

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.

## **Efeito do potencial nos parâmetros de circuito equivalente de diagramas de impedância eletroquímica**

<sup>1</sup>Glauber de Souza Melengate, <sup>2</sup>Iuri Bezerra de Barros, <sup>3</sup>Ivan Napoleão Bastos, <sup>4</sup>João da Cruz Payão Filho

### **Abstract**

Diagrams of electrochemical impedance are almost only evaluated on corrosion potential, especially in the cases that do not concern the study of dissolution mechanism. To extend the obtaining of diagrams at a potential range compatible to polarization curve, dozens of diagrams were performed at 10 mV apart of previous applied potential. The potential scan rate was  $70 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ , below those usually used in polarization curve. Subsequently, the diagrams of the two stainless steels (UNS S30400 e UNS S31600) were modeled by one CPE circuit (Constant Phase Element) for all potential ranges. This circuit was used even for potential where the pit occurred. A dependency of CPE equivalent electric parameters with potential was investigated. The evolution of CPE parameters for cathodic, corrosion potential as well as anodic potentials was monitored up to pitting occurrence. A homemade software – EIS-Mapper – was used for the visualization of multiple impedance diagrams.

**Keywords:** UNS S30400, UNS S31600, impedance maps

### **Resumo**

Tradicionalmente os diagramas de impedância eletroquímica praticamente apenas avaliados no potencial de corrosão, em especial nos casos que não envolvem o estudo do mecanismo de dissolução. Para estender a obtenção dos diagramas em uma faixa de potencial compatível com as curvas de polarização, foram levantados dezenas de diagramas afastados 10 mV da medida anterior. A taxa de varredura média do potencial foi de  $70 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ , abaixo, portanto das taxas de varredura usualmente usadas em curvas de polarização. Após isso, os diagramas de dois aços inoxidáveis (UNS S30400 e UNS S31600) foram modelados por um único circuito CPE (*Constant Phase Element*) para toda a faixa de potencial. O circuito equivalente elétrico foi mantido para todos os potenciais. Com isso pôde-se observar a dependência dos parâmetros com o potencial aplicado. A evolução dos parâmetros do circuito CPE foi correlacionada com os potenciais catódicos de corrosão, e anódicos, indo até mesmo à região de ocorrência de pites. Empregou-se um programa dedicado – EIS-Mapper – para a visualização dos múltiplos diagramas de impedância.

**Palavras-chave:** UNS S30400, UNS S31600, mapas de impedância

<sup>1</sup>Mestrando- Universidade do Estado do Rio de Janeiro

<sup>2</sup>Pós-doutorando – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

<sup>3</sup>Professor Associado - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

<sup>4</sup>Professor Adjunto – Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

## Introdução

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica muito utilizada para a caracterização de sistemas em corrosão. Ela permite analisar como sistemas eletroquímicos se comportam de modo transiente, fornecendo informações detalhadas que são úteis na obtenção do mecanismo de corrosão e em avaliações qualitativas do desempenho frente à corrosão (1).

Os ajustes dos resultados de EIE em circuitos equivalentes são usados para estudar o comportamento da interface metálica. O circuito equivalente, embora não seja um modelo real, busca se comportar da forma mais próxima possível ao sistema em estudo. O modelo de circuito aqui utilizado foi empregado por Costa *et al.* (2). Inicialmente proposto por Kocijan *et al.* (3) e Luo *et al.* (4), ele é uma simplificação de outro circuito geral apresentado em 1976 por Beaunier *et al.*(5). Este circuito é usualmente empregado para modelar processos corrosivos em materiais com uma camada defeituosa ou porosa. Os parâmetros foram ajustados para os dois aços estudados considerando todos os diagramas de impedância obtidos nos diferentes potenciais.

