

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 dos autores.

Mapas de impedância eletroquímica aplicada à corrosão

¹Jorge Morvan Luz, ²Marco André Abud Kappel, ³Ricardo Fabbri, ⁴Roberto Pinheiro Domingos, ⁵Ivan Napoleão Bastos

Abstract

Electrochemical impedance spectroscopy is a technique largely used in corrosion studies because of its sensibility to study the properties of electrochemical process which occurs in the metallic interface. Despite its widespread use in corrosion, it is almost only performed at the corrosion potential. This fact reduces substantially the analysis capacity regarding the effect of the applied potential, which is indeed widely used in the polarization curves. Only few papers that study the dissolution mechanism evaluate it in varied potentials besides the corrosion potential. In this work, the results of impedance diagrams obtained from stainless steel in environments of 3.5% NaCl at 25 °C in DC steps of 10 mV are presented. Due to the large amount of generating points, the commercial graphing software does not handle such data. Therefore, EIS-Mapper software was developed which shows the diagram evolution along the applied potential. These maps were used in the study of pitting and crevice of stainless steel, and they revealed a great sensibility to detect them and follow their evolution. Stainless steels present a typical phase angle that extends itself over a large range of frequencies, usually described by an electrical equivalent circuit with constant phase elements. When the pit occurs, the angle reduces to frequency *loci* around 1 kHz.

Keywords: electrochemical impedance, corrosion, stainless steel

Resumo

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica tem grande utilidade em corrosão, pois é sensível às variações transientes que ocorrem na interface metálica. Apesar de muito usada em corrosão, ela quase que só é avaliada no potencial de corrosão. Isto reduz bastante a capacidade de análise em relação ao efeito do potencial aplicado, que de fato é muito usado, por exemplo, nas próprias curvas de polarização. Apenas naqueles poucos trabalhos que estudam o mecanismo de dissolução medem-na em potenciais diversos do de corrosão. Neste trabalho é apresentado resultados de diagramas de impedância obtidos para o aço inoxidável em meios de 3,5% NaCl a 25 °C obtidos em intervalos de 10 mV. Dada a quantidade de dados gerados, os programas gráficos comerciais não são capazes de processá-los. Assim, foi desenvolvido o programa EIS-Mapper que mostra a evolução dos diagramas com o potencial.

1 Estudante Engenharia – UERJ

2 Engenheiro da Computação – UERJ

3 Ph.D. Professor Adjunto – UERJ

4 D.Sc. Professor Adjunto - UERJ

5 D.Sc. Professor Associado - UERJ

Estes mapas foram aplicados para o estudo de pites e frestas (*crevice*) de aço inoxidável, e revelaram grande sensibilidade para detectar a corrosão localizada e acompanhar sua evolução. Os aços inoxidáveis apresentam um ângulo de fase característico que se estende por ampla faixa de frequência, usualmente descrito por circuitos equivalentes com elementos de fase constante, e quando o pite ocorre, este ângulo característico se reduz para frequências próximas de 1 kHz.

Palavras-chave: impedância eletroquímica, corrosão, aço inoxidável

Introdução

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica linear essencial ao estudo da corrosão e da eletroquímica (1). A imposição de um potencial ou corrente contínuos em regiões da curva de polarização para obter diagramas da situação da superfície do material é muito importante porque permite analisar a cinética dos processos eletroquímicos (2). Os fenômenos eletroquímicos estão fortemente dependentes do potencial. Portanto, as curvas de polarização apresentam a resposta estacionária de um eletrodo, por esse motivo é usada em quase todos os estudos de corrosão. No entanto, na maioria dos estudos de corrosão mede-se a impedância somente no potencial de corrosão. Por isso, eles não correlacionam aspectos das curvas de polarização com os diagramas de impedância para um dado potencial.

