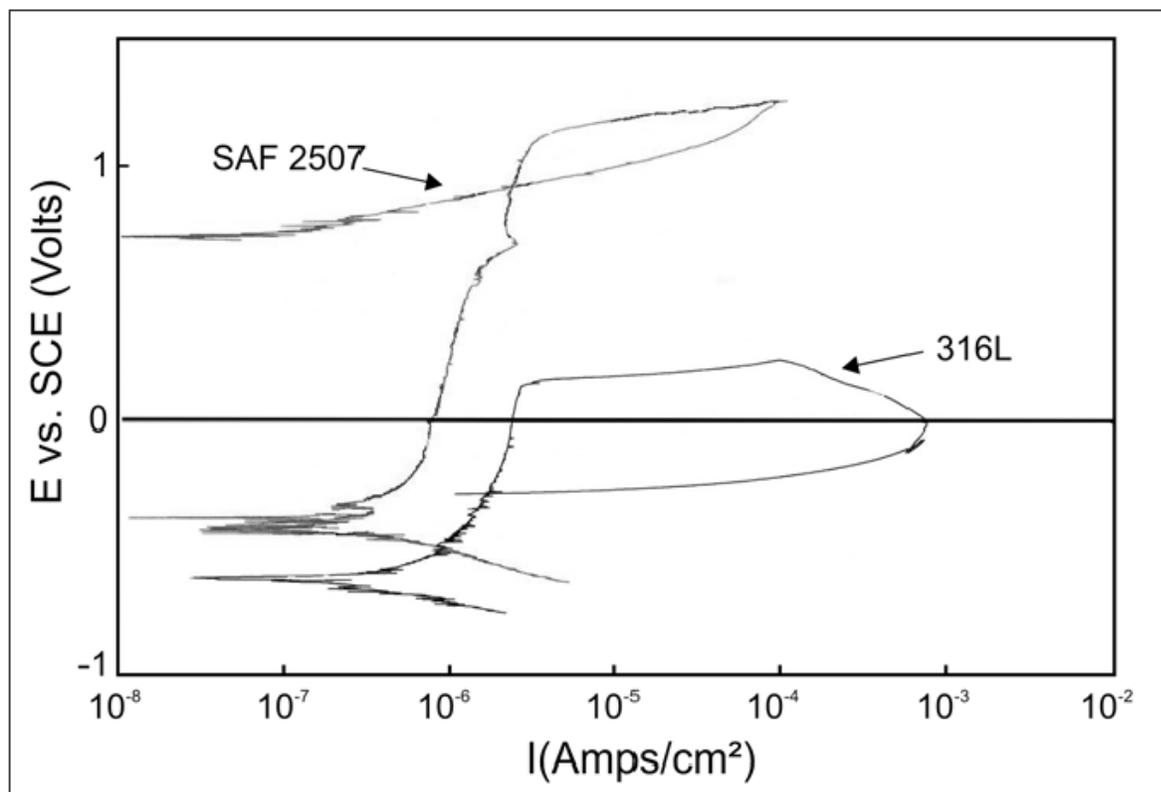


Figura 4 - Curvas de polarização cíclica típicas para o super dúplex UNS S32750 (SAF2507) e 316L obtidas em solução neutra com 3% de NaCl e temperatura de 25°C. Taxa de varredura de 10 mV/min.

Influência do teor de Cr na passivação do aço inoxidável

Composição % peso Cr	$i_{crít.}$ (mA/cm²)	E_{flade} (V, ENH)
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