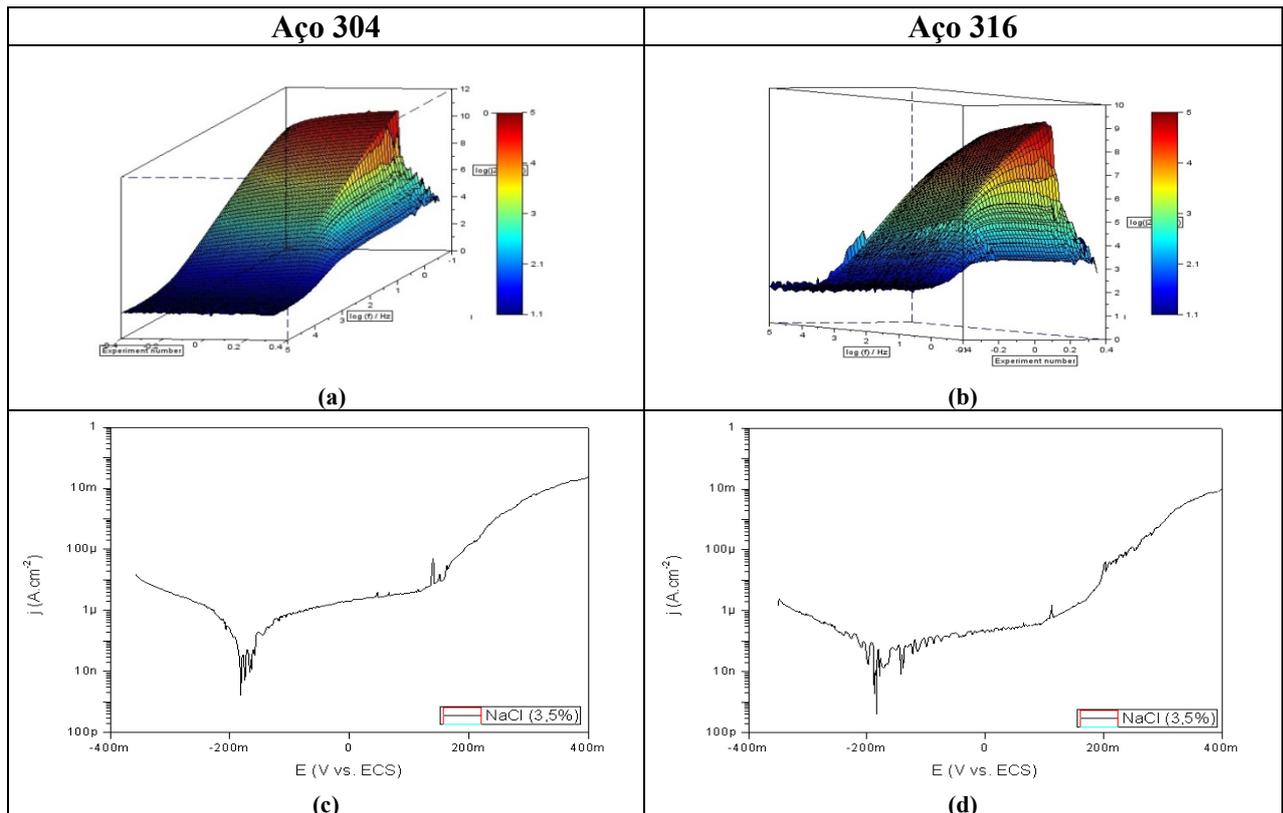
## Metodologia

Amostras de aços inoxidáveis UNS S30400 e UNS S31600 embutidos em teflon, com área exposta de  $0,32 \text{ cm}^2$  preparadas consecutivamente com lixas de 120, 220, 320, 400, 500 e 600 grãos por polegada quadrada, limpas com água destilada, álcool e secas ao ar livre. Com o auxílio de um potenciostato VersaSTAT Ametek controlado pelo programa Versa Studio v2.20.4631 foram obtidos os sucessivos diagramas de impedância. Foi empregada uma solução de 3,5% NaCl e temperatura controlada de  $25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ . O contraeletrodo utilizado nos ensaios foi um fio de platina em espiral e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi utilizado como eletrodo de referência.

Inicialmente o sistema foi submetido a um circuito aberto por 3600 s para que o equilíbrio seja atingido. A sequência da polarização potenciostática começou em  $-400 \text{ mV}$  até  $400 \text{ mV}$  vs. ECS. Os passos de potenciais utilizados foram de  $10 \text{ mV}$  para fazer o mapeamento e perturbação de  $8 \text{ mV}$ . A taxa média da varredura de potencial foi  $70 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ , suficientemente baixa para permitir uma medição estável em frequências inferiores relativamente altas ( $f \geq 0,10 \text{ Hz}$ ). Se frequências ainda mais baixas fossem utilizadas, então a taxa de varredura diminuiria ainda mais. De qualquer forma, o mapeamento é sempre obtido a uma taxa menor que aquelas usualmente usadas em curvas de polarização. Os mapas foram traçados empregando o programa EIS-Mapper (6).