O objetivo desse trabalho foi mapear sistematicamente os diagramas de impedância eletroquímica dentro de uma grande extensão do potencial aplicado. O procedimento de medição usado nesse trabalho é o procedimento clássico, ou seja, mediram-se as impedâncias aplicando uma excursão em frequência, criando-se um mapa de impedância. Deste modo, há vantagens para a interpretação de dados quando todo o espectro está continuamente disponível para uma ampla faixa de potencial, podendo ser confrontado com o comportamento das curvas de polarização. Portanto, acreditamos que essa técnica facilita a interpretação e o entendimento do comportamento da EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) dentro da extensão do potencial ao conjugar os comportamentos estacionário e transiente (2), sem comprometer a estacionaridade da medida.

Metodologia

Amostras de aços inoxidáveis foram lixadas até lixa #600, lavadas com água destilada, secas com álcool e ar aquecido e então imersas em meios aquosos aerados de 3,5% NaCl a 25°C. Esta solução simula a água do mar e tem um pH próximo de 6. O contraeletrodo utilizado nos ensaios foi um fio de platina na forma de espiras e o eletrodo saturado de calomelano (ECS) foi utilizado como eletrodo de referência. Primeiramente, o sistema foi submetido a um circuito aberto durante 3600 s para que se atinja a estabilidade. A sequência da curva de polarização potencioestática começou em -400 mV até 400 mV X ECS. Os degraus de potencial estacionário utilizados para fazer o mapeamento foram de 10 mV. A impedância foi medida depois de um período de 100 s de estabilização no novo potencial (degrau). A Figura 1 mostra de modo detalhado o que ocorre, ou seja, uma hora de circuito aberto seguido de uma varredura da região catódica para a anódica. A taxa média de varredura do potencial foi 70 $\mu\text{V/s}$, suficientemente baixa para permitir uma medição estável em frequências mínimas relativamente altas ($f \geq 0,10$ Hz). Se frequências mais baixas forem utilizadas, então a taxa de

varredura diminui. De qualquer forma, o mapeamento é obtido a uma taxa bem menor que aquelas usualmente empregadas nas curvas de polarização.

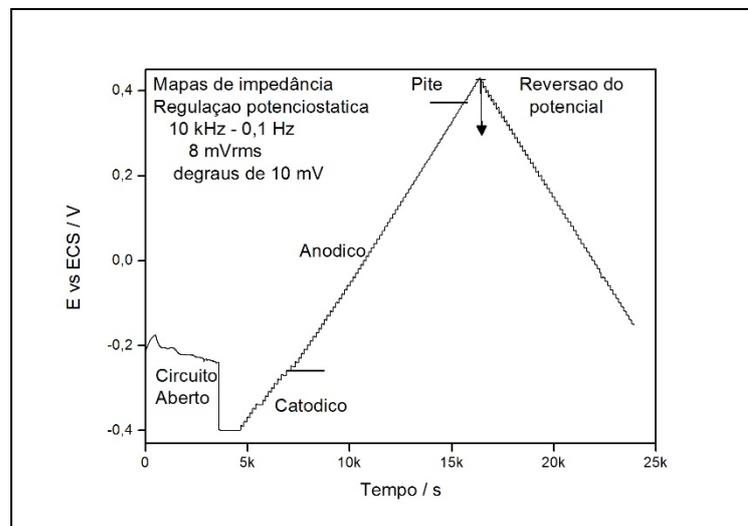


Figura 1 – Controle do potencial aplicado às amostras

Devido à grande quantidade de dados dos digramas, cuja planilha completa tem em torno de dez mil pontos, programas gráficos comerciais não podem ser usados. Para contornar esse problema, um programa chamado EIS-Mapper foi desenvolvido em linguagem Scilab 5.4.1. Este programa permite a completa visualização dos mapas de impedância em imagens bi (2D) e tridimensionais (3D). Além dos mapas do módulo da impedância e do ângulo de fase, o programa também pode gerar os sucessivos diagramas de Nyquist. O programa EIS-Mapper.sce pode ser encontrado em (4).

