

EFEITOS DA VELOCIDADE E INTERVALO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DE AÇO CARBONO EM UM MEIO DE BAIXA CONDUTIVIDADE

Sílvia M. de S. Selmo, Mário de S. Takeashi, Paulo Helene, Vahan Agopyan e Isolda Costa
Escola Politécnica da USP - Dep. de Eng. de Construção Civil
CP 61548 CEP 05424-970 São Paulo/SP, smsselmo@usp.br

RESUMO

ABSTRACT

O trabalho analisa ensaios de polarização potenciodinâmica de aço carbono, em pasta de gesso de construção civil, variando-se a velocidade de varredura e o intervalo de polarização, sempre com compensação da queda ôhmica. Em idades iniciais, com densidades de corrente de $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, foi possível usar varredura de $1 \text{ mV}/\text{s}$, em intervalo de $\pm 250 \text{ mV}$ vs E_{corr} . Pela secagem da pasta, com redução da densidade de corrente para $10 \text{ nA}/\text{cm}^2$, foi necessário aumentar a polarização para $\pm 500 \text{ mV}$ vs E_{corr} . Ensaios com velocidade de $0,166 \text{ mV}/\text{s}$, para $\pm 500 \text{ mV}$ vs E_{corr} , apresentaram maior dispersão dos dados e menor ajuste à equação de Stearn Geary, principalmente para a pasta com teor elevado de umidade.

This work presents the results of potentiodynamic polarization of carbon steel in gypsum paste for different scan rates and polarization potential ranges. All tests included IR compensation. In the first days of testing, a current density of $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ was observed, and for this condition a scan rate of $1 \text{ mV}/\text{s}$ and a potential range corresponding to $\pm 250 \text{ mV}$ vs E_{corr} produced good results. After the drying of the paste, the current density decrease to $10 \text{ nA}/\text{cm}^2$. Consequently, the polarization potential range had to be increased to $\pm 500 \text{ mV}$ vs E_{corr} . A scan rate of $0.166 \text{ mV}/\text{s}$, in the range of $\pm 500 \text{ mV}$ vs E_{corr} , did not produce a good fit of data to the Stearn Geary equation, mainly for a high level of umidity in the gypsum paste.

Palavras-chave: Polarização potenciodinâmica, aço carbono, técnicas eletroquímicas.

Key words: Potentiodynamic polarization, carbon steel, electrochemical techniques.

INTRODUÇÃO

A corrosão de metais em pastas, argamassas e concretos de aglomerantes minerais é complexa, tanto pela diversidade de espécies iônicas presentes, como pela influência simultânea de processos de transferência de massa (oxigênio, água ou agentes agressivos), resultantes da sua interação com o meio ambiente.

Para a estimativa das taxas de corrosão do aço carbono nesses eletrólitos, a técnica de resistência à polarização (LP) tem sido muito aplicada, com resultados satisfatórios do ponto de vista tecnológico⁽¹⁻²⁾.

Mas, para a racionalização das especificações de aços e conglomerados minerais usados pela construção civil, avaliação de novos produtos no mercado, ou ainda para o desenvolvimento de materiais alternativos, há muito que se evoluir na compreensão e modelagem dos mecanismos de corrosão intervenientes.

Para este fim, são necessárias técnicas eletroquímicas mais elaboradas, p. ex. a polarização potenciodinâmica (PD) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), o que é uma tendência em trabalhos recentes na área⁽³⁻⁵⁾, mesmo porque equipamentos e softwares, hoje disponíveis, facilitam a sua aplicação. Como são técnicas ainda pouco aplicadas aos materiais em questão, é recomendável investigar a influência de variáveis inerentes à sua metodologia.

No caso particular da técnica de PD para aço carbono em eletrólito de baixa condutividade, estudada neste trabalho, a literatura diverge com velocidades de varredura desde $0,03 \text{ mV}/\text{s}$ ⁽³⁾ até $1 \text{ mV}/\text{s}$ ⁽⁴⁾, enquanto a ASTM G-59⁽⁵⁾ prescreve $0,167 \text{ mV}/\text{s}$, mas salienta que a norma pode não ser aplicável a todos os sistemas.

Sobre os riscos de se adotar velocidades de varredura arbitrárias, seja para LP ou PD, Mansfeld e Kending⁽⁶⁾ advertem que sistemas eletroquímicos podem demorar para responder a sinais elétricos, da mesma forma que circuitos formados por resistores e capacitores. Isto é endossado pela ASTM G 102⁽⁷⁾, a qual menciona que há que se observar a alteração da corrente, por efeitos capacitivos, podendo o erro ser diretamente proporcional à velocidade de varredura.

