

TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EM CORROSÃO¹

Stephan Wolyne²

Resumo

A corrosão de metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, porém o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo. São os casos, por exemplo, da medida da taxa de corrosão por meio da técnica de polarização linear de um metal que sofre corrosão generalizada, ou da determinação da suscetibilidade de um metal à corrosão por pite através da determinação do potencial de pite por meio de curvas de polarização anódica. Na presente palestra examinados os principais tipos de ensaios eletroquímicos utilizando corrente contínua e depois os ensaios de impedância eletroquímica que utilizam corrente alternada. Ênfase especial será dada aos ensaios de determinação do potencial de corrosão e de sua variação com o tempo. Serão discutidas as limitações dos ensaios baseados no levantamento das curvas de polarização, principalmente quando se deseja obter resultados quantitativos. Será abordada a possibilidade de obtenção das curvas de polarização “verdadeiras” a partir das curvas de decaimento da corrente. As potencialidades e limitações dos ensaios de impedância eletroquímica serão examinadas e discutidas algumas das suas aplicações de maior sucesso. Finalmente, serão comentados os principais ensaios eletroquímicos que são corriqueiramente utilizados na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais.

Palavras chave: corrosão, ensaios eletroquímicos, potencial de corrosão, polarização, espectroscopia de impedância eletroquímica

¹ Palestra “keynote” a ser proferida no 59º Congresso Anual da ABM, a ser realizado em São Paulo, SP, no período de 19 a 22 de julho de 2004

² Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Introdução

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos que, no entanto, podem ser reunidos em quatro grupos, a saber:

- Corrosão em meios aquosos (90%).
- Oxidação e corrosão quente (8%).
- Corrosão em meios orgânicos (1,8%).
- Corrosão por metais líquidos (0,2%).

Entre os parêntesis está indicada, de forma estimada, a incidência de cada um dos tipos de corrosão. Nota-se que, de longe, a corrosão em meios aquosos é a mais comum, e isto é esperado, uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. A própria corrosão atmosférica, que é uma das de maior incidência, ocorre pela condensação da umidade na superfície do metal.

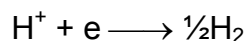
Atualmente aceita-se que os dois primeiros grupos são caracterizados por processos essencialmente eletroquímicos. Já a natureza dos processos que ocorrem nos dois últimos grupos não pode ser precisada, uma vez que os seus mecanismos ainda não foram devidamente estabelecidos. Verifica-se, portanto, que a grande maioria dos processos corrosivos é de natureza eletroquímica, e tanto o seu controle como os correspondentes ensaios e investigações podem ser conduzidas através de técnicas eletroquímicas.

Corrosão eletroquímica de um metal num meio aquoso

Vamos admitir um processo de corrosão de um metal Me numa solução desaeurada envolvendo basicamente a reação anódica de dissolução do metal:



e a reação catódica de redução do hidrogênio:



Vamos admitir também que a solução é de elevada condutividade (p. ex., solução 4% NaCl) de modo que possam ser desprezados os efeitos de eventual queda ôhmica. Nessas condições, cada uma das reações acima será caracterizada pelo seu respectivo potencial de equilíbrio e as correspondentes curvas de polarização. Para que ocorra corrosão é essencial que o potencial de equilíbrio da reação anódica de dissolução do metal, E_{Me} , seja menor do que o potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogênio, E_{H} . A situação pode ser mais bem visualizada na Figura 1, na qual, além dos potenciais de equilíbrio estão apresentadas também a curva anódica do metal e a curva catódica do hidrogênio.

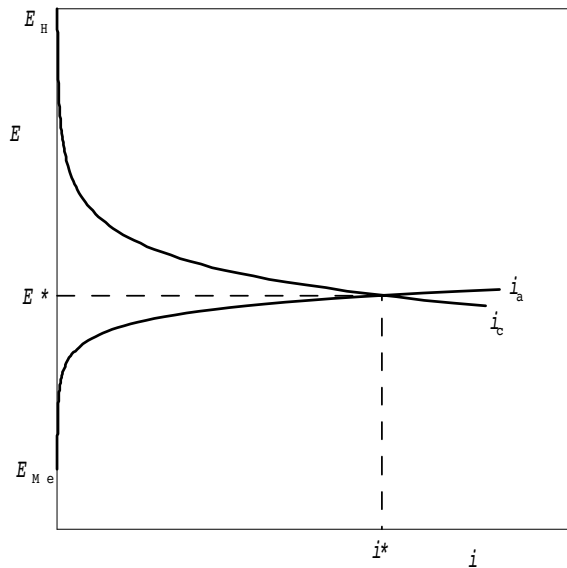


Figura 1 - Representação esquemática por meio de curvas de polarização da corrosão de um metal Me numa solução aquosa desaeada. E^* = potencial de corrosão; i^* = densidade de corrente de corrosão.

Para que a reação de dissolução do metal tenha prosseguimento é necessário que os elétrons produzidos sejam removidos pois, do contrário, a mesma tenderá rapidamente ao equilíbrio. Por outro lado, para que a reação de redução de hidrogênio ocorra é necessário que ela receba elétrons. Assim, se esta reação utilizar os elétrons produzidos pela reação de dissolução do metal, ambas as reações terão prosseguimento, ou seja, ocorrerá simultaneamente corrosão do metal e evolução do hidrogênio. Para que isto ocorra é necessário que a carga elétrica transferida na unidade de tempo da reação anódica seja igual à carga elétrica absorvida na unidade de tempo pela reação catódica. Ora, isto somente é possível quando a densidade de corrente anódica i_a da dissolução do metal for igual à densidade de corrente catódica i_c da redução do hidrogênio. Para tanto, o sistema terá que assumir um potencial de eletrodo intermediário entre os dois potenciais de equilíbrio e, mais precisamente, o potencial E^* correspondente à intersecção da curva anódica do metal com a curva catódica do hidrogênio. Genericamente um potencial desse tipo é designado em eletroquímica como *potencial misto*, porém no caso particular de corrosão ele é designado como *potencial de corrosão*. A densidade de corrente i^* correspondente a esse potencial, com $i^* = i_a = i_c$, é a *densidade de corrente de corrosão*, designada também como *taxa de corrosão* ou *velocidade de corrosão*.

Se a solução for aerada, poderemos ter a situação ilustrada na Figura 2.

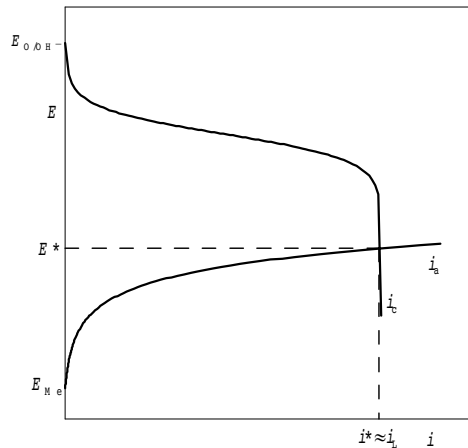
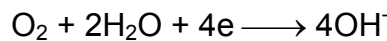


Figura 2 - Representação esquemática da corrosão de um metal Me numa solução aquosa aerada. i_L = densidade de corrente limite da reação de redução do oxigênio.

Neste caso, a reação catódica é a reação de redução do oxigênio:



e, como o teor de oxigênio dissolvido é normalmente pequeno, a densidade de corrente limite i_L também o é. Assim, a intersecção das duas curvas normalmente se dá no trecho vertical da curva catódica (correspondente ao i_L da reação de redução do oxigênio) e o valor de i^* será praticamente igual a i_L , ou seja, a taxa de corrosão dependerá da velocidade com que o oxigênio é transportado até a superfície do metal.

Medida do potencial de corrosão

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. De fato, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência, conforme ilustrado na Figura 3. Essa medida é também designada como *medida de potencial em circuito aberto*. Na Figura 3 o metal, cujo potencial de corrosão vai ser medido, é designado por *eletrodo de trabalho* (ET). As extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (ER) são conectados diretamente aos terminais de um multímetro de alta impedância, e com isso se torna possível medir diretamente o potencial de corrosão. Em muitas aplicações existe interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo. Neste caso é conveniente conectar ao multímetro um registrador e proceder a um registro contínuo da variação do potencial com o tempo.

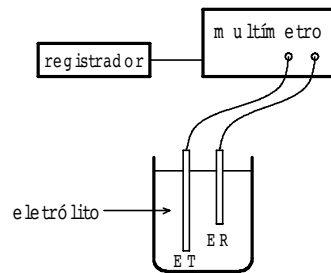


Figura 3 - Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência.

Os mais importantes eletrodos de referência, utilizados nas medições eletroquímicas, são os eletrodos de calomelano, de prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre.

O eletrodo de calomelano tem ampla aplicação em ensaios de laboratório, no entanto, ele exige, quase sempre, o emprego de uma ponte salina. Nos ensaios de corrosão é muito utilizado o *capilar de Luggin*, que é uma ponte salina com o formato e características indicadas na Figura 4. A extremidade do capilar é sempre virada para o lado do eletrodo de trabalho e é, normalmente, mantida bem próxima da sua superfície (1 a 2 mm).

O eletrodo de prata-cloreto de prata constitui-se numa opção quando se deseja um eletrodo de dimensões pequenas, uma vez que ele pode ter a forma de um fio bem fino. Ele pode também dispensar a ponte salina desde que existam pelo menos traços de íons cloreto na solução.

No caso do eletrodo de cobre-sulfato de cobre, que é utilizado na medição do potencial de eletrodo de estruturas enterradas, a tampa porosa de madeira deve sempre ser mantida umedecida e, durante a medição, essa tampa deve ser colocada em contato com o solo dentro de uma pequena depressão, que foi molhada previamente.

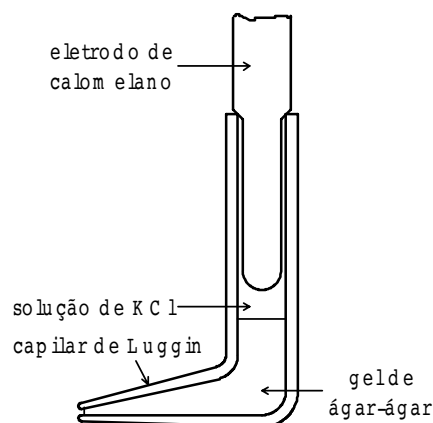


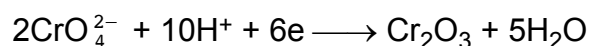
Figura 4 - Disposição de um eletrodo de calomelano num capilar de Luggin.