Resultados e discussão

Na Figura 2a é apresentado o mapeamento do ângulo de fase em função do potencial aplicado. O mapeamento mostra de forma clara como os diagramas de impedância dependem do potencial. Neste caso, cerca de 80 diagramas foram realizados de forma consecutiva, sendo cada separado por intervalo de 10 mV em relação ao anterior. A Figura 2a apresenta um diagrama do ângulo de fase do aço inoxidável UNS S43932 e a Figura 2b a resposta da corrente média em função do potencial registrado durante as medidas de impedância. A Figura 2b não representa a curva de polarização propriamente dita, mas sim valores médios de potencial e corrente obtidos durante a realização dos diagramas (sob controle potencioestático). Ela não é a curva de polarização porque é levemente afetada pela perturbação de onda senoidal de 8 mV, que influi tanto no potencial quanto na corrente. Contudo, ela informa os aspectos estacionários do eletrodo, os domínios anódico e catódico e mesmo quando o pite está presente. Assim, é necessário correlacionar o comportamento estacionário com os diagramas de impedância, potencial a potencial.

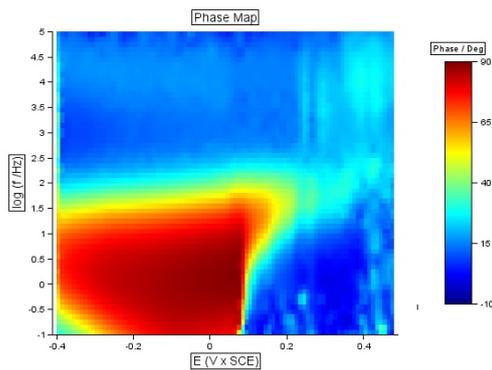


Figura 2a - Ângulo de fase a diversos potenciais

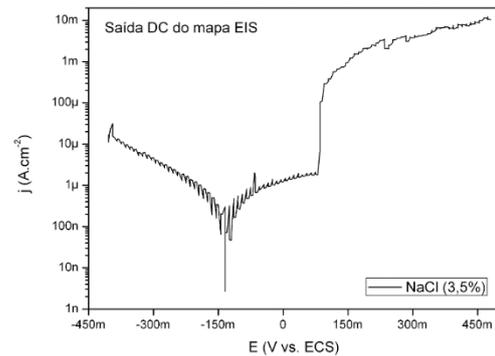


Figura 2b - Curva de potencial-corrente obtida durante as medidas de impedância

O potencial de corrosão da Figura 2 ocorreu por volta de $-0,15$ V (ECS). O espectro de frequência de ângulos de fase consideravelmente elevado aumenta à medida que o potencial é excursionado desde o potencial catódico até o potencial de corrosão. Nota-se um enegrecimento (típico de ângulos próximos a 90°) que se intensifica e amplia na faixa de frequência até se atingir o potencial de pite. A partir desse potencial, o ângulo de fase máximo se reduz para cerca de 40° , e a *loci* de frequência se desloca para cerca de 3 kHz (Figura 2a). No entanto, a Figura 2a não é a única forma de representar o ângulo de fase, ele também pode ser representado de forma tridimensional. O módulo da impedância também pode ser representado dessa mesma forma como é apresentado na Figura 3 a e b. As observações anteriores são percebidas de modo semelhante.