## Resultados e discussão

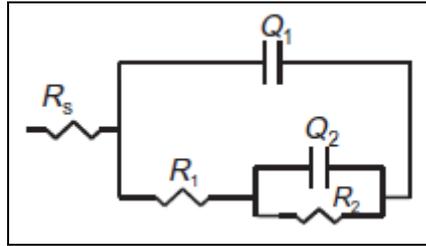
A Figura 1 apresenta os mapas de impedância obtidos para os aços UNS S30400 e UNS S31600. O potencial passa do trecho catódico, entre  $-400 \text{ mV/ECS}$  a cerca de  $-200 \text{ mV/ECS}$ . Acima desse potencial entra-se no trecho anódico, no qual a corrente se eleva até encontrar uma faixa de potencial com característica de passivação e atinge a potencial onde ocorre pites, em cerca de  $150 \text{ mV vs ECS}$ . Os módulos da impedância são apresentados em Ohm em vez de  $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$  pois quando há pites a área efetiva é diferente daquela inicial. Entretanto, as áreas iniciais das amostras são sempre as mesmas.



**Figura 1 - Diagramas de impedância sob a forma de mapas. Aço 304: a) módulo em 3D, c) valores contínuos de corrente e potencial durante a medida dos diagramas de impedância. Aço 316: b) módulo em 3D, d) valores contínuos decorrente da polarização potencioestática.**

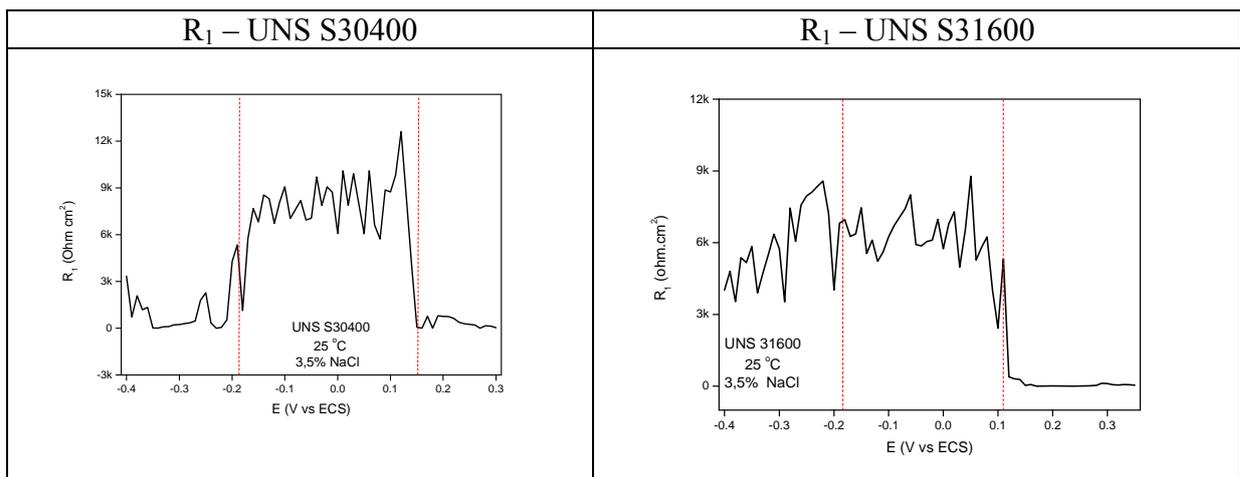
Após a obtenção dos mapas de impedância, empregou-se um circuito equivalente usado por Costa et al (2013), que foi analisado o modo como os parâmetros individuais variam em função dos potenciais. A análise dos resultados apresentados para cada aço foi feita estudando o comportamento de cada parâmetro separadamente.