Aplicações do potencial de corrosão

O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações valiosas tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações de processos corrosivos.

Uma das mais antigas aplicações da medida do potencial de corrosão é na avaliação da eficiência da proteção catódica de estruturas enterradas, principalmente dos oleodutos. Após a implantação dessa proteção, efetua-se a medida do *potencial tubo-solo*, que nada mais é do que a medida do potencial de corrosão do tubo. Se, para tubulações de aço, esse potencial com relação ao eletrodo de cobre-sulfato de cobre for inferior a $-0,8$ V, a proteção é considerada satisfatória. Isso significa tão-só que a tubulação de aço se encontra num potencial em que a corrosão é desprezível.

Uma outra aplicação possível da medida do potencial de corrosão é na avaliação da eficiência de inibidores de corrosão que promovem proteção anódica, como, por exemplo, o cromato que, quando adicionado a uma solução, dá origem à seguinte reação catódica:



cujo potencial de eletrodo padrão é de 1,31 V. A adição do inibidor a uma solução aerada provoca o aparecimento de uma curva catódica que, somada à curva catódica da reação de redução do oxigênio, gera uma curva catódica-soma. A densidade de corrente dessa curva ultrapassa a densidade de corrente crítica i_{cr} e a sua intersecção com a curva anódica passa a ocorrer na região passiva. Dessa forma, a taxa de corrosão diminui para valores desprezíveis (da ordem da densidade de corrente passiva), e o potencial de corrosão se desloca da região ativa para a região passiva. Assim, o valor do potencial de corrosão é, neste caso, um indicativo preciso da eficácia do inibidor. Note-se que esse tipo de inibidor deve ser adicionado em quantidade suficiente para viabilizar a ultrapassagem de i_{cr} .

O acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo é recomendado sobretudo nos estágios iniciais do ensaio. A seguir, será descrito um caso em que se detecta uma variação acentuada desse potencial ao longo do ensaio. Trata-se de um caso de dissolução da película de óxido. A maioria dos metais, principalmente dos que se passivam, apresenta uma película fina de óxido na sua superfície. Quando um metal desses é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Esta etapa em geral é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão, conforme se pode constatar na Figura 5 (Fenili & Wolyneec, 1973). Nesta figura está apresentada a variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% ácido nítrico, para três diferentes condições de preparo da superfície dos corpos-de-prova. Observa-se que, de início, o potencial de corrosão se mantém num valor mais elevado e, após um certo tempo, dependendo do tipo de preparo da superfície, ele cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de *dissolução redutiva*.

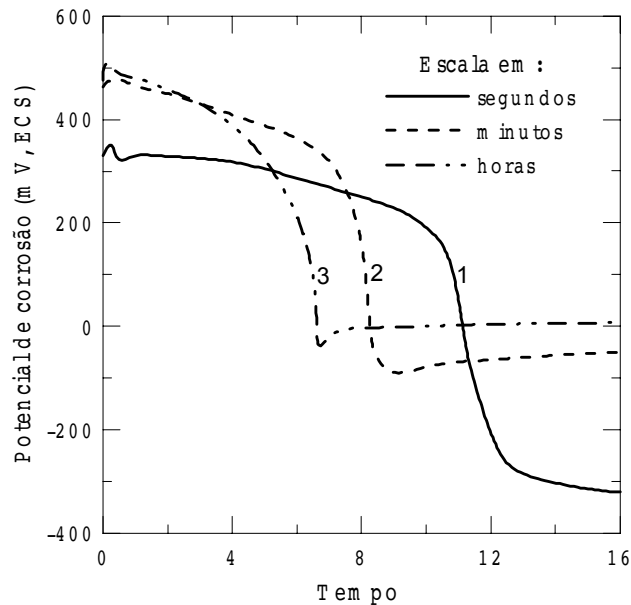


Figura 5 - Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% HNO₃. Curva 1: corpo-de-prova lixado e exposto à atmosfera por 1,5 horas; curva 2: idem, por 170 horas; curva 3: corpo-de-prova passivado e exposto à atmosfera por 170 horas (Fenili & Wolyneç, 1973).

Variações significativas do potencial de corrosão podem ser detectadas em outras situações como, por exemplo, durante a formação de uma película de óxido por precipitação sobre zinco imerso em solução saturada de hidróxido de cálcio (Chaves & Wolyneç, 1989), ou durante o processo de corrosão de aço carbono em solução aerada e estagnada de 4% NaCl, devido à variação da área anodicamente ativa (Wolyneç & Escalante, 1981).

Obtenção de curvas de polarização experimentais

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) apresenta interesse tanto prático como teórico.

Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de eletrodo diferente do de corrosão é preciso lançar mão de fontes externas de potencial como, por exemplo, uma bateria. Neste caso, no entanto, não se consegue manter um controle desse potencial. Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um *potenciostato*, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador. Pode-se, assim, obter as *curvas de polarização experimentais*, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato. A Figura 6 ilustra esquematicamente um arranjo para o levantamento dessas curvas de polarização por meio de um potenciostato.

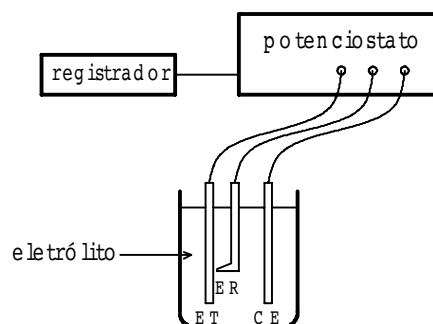


Figura 6 - Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo.

Nessa figura o eletrodo de referência localiza-se dentro de um capilar de Luggin (ver Figura 4), cuja extremidade capilar é mantida o mais próximo possível da superfície do eletrodo de trabalho (1 a 2 mm). Isto é importante pois, como durante o levantamento das curvas de polarização se tem um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, se estabelece um gradiente de potencial entre ambos, e o valor do potencial de eletrodo passa a ser afetado pela posição da extremidade do capilar.

O potenciostato é um equipamento eletrônico cuja principal característica é a capacidade de impor ao eletrodo de trabalho o potencial de eletrodo desejado. Seus detalhes construtivos podem ser encontrados na literatura técnica [ver, por exemplo, Rooyen (1979)].

A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo. A Figura 7 ilustra um caso simples em que ocorre corrosão de um metal à custa da redução de hidrogênio.

Se o potencial aplicado pelo potenciostato for igual ao potencial de corrosão E^* , nenhuma corrente será detectada pelo aparelho, pois neste potencial a corrente anódica i_a é totalmente neutralizada pela corrente catódica i_c . Contudo, num potencial E_a maior que E^* , i_a supera em magnitude o valor de i_c e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_a = i_a - |i_c| > 0$$

De forma análoga, num potencial E_c menor que E^* , i_c supera em magnitude o valor de i_a e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_c = i_a - |i_c| < 0$$

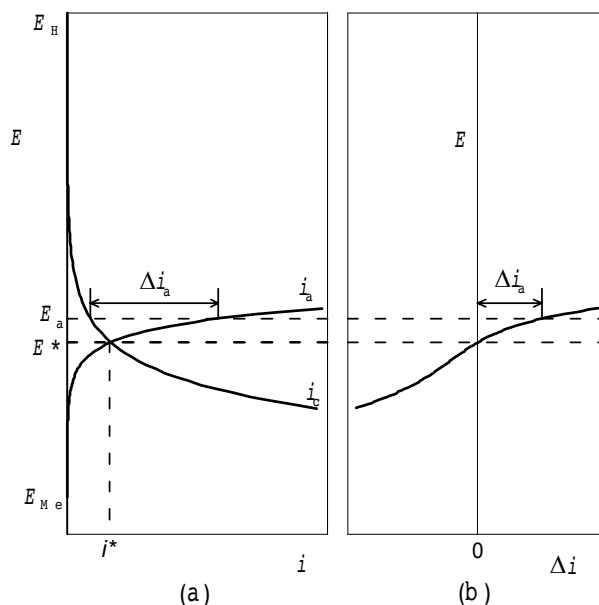


Figura 7 - Curva de polarização (b) obtida num potenciostato para um caso de corrosão simples (a).

Estendendo esse procedimento a uma faixa de potenciais resulta, num gráfico E vs. Δi , uma curva como a mostrada em (b) na Figura 7. Percebe-se, assim, que o potenciostato determina a *curva diferença* entre as curvas de polarização das duas reações envolvidas. Se mais reações estiverem envolvidas, o potenciostato irá determinar uma curva que corresponde à soma algébrica das curvas de polarização correspondentes, ou seja:

$$\Delta i = \sum i_j$$

onde $i_j = i_a > 0$ para as curvas anódicas e $i_j = i_c < 0$ para curvas catódicas.

Um outro exemplo de curva de polarização obtida num potenciostato está ilustrado na Figura 8. Trata-se neste caso da corrosão num meio aerado de um metal que se passiva em potenciais mais nobres. O trecho vertical, correspondente à densidade de corrente limite da curva catódica i_c da reação de redução do oxigênio, intercepta a curva anódica i_a do metal na região ativa, determinando o potencial de corrosão E^* e a taxa de corrosão i^* . Do mesmo modo que no caso do exemplo anterior, o valor de Δi nesse potencial é nulo. Nota-se, no entanto, que no trecho passivo, entre os potenciais E_1 e E_2 , o Δi assume valores negativos. Percebe-se, assim, que é possível, ao menos qualitativamente, inferir a partir de uma curva experimental do tipo (b) que a mesma representa a *curva diferença* entre curvas de polarização do tipo das indicadas em (a).