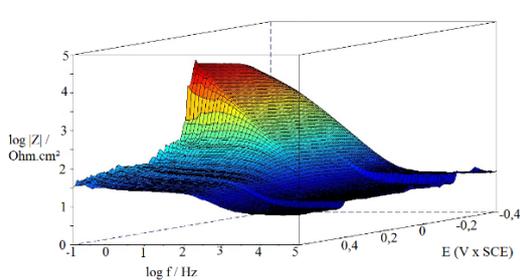


Figura 3a - Mapa 3D do módulo da impedância de aço inoxidável

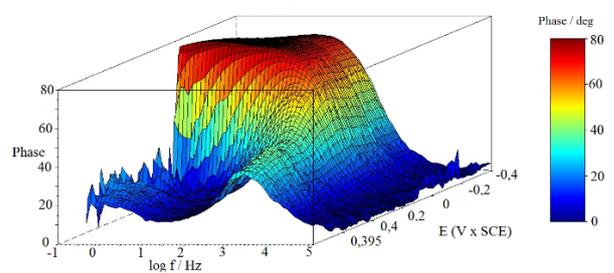


Figura 3b - Mapa 3D do ângulo de fase do aço inoxidável

Na Figura 3b pode ser observado que no potencial que vai de $-0,4$ até $0,2$ V (ECS) a superfície do mapa é plana, típica dos aços inoxidáveis. Esse plateau é que justifica o uso de circuitos equivalentes com componentes teóricos com fase constante (*CPE-Constant phase element*). No potencial de $0,2$ mV (ECS) é o potencial em que ocorre a corrosão por pite. Nota-se que a superfície apresenta melhores propriedades com o aumento do potencial, da região catódica para a anódica, e melhora continuamente para potenciais mais nobres dentro da faixa de passivação (ver Figura 3a). Quando o potencial anódico aumenta, a qualidade do filme também aumenta, mesmo em relação ao potencial de corrosão. No entanto, é esse aumento de potencial que é a força motriz para a quebra do filme. Por outro lado, baixos potenciais estão relacionados à intensidade do processo catódico, uma vez que os aços não corroem e a impedância retrata a intensidade do processo catódico que ocorre na superfície do eletrodo. Após o potencial de corrosão, a superfície se encontra sob o regime anódico e uma melhoria considerável pode ser observada no filme. O intervalo de frequência onde o ângulo

de fase é próximo de 90° (representado em vermelho) também muda com o potencial, de 10^{-1} a $10^{1,5}$ (0,1 – 32) Hz no potencial de corrosão até $10^3 - 10^4$ (1 – 10) kHz para ângulo de fase de aproximadamente 20° após o pite. A localização espacial dos sítios de corrosão também localização o intervalo de frequência característico.

Em uma amostra com ângulo de fase que se estreita de forma suave e contínua em baixos potenciais, com geometria triangular. Também pode ser observado que os ângulos variam entre ângulos médios e baixos, nunca se aproximando de 90° . Esse comportamento pode ser observado na Figura 4, que é um exemplo de uma amostra que não sofreu corrosão por pite, mas sim por frestas (*crevice*).