Os significados físicos dos elementos utilizados no circuito (Figura 2) estão descritos em concordância com os trabalhos de Kocijan *et al.* (3) e Luo *et al.* (4), onde  $R_S$  é a resistência do eletrólito,  $R_1$  a resistência à passagem de íons através do filme passivo,  $R_2$  representa a resistência do fenômeno de transferência de carga,  $Q_1$  representa o comportamento capacitivo do filme passivo e  $Q_2$  representa o comportamento capacitivo na interface do metal.  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  representam a dispersão em frequência das capacitâncias associadas ao circuito CPE 1 e 2, respectivamente. A interpretação da evolução dos parâmetros ao longo dos potenciais catódicos e anódicos seguirá o significado dado pelos autores citados.



**Figura 2 - Circuito equivalente empregado para ajustar os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica (2).**

Nas figuras a seguir existem duas linhas a potenciais fixos que indicam o domínio do trecho catódico (aproximadamente  $-0,4$  mV/ECS a  $-0,2$  mV/ECS), região passiva ( $-0,2$  mV/ECS a  $0,12$  mV/ECS) e aquele onde há pites, acima de cerca de  $0,12$  mV/ECS. Para o aço UNS S30400, observamos que  $R_1$  atinge valores máximos no intervalo da passivação ( $\sim 9$  kOhm), caindo para próximo de zero ao ultrapassar o potencial de pite. O mesmo comportamento é observado para o aço UNS S301600, no entanto, neste caso, o parâmetro  $R_1$  apresenta valores maiores antes de atingir o potencial de corrosão (Figura 3).



**Figura 3 - Evolução do parâmetro resistência à passagem de íons através do filme passivo ( $R_1$ ) com o potencial aplicado.**

O parâmetro resistência associada à transferência de carga ( $R_2$ ) representa a resistência do substrato à dissolução uniforme. Se não estiver sofrendo corrosão deve permanecer aproximadamente constante como observado para o aço UNS S30400 antes de atingir o potencial de corrosão. De acordo com Pacheco et. al. (2007), quando o processo corrosivo se inicia,  $R_2$  e  $Q_2$  atingem valores máximos. No entanto, caso alcance valores extremamente altos, como observado para o aço UNS S30400 entre o potencial de corrosão e potencial de pite e para o aço UNS 31600 após o potencial de pite, mostra que esse componente não faz parte do circuito (Figura 4), podendo ser retirado do circuito equivalente. Valores de resistência muito elevados significam que o circuito está em aberto neste trecho, podendo ser simplesmente retirado do circuito equivalente, simplificando-o. É interessante notar que para o aço 304 esses valores extremos estão no ramo passivo, e para o aço 316, na região dos pites.

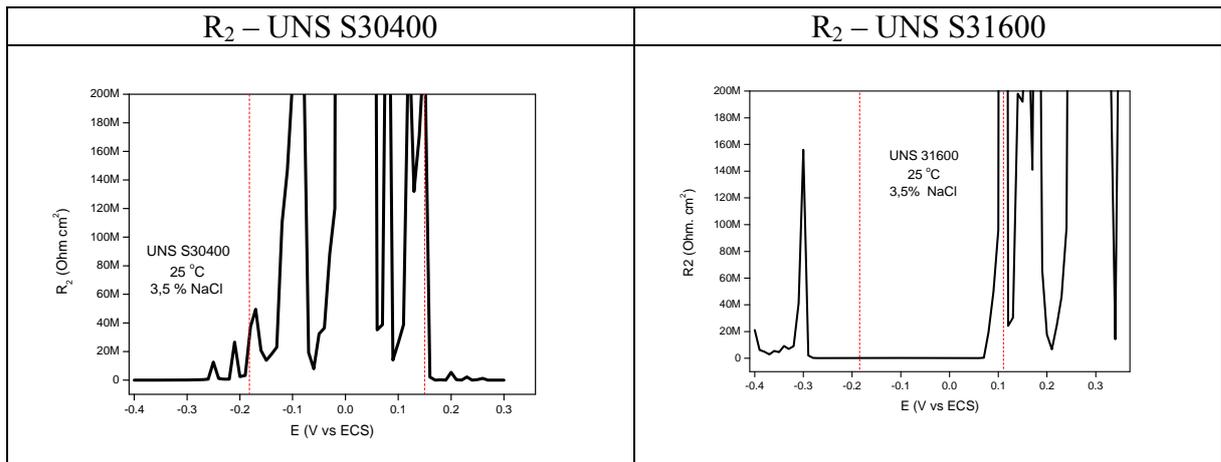


Figura 4 - Evolução do parâmetro resistência à transferência de carga ( $R_2$ ) com o potencial aplicado.

