

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo do comportamento elétrico pela técnica de espectroscopia de impedância e simulação numérica em ligas aerospaciais Al-2,0%Fe tratadas por refusão a laser em ácido sulfúrico.

Micene T. Katieli^a, Pariona M. Meza^b, Zara J. Alfredo^c, Guimarães Amanda^d, Bosetti S. Pedro^e

Abstract

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a technique used in the characterization of electrochemical systems, among them, coated metal surfaces and in the study of corrosion of metals and alloys. This work has as objective the study of aerospace alloy electric behavior of Al-2% Fe, treated by laser remelting (RFL) in 0.1 mol/L H₂SO₄, aerated and at 25°C, in these conditions the values of the electric solution resistance (R_s) was 22Ω. Electrochemical impedance measurements were performed to Al alloy-2% Fe untreated on open circuit potential (PCA), whose value was -0.629 V versus the saturated calomel reference electrode (SCE), in the range from 100 kHz frequency to 0, 05Hz and with amplitude of signal switched from 50 mV (rms). It was observed a semicircle extended, typical of oxide coating on Al-2%Fe untreated; the polarization resistance (R_p) with 1.73 KΩ and a capacitance (C_{dc}) equal to 0.39μF. The laser treated sample presented R_p of 12.1 KΩ and C_{dc} of 0.926 μF in PCA of -0.624 V/SCE. This work was also carried out numerical simulation of electrochemical impedance using computational tools, such as, Z-Plot and Matlab. The experimental outcome was assessed with the result of numerical simulation by determination of equivalent electrical circuit and system with electrochemical associated interpretations, both of which the results were consistent.

Keywords: Laser remelting, electrochemical impedance, corrosion resistance, Al-Fe alloys, sulphuric acid.

Resumo

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos, dentre eles, superfícies metálicas revestidas e no

^a Professora, Departamento de Matemática e Estatística-UEPG, Mestranda Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais – UEPG.

^b Professor Doutor, Departamento de Matemática e Estatística-UEPG/ Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais – UEPG.

^c Professor Doutor, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais – UEPG.

^d Aluna de Graduação, Engenharia de Materiais - UEPG

^e Aluno de Graduação, Licenciatura em Matemática - UEPG

estudo da corrosão de metais e suas ligas. Este trabalho tem como objetivo o estudo do comportamento elétrico da liga aeroespacial de Al-2%Fe, tratada por refusão a laser (RFL) em meio de 0,1 mol/L de H₂SO₄, aerado e a 25°C, nestas condições os valores da resistência elétrica da solução (R_s) foi 22Ω. Foram efetuadas medidas de impedância da liga Al-2%Fe não tratada no potencial de circuito aberto (PCA), cujo valor foi de -0,629V versus eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), no intervalo de frequência de 100 kHz a 0,05 Hz e com amplitude de sinal alternado de 50 mV(rms). Foi observado um semicírculo estendido, típico de revestimento de óxido sobre a liga de Al-2%Fe não tratado, sendo que o valor da resistência de polarização (R_p) foi de 1,73 KΩ e uma capacitância (C_{dc}) igual a 0,39 μF. A amostra tratada a laser apresentou R_p de 12,08 KΩ e C_{dc} de 0,96 μF no PCA de -0,624 V/ECS. Neste trabalho também foi realizada a simulação numérica da impedância eletroquímica usando as ferramentas computacionais, tais como, Z-Plot e Matlab. O resultado experimental foi aferido com o resultado da simulação numérica, mediante a determinação do circuito elétrico equivalente do sistema e com as interpretações eletroquímicas associadas, sendo que ambos os resultados foram coerentes.

Palavras-chave: refusão a laser, impedância eletroquímica, resistência à corrosão, ligas de al-fe, ácido sulfúrico.