Do ponto de vista operacional, velocidades de varredura muito lentas podem inviabilizar experiências simultâneas em muitas amostras, dado a PD requerer um intervalo mínimo de polarização de $\pm 250 \text{ mV}$, para que se possa calcular as constantes de Tafel, mas este pode ser insuficiente em meios de baixa condutividade, tornando o tempo de duração do ensaio ainda maior.

Quanto à interferência no processo de corrosão, as taxas de varredura mais lentas devem afetar menos a superfície do metal, enquanto taxas mais rápidas tendem a manter a estabilidade do meio (não há tempo, para formação de filmes)⁽⁸⁾.

Dado o contexto, este trabalho, que se insere num particular projeto, teve por objetivo analisar ensaios de polarização potenciodinâmica de aço carbono em pasta de gesso, para diferentes idades de hidratação da pasta e de secagem ao ar do laboratório, comparando os seguintes parâmetros:

- a) velocidades de 0,166 mV/s e 1 mV/s, para um intervalo de polarização fixo em ± 500 mV vs E_{corr};
- b) intervalos de ± 250 mV e ± 500 mV, em relação a E_{corr}, para velocidade fixa em 1 mV/s;
- c) aumento da resistividade do eletrólito, efetuando-se os ensaios a 1, 5 e 13 dias de exposição do aço e de secagem natural da pasta, em laboratório.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Materiais empregados

O aço utilizado como eletrodo de trabalho (WE) foi o aço carbono comum, sendo que de uma única chapa de 15 mm, foram cortadas as 72 peças ensaiadas, com seção circular de 20 mm de diâmetro. Estas foram jateadas com areia fina, desengorduradas em xilol e decapadas em solução da ASTM G-1/90 (nº C.3.5), em banho de ultra-som. A área de ensaio de cada peça consistiu de uma das suas faces (3,14 cm²), sendo limitada por pintura de solução asfáltica (2 demãos), inclusive sobre o fio para contato elétrico previamente soldado na face oposta à de ensaio. Para medidas de perda gravimétrica, usadas para auxiliar a análise dos ensaios de PD, as peças (18 unidades), foram sustentadas por cabos plásticos fixados à tinta.

O gesso de construção civil empregado foi de pré-fabricação, com composição teórica, calculada a partir de análise química, de 97,3% de hemidrato β (CaSO₄.1/2H₂O) e 0,09% de anidrita (CaSO₄), e com baixo teor de impurezas (P₂O₅ total 0,01%, SiO₂ e insolúveis 0,29%, CaCO₃ 0,36%, MgCO₃ 0,31%, Al₂O₃+Fe₂O₃ 0,33%, CaO exc. 1,32%, pH 6,4). Por ser um meio neutro, a pasta de gesso não passiva o aço.

Água destilada foi usada no preparo da pasta, em misturador mecânico, numa proporção fixa de 0,80 kg/kg de hemidrato. Cada porção de pasta fresca era imediatamente despejada dentro de um molde apropriado, para formatar três placas de gesso, utilizadas como células eletroquímicas.

Célula eletroquímica

Cada célula consistiu de uma placa de gesso com seção de 10 cm x 10 cm e 4 cm de altura, havendo embutidas 6 peças de aço, com posição controlada através de um suporte também pré-moldado da mesma pasta e saturado de água. Foram preparadas 9 placas, de 3 diferentes porções de mistura, em 3 dias subsequentes.

Para cada variável de ensaio estudada (2 velocidades de varredura, 2 intervalos de polarização e 3 teores de umidade da pasta), ensaiou-se, geralmente, 6 peças de aço, sempre escolhidas duas a duas, em 3 placas diferentes e representativas das 3 porções pre-

paradas, de modo a se distribuir eventuais diferenças entre todos os conjuntos a serem comparados.

Como contra-eletrodo (CE), foi utilizada uma chapa de aço inoxidável, quadrada e com 10 cm de lado, justaposta à placa por esponja seca e um anel de borracha. Como eletrodo de referência (RE), usou-se eletrodo de calomelano saturado (SCE), por ser recomendado pelo fabricante para contato com gesso.

Na célula de ensaio, as distâncias aproximadas entre os eletrodos resultaram igual a 10 mm (entre WE e CE), e 7 \pm 2 mm (entre WE e RE).

Equipamento, operação e software utilizados

Os ensaios de polarização potenciodinâmica (PD) foram realizados em um potenciostato PAR 263 com impedância de 10 Gohm, operado pelo *software m352v.2.10*, de ensaios eletroquímicos, com compensação automática de queda ôhmica por interrupção de corrente. Havendo a recomendação do fabricante de se usar como tempo de interrupção de corrente (IR), o mesmo usado para incremento do potencial, na geração da rampa potenciodinâmica; o IR foi pré-fixado pelas velocidades de varredura estudadas e resultou igual a 1 s, no caso dos ensaios feitos com velocidade de 1 mV/s, e 6 segundos, nos ensaios com 0,166 mV/s.