As curvas de polarização experimentais podem apresentar considerável complexidade. A Figura 9 mostra as curvas de polarização experimentais anódicas, de quatro diferentes aços inoxidáveis, obtidas numa solução de 40% NaOH a temperatura ambiente (West, 1970). Esta figura mostra como as curvas de polarização experimentais são altamente dependentes da microestrutura do material. O pico que aparece no potencial 0.4 V nas curvas C e D é devido à presença da fase sigma na microestrutura desses aços, enquanto o pico que aparece no potencial 0.23 V da curva D é devido à presença de carbonetos Cr_7C_3 .

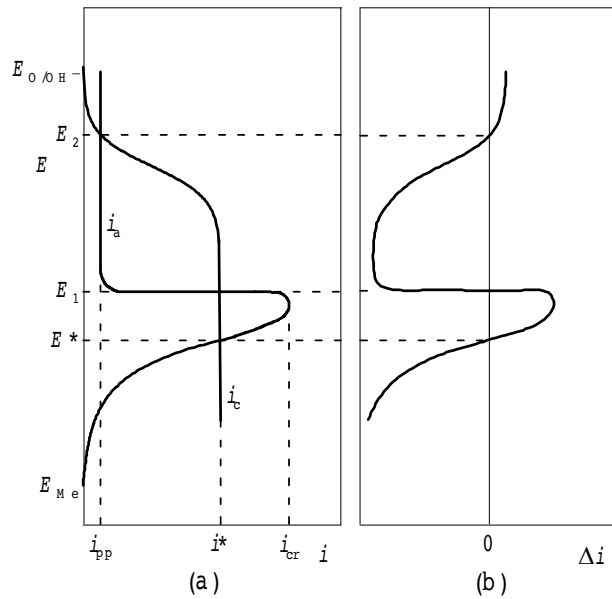


Figura 8 Curva de polarização (b) obtida num potenciostato para um caso (a) de corrosão num meio aerado de um metal que se passiva em potenciais mais nobres.

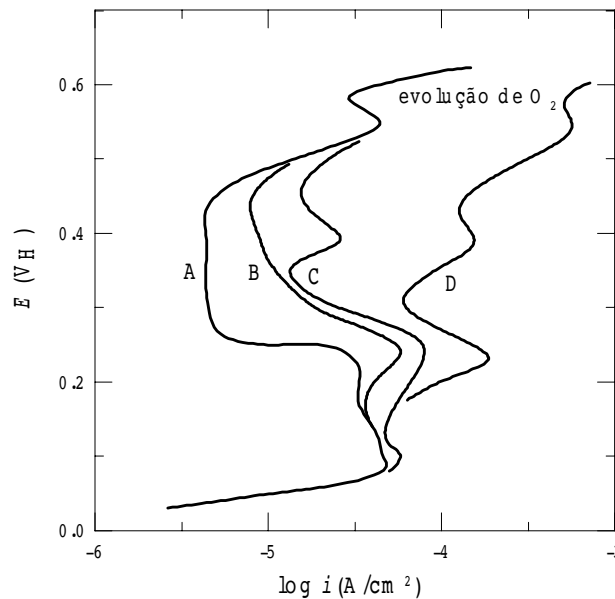


Figura 9 - Curvas de polarização experimentais anódicas de aços inoxidáveis em solução 40% NaOH a temperatura ambiente. Aço A: 18Cr-25Ni-3Mo (austenita); aço B: 35Cr-30Ni (austenita + ferrita); aço C: 20Cr-12Ni-3Mo (austenita + fase sigma); aço D: 33Cr (ferrita + fase sigma + Cr_7C_3) (West, 1970).

Para obter uma curva de polarização experimental pode-se lançar mão de um dos seguintes métodos convencionais:

- Método potenciostático.
- Método potenciocinético ou potenciodinâmico.

A aplicação destes métodos está ilustrada esquematicamente na Figura 10. No método potenciostático aplicam-se valores discretos, crescentes ou decrescentes, ao potencial de eletrodo E e, em cada potencial, determina-se o correspondente valor de Δi . A Figura 10(a) ilustra o levantamento de uma curva de

polarização experimental anódica a partir do potencial de corrosão E^* . Ao se levar, através do potenciostato, o potencial ao valor E_1 , a corrente Δi sofre um aumento brusco e depois decai conforme indicado. Após um tempo τ , que é escolhido arbitrariamente, o potencial é levado ao valor E_2 , e a corrente Δi volta a sofrer o aumento brusco seguido de decaimento. O processo é repetido até se atingir o potencial desejado. A escolha de τ é normalmente baseada no tempo que a corrente Δi leva para se estabilizar, isto é, apresentar uma variação desprezível com o tempo. Normalmente τ varia entre 1 min a 10 min. O valor que se toma como medida de Δi é aquele assumido ao fim do intervalo de tempo τ , antes da aplicação do novo potencial.

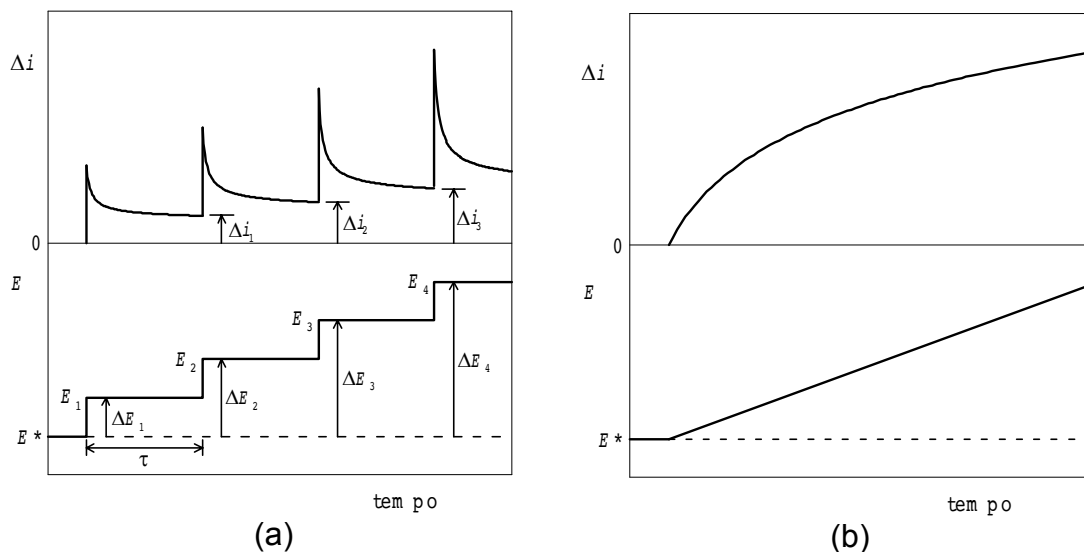


Figura 10 – Representação esquemática dos métodos potenciostático (a) e potenciocinético ou potenciodinâmico (b) para o levantamento da curvas de polarização experimentais.

No método *potenciocinético* ou *potenciodinâmico* varia-se continuamente o potencial de eletrodo E e registra-se a variação de Δi , que também varia de uma forma contínua, conforme ilustrado na Figura 10(b). O declive da reta de variação do potencial de eletrodo com o tempo representa a *velocidade de varrimento*, expressa, por exemplo, em mV/min. Nos potenciostatos mais modernos, providos de microprocessador, a programação e o armazenamento dos valores de Δi obtidos é feita através de um programa de computador.

As curvas de polarização experimentais obtidas pelos métodos descritos acima apresentam como principal limitação o fato de serem dependentes:

- Do sentido em que é feito o levantamento.
- Da velocidade de varrimento no método potenciocinético ou potenciodinâmico, e do tempo τ e do incremento do potencial no método potenciostático.

O efeito do sentido do levantamento pode ser constatado na Figura 11, que mostra duas curvas de polarização potenciostáticas, obtidas sob condições idênticas, com o mesmo incremento ΔE e o mesmo tempo τ , tendo uma porém sido levantada no sentido de um potencial catódico para um anódico [curva (a)], e a outra no sentido oposto, de um potencial anódico para um catódico [curva (b)] (Wolyne &

Escalante, 1980). potencial em que é iniciado o levantamento não afeta a curva. Assim, se a curva (a) fosse levantada a partir do potencial de corrosão ($\Delta E = 0$), ela seria coincidente com o trecho da curva correspondente aos valores de ΔE positivos.

Nos ensaios potenciodinâmicos o efeito do sentido do levantamento conduz a curvas de polarização experimentais de comportamento semelhante ao ilustrado na Figura 11. Verifica-se, assim, que dependendo do sentido em que as curvas são levantadas, os valores de Δi serão diferentes e isto poderá conduzir a interpretações e conclusões errôneas, como, por exemplo, nos casos de determinação da taxa de corrosão.

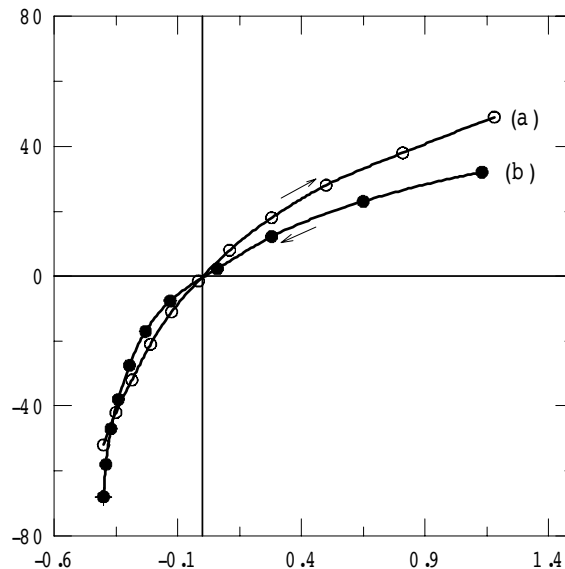


Figura 11 - Curvas de polarização potencioestáticas obtidas para o aço carbono em solução estagnada 4% NaCl, a temperatura ambiente. Degraus de 10 mV com $\tau = 1$ min. Curva (a): determinada no sentido de potencial catódico para anódico; curva (b): determinada no sentido de potencial anódico para catódico (Wolyneec & Escalante, 1980).

