INTERCORR2008_090

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Monitoração da corrosão através de técnicas eletroquímicas

Célia R. Tomachuk[1], Rolf Jansen[2]

Abstract

The methods and technique for monitoring the corrosion are able to provide important information about corrosion kinetics and its correlation with variables of process. Such information may be to diagnose problems of corrosion and optimize its control. The electrochemical methods are used to evaluate the performance of passivation coating therefore allow sensitive detection of changes in the corrosion kinetics of the process. In this context, this work aims to present the current stage of development of a method for corrosion monitoring by cyclic voltammetry technique including some characteristics. The system is composed of an electrochemical cell with three electrodes connected to an electrochemical interface, which is managed by a system of data acquisition. The operational data are recorded to document the process. The results suggesting that the program for the corrosion monitoring is indicated to passivation coatings besides shown reproducibility and cost/benefit excellent.

Resumo

Os métodos e técnicas de monitoramento da corrosão são capazes de fornecerem dados que possibilitam o estabelecimento de correlações entre a cinética da corrosão e as variáveis de processo. Tais informações podem ser utilizadas para diagnosticar problemas de corrosão e otimizar o seu controle. Os métodos eletroquímicos são comumente utilizados para avaliar o comportamento de um revestimento passivado, pois permitem a detecção de alterações sensíveis na cinética do processo corrosivo. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo apresentar o estágio atual de desenvolvimento de um programa de monitoração utilizando o princípio da técnica de voltametria, destacando algumas características, e sua aplicação no ponto de vista industrial. O sistema é composto por uma célula eletroquímica de três eletrodos conectada a uma interface eletroquímica que é gerenciada por um sistema de aquisição de dados informatizados. Os dados operacionais são registrados para documentar o processo. Os resultados obtidos até então atestam a viabilidade da utilização do programa para o monitoramento da corrosão de revestimentos passivados com maior rapidez e reprodutibilidade além de apresentar excelente custo/benefício.

Palavras-chave: corrosão, revestimento, voltametria, eletroquímica, monitoração.

1 Doutora na área de Materiais e Processos, Pesquisadora – SurTec International
2 Doutor em Eletroquímica, Diretor de Pesquisa & Desenvolvimento - SurTec International

1. Introdução

A crescente tendência de avaliar as propriedades protetivas, de camadas de conversão alternativas ao cromo hexavalente aplicadas sobre eletrozincados, de modo eficaz e em breve tempo torna-se extremamente importante desenvolver métodos para monitorar o processo de corrosão.

O ensaio de exposição em câmara de névoa salina [1] é muito utilizado em ambiente industrial devido a sua praticidade e simplicidade de execução, porém, é muitas vezes criticado pela falta de reprodutibilidade. Por ser difícil substituir esse tipo de ensaio com medidas eletroquímicas que são mais velozes, mas, também, mais complexas com relação à interpretação dos resultados e onerosas é necessário encontrar uma correlação entre os resultados. Em literatura há poucos trabalhos sobre esse argumento [2, 3].

Com objetivo de correlacionar ensaios acelerados em câmaras com ensaios eletroquímicos vêm sendo conduzidos no Laboratório de Pesquisa & Desenvolvimento do Centro de Tecnológico da empresa SurTec um projeto de pesquisa destinado ao desenvolvimento de uma forma alternativa de monitoração do processo de passivação e da avaliação da resistência à corrosão.

2. Estado da Arte

A eletroquímica envolve fenômenos químicos associados à transferência de cargas, que consiste em reação de oxirredução, as quais ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, conforme as reações abaixo:

$$Me^{0} - 2e^{-} \rightarrow Me^{2+} \qquad \text{(oxidação anódica)}$$

$$\left.\begin{array}{l} 2\,H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \\ \frac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2\,OH^{-} \end{array}\right\} \qquad \text{(redução catódica)}$$

As técnicas eletroquímicas aplicadas para avaliação das propriedades protetivas dos revestimentos podem ser aplicadas com corrente contínua ou alternada e oferecem numerosas vantagens em relação àquelas clássicas tais como rapidez, sensibilidade, confiabilidade, além de fornecer informações sobre os fenômenos em questão, tais como microdefeitos, adsorção de água, eficiência da inibição da corrosão e degradação do revestimento em diversos meios.

Os ensaios eletroquímicos com corrente contínua mais empregados são: medidas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização anódica e catódica, medidas de resistência de polarização e voltametrias.

A voltametria é classificada como uma técnica dinâmica, pois há passagem de corrente na célula eletroquímica, que por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial [4]. O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho atua como força motriz para a reação eletroquímica.

É importante ressaltar que a tabela de potenciais indica somente se uma determinada reação pode ocorrer, termodinamicamente, porém, não informa sobre a cinética de reação.

A voltametria é a técnica mais comumente utilizada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência esta técnica resulta de sua habilidade de

rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsortivos. A equação de Butler-Volmer expressa essas relações [5].