Introdução

A impedância eletroquímica, mais conhecida por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica de experimentação, atualmente com aceitação crescente pela comunidade científica. Segundo Silva (1) esta técnica tem se tornado importante para a engenharia de corrosão como método auxiliar na predição do comportamento corrosivo. Silva (1) relata ainda que a teoria da impedância eletroquímica é bem desenvolvida no campo da teoria de corrente alternada que descreve um circuito de uma corrente alternada ou um potencial em função da frequência

Segundo Macdonald, (2) a espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica poderosa para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. Qualquer propriedade intrínseca ou estímulo externo que influencie a condutividade de um sistema/material pode ser estudo por espectroscopia de impedância. Os parâmetros provenientes de um espectro de impedância resumem-se geralmente em duas categorias:

- aqueles pertinentes ao próprio material, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentrações de equilíbrio das espécies carregadas, velocidade de geração/recombinação das mesmas; e
- aqueles pertinentes a uma interface eletrodo/material, tais como: constantes de velocidade de reação de adsorção, capacitância de região de interface e coeficientes de difusão de espécies neutras no próprio eletrodo.




A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma ferramenta que pode servir para predizer a maneira como a camada tratada ou filme se comportará com o tempo, em relação ao processo corrosivo. A partir da análise de experimental da corrente alternada aplicada ao corpo de prova com a superfície tratada; esta técnica conduz a avaliação da impedância eletroquímica que poderá informar a qualidade protetora da camada tratada. (3)

Neste trabalho através da espectroscopia de impedância caracterizou-se o comportamento elétrico de peças de Al-2,0%Fe tratadas por Refusão Superficial a Laser (RSL), e como modo de comparação caracterizou-se o comportamento elétrico de peças da mesma liga sem tratamento RSL. Além disso, estipulou-se os valores do circuito equivalente formado por resistores e capacitores da camada tratada por laser através da simulação mediante a modelagem dos dados eletroquímicos. Os resultados da impedância eletroquímica foram expressos no formato de diagramas da impedância (Diagramas de Nyquist).

Metodologia

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica tem como base a aplicação de um potencial alternado ou corrente alternada (ac), sendo uma delas a variável que controla o processo, medindo-se a intensidade e a diferença de fase da outra variável. As medidas são realizadas em uma faixa de frequência, de forma que diferentes processos físicos e químicos possam ser apresentados em função do tempo. Aplicada em sistemas eletroquímicos, a resposta são circuitos elétricos equivalentes que forneçam respostas iguais às fornecidas aos processos físico-químicos do sistema em análise. Os elementos básicos utilizados na representação, apresentados com circuitos equivalentes, estão mostradas na Tabela 1, com as suas respectivas equações de impedância. Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica podem ser realizados para avaliar a eficiência de sistemas substratos/revestimentos em diversos meios corrosivos. (1), (4).

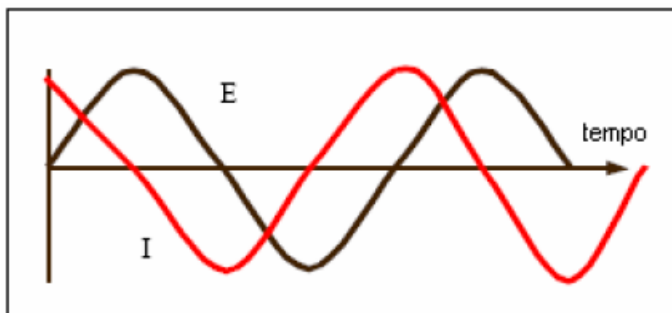
Tabela 1- Elementos Básicos de Circuito - Impedância

Resistor	Capacitor	Indutor
$Z = R$	$Z = -\frac{1}{j\omega C}$	$Z = j\omega L$
 <p>Resistor</p>	 <p>Capacitor</p>	 <p>Indutor</p>

Fonte: SILVA (1)

De uma maneira geral, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica consiste em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico, um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV), a um eletrodo inserido num eletrólito e medir a resposta resultante. Vários tipos de estímulo podem ser considerados, no entanto o mais comum, ou, o procedimento padrão é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes reais e imaginárias da impedância complexa em função da frequência. Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo composto pela amostra do material e os eletrodos. A impedância eletroquímica interpreta as perturbações a pequenos sinais e, que por definição, é a relação entre uma perturbação em potencial ΔE , e sua resposta em corrente ΔI , sendo ambas senoidais (1), (4), (5), (6).