O efeito da velocidade de varrimento sobre o levantamento das curvas de polarização experimentais pelo método potenciodinâmico é ilustrado na Figura 12. Trata-se de duas curvas de polarização anódicas do ferro em solução de bicarbonato de sódio, obtidas com duas diferentes velocidades de varrimento (Silva, 1994). Efeito semelhante se observa nos levantamentos de curvas pelo método potencioestático quando se varia o valor do tempo τ . A diminuição de τ tende a aumentar os valores de Δi . Assim, dependendo da velocidade do varrimento ou do valor adotado para τ , os parâmetros derivados das curvas de polarização experimentais serão distintos e deverão ser devidamente analisados e corrigidos.

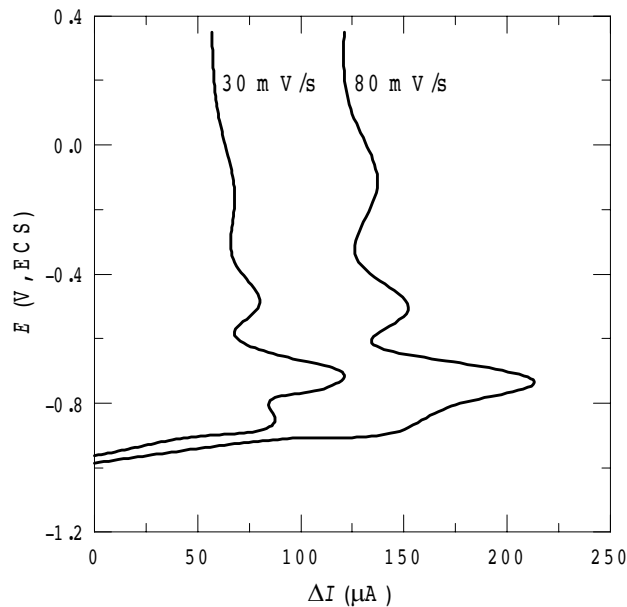


Figura 12 - Curvas de polarização experimentais anódicas do ferro em solução 0,75N NaHCO₃, pH = 9, desaeerada, a temperatura ambiente, para velocidades de varrimento de 30 mV/s e 80 mV/s (Silva, 1994).

Curvas de polarização verdadeiras

Diante do exposto, um dos desafios das técnicas de levantamento das curvas de polarização experimentais é a obtenção de valores de ΔI que representam tão-somente a corrente que passa pela dupla camada elétrica. Isto é parcialmente atingido nas técnicas potenciostáticas para valores de τ suficientemente grandes e quando o valor da resistência elétrica do eletrólito é desprezível com relação à resistência da dupla camada elétrica. Porém, mesmo nessas condições, um outro erro de determinação aparece como conseqüência da aplicação do novo incremento a partir do incremento anterior. A aplicação de um incremento de potencial introduz uma perturbação no sistema pois ele é responsável por uma mudança na concentração das espécies envolvidas na reação dentro ou mesmo fora da dupla camada elétrica. Conseqüentemente, quando o novo potencial é fixado, as condições que prevaleciam no começo (as quais podem ser identificadas com o potencial de corrosão medido antes de polarização) não mais existirão após um certo tempo. Assim, a corrente que se mede corresponde a condições diferentes daquelas em que havia interesse originalmente.

Para contornar esse problema pode ser utilizado um sistema (Woly nec & Escalante, 1980) em que, após a determinação da curva de decaimento para um dado incremento, se desliga o potencial aplicado pelo potenciostato e, antes de aplicar o novo incremento, se espera que o potencial de corrosão original, ou pelo menos um potencial próximo, seja recuperado. A Figura 13 ilustra esquematicamente esse procedimento.

De um modo geral a recuperação do potencial original, após o desligamento do potencial, é raramente atingida. Foi notado que (Woly nec & Escalante, 1980), após a obtenção de uma curva de decaimento, o potencial de corrosão é raramente recuperado dentro de tempos menores que 10 min. É possível que para tempos maiores, da ordem de horas, esse potencial possa ser recuperado, porém isso é

duvidoso, pois o potencial de corrosão normalmente varia com o tempo. Mais ainda, isso tornaria o procedimento de medição excessivamente longo.

Em geral o potencial de corrosão sofre um pequeno deslocamento no mesmo sentido em que são deslocados os potenciais de polarização, conforme indicado na Figura 13. Quando diversas medidas são realizadas com uma mesma amostra, esse deslocamento pode chegar a ser da ordem de 10 mV e, portanto, bastante significativo na avaliação do valor de ΔE . Esse problema é contornado no presente procedimento. Quando o potencial é inicialmente fixado em E_1 , obtém-se uma curva de decaimento de corrente para a qual $\Delta E_1 = E_1 - E_1^*$, onde E_1^* é o potencial de corrosão original. O potencial é, então, desligado, a corrente volta a zero, mas o potencial de corrosão decai de modo semelhante ao da corrente no estágio prévio. Após 2-3 min o potencial é ajustado em E_2 , porém antes que isto seja feito, o novo potencial de corrosão E_2^* é anotado um pouco antes de se ligar o interruptor; agora o valor de ΔE passa a ser $\Delta E_2 = E_2 - E_2^*$. O procedimento é repetido e o terceiro valor de ΔE torna-se $\Delta E_3 = E_3 - E_3^*$, e assim por diante.

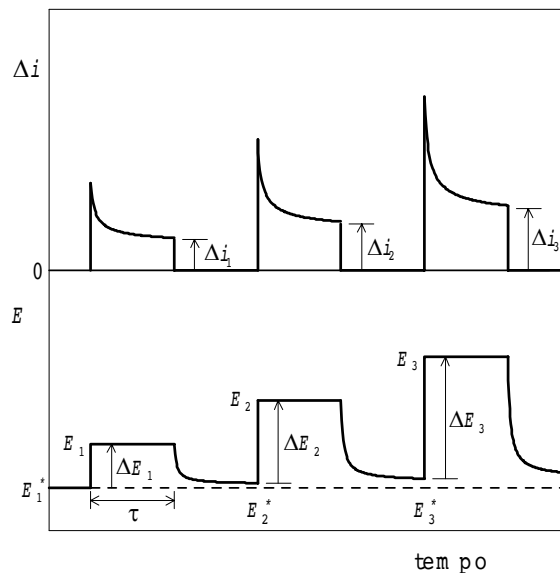


Figura 13 - Representação esquemática do procedimento de levantamento de curvas de polarização experimentais pelo método potencioestático com desligamento do potencioestato entre duas medidas consecutivas (Wolyneec & Escalante, 1980).

No procedimento ilustrado na Figura 13 o valor de Δi medido corresponde ao valor que a curva de decaimento assume ao final do tempo τ . No entanto, em algumas aplicações, mesmo esse valor não é preciso e o ideal seria dispor-se de um procedimento de extrapolação da curva para tempo infinito. Numa investigação da corrosão do aço-carbono em soluções estagnadas de 4% NaCl (Wolyneec & Escalante, 1980), observou-se uma dependência linear entre o logaritmo de Δi e o inverso da raiz quadrada do tempo, conforme mostrado na Figura 14. Pela extrapolação das retas para o tempo infinito, isto é, para $t^{-1/2} = 0$, obtém-se o ΔI_{∞} , que é o valor *verdadeiro* de ΔI .

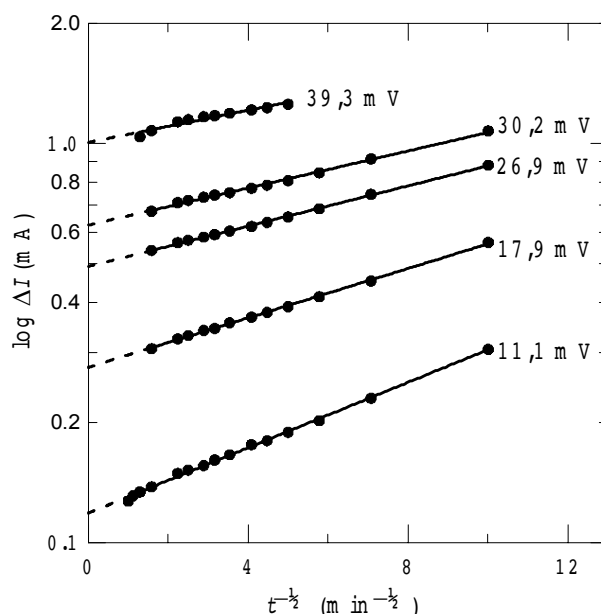


Figura 14 - Dependência entre o logaritmo de ΔI e o inverso da raiz quadrada do tempo t para uma amostra de aço ensaiada por 2.299 h em solução estagnada de 4% NaCl, a temperatura ambiente. Os números à esquerda das retas são os respectivos valores do incremento de potencial ΔE (Wolyneć & Escalante, 1980).

Os pares de valores (ΔE , ΔI) assim obtidos permitem determinar taxas de corrosão perfeitamente compatíveis com os valores dessas taxas obtidas pelo ensaio de perda de massa. Na Tabela 1 são comparados os valores da taxa de corrosão determinados a partir da perda de massa com aqueles calculados, por método eletroquímico, a partir das curvas de polarização verdadeiras (Wolyneć & Escalante, 1980).

Tabela 1 – Comparação entre as velocidades de corrosão determinadas a partir dos dados de perda de peso (I_r^*) e aquelas calculadas a partir das curvas de polarização verdadeiras (I^*) (Wolyneć & Escalante, 1980).

Duração do ensaio (h)	I_r^*	I^*	$\delta^{(a)}$ (%)
1606	16,09	15,72	-2,3
2039	16,09	16,20	0,7
2299	10,64	10,40	-2,3
2299	16,08	16,03	-0,3
2492	12,17	12,83	5,4
2492	18,57	16,23	-12,6

(a) $\delta = 100 (I_r^* - I^*)/I_r^*$

Determinação da taxa de corrosão

Partindo do pressuposto de que o potencial de corrosão se encontra na intersecção das retas de Tafel das reações anódica e catódica, Wagner e Traud deduziram a equação (Wagner & Traud, 1938):

$$\Delta i = i^* \left[\exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right) \right]$$

onde $\Delta E = E - E^*$.

A representação dessa equação num gráfico de E vs. $\log |\Delta i|$ conduz ao gráfico da Figura 15. Verifica-se, assim, que neste gráfico a extrapolação das retas de Tafel para o potencial de corrosão E^* determina o valor da taxa de corrosão i^* . Esta é a base do *método de extrapolação da reta de Tafel*.