O gráfico corrente em função do potencial (Figura 1) mostra a equação de Butler–Volmer de um único processo, conforme equação 1.

$$j = nFAK_0 \{C_0 (0,t) \exp [-\alpha nf(E-E'_0)] - C_R (0,t) \exp [(1-\alpha) nf(E-E'_0)]\} \qquad \text{(equação 1)}$$

onde:

j = densidade de corrente em $A.cm^2$
n = elétrons por molécula ou átomo reduzido
F = constante de Faraday em $A.s.mol^{-1}$
A = área do eletrodo em cm^2
K_0 = constante padrão de velocidade em $cm.s^{-1}$
C (0,t) = concentração na superfície do eletrodo em $mol.cm^{-3}$
α = coeficiente de transferência (adimensional)
f = F/RT sendo que R = constante geral dos gases em $J.mol^{-1}.K^{-1}$
T = temperatura absoluta em K
E = f.e.m da reação em V
E'_0 = potencial formal padrão de eletrodo em V

A equação de Butler-Volmer, no entanto, pode ser expressa como equação corrente/potencial, conforme equação 2.

$$j = j_0 \left\{ \frac{C_0\,(0,t)}{C_0\,*} \exp\left[-\alpha n f \eta\right] - \frac{C_R(0,t)}{C_R\,*} \exp\left[(1-\alpha) n f \eta\right] \right\} \qquad \text{(equação 2)}$$

onde:

j_0 = corrente de troca em $A.cm^2$
C* = concentração no meio da solução em $mol.cm^{-3}$
$\eta = E - E'_0$ = sobrepotencial em V

O primeiro termo é a componente catódica da corrente a qualquer potencial, enquanto o segundo dá a contribuição anódica. Para sobrepotenciais mais altos a componente anódica torna-se uma contribuição desprezível na região catódica e vice-versa. Caminhando-se na direção oposta ao potencial de equilíbrio a corrente aumenta rapidamente por causa do comportamento de equação 2, mas para valores altos de sobrepotenciais a corrente atinge um valor limite. Nesse ponto a reação de eletrodo atinge a maior velocidade possível. Na região catódica a espécie **0** está sendo reduzida mais rapidamente do que se possa ser reposta na superfície do eletrodo. Neste caso, $C_0(0,t) << C^*_0$ e o processo torna-se limitado pela transferência de massa e não pelos parâmetros cinéticos. A polarização deixa de ser do tipo polarização por ativação, governada pela equação 2, e passa a ser do tipo polarização por concentração [6].

A Figura 2(a) mostra a sobreposição dos voltamogramas de zinco e do hidrogênio (curvas com linhas tracejadas), calculados pela equação de Butler-Volmer. A corrente de corrosão pode ser determinada a partir das curvas descritas (curva com linha cheia). Para tanto, as correntes são

mantidas baixas o suficiente para que as concentrações superficiais não sejam significativamente diferentes das concentrações no meio da solução. O potencial de equilíbrio de hidrogênio foi deslocado para o potencial zero.

Na Figura 2(b) a faixa de potencial está ampliada em relação à Figura 2(a). A avaliação da resistência de polarização é calculada pelo ponto de inflexão que coincide com o valor de potencial de circuito aberto. Neste trabalho será utilizado o ponto de inflexão das curvas como um ponto fixo para obter as informações do processo.

O gráfico de densidade de corrente em função de potencial é, portanto, uma ferramenta importante na determinação da corrente de corrosão e outros parâmetros cinéticos e será utilizada, neste trabalho, para complementar informações com relação à avaliação da resistência à corrosão de peças eletrozincadas e passivadas. Conforme anteriormente mencionado, os métodos clássicos de avaliação da resistência à corrosão, por exemplo, a exposição em câmara de névoa salina, apesar das suas limitações são ainda amplamente aplicados pois nos fornecem uma visualização direta e uma fácil interpretação do dano causado na peça como um todo. Requerem, no entanto, tempo de ensaio relativamente longo e não fornecem informações sobre o mecanismo do processo corrosivo e a capacidade protetiva dos revestimentos. Além do que, só proporcionam informações sobre a resistência à corrosão em atmosfera marítima.

3. Procedimento Experimental

3.1. Material de Teste: pregos de aço com cabeça nas dimensões de 2 ½ x 10 (pol x bwg). Este material foi escolhido por possuir um padrão de qualidade rastreável e, também, por atender as condições ideais impostas pelos ensaios eletroquímicos, tais como ser cilíndrico, simétrico e com área limitada.

Nos ensaios acelerados em câmaras, geralmente, são utilizados peças inteiras, condição que nem sempre pode ser reproduzida nos ensaios eletroquímicos devido às dimensões da mesma.

A seqüência operacional do pré-tratamento realizado em laboratório foi: decapagem, lavagem, desengraxe eletrolítico, lavagem, e ativação em HCl 1%.

3.2. Obtenção do Revestimento

Camada de Zinco: obtida por eletrodeposição por corrente contínua utilizando banho de zinco a base de hidróxido de potássio nas seguintes condições: 1 A/dm^2, 45 minutos a temperatura ambiente. As amostras foram posicionadas em gancheiras.

Composição do banho: Zinco metal: 10 g/L; hidróxido de potássio 170 g/L, carbonato de potássio 50 g/L e aditivos [7].

Camada de conversão: obtida por imersão em diferentes banhos contendo cromo trivalente.

Composição do banho de passivação azul: concentração 7%, pH 1,8, tempo de imersão 30 segundos, temperatura ambiente e com agitação mecânica da peça [8].