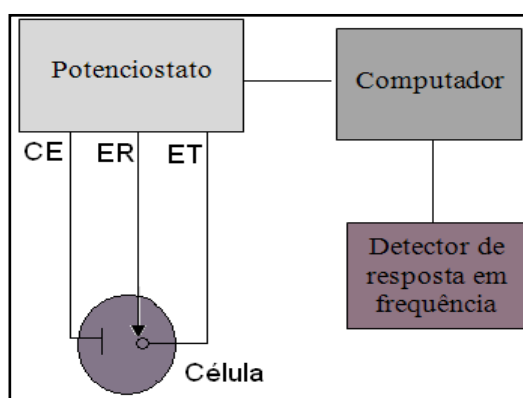
A Figura 1 mostra um gráfico típico de uma onda de potencial aplicado e a corrente elétrica de um circuito de corrente alternada. Nota-se que as duas curvas são diferentes não só em amplitude mais também estão variando com o tempo, ou seja, estão defasadas (7).



Fonte: SILVA (7)

Figura 1 – Forma de onda de corrente alternada para o potencial aplicado e a corrente resultante

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos foram realizadas conforme arranjo experimental mostrado na Figura 2, onde a aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato com interface de impedancímetro. A corrente alternada, em uma faixa de frequência, é programada pelo computador e aplicada ao eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao computador para processamento. A aplicação da corrente alternada pode ser feita tanto no modo potenciostático como no galvanostático. No modo potenciostático o computador fornece à célula um potencial alternado, e a resposta recebida pelo detector é a corrente, enquanto no caso galvanostático acontece ao contrário (8).

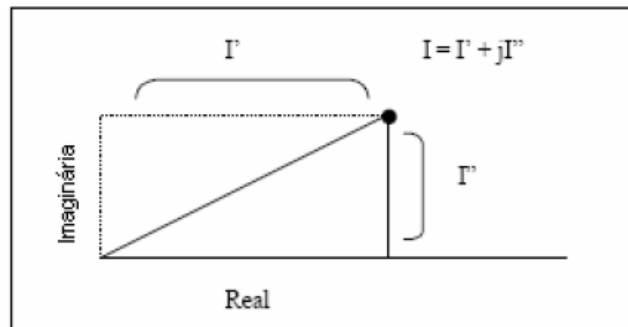


Fonte: Adaptado de WOLYNEC (8)

Figura 2 – Arranjo experimental típico para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos

Segundo a autora Freire (5) a interpretação das medidas de EIE geralmente é feita pela correlação dos dados de impedância sob o circuito elétrico equivalente, que representa os

processos físicos que estão ocorrendo no sistema em investigação ou por meio de gráficos. O gráfico da parte real e a parte imaginária ($Z = Z' + jZ''$), respectivamente, onde $j = \sqrt{-1}$, medido em diferentes frequências é chamado de “Diagrama de Nyquist”, diagrama de impedância ou espectro de impedância. Apresenta-se, na Figura 3, a representação vetorial em termos de coordenadas real (I) e imaginária (I'').



Fonte: SILVA (7)

FIGURA 3 – Vetor em termos de coordenadas real (I) e imaginário (I'')

O diagrama de Nyquist consiste de uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular. O diagrama é um plano complexo (real e imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Os dados de impedância representados no plano cartesiano sob uma larga variação de frequência (100 kHz a 10 mHz; em geral 10 kHz a 10^{-4} Hz), gera configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante. O diagrama de Nyquist, tem como abscissa a componente real da impedância (Z') e como ordenada a componente imaginária da impedância (Z''), onde se observa que em frequências altas, o valor da impedância é quase que a integral criada pela resistência ôhmica ($R\Omega$) e em frequências mais baixas o valor se aproxima da resistência pura (R_p), onde o valor é ($R\Omega + R_p$), (5), (7).