Foi possível notar que o parâmetro  $Q_1$  decresce com o aumento do potencial para ambos os aços analisados, apresentando variação acentuada após atingir o potencial de pite para o aço 304 (Figura 4). No entanto esse parâmetro mantém-se próximo de zero em todo o intervalo de potencial, indicando a baixa presença de defeitos na camada passiva para os dois aços aqui estudados.

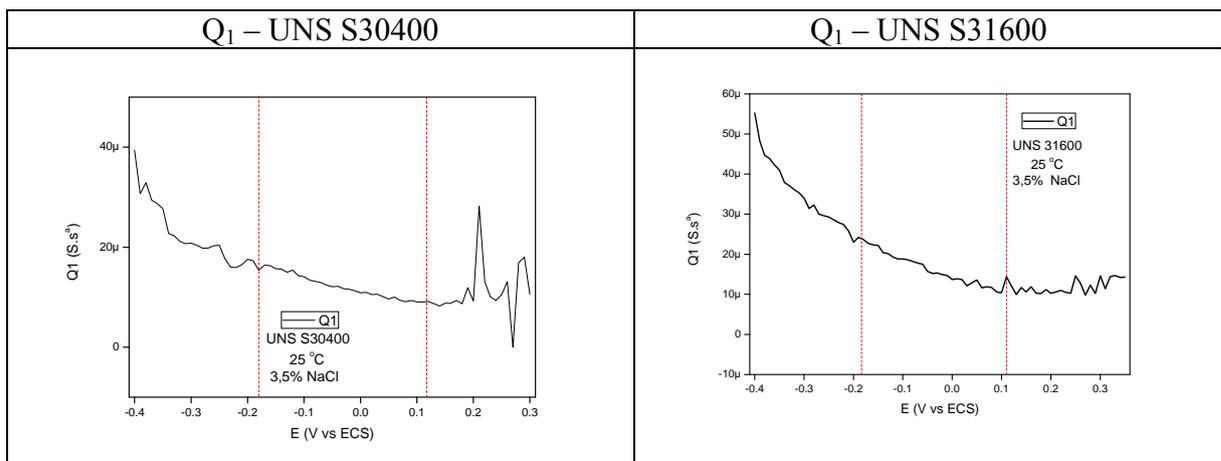
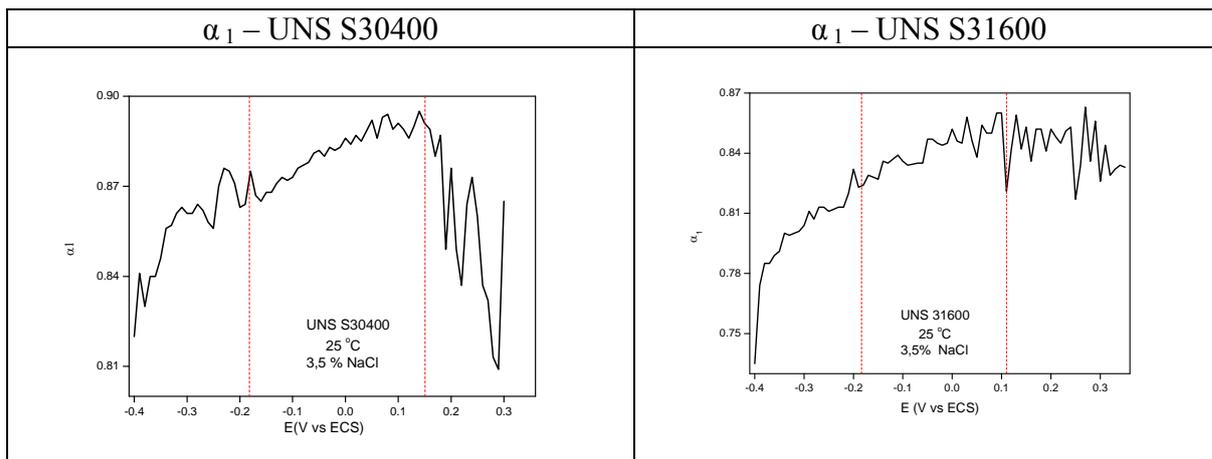