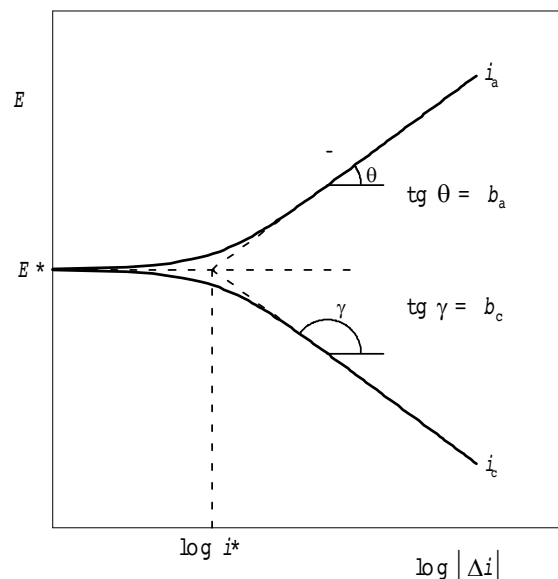


Figura 15 - Representação da equação de Wagner-Traud num gráfico de E vs. $\log |\Delta i|$

Uma condição essencial para que esse método possa ser utilizado é a de que o conjunto de valores experimentais de $(E, \Delta i)$, quando plotado num gráfico de E vs. $\log |\Delta i|$, determine pelo menos uma reta bem definida, o que nem sempre ocorre. Se a causa dessa falta dessa linearidade for a queda ôhmica, o problema pode ser contornado através de técnicas experimentais existentes para a compensação dessa queda ou, então, através de procedimento de cálculo utilizando as técnicas de regressão linear. O procedimento de compensação da queda ôhmica por meio de cálculo foi utilizado (Kajimoto, Wolyneć & Chagas, 1985) com sucesso na determinação da taxa de corrosão de aços-carbono em soluções 1N HCl e 1N H₂SO₄. Os resultados de uma dessas compensações estão mostrados na Figura 16.

A partir da derivação da equação de Wagner-Traud, Stern & Geary (1957) determinaram uma equação mais simples para a taxa de corrosão:

$$i^* = \frac{b_a |b_c|}{2,303 (b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{R_p}$$

onde R_p , que é a resistência de polarização, é dada por:

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0}$$

A equação de Stern-Geary é a base do *método de polarização linear* para a medida da taxa de corrosão, muitas vezes designado também como *método de Stern-Geary*. Neste método requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel b_a e b_c . Para o cálculo da taxa de corrosão i^* é necessário o valor de R_p , o qual pode ser determinado a partir da curva de polarização plotada no gráfico E vs. Δi ,

traçando-se a tangente à mesma no potencial de corrosão. R_p é o declive dessa tangente. A grande vantagem do método de polarização linear com relação ao método de extrapolação da reta de Tafel é a de que não é necessário aplicar potenciais muito afastados do potencial de corrosão. Valores de $|\Delta E|$ de até 50 mV, ou mesmo menores, são suficientes.

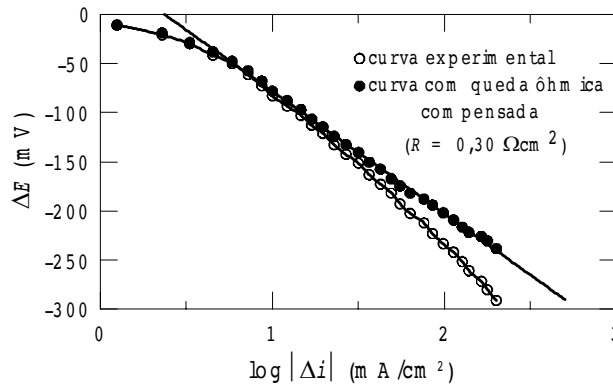


Figura 16 - Curva de polarização catódica de aço-carbono com 0,23%C em solução 1 N H_2SO_4 , sem e com compensação de queda ôhmica (Kajimoto, Wolynech & Chagas, 1985).

Considerando resultados experimentais prévios em que foi observada uma boa correlação empírica entre os valores de $\Delta E/\Delta i$, obtidos para pequenos valores de ΔE (menores que 10 mV), e a velocidade de corrosão avaliada por perda de massa, Stern (1958) propôs que a determinação da resistência de polarização poderia ser feita com uma única medida de $(\Delta E, \Delta i)$, desde que ΔE fosse suficientemente pequeno (não maior que 10 mV), visto que próximo da origem à curva $\Delta E = f(\Delta i)$ é aproximadamente linear. Em outras palavras, o que se propõe é que o declive da tangente no potencial de corrosão seja substituído pelo declive da reta unindo o ponto $(\Delta E, \Delta i)$ à origem, isto é, seja feita a aproximação:

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta E=0} \cong \frac{\Delta E}{\Delta i}$$

A validade dessa aproximação tem sido questionada por vários pesquisadores, que a consideram em alguns casos inaceitável. No entanto, ela rapidamente passou a constituir-se em base de diversos equipamentos comerciais para a medida da taxa de corrosão, com grande aceitação nas indústrias, principalmente de processos químicos. A razão desse sucesso deve-se ao fato de que nas indústrias o maior interesse na medida da taxa da corrosão está no *monitoramento da corrosão*, isto é, no acompanhamento das variações da corrosividade dos diferentes meios, em geral controlada pelo ajuste da composição ou emprego de inibidores de corrosão. Assim, não existe interesse em se saber o valor exato da taxa da corrosão, mas, sim, o de sua variação, e nesse caso a aproximação adotada não afeta significativamente os resultados. Assim, é suficiente acompanhar o valor de R_p , e se o mesmo diminui significa que a corrosividade do meio aumentou.

Atualmente esse método foi incorporado, em muitas empresas, nos sistemas de controle automático dos processos, e, quando a corrosividade ultrapassa um determinado nível, é dado um sinal de alarme.

Para minimizar o erro da aproximação tem sido recomendada a realização de duas medidas, uma com aplicação de potencial ΔE e outra com aplicação de potencial $-\Delta E$. Nessas condições, conforme se pode facilmente observar na Figura 17, o valor de R_p , medido através da relação:

$$R_p = \frac{2\Delta E}{\Delta i_1 - \Delta i_2}$$

é bem mais próximo do valor real de R_p . Os valores Δi_1 e Δi_2 são as correntes medidas quando se aplicam os potenciais ΔE e $-\Delta E$, respectivamente.

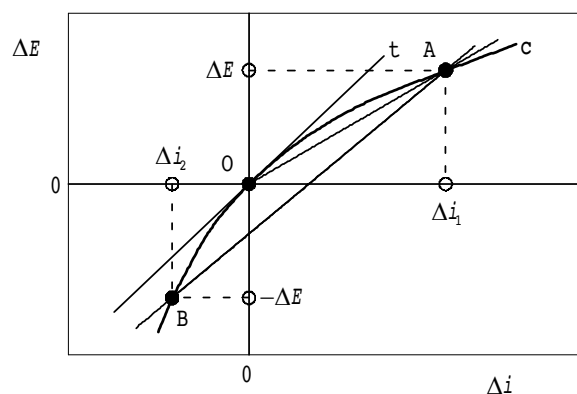


Figura 17 - Ilustração do efeito da realização de duas medidas sobre o valor de R_p . t é a tangente à curva de polarização c no potencial de corrosão ($\Delta E = 0$). Nota-se que o declive da reta AB é muito mais próximo do declive da tangente t do que o declive da reta OA .

Corrosão por pite

O potencial de pite (E_p) tem-se constituído num parâmetro básico na avaliação da resistência de um metal à corrosão por pite. Este potencial pode ser determinado por meio de várias técnicas de polarização eletroquímica distintas, sendo as mais comuns as que lançam mão da *técnica potenciocinética* ou *potenciodinâmica* e da *técnica potencioestática*.

Na técnica potenciocinética ou potenciodinâmica efetua-se o levantamento da curva de polarização do metal dentro da solução de ensaio (normalmente uma solução aquosa contendo 3,5% a 4% de NaCl) na direção anódica, a partir de um certo potencial (em geral a partir do potencial de corrosão E^*) e com uma velocidade de varrimento padronizada. Por se tratar de metal passivo, a densidade de corrente é inicialmente bastante pequena (da ordem de 10^{-6} a 10^{-5} A/cm²) e a mesma varia muito pouco com o aumento do potencial. Quando se atinge o potencial de pite, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente, conforme ilustrado na Figura 18(a).

A técnica potenciodinâmica é freqüentemente estendida para a *técnica de polarização potenciodinâmica cíclica*, pela qual, além do potencial de pite pode também ser determinado o potencial de repassivação, E_{rp} , conforme ilustrado na Figura 18(b). Os procedimentos dessa técnica estão especificados na norma ASTM

G61 (1993). Essa técnica consiste inicialmente no mesmo procedimento ao descrito acima e quando a densidade de corrente, após o aumento brusco, atinge um determinado valor, faz-se a reversão da direção de varrimento do potencial. Com isso, a densidade de corrente em geral volta a diminuir e o varrimento na direção catódica é continuado até a curva descendente cruzar com a curva ascendente (obtida durante o varrimento inicial na direção anódica), ou até passar a assumir valores negativos. O potencial de repassivação E_{rp} corresponde ao potencial em que a curva descendente cruza o eixo dos potenciais de eletrodo, isto é, quando a densidade de corrente assume valor nulo.