Uma das vantagens deste diagrama é que o formato da curva possibilita visualizar os efeitos da resistência ôhmica, onde a altas frequências pode-se extrapolar o semicírculo para a esquerda até interceptar o eixo real e encontrar o valor da resistência ôhmica. Porém, o diagrama de Nyquist apresenta algumas desvantagens, como a frequência não aparece de forma explícita, e ainda, apesar da resistência ôhmica e a resistência de polarização poder ser obtidas facilmente, o valor da capacitância só pode ser calculado após obter as informações da frequência (7).

Resultados e discussão

As ligas de impedância das ligas de Al-2,0%Fe tratada e não tratadas por RSL foram realizadas em célula eletroquímica com três eletrodos, sendo que o eletrodo de referência foi o eletrodo de calamelano saturada (ECS), o contraeletrodo foi um fio de 200 mm comprimento e 1 mm de diâmetro de platina. Utilizou-se uma solução de 0,1 mol/L de H_2SO_4 e a temperatura foi matida a 25°C por meio de um termostato Brookfield TC 501. Os ensaios

foram realizados com um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30 com a unidade de medida de impedância FRA.

Inicialmente os eletrodos foram introduzidos na solução para medida de potencial de circuito aberto (PCA), também chamado de potencial de corrosão por 55 minutos, segundo a norma ASTM G59-97 (9).

No potencial de $-0,605$ V/ECS para a liga de Al-2,0%Fe não tratada e no potencial de $-0,624$ V/ECS para a amostra tratada foi aplicado um sinal alternado de 50 mV (rms) e a frequência variou de 100 KHz a 0,05 Hz.

A Figura 4 apresenta o diagrama de Nyquist para as amostras da liga Al-2,0%Fe tratada e não tratado (substrato).