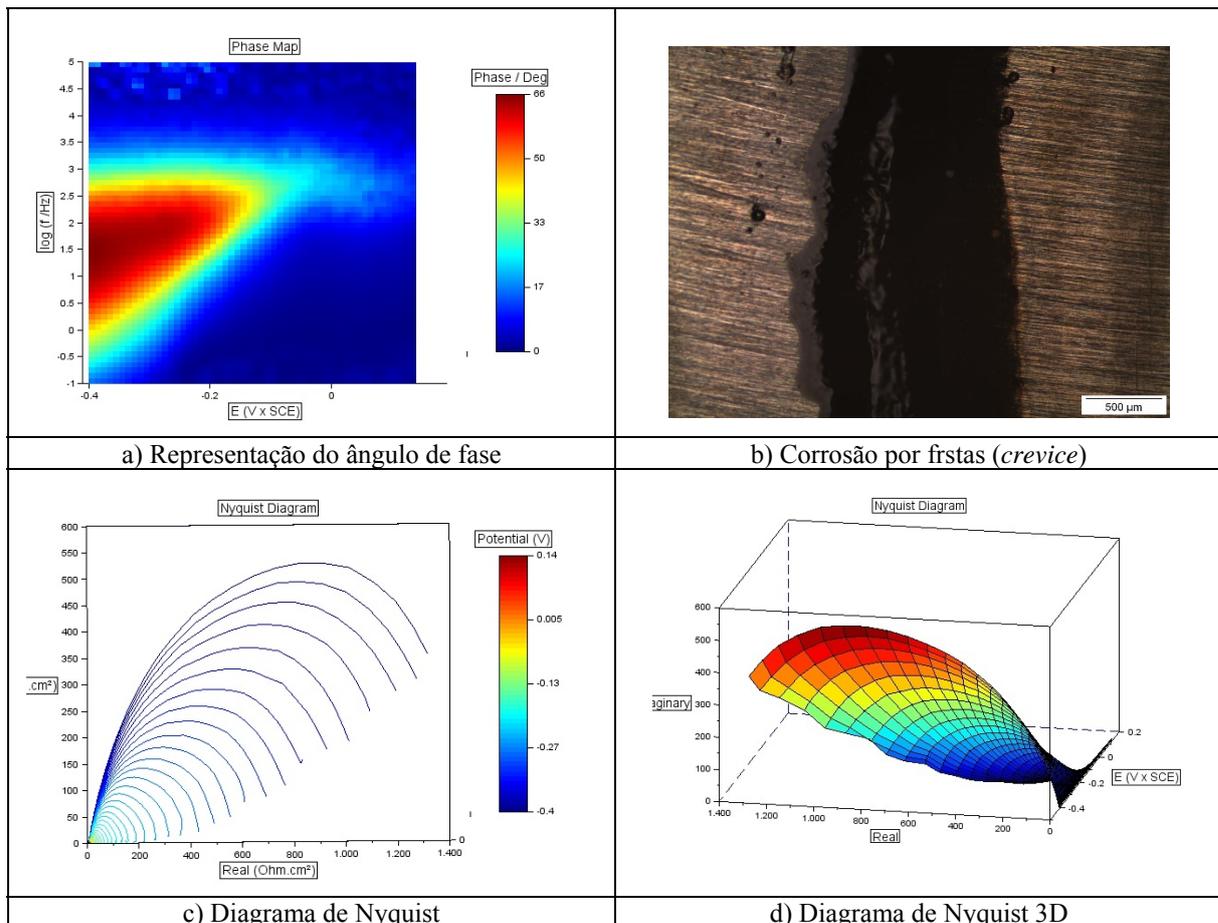


Figura 4 – Mapa de impedância de corrosão por frestas (*crevice*) entre o aço e a resina polimérica

Por outro lado, comportamentos bastante distintos podem ser observados em amostras que sofrem a corrosão por pite. Por exemplo, o comportamento da amostra após o potencial de pite, perde toda a sua suavidade. Esse comportamento pode ser visualizado na curva de polarização aproximadamente no potencial de -0,1 mV/ECS e também pode ser observado no mapa de fase, representados na Figura 5.