Composição do banho de passivação iridescente: concentração 12,5%, pH 1,8, tempo de imersão 60 segundos a 60 ºC, com agitação mecânica da peça [9].

A seqüência operacional para obtenção dos revestimentos foi: deposição de zinco, lavagem, ativação em HNO_3 pH 1, imersão no banho de passivação, lavagem e finalmente secagem em estufa a 80 ºC por 15 minutos.

3.3. Ensaio eletroquímico

Célula Eletroquímica: composta por três eletrodos, conforme mostra a Figura 3. Eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de Ag/AgCl, o qual foi colocado no interior de um capilar de Lugin; contra-eletrodo na foram cilíndrica de titânio expandido revestido com uma camada de 20 µm de platina; e eletrodo trabalho, peça a ser testada acoplada em um suporte metálico condutivo (Figura 4). As pontas dos pregos foram isoladas com parafina com objetivo de delimitar e manter constante a área exposta.

Parâmetros: os ensaios potenciodinâmicos foram realizados em solução de NaCl 0,5M, velocidade de varredura de 3 mV/s a temperatura ambiente, na faixa de -100 mV a +30 mV a partir do potencial de circuito aberto, utilizando uma interface eletroquímica gerenciada por um programa de aquisição de dados informatizados (fabricação própria) monitorado por computador. Os resultados são apresentados na forma de gráficos corrente *vs*. potencial.

3.4. Ensaio acelerados em câmara de névoa salina:

Os ensaios foram realizados tomando como base a norma ASTM B117:2007a. A temperatura interna da câmara foi mantida constante a 35 ºC, a névoa que circula é de solução de NaCl 5% em peso. As amostras foram posicionadas em um suporte de teflon, de modo que permaneçam inclinados entre 15º e 30º, como prevê a norma. Este ângulo é muito importante porque regula a velocidade na qual as gotas da solução corrosiva, que se depositam na superfície das amostras, escorram. A velocidade de escorrimento das gotas de solução salina influencia sobre o tempo de contato com o material a ser testado. Horner e seus colaboradores [10] realizaram ensaios utilizando diferentes ângulos de inclinação e verificaram que o ensaio é mais severo quando se utiliza ângulos de inclinação maiores.

4. Resultados preliminares

A espessura de camada dos revestimentos, incluindo a camada de conversão foi de aproximadamente 12 µm.

4. 1. Ensaios eletroquímicos

Os ensaios foram realizados 24 horas da obtenção dos revestimentos.

O método de avaliação e interpretação dos resultados será mostrado através das Figuras 5-7.

A Figura 5(a) mostra a curva de corrente *vs*. potencial obtida pelo programa de aquisição de dados para revestimento de zinco passivado iridescente. Observa-se que o potencial de circuito aberto está deslocado para a esquerda. O próximo passo foi ajustá-lo no ponto zero conforme mostra a Figura 5(b). Desta forma, a tangente, para obter o valor da resistência de polarização (Rp), foi obtida no ponto zero.

A equação 3 expressa todos os parâmetros utilizados. O primeiro termo refere-se à curva da esquerda da Figura 2, enquanto que o segundo termo refere-se a parte da direita.

$$I = a * \sinh(b* (U + g*e)) + c*\sinh(d*(U-g(1-e)) + f \qquad \text{(equação 3)}$$

onde:
a, c = constante de amplificação do processo
b = inclinação da curva exponencial
U = faixa de potencial
g*e = ponto de inflexão, sendo que **g** refere-se ao potencial de Zn, valor fixo (760 mV)
f = relaciona a capacitância da dupla camada

A simulação, no entanto, não teve boa resolução devido a correlação dos parâmetros. Com intuito de melhorar a interpretação dos resultados, o ponto de inflexão foi deslocado para o ponto zero, e com isso os parâmetros **e**, **f** e **g** foram excluídos da equação acima, resultando na equação 4.

$$I = a * \sinh(b* U)+ c*\sinh(d*U) \qquad \text{(equação 4)}$$

onde: U = potencial referente ao ponto de inflexão e neste caso é igual a zero

Levando em consideração que a derivada de sinh, sinh'(**x**) = cosh (**x**), e o valor de **x** é zero, teremos a equação 5.

$$dI/dU = a*b + c*d \qquad \text{(equação 5)}$$

A Figura 6 mostra os dados experimentais simulados pelo programa de *fitting*. Observa-se que houve uma boa concordância com os dados obtidos e o valor da Rp foi obtida de acordo com a equação 6, sendo que o potencial de inflexão está no potencial zero.

$$R_p = \frac{1}{dI / dU(U = 0)} \qquad \text{(equação 6)}$$

A equação de reta de Tafel, derivada da equação de Butler-Volmer, apresenta uma relação entre o sobrepotencial aplicado e a densidade de corrente durante a polarização anódica ou catódica em um meio qualquer e é válida quando, durante uma polarização catódica a contribuição anódica para a corrente não ultrapasse 1% e vice-versa [6].

A técnica de extrapolação da reta de Tafel foi utilizada com o intuito de obter o valor da densidade de corrente de corrosão (i_0) e com isso complementar os dados obtidos, uma vez que não utiliza os parâmetros citados acima. A avaliação foi realizada na parte anódica através da extrapolação do ponto de inflexão (Figura 7).