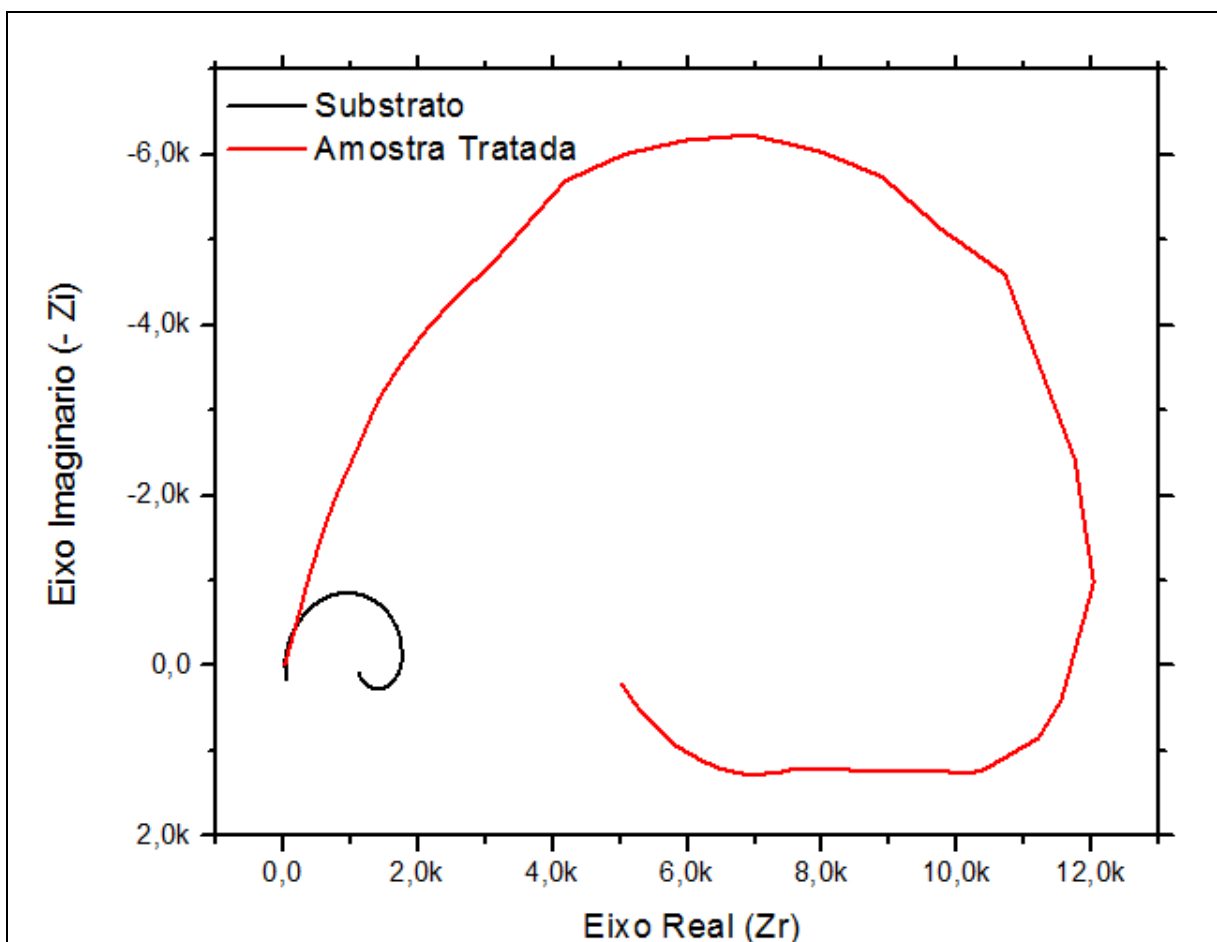


Figura 4 – Diagrama de Nyquist para as amostras da liga Al-2,0%Fe tratada e substrato em 0,1 mol/L de H_2SO_4 a $25^\circ C$ e em solução aerada.

A Figura 4 apresenta dois semicírculos, o semicírculo menor a resposta para o substrato e o semicírculo maior para a amostra tratada.

Constatou-se que, para baixas frequências, um caráter indutivo para ambas as amostras. Para altas frequências foi determinado a resistência da solução como sendo de aproximadamente 22Ω . A intersecção do semicírculo, a baixas frequências com eixo Zr foi determinado uma R_p

de 12,08 K Ω e capacitância da dupla camada elétrica de 0,96 μ F para a amostra tratada e R_p de 1,78 K Ω e capacitância da dupla camada elétrica de 0,39 μ F para o substrato.

Observou que o tratamento por RSL proporcionou a formação de óxido de alumínio mais espesso quando comparado com a mostra não tratada, tornando a resistência de polarização da interface oxido/solução bem superior a da amostra não tratada, cerca de 6,7 vezes maior. Além disso o tratamento por RSL aumentou os valores da dupla camada elétrica em de 2,5 vezes.

Foi escolhido para a simulação numérica somente a amostra não tratada, uma vez que para esta amostra o semicírculo apresentou poucos pontos de dispersão na curva Zr contra Zi. A Figura 5 apresenta o diagrama de Nyquist para a liga Al-2,0%Fe não tratada em meio 0,1 mol/L de H₂SO₄.