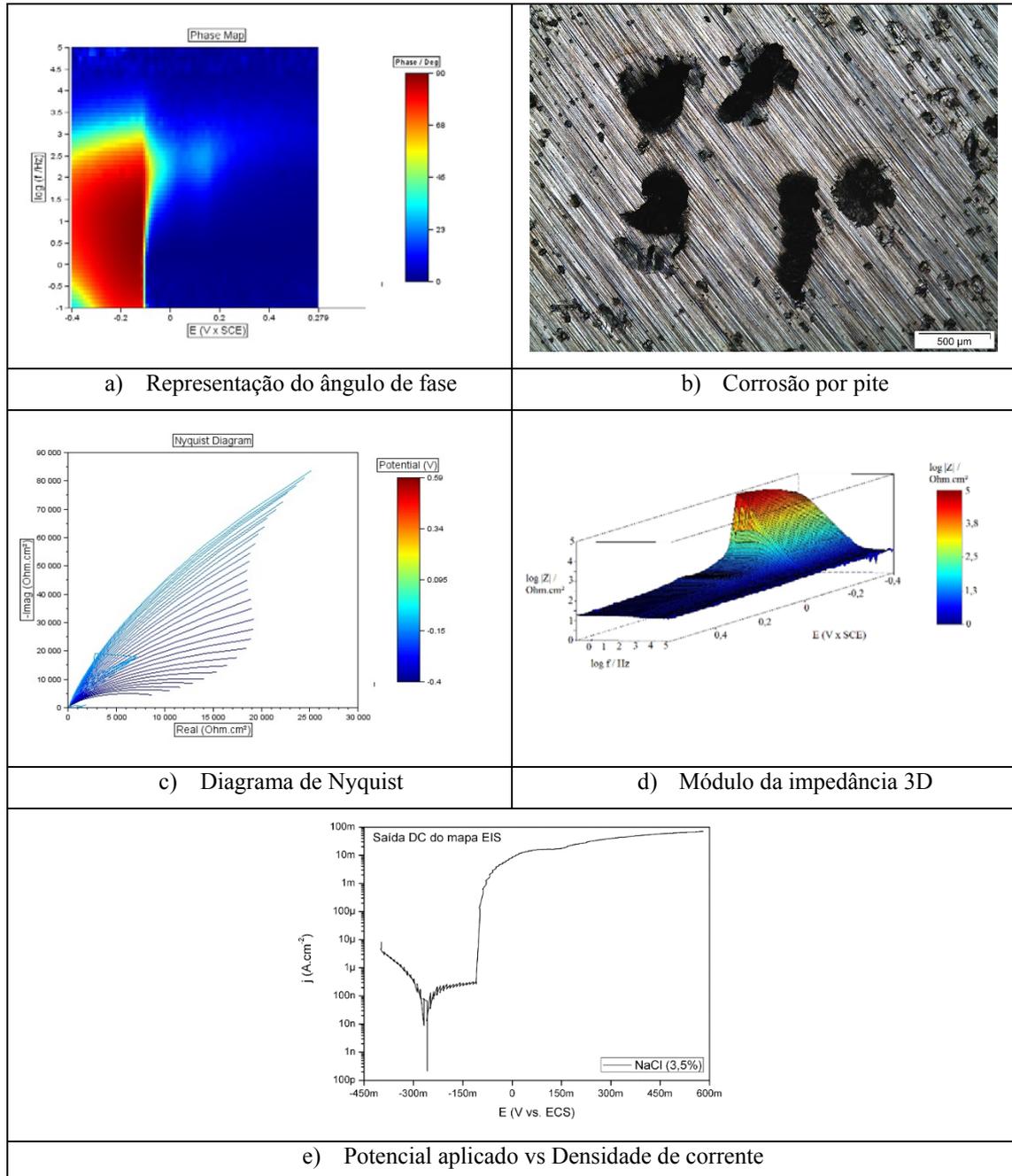
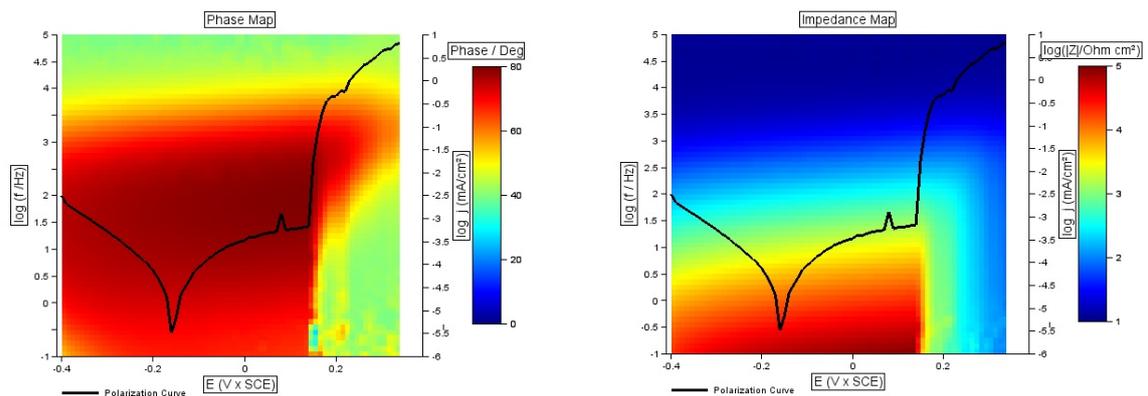