A interpretação dos resultados obtidos com revestimentos de zinco passivado azul ainda está em andamento e os problemas estão sendo resolvidos.

4.2. Ensaio de exposição em câmara de névoa salina

O ensaio foi conduzido em triplicada até o aparecimento de corrosão vermelha (corrosão do substrato) e os resultados estão na Tabela 1. Observa-se que o tempo de início da corrosão branca (corrosão do zinco) é maior nas peças eletrozincadas e passivadas iridescente.

5. Atividades futuras

Com o objetivo final de desenvolver e adequar a técnica proposta para monitoração, já está previstas algumas atividades futuras, tais como:

- ✓ comparação da técnica com outros métodos avaliando características como tempo de resposta e sensibilidade;
- ✓ determinação de parâmetros ótimos para aplicação da técnica, tais como: velocidade de varredura e faixa de potencial;
- ✓ definição da variável a ser monitorada, por exemplo, densidade de corrente, potencial, dentre outras;
- ✓ compreensão das reações que ocorrem durante a voltametria.

6. Conclusões

O ensaio de exposição em névoa salina fornece informações relacionadas à peça como um todo e deve ser complementado com métodos eletroquímicos. Estes ensaios, se avaliados isoladamente, não são suficiente para atender os requisitos

A técnica eletroquímica da voltametria mostrou-se sensível ao ataque da camada de conversão. Este resultado atesta a possibilidade de utilização da mesma para auxiliar a monitoração do processo e da avaliação da resistência à corrosão.

Com base nos experimentos realizados até o momento, já é possível identificar algumas características positivas da técnica eletroquímica utilizada, como por exemplo:

- ✓ equipamento compacto;
- ✓ aquisição de dados em tempo real;
- ✓ simplicidade operacional;
- ✓ pode ser facilmente executado por técnicos treinados;
- ✓ baixo tempo de resposta;
- ✓ pode ser automatizado para analisar o processo na linha de produção.

7. Referências bibliográficas

[1] **ASTM B 117:2007a** - Standard practice for operating salt spray (Fog) apparatus, 10 p., 2007

[2] MANSFELD, F. A correlation between salt spray and electrochemical impedance spectroscopy test results for conversion coated aluminum alloys, **Corrosion**, v. 54, n. 8, p. 595-597, 1998

[3] BUCHHEIT, R.G. A correlation between salt spray and electrochemical impedance spectroscopy test results for conversion coated aluminum alloys, **Corrosion,** v. 54, n. 1, p. 61-72, 1998.

[4] MacDONALD, D.D. **Transient techniques in electrochemistry**, New York: Plenum, 1977, capítulo 6

[5] BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. **Electroquímica** – Princípios, Métodos e Aplicações. 3. ed. New York: Oxford University Press, 1996. p. 471

[6] BERTAZZOLI, R. **Modificação do processo de fabricação de folhas de flandres através da inibição do crescimento da camada de liga Fe-Sn**. 1989. 139 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1989

[7] <http:// www.surtec.com/search.php/704KOHE.pdf >, acessado em 11 de fevereiro de 2008

www.surtec.com.br/bts/Eletro/ST704.pdf > , acessado em 11 de fevereiro de 2008

[8] <http://www.surtec.com.br/bts/Passiv/ST660.pdf >, acessado em 11 de fevereiro de 2008

[9] <http://www.surtec.com.br/bts/Passiv/ST680Chromitierung.pdf>, acessado em 11 de fevereiro de 2008

[10] HORNER, J. Chromate post treatments. **Metal Finishing**, v. 88, p. 76-83, 1990