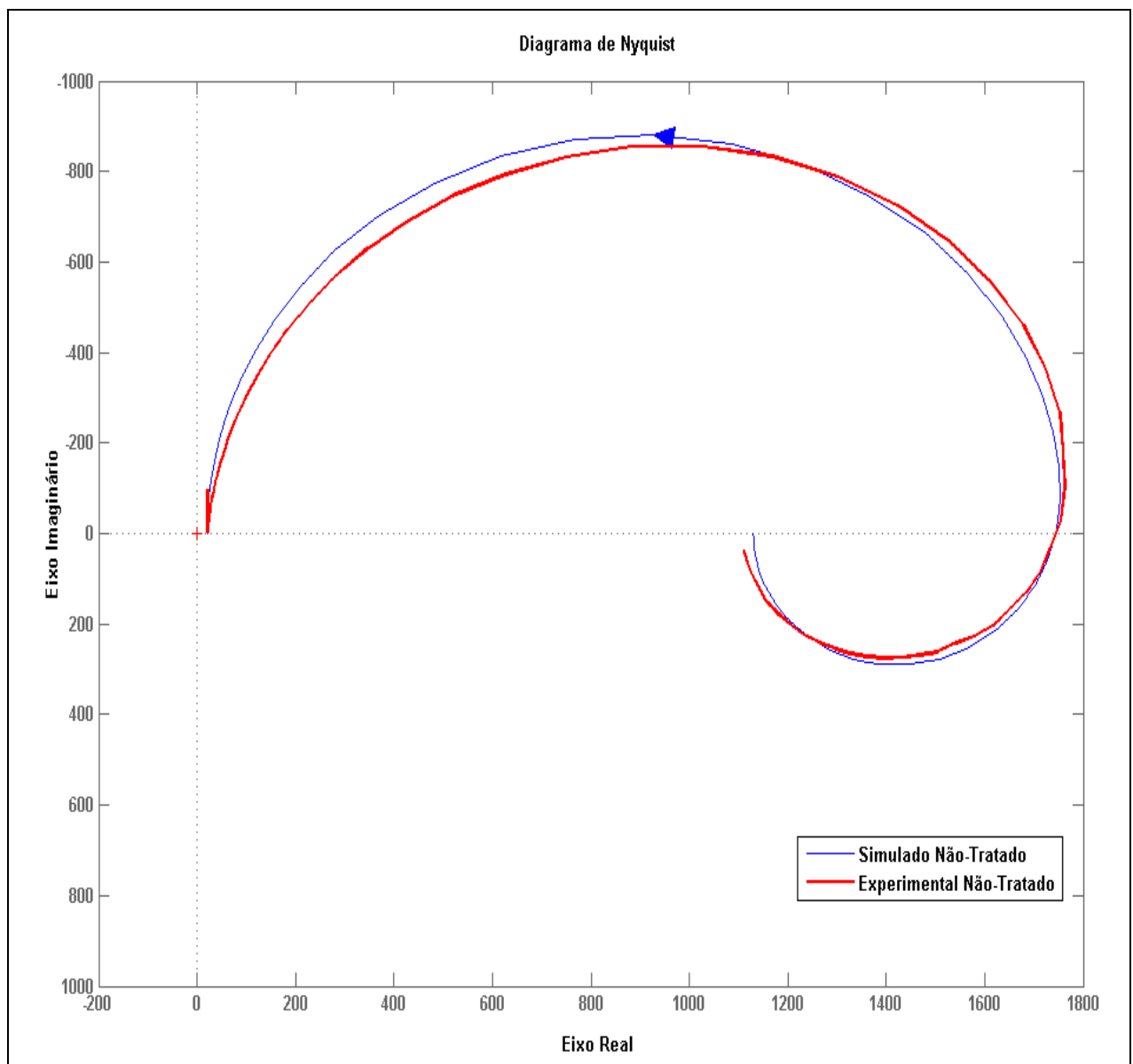


Figura 5 – Diagrama de Nyquist para a liga Al-2,0%Fe não tratada com 0,1 mol/L de H₂SO₄, curva experimental e simulada pelo programa Matlab

As curvas apresentaram um bom ajuste pra baixas frequências e um deslocamento entre os resultados experimentais em altas frequências.

Um dos possíveis circuitos elétricos equivalentes para a liga Al-2,0%Fe em H_2SO_4 0,1 mol/L pode ser visto na Figura 6, a seguir.