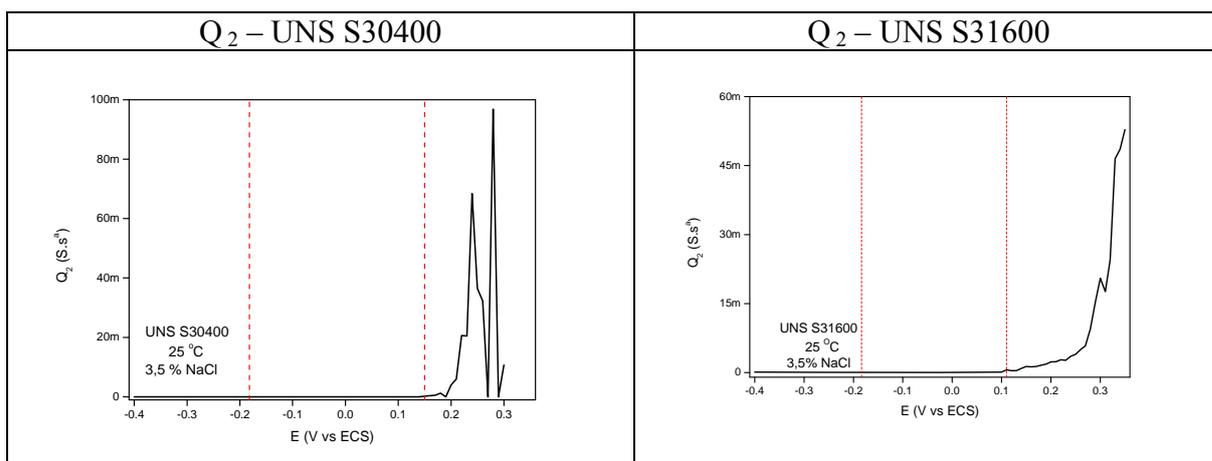
Figura 5 - Evolução do parâmetro comportamento capacitivo do filme passivo ( $Q_1$ ) com o potencial aplicado.

O parâmetro  $\alpha_1$  não apresenta muita oscilação para nenhum dos aços estudados. Ambos têm apresentam pequeno crescimento com o aumento do potencial. Quando o potencial de pite é alcançado, os valores de  $\alpha_1$  começam a oscilar e apresentam leve decréscimo. Para o aço 304, o valor de  $\alpha_1$  oscilou em uma faixa de 0,80 a 0,90 enquanto para o aço 316 a faixa de oscilação foi de 0,72 a 0,86 (Figura 6).



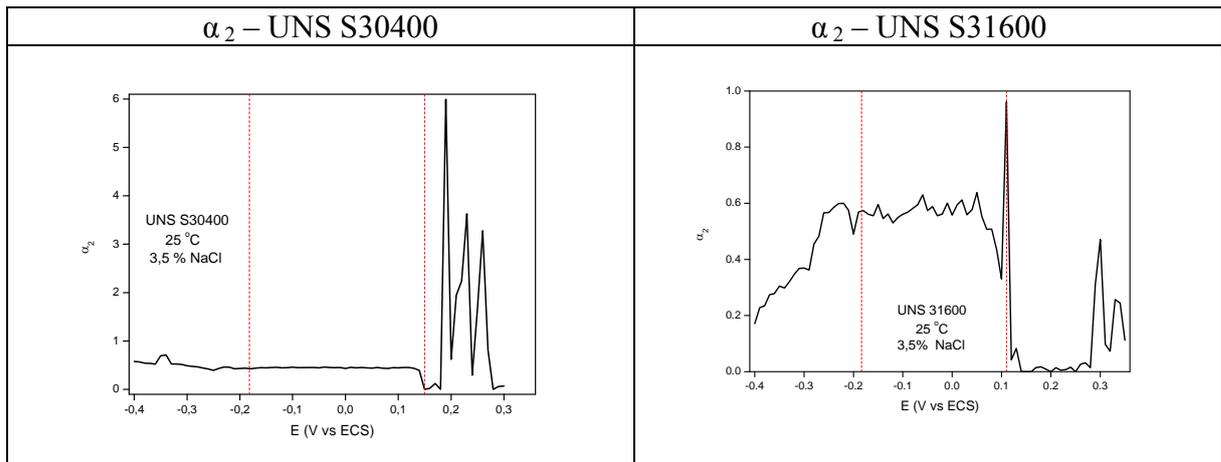
**Figura 6 - Evolução do parâmetro dispersão em frequência da capacitância do filme passivo ( $\alpha_1$ ) com o potencial aplicado.**