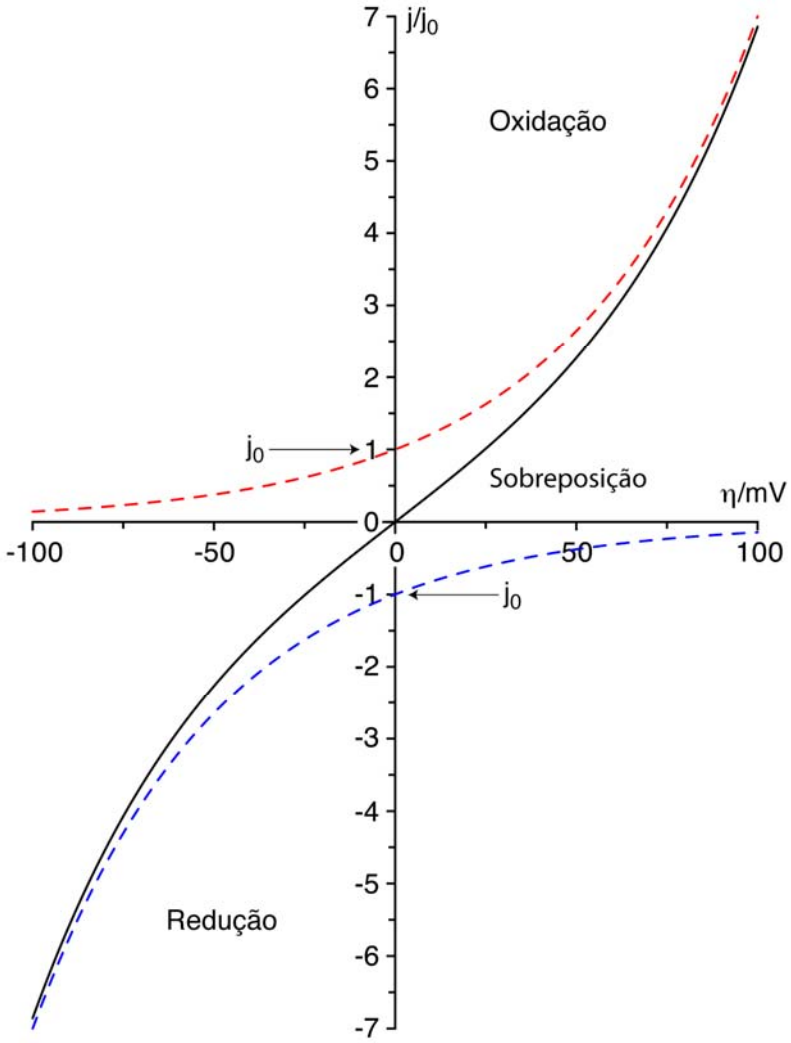
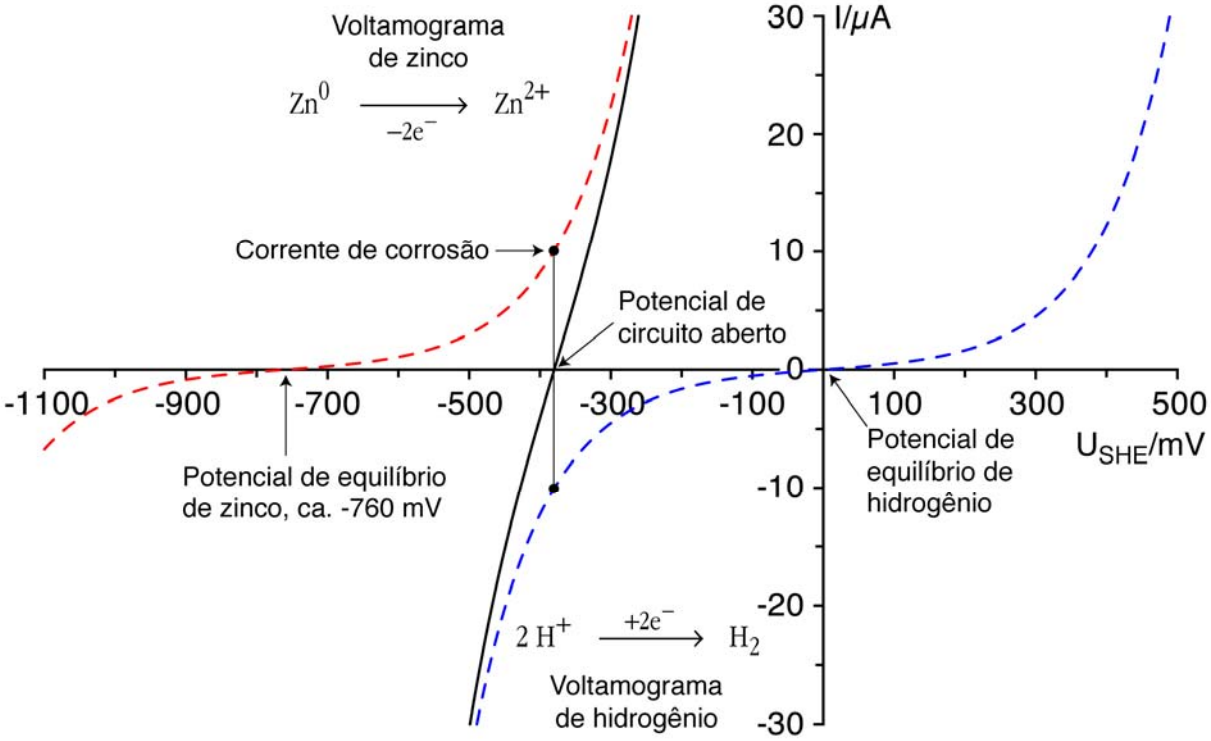