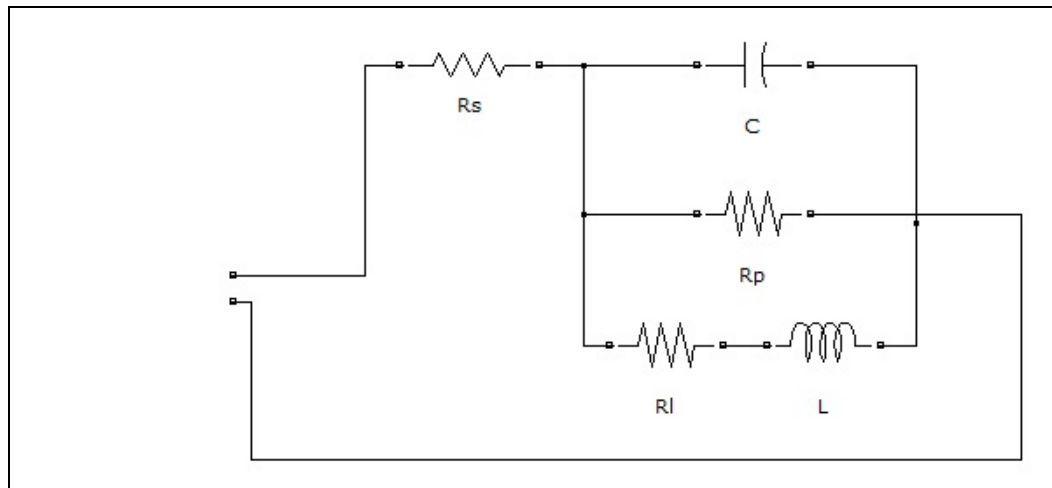


Figura 6 – Circuito elétrico equivalente utilizado na simulação da curva de $-Z_i$ por Z_r para a Al-2,0%Fe em H_2SO_4 0,1 mol/L

Conclusões

Neste trabalho, realizou-se um estudo do comportamento elétrico de amostras de Al-2,0%Fe tratados e não tratados por refusão superficial a laser (RSL) através da técnica de impedância eletroquímica, além disso, foi simulado o circuito equivalente da amostra não tratada.

Os resultados apresentaram que o tratamento por RSL proporcionou a formação de óxido de alumínio mais espesso quando comparado com a mostra não tratada, tornando a resistência de polarização da interfase óxido/solução bem superior a da amostra não tratada, cerca de 6,7 vezes maior. Além disso, o tratamento por RSL aumentou os valores da dupla camada elétrica em de 2,5 vezes.

Pela técnica de impedância eletroquímica foi possível avaliar a camada de óxido formada na superfície da liga Al-2,0%Fe tratada por RSL, como sendo um filme protetor contra a corrosão desta liga em meio de H_2SO_4 , 0,1 mol/L quando comparada com a liga Al-2,0%Fe não tratada neste meio.

Referências bibliográficas

- (1) SILVA, A. M. S. **Desenvolvimento de um processo de fosfatação para proteção anticorrosiva em ímãs NdFeB.** 2001, p. 149. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). IPEN – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.
- (2) MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems.** New York, U.S.A: John Wiley e Sons, 1987
- (3) BUTTREY, F.E.; McALISTER, J.A.; McMURRAY, H.N. **Advanced electrochemical methods for food can evaluation.** Ironmaking and Steelmaking, v.26, n° 4, p.291-294, 1999.
- (4) PARANHOS, R. M. V. **Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico.** 2010, 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.
- (5) SILVA, M. C. S. **Correlação entre impedância eletroquímica e propriedade de revestimentos orgânicos.** 2006, 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- (6) FREIRE, K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto,** 2005. 192 f. Dissertação (Mestrado Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.
- (7) SILVA, A. G. S. G. **Estudo do Comportamento eletroquímico do Nióbio sob carregamento e descarregamento do Hidrogênio.** 2007, 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- (8) WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão,** São Paulo, Edusp, 2003, 173 p.
- (9) ASTM G59-97. **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements,** 2009.