O parâmetro  $Q_2$ , para ambos os aços, apresenta uma variação muito discreta, com valores próximos a zero. Após o potencial de pite, os valores de ambos os aços aumentam, com valores máximos para o aço 304 próximos a 100 mV/ECS, e 60 mV/ECS para o 316 (Figura 7).



**Figura 7 - Evolução do parâmetro comportamento capacitivo na interface do metal ( $Q_2$ ) com o potencial aplicado.**

O parâmetro  $\alpha_2$  não apresenta variações significativas até que o potencial de pite seja atingido para o aço 304, quando então ele apresenta uma forte oscilação chegando a valores próximos a 6. Para o aço 316 o parâmetro  $\alpha_2$  apresenta um leve crescimento até próximo do potencial de corrosão e oscilando próximo a 0,58 durante a passivação. Ao atingir o potencial de pite cai abruptamente (Figura 8). O comportamento menos capacitivo da interface do material sugere aumento dos defeitos da interface em função da corrosão por pite.



**Figura 8 - Evolução do parâmetro dispersão em frequência da capacitância na interface do metal ( $\alpha_2$ ) com o potencial aplicado.**

## Conclusões

Foram obtidos diagramas de impedância obtidos defasados em 10 mV no intervalo de -400 mV/ECS a 400 mV/ECS para os aços UNS S30400 e UNS S31600 em solução com 3,5 % NaCl a 25 °C. Ao se empregar um circuito equivalente de uso já utilizado em estudos de aços inoxidáveis permitiu observar a variação nos parâmetros de circuito em função dos fenômenos de corrosão que ocorrem para ambos os aços. Pelos resultados experimentais e o uso do circuito equivalente elétrico, notou-se que a extensão de um único modelo de circuito, que ajusta bem no potencial de corrosão, apresenta descontinuidades quando aplicados para uma faixa bastante grande de potencial. Assim, diversas resistências atingiram valores da ordem de GOhm, o que indica que o trecho do circuito equivalente está aberto, ou seja, o ajuste pode se dar sem a necessidade desta resistência para uma dada faixa de potencial. Em resumo, observa-se que não se deve usar um mesmo circuito elétrico equivalente para potenciais onde tipos diferentes de fenômenos ocorrem, no caso, reações catódicas, de passivação e de pites.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro das seguintes agências de fomento à pesquisa: FAPERJ, CAPES e CNPq.

## Referências

- (1) ORAZEN, M. E; TRIBOLLET, B. Electrochemical impedance spectroscopy. Vol. 48, Wiley, 2011.
- (2) COSTA, E. V.; MESQUITA, T. J.; FERREIRA, A.; NOGUEIRA, R. P.; BASTOS, I. N. Effect of carbon dioxide and temperature on passive film parameters of superduplex stainless steel. **Materials Research**, v. 16, n. 4, p. 929-936, 2013.
- (3) KOCIJAN, A.; MERL, D. K.; JENKO, M. The corrosion behavior of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 776-783, 2011.

- (4) LUO, K.; DONG, C. F.; LI, X. G.; XIAO, K. The electrochemical behavior of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride. **Electrochimica Acta**, v. 64, n. 1, p.211-220, 2012.
- (5) BEAUNIER. L.; EPELBOIN, I.; LESTRADE, J. C.; TAKENOUTI, H. Etude electrochimique, et par microscopie electronique a balayage, du fer recouvert de peinture. **Surface Technology**,v.4, n. 3, p. 237-254, 1976.
- (6) Disponível em [www.labcor.iprj.uerj.br](http://www.labcor.iprj.uerj.br), Acesso em 30/01/2014.