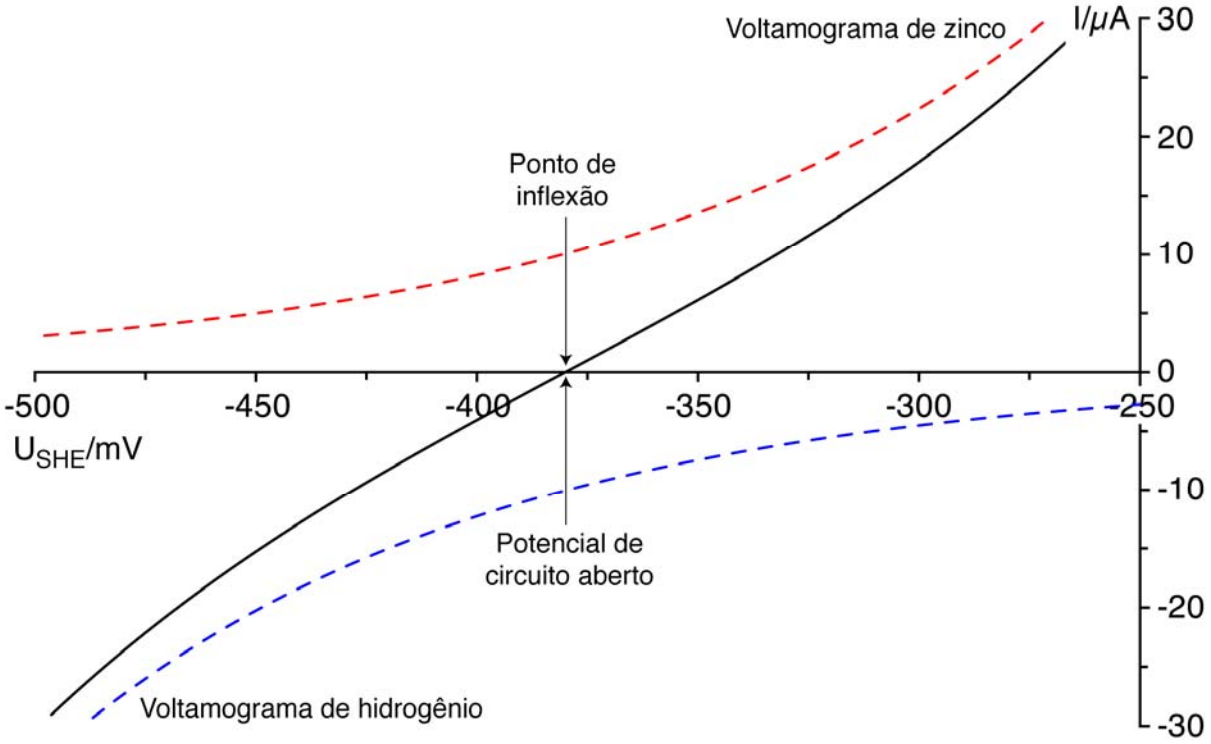