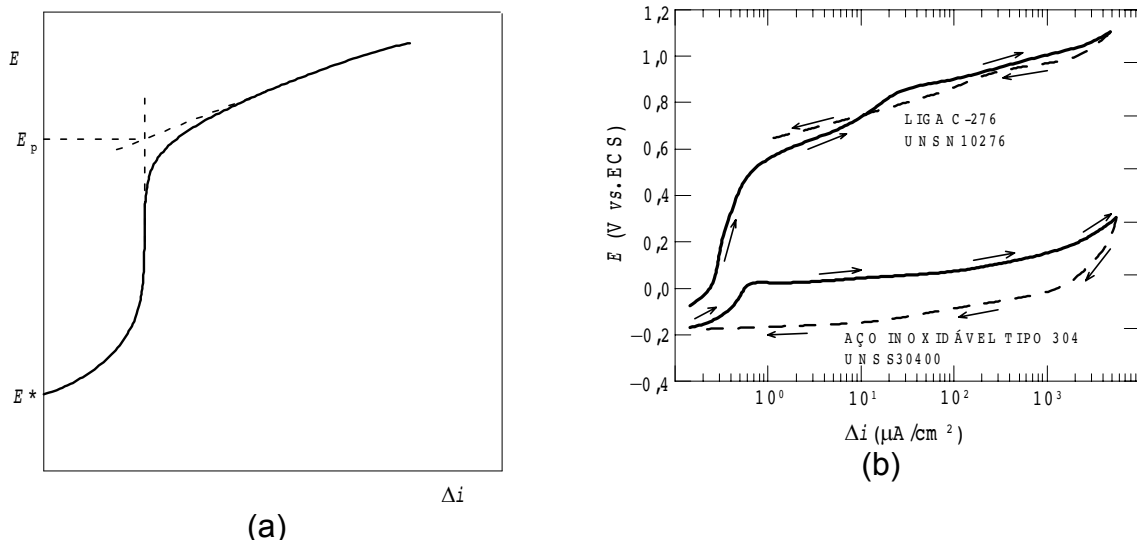


Figura 18 – Ilustração das técnicas potenciocinéticas ou potiodinâmicas de determinação do potencial de pite E_p simples (a) e cíclica (b) (ASTM G61, 1993). Na técnica cíclica é determinado também o potencial de repassivação.

Na técnica potenciostática aplicam-se ao corpo-de-prova ensaiado potenciais anódicos crescentes discretos, e em cada potencial registra-se o decaimento da corrente com o tempo. Para potenciais inferiores ao potencial de pite a corrente decai continuamente com o tempo, enquanto no potencial de pite e em potenciais superiores, após um decaimento inicial, a corrente passa a aumentar com o tempo. Os dois tipos de variação da corrente com o tempo estão ilustrados na Figura 19.

O instante em que a corrente passa a aumentar é chamado de *tempo de indução* (τ). No potencial de pite esse tempo pode ser consideravelmente grande, porém em potenciais superiores esse tempo tende a diminuir, sendo tanto menor quanto mais afastado o potencial estiver do potencial de pite. A relação entre o potencial de eletrodo E e o inverso do tempo de indução $1/\tau$ é normalmente linear, e com isso é possível determinar, com bastante precisão, o potencial de pite através da extrapolação da reta para $1/\tau = 0$.

Uma técnica que tem recebido bastante destaque é a da *raspagem eletroquímica* (Kelly, 1995). Ela é uma variante da técnica potenciostática. Aplica-se, a partir de um dado potencial de eletrodo, um pico de potencial elevado (da ordem de 2 V) por tempo curto (da ordem de 3 s), o qual nucleia um ou vários pites. Após retornar ao potencial inicial acompanha-se, através da curva de variação da corrente, a capacidade do material de bloquear o crescimento dos pites formados e de provocar a sua repassivação. Esta técnica, ilustrada na Figura 20, está descrita

na norma ASTM F 746 e é recomendada para determinar a suscetibilidade à corrosão por pite e em frestas em implantes cirúrgicos.

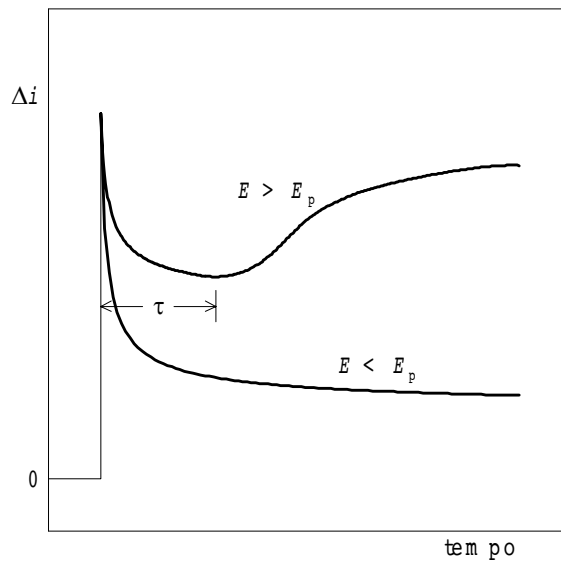


Figura 19 - Curvas de decaimento de corrente típicas, obtidas através da técnica potencioestática para a determinação do potencial de pite E_p .

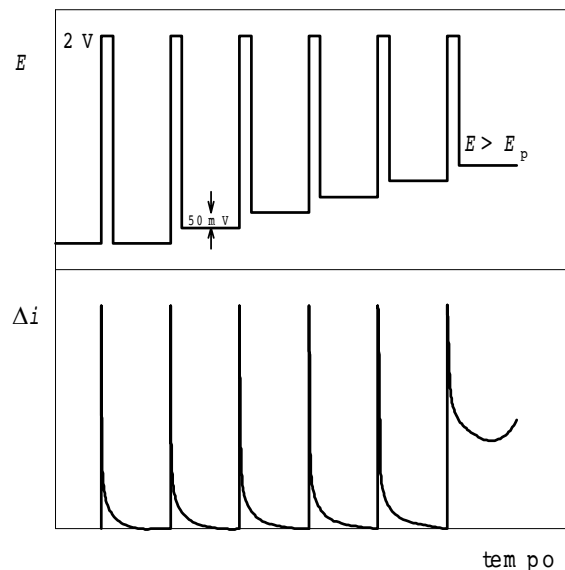


Figura 20 - Representação esquemática do método de "raspagem eletroquímica" para a determinação do potencial de pite (Kelly, 1995).

Além do potencial de pite, outros parâmetros têm sido sugeridos para avaliar a resistência à corrosão por pite. Um desses parâmetros, que tem tido bastante aceitação, é a temperatura crítica de pite. O ensaio consiste (Quarfort, 1989) na aplicação de um potencial anódico [p. ex., +0,3 V(ECS)] a temperatura ambiente a um corpo-de-prova imerso na solução de interesse. A temperatura é, então, lentamente aumentada até que se constata o início da corrosão localizada, o que é indicado pelo aumento significativo do valor da corrente que está sendo monitorada. A temperatura em que se observa esse aumento de corrente é a temperatura crítica de pite, e o seu valor tem sido utilizado para classificar quantitativamente os materiais em termos de sua resistência à corrosão por pite.

Corrosão em frestas

Como se sabe, o mecanismo da corrosão em frestas é muito semelhante ao da corrosão por pite. Por esse motivo, os ensaios eletroquímicos de avaliação da suscetibilidade de um material à corrosão em frestas podem, em princípio, ser os mesmos da corrosão por pite (Kerns, 1995), desde que se tenha algum tipo de dispositivo em contato com a amostra formando uma fresta. Vários dispositivos têm sido propostos, porém os mais utilizados são os recomendados na norma ASTM G 78 (1995).

Um método que teve uma ampla aceitação na avaliação da resistência dos materiais à corrosão em frestas, do mesmo modo que no caso da corrosão por pite, foi o da determinação da temperatura crítica de fresta. Esse método é semelhante ao descrito para a corrosão por pite. Os resultados (Gartland *et alii*, 1993) de um dos ensaios utilizando esse método e aplicado a um aço inoxidável altamente ligado (N08367) estão mostrados na Figura 21. Nesse ensaio foi realizada uma variação cíclica da temperatura numa solução aerada de 3% NaCl sob um potencial de eletrodo de 600 mV (ECS). Além da temperatura crítica de fresta (TCF), da ordem de 80 °C, foi possível também obter a temperatura crítica de repassivação (T_R), que é da ordem de 30 °C.

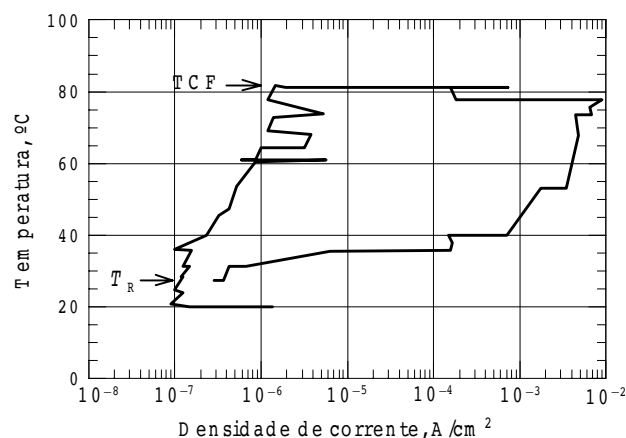


Figura 21 - Ensaio cíclico de determinação da temperatura crítica de fresta (TCF) para a liga N08367 exposta num dispositivo de fresta a uma solução aerada de 3% NaCl sob um potencial aplicado de 600 mV (ECS). A temperatura foi variada de 4 °C a cada 24 horas (Gartland *et alii*, 1993).

Corrosão intergranular

A determinação da suscetibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis pode ser feita por meio da *técnica eletroquímica de reativação potencioquinética*, conhecida como técnica EPR (*electrochemical potentiokinetic reactivation technique*). Atualmente essa técnica possui três versões, a saber, a de ciclo simples (*single loop*), a de ciclo duplo (*double loop*) e a simplificada. As duas primeiras estão ilustradas na Figura 22.