Figura 5 – Mapa de impedância de corrosão por pite

A Figura 6 representa um mapa de impedância com uma curva de polarização superposta, o que permite mostrar a precisão dos mapas para determinação do potencial de corrosão por pite.



a) Ângulo de fase superposta aos valores obtidos

b) Impedância superposta aos valores obtidos

Figura 6 – Mapas de impedância superpostos por curva de polarização

Na Figura 6^a, podemos observar o ângulo de fase de uma amostra que só apresenta ângulos médios e altos (representados pelas cores amareladas e avermelhadas). Nos dois mapas da Figura 6 fica fácil observar o potencial em que ocorre a corrosão por pite, e que ele coincide com o potencial mostrado pela curva de polarização.

O PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) indica a resistência de um material à corrosão por pite. Materiais com PREN baixo tendem a corroer em potenciais relativamente baixos, como ocorre na amostra da Figura 5. O PREN pode ser calculado pela seguinte equação (4):

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3 (\%Mo) + 16 (\%N) \quad (1)$$

Assim, é de fácil compreensão que a resistência de um material à corrosão por pite depende da sua composição química, principalmente das concentrações de cromo, molibdênio e nitrogênio. Em trabalhos em desenvolvimento, pretende-se avaliar os mapas de impedância para aços inoxidáveis com diversos PREN, pois há alteração tanto do filme formado quanto da resistência a pites.

Conclusões

Foi levantado mapas de impedância eletroquímica de aços inoxidáveis de modo contínuo para uma grande faixa de potencial aplicado. Percebe-se claramente que para potenciais mais anódicos, as características dos diagramas de impedância são sucessivamente melhoradas, levando em conta os ângulos de fase próximos de 90° que se espalham por uma faixa de frequência mais ampla, e por uma elevação da magnitude da impedância. Quando ocorre o pite, há uma abrupta queda da magnitude, uma redução para cerca de metade do ângulo de fase e, mais significativo um deslocamento para região de alta frequência, centrado em cerca de 1 – 10 kHz. Adicionalmente, foi possível observar a diferença de comportamento dos mapas que sofrem corrosão por frestas (*crevice*) para os que sofrem corrosão por pite. Na corrosão por frestas (*crevice*) se observa um ângulo de fase de geometria triangular atingindo o potencial de corrosão em potenciais muito baixos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro das agências FAPERJ, CAPES e CNPq.

Referências bibliográficas

- (1) ASM - AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Speciality Handbook Stainless Steels, Ohio: Materials Park, 1994.
- (2) ORAZEN, M. E; TRIBOLLET, B. Electrochemical impedance spectroscopy. Vol. 48, Wiley, 2011.
- (3) BASTOS, I. N.; CARVALHO, M. P. M.; FABBRI, R.; NOGUEIRA, R. P. Visualization of EIS at large potential range – new insights. eprint arXiv: 1310.1629, Cornell University Library, 2013.
- (4) Disponível em www.labcor.iprj.uerj.br, Acesso em 30/01/2014.
- (5) MUTHUPANDI, V.; SRINIVASAN, P. B.; SESHADRI, S. K.; SUNDARESAN, S. Effect of Weld Metal Chemistry and Heat Input on the Structure and Properties of Duplex.