Figura 1: Curvas esquemáticas de corrente *vs.* potencial para um sistema de oxirredução, segundo a equação de Butler-Volmer



(a) segundo a equação de Butler-Volmer



(b) faixa de potencial ampliada

Figura 2: Curvas esquemática referente à oxidação do zinco e evolução do hidrogênio (linhas tracejadas). A linha cheia mostra a corrente total que á a soma das duas componentes

Figura 3: Célula eletroquímica utilizada para a realização dos ensaios eletroquímicos

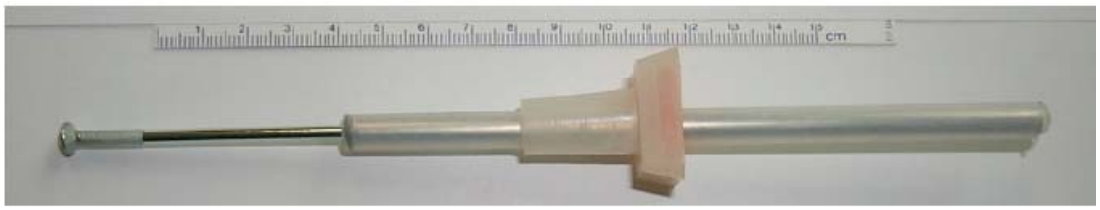
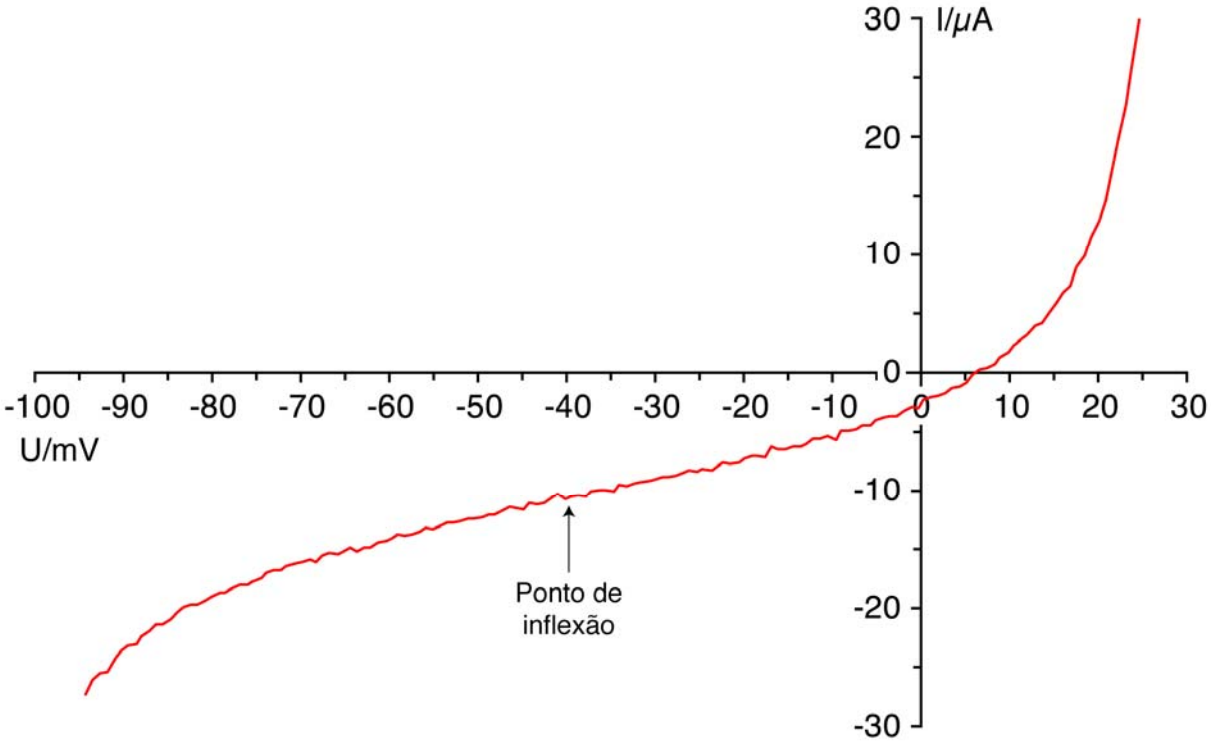
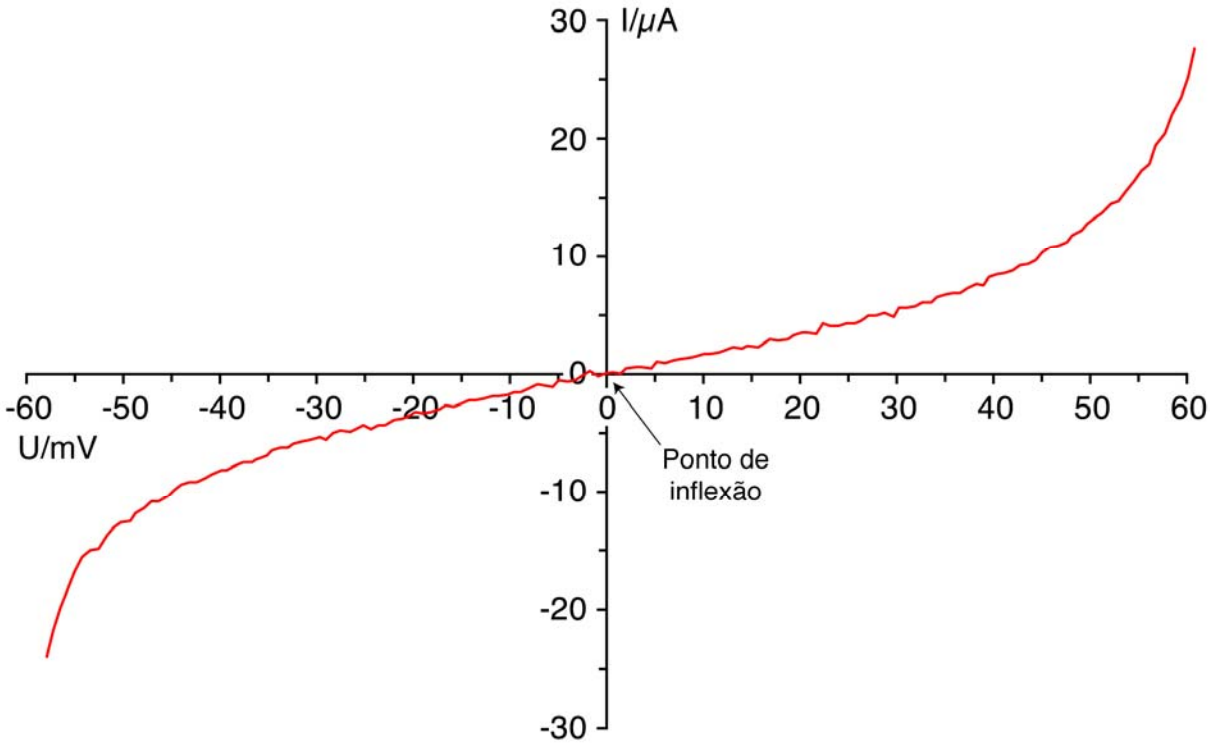


Figura 4: Eletrodo de trabalho encaixada no porta-amostra metálico



(a) curva como obtida



(b) curva deslocada para o potencial zero em relação ao potencial de referência

Figura 5: Curvas de corrente *vs.* potencial obtida pelo programa de aquisição de dados para eletrozincado passivado iridescente