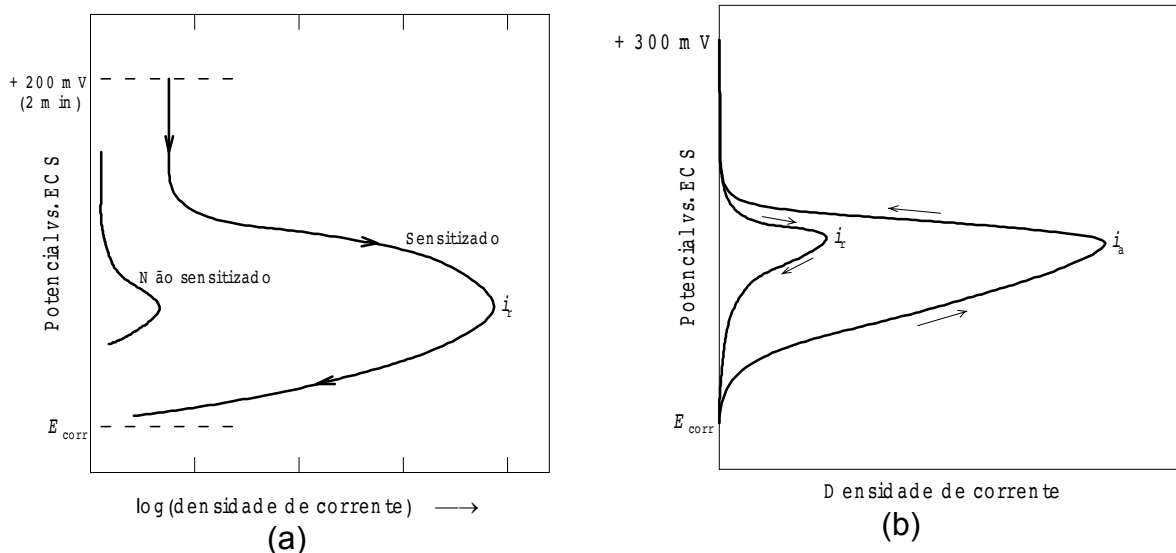


Figura 22 - Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de (a) ciclo simples (SL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensibilizado e não sensibilizado (ASTM G 108, 1994) e (b) ciclo duplo (DL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensibilizado.

No ciclo simples dois tipos de critérios podem ser usados para medir o grau de sensibilização de um aço inoxidável. No primeiro, utiliza-se a própria densidade de corrente de pico i_r , isto é, o valor desta corrente seria a própria medida do grau de sensibilização. No segundo critério, a medida do grau de sensibilização é feita através da carga normalizada P_a . No método do ciclo duplo, a medida do grau de sensibilização é normalmente feita por meio da relação entre as duas correntes de pico, isto é, pela relação i_r/i_a .

O ensaio simplificado é de ciclo simples, porém inclui um polimento eletrolítico prévio no potencial de pico da polarização anódica por aproximadamente 2 min.

Corrosão galvânica

A avaliação da corrosão galvânica pode ser feita de forma relativamente rápida por meio de ensaios eletroquímicos. Estes ensaios podem ser agrupados em três categorias (Hack, 1955), a saber: *determinação da série galvânica*, *medida da corrente galvânica*, e *determinação e superposição das curvas de polarização*. Os dois primeiros métodos estão descritos nas normas ASTM G 82 (1993) e ASTM G 71 (1992), respectivamente.

A taxa de corrosão galvânica pode ser prevista de forma aproximada através da superposição das curvas de polarização dos dois componentes do par galvânico. Quando os potenciais de corrosão do ânodo e do cátodo estão afastados de pelo menos 120 mV, esta previsão é bastante precisa (Hack, 1995). A curva de polarização anódica do ânodo e a de polarização catódica do cátodo são multiplicadas pelas respectivas áreas da superfície imersa no eletrólito e a seguir são traçadas num gráfico. A intersecção das duas curvas fornece o valor tanto do potencial galvânico do par, E_g , como da taxa de corrosão galvânica, I_g . A Figura 23 ilustra este método (Nagoshi & Wolyneec, 1989). Nesta figura estão superpostas as curvas de polarização do par galvânico Cu/Zn obtidas em água deionizada e em solução 0,5 M NaCl, ambas aeradas.

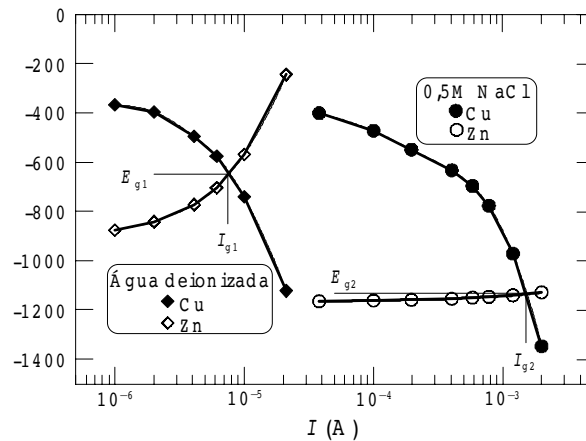


Figura 23 - Determinação dos potenciais galvânicos (E_{g1} , E_{g2}) e da taxa de corrosão galvânica (I_{g1} , I_{g2}) do par galvânico Cu/Zn em água deionizada e em solução 0,5M NaCl, ambas aeradas, pelo método de superposição das curvas de polarização. Em ambos os casos, os componentes do par galvânico apresentavam a mesma área de 1 cm^2 (Nagoshi & Wolynech, 1989).

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Neste método, em lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência. Ele apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo.
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.
-

Uma das limitações do método é a de que ele determina somente a resistência de polarização; os declives de Tafel têm que ser determinados por outro método.

As medidas de EIS em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental mostrado na Figura 24. Numa medida são determinados os valores da impedância Z , a qual pode ser representada como um número complexo:

$$Z = Z_r + jZ_i$$

onde Z_r e Z_i representam, respectivamente, a *parte real* e a *parte imaginária* do número complexo Z . Nessas medidas determina-se também o *ângulo de fase* ϕ , o qual guarda as seguintes relações com Z_r e Z_i :

$$Z_r = |Z| \cos \phi$$

$$Z_i = |Z| \sin \phi$$

onde $|Z|$ é o *módulo* do número complexo Z .

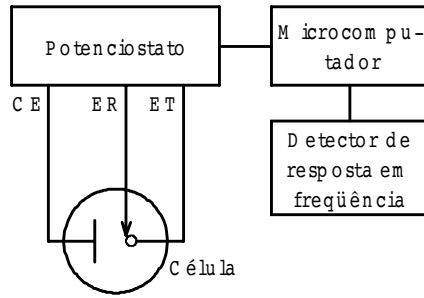


Figura 24 - Arranjo experimental típico para a realização das medidas de impedância EIS em sistemas eletroquímicos

Existem várias formas para apresentar os resultados de EIS, porém as mais comuns são a representação de Nyquist [Figura 25(a)] e as representações de Bode [Figura 25(b) mostra a representação de Bode do ângulo de fase ϕ].

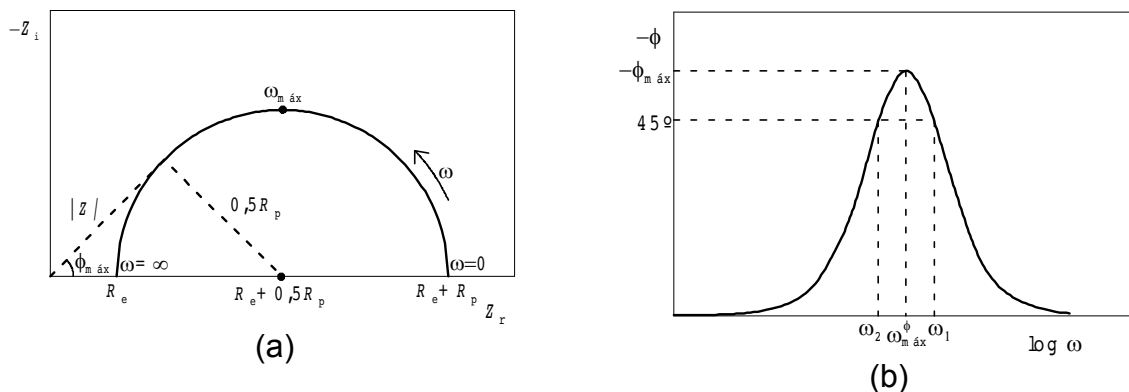


Figura 25 – Representações de Nyquist (a) e de Bode do ângulo de fase ϕ (b) para um processo corrosivo simples que pode ser identificado com um circuito elétrico equivalente que apresenta a resistência do eletrólito R_e em série com um arranjo em paralelo da capacitância da dupla camada elétrica C_{dc} com a resistência de polarização R_p .

As formas dessas representações podem variar muito e dependem do processo específico sendo investigado.

Algumas aplicações da EIS

Uma das aplicações de maior sucesso das técnicas de impedância eletroquímica tem sido na avaliação do comportamento frente à corrosão dos revestimentos poliméricos. Essas técnicas têm sido usadas pelos fabricantes de automóveis, pelas companhias siderúrgicas e pelos fabricantes de tintas na avaliação do desempenho de sistemas de pintura sobre o aço ou aço galvanizado.

Os resultados típicos que se obtêm na avaliação dos revestimentos poliméricos por impedância eletroquímica estão indicados na Figura 26. Trata-se dos diagramas de Nyquist do aço pintado com epóxi óxido de ferro após diferentes tempos de imersão na solução 1M de NaCl (Câmara *et alii*, 1987). Observa-se nessa figura que, para 1 hora de imersão [caso (a)], o diagrama apresenta um único arco capacitivo, tendo um valor limite de resistência em $4,4 \text{ M}\Omega$. Para 504 horas [caso (b)] o diagrama mostra dois arcos capacitivos: um em torno de 400 Hz, cuja

extrapolação fornece $12 \text{ k}\Omega$, e outro em $0,1 \text{ Hz}$. Finalmente, para 648 horas de imersão [caso (c)], tem-se um arco capacitivo para mais altas frequências (1 kHz), cuja extrapolação fornece um valor resistivo de apenas 800Ω . Para baixas frequências tem-se uma reta, o que sugere um processo controlado por transporte de massa (impedância de Warburg). Neste espaço de tempo já são visíveis os pontos de corrosão na amostra.