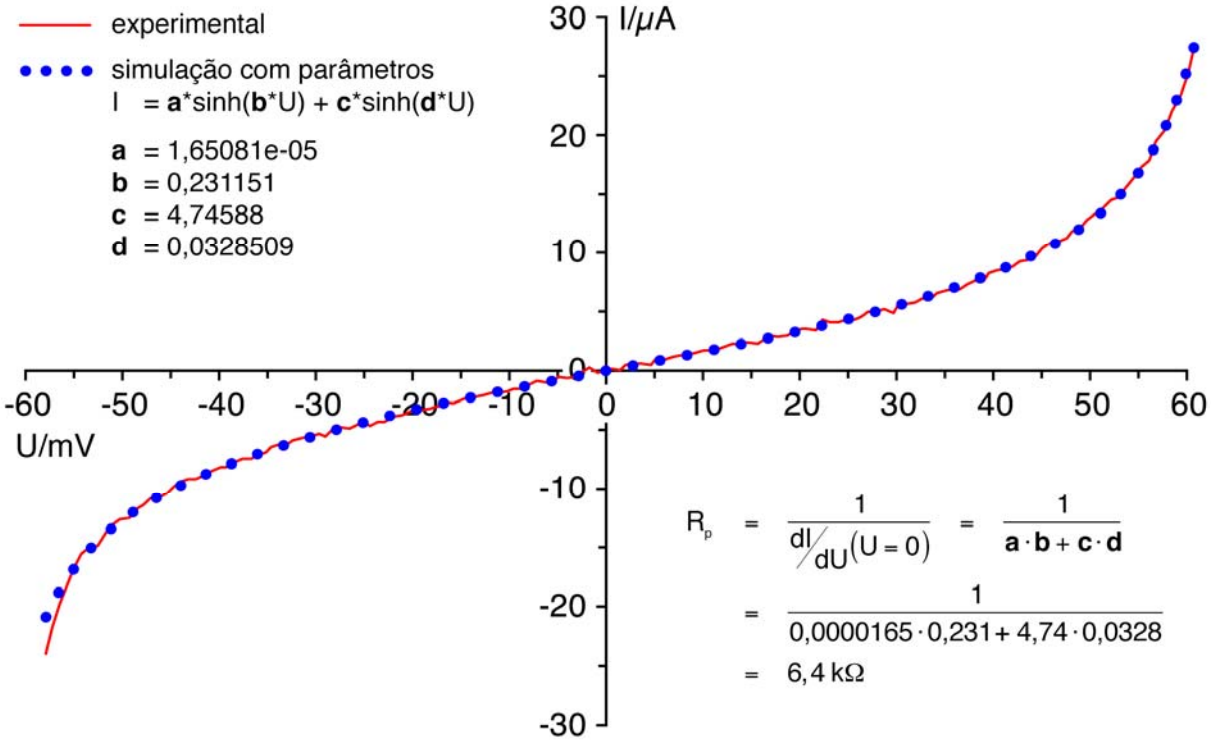


Figura 6: Curvas de corrente *vs.* potencial dos dados experimentais e simulação obtidas para eletrozincado passivado iridescente

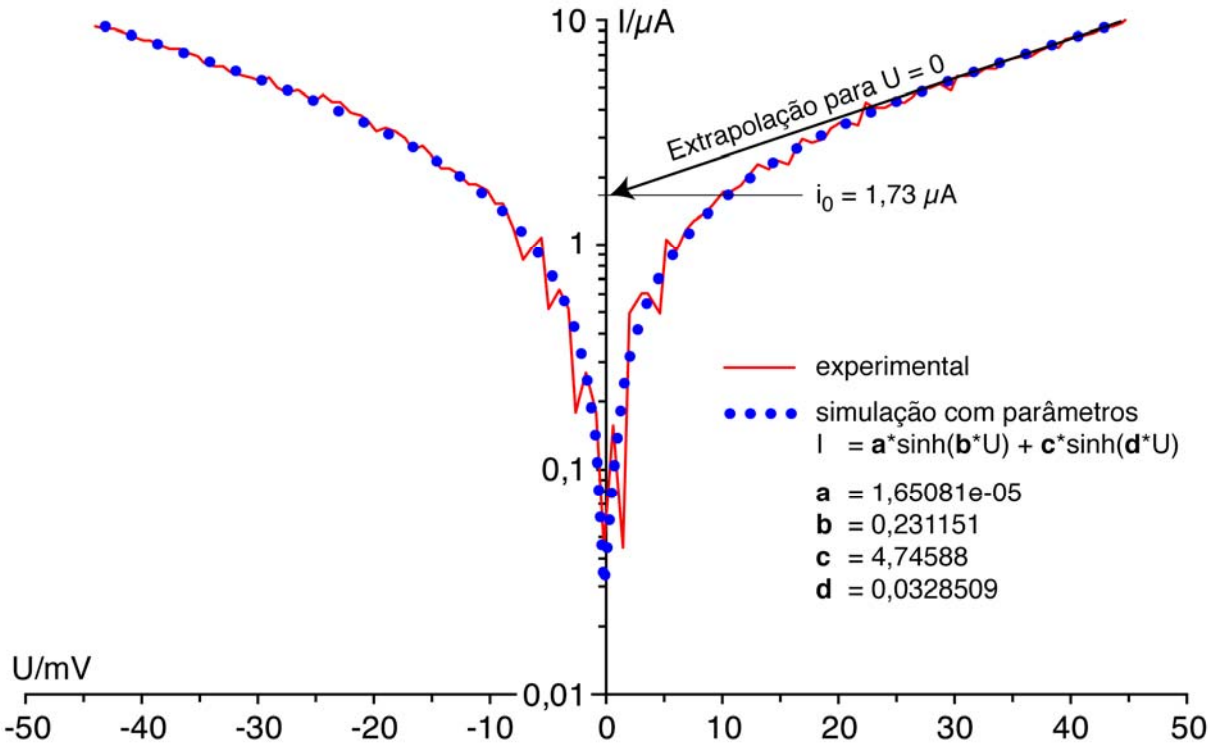


Figura 7: Extrapolação da Reta de Tafel referente à Figura 6

Tabela 1: Tempo de início do aparecimento da corrosão branca e corrosão vermelha, em câmara de névoa salina, dos revestimentos investigados

Revestimentos	**tempo de início**	
	Corrosão branca (h)	**Corrosão vermelha (h)**
Zn passivado azul	24	216
Zn passivado iridescente	232	720