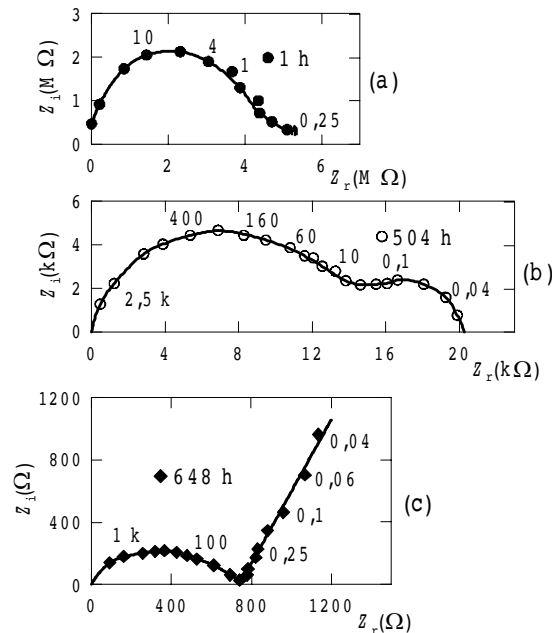


Figura 26 - Representações de Nyquist dos valores de impedância de um aço pintado com epóxi óxido de ferro após diferentes tempos de imersão em solução 1 M de NaCl. As frequências estão indicadas em Hz (Câmara et alii, 1987).

As técnicas de impedância eletroquímica têm sido úteis na caracterização de revestimentos de conversão e, em particular, das películas anodizadas sobre alumínio e suas ligas. Os diagramas de impedância obtidos para as ligas de alumínio anodizadas normalmente apresentam dois arcos capacitivos (Barcia et alii, 1987), como os observados na Figura 27. Para uma melhor resolução, os dois arcos são apresentados em gráficos separados.

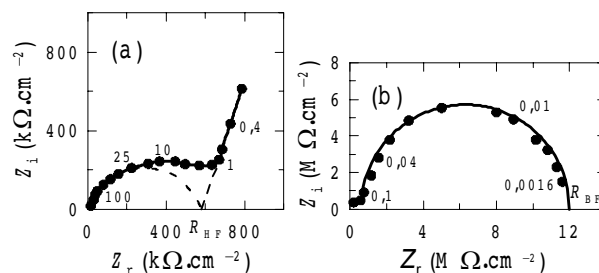


Figura 27 - Diagramas de impedância para a liga de alumínio 2024T3 anodizada em ácido sulfúrico e selada, imersa em solução 0,17M Na_2SO_4 por um dia (Barcia et alii, 1987).

Um dos arcos aparece em frequências mais altas do que 10 Hz [diagrama (b)] e a sua extrapolação para o eixo real define um valor resistivo R_{HF} , que estaria relacionado com a camada porosa da camada anodizada. O outro arco aparece em

freqüências menores do que 1 Hz [diagrama (b)] e a sua extrapolação para o eixo real define o valor resistivo R_{BF} , que estaria relacionado com a camada tipo barreira da camada anodizada. Para materiais não selados o arco capacitivo de alta freqüência não é observado, o que implica num valor de R_{HF} praticamente desprezível. Assim, a presença ou não deste arco seria uma forma de se verificar se foi ou não realizada a selagem.

Finalmente, na Figura 28 está apresentada a representação de Bode do ângulo de fase da liga Ti-6Al-7Nb ensaiada a 25°C em diferentes potenciais na solução de Hank de pH 7,8 (Lavos-Valereto, Wolyneec, Ramires, Guastaldi & Costa). Esta liga é utilizada em implantes dentários, e apresenta excelente resistência à corrosão e uma ótima osseointegração. Estas características são determinadas pela natureza da película passiva que, segundo o diagrama da Figura 28, que apresenta duas constantes de tempo, é constituída por uma camada interna protetora de elevada impedância e uma outra externa porosa de baixa impedância. A porosidade da camada externa favorece a integração entre o implante e as células do osso.

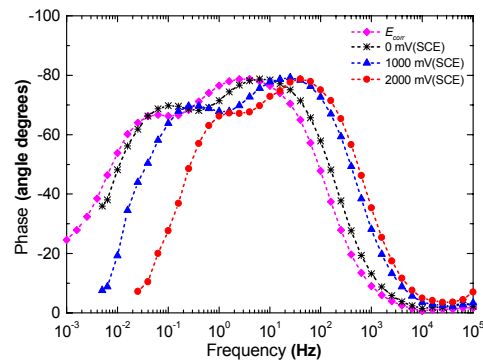


Figura 28 - Representação de Bode do ângulo de fase da liga Ti-6Al-7Nb ensaiada a 25°C em diferentes potenciais na solução de Hank de pH 7,8 (Lavos-Valereto, Wolyneec, Ramires, Guastaldi & Costa).

Comentários finais

Na presente apresentação procurou-se dar uma visão panorâmica das potencialidades das técnicas eletroquímicas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo. Ela constitui uma versão sumária do livro *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão* (Wolyneec, 2003). Recomenda-se àqueles que pretendem aprofundar-se no assunto que consultem esse livre e outros, em particular o editado por Baboian (1995).

Referências bibliográficas

ASTM G 61 – 86 (Reapproved 1993). “Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken, ASTM, 1997, pp. 231-235.

- ASTM G 71 – 81 (Reapproved 1992). “Standard Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken, ASTM, 1997, pp. 259-262.
- ASTM G 78 – 95. “Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken, ASTM, 1997, pp. 322-327.
- ASTM G 82 – 83 (Reapproved 1993). “Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken, ASTM, 1997, pp. 338-344.
- ASTM G 108 – 94. “Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels”. In: *1997 Annual Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Tests Methods and Analytical Procedures. Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion*. West Conshohocken, ASTM, 1997, pp. 450-457.
- BABOIAN, R. (ed.). *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. Filadélfia, ASTM, 1995, 764 p.
- BARCIA, O. E.; CÂMARA, J. L. & MATTOS, O. R. “Measurement of Electrochemical Impedance on the Alloy Al 2024T3: An Analysis of the Parameters Used to Predict the Quality of the Anodic Film”. *J. Appl. Electrochem.*, 17(3):641-647, May 1987
- CÂMARA, J. L.; MARGARIT, I. C. & MATTOS, O. R. “Acompanhamento do Processo de Deterioração de Revestimentos com o Auxílio da Técnica de Impedância Eletroquímica”. *Rev. Iber. Corros. y Prot.*, 18(1):43-48, 1987.
- CHAVES, R. & WOLYNEC, S. “Comportamento do Zinco em Soluções Saturadas de Hidróxido de Cálcio”. In: *Anais do III Congresso Ibero-americano de Corrosão e Proteção*, Rio de Janeiro, 26-30 jun. 1989. Rio de Janeiro, ABRACO, 1989, vol. 1, pp. 145-155.
- FENILI, C. & WOLYNEC, S. “Possibilidade de Utilização das Curvas Potencial de Corrosão vs. Tempo na Avaliação do Estado de Superfície de Aço Inoxidável Austenítico”. Trabalho apresentado no *II Encontro Nacional de Corrosão e Eletroquímica*, São José dos Campos, São Paulo, 2-3 out. 1973.
- GARTLAND, P. O.; STEINSMO, U.; DRUGLI, J. M. & SOLHEIM, P. “High Alloyed Stainless Steels for Chlorinated Seawater Applications: A Summary of Tests Results for Eleven Austenitic and Duplex Materials”. In: *NACE Corrosion/93, Nashville, TN. Paper 646*. Houston, NACE, 1993.
- HACK, H. P. “Galvanic”. In: BABOIAN, R. (ed.). *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. Filadélfia, ASTM, 1995, pp. 186-196.
- KAJIMOTO, Z. P.; WOLYNEC, S. & CHAGAS, H. C. “IR Drop Compensation for Corrosion Rate Determination of Carbon Steel in Acid Solutions”. *Corrosion Science*, 25(1):35-41, 1985.
- KELLY, R. G. “Pitting”. In: BABOIAN, R. (ed.). *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. Filadélfia, ASTM, 1995, pp. 166-174.
- KERNS, J. R. “Crevice”. In: BABOIAN, R. (ed.). *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. Filadélfia, ASTM, 1995, pp. 175-185.

- LAVOS-VALERETO, I. C.; WOLYNEC, S.; RAMIRES, I.; GUASTALDI, A.C. & COSTA, I. "Electrochemical Impedance Spectroscopy Characterization of Passive Film Formed on Implant Ti-6Al-7Nb Alloy in Hank's Solution". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 15(1):55-59, Jan. 2004.
- NAGOSHI, M. & WOLYNEC, S. "Corrosão Galvânica em Meios Alcoólicos". In: *III Congresso Íbero-Americano de Corrosão e Proteção*, Rio de Janeiro, 26-30 jun. 1989 (Anais). Rio de Janeiro, ABRACO, 1989, vol. 2, pp. 825-836.
- QUARFORT, R. "Critical Pitting Temperature Measurements of Stainless Steels with an Improved Electrochemical Method". *Corrosion Science*, 29:987-993, 1989.
- ROOYEN, D. VAN. "The Potentiostat and its Application to Corrosion Studies". In: SHREIR, L. L. (ed.). *Corrosion. Volume 2: Corrosion Control*. Londres, Newnes-Butterworths, 1979, vol. 2, pp. 20:123-143.
- SILVA, J. M. Formação e Redução Eletroquímica de Óxidos sobre Ferro em Solução de Bicarbonato de Sódio. Tese de doutorado. São Carlos, UFSCar, 1994, p. 24.
- STERN, M. & GEARY, A. L. "Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves". *J. Electrochem. Soc.*, 104(1):56-63, Jan. 1957.
- STERN, M. "A Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data". *Corrosion*, 14(9):440t-444t, Sept. 1958.
- WAGNER, C. & TRAUD, W. "Über die Dentung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von Elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden". *Z. Elektrochem.*, 44(7):391-402, Jul. 1938.
- WEST, J. M. *Electrodeposition and Corrosion Processes*. 2nd edition. Londres, Van Nostrand Reinhold, 1970, pp. 100-103.
- WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo, EDUSP – Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 166 p., il.
- WOLYNEC, S. & ESCALANTE, E. "Determination of 'True' Polarization Curves for Corrosion Rate Measurements of Steel in NaCl Stagnant Solutions". *Corrosion*, 36(7):327-334, Jul. 1980.
-
- _____. "Relation between Corrosion Potential and Corrosion Rate of Steel in NaCl Stagnant Solution". In: *VIII International Congress on Metallic Corrosion*, Mainz, Fed. Rep. Germany, 6-11 Sept. 1981 (Proceedings). Frankfurt am Main, DECHEMA, 1981, vol. 1, pp. 99-104.