O início da polarização foi fixado para uma oscilação de E_{corr} \leq 0,5 mV/s, na direção de varredura anódica e registrando-se os valores de corrente, até se atingir o final do intervalo pré-estabelecido em cada ensaio (+250 mV vs E_{corr} ou +500mV vs E_{corr}).

Na análise das curvas de polarização, o software faz uso da técnica de minimização de erros por χ^2 , e mais informações sobre os critérios numéricos de cálculo constam no manual do fabricante. No âmbito deste trabalho, cabe ressaltar que o valor de χ^2 é uma referência para se avaliar a aproximação da curva teórica traçada em relação aos valores experimentais. Um valor próximo de 0, indica um ajuste perfeito dos dados à equação de Stern-Geary. Valores típicos de χ^2 e ainda com razoável aproximação dos dados à equação teórica situam-se entre 2 e 100. Acima deste limite, tem-se a indicação de que os dados não estão seguindo a equação de Stern-Geary e algumas razões para isto podem ser: alterações na amostra no decorrer do experimento, presença de mais de duas reações importantes de oxidação, no sistema em corrosão.

Nos recursos do *software* utilizado, se fez uso também de um ajuste numérico dos dados por *sliding average* (n=20), de modo a se diminuir a dispersão dos resultados, porque muitas das curvas, nos ensaios com a pasta muito umedecida, apresentaram valores inaceitáveis de χ^2 , pelos critérios indicados, possivelmente por interferência de efeitos de difusão ou de reações secundárias. A análise dos resultados a seguir discute as informações das curvas de polarização, tanto na forma original como foram obtidas, quanto após o ajuste numérico indicado.

Para caracterizar a variação da condutividade da pasta de gesso, foram conduzidos ensaios de EIS, com amplitude de 5 mV vs E_{corr}.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela I: Resumo da análise das 54 curvas de polarização originais.

Idade do ensaio	Pasta de gesso Zreal ohm.cm ²	Tipo ensaio polarização dir. anódica, vs Ecorr	Resultados 6 chapas p/tipo ensaio e id.	Ecorr		Desl. E mV	icorr A/cm ²	Taxa cor. mmpy	ba mV	bc mV	B mV	χ^2	Obse- rva- ção
				mV SCE	mV SCE								
1 dia	950	TIPO PD-1 ± 500 mV 0,166mV/s IR = 6,02 s	Valor máx.	-581	-646	81	28,1E-6	327E-3	584	314	67	682	(1)
			Valor mín.	-639	-688	9	5,7E-6	67E-3	164	129	35	220	
			Média	-621	-672	51	16,0E-6	186E-3	243	197	44	460	(2)
		TIPO PD-2 ± 250 mV 1mV/s IR = 1 s	Valor máx.	-570	-586	76	58,6E-6	681E-3	291	259	57	592	(1)
			Valor mín.	-628	-680	8	13,5E-6	157E-3	183	100	28	81	
			Média	-593	-623	30	39,5E-6	459E-3	238	224	50	205	(2)
		TIPO PD-3 + 500 mV 1mV/s IR = 1 s	Valor máx.	-596	-654	120	61,6E-6	716E-3	367	270	66	608	(1)
			Valor mín.	-639	-736	58	10,4E-6	120E-3	175	136	33	59	
			Média	-614	-699	85	36,9E-6	429E-3	262	211	50	357	(3)
5 dias	2082	TIPO PD-1 ± 500 mV 0,166mV/s IR = 6,02 s	Valor máx.	-589	-684	147	29,2E-6	340E-3	495	285	74	602	(4)
			Valor mín.	-621	-736	67	5,2E-6	61E-3	63	106	17	101	
			Média	-608	-703	95	15,1E-6	176E-3	258	196	47	327	(5)
		TIPO PD-2 ± 250 mV 1mV/s IR = 1 s	Valor máx.	-588	-636	76	80,7E-6	938E-3	538	276	79	479	(5)
			Valor mín.	-612	-679	26	9,9E-6	116E-3	155	104	27	75	
			Média	-597	-656	59	32,4E-6	377E-3	294	180	48	285	(6)
		TIPO PD-3 + 500 mV 1mV/s IR = 1 s	Valor máx.	-597	-722	144	93,2E-6	1,084	670	395	108	657	(5)
			Valor mín.	-634	-748	95	13,2E-6	154E-3	140	123	28	84	
			Média	-610	-735	125	44,4E-6	517E-3	343	243	61	260	(6)
13 dias	1,83E6	TIPO PD-1 ± 500 mV 0,166mV/s IR = 6,02 s	Valor máx.	-213	-109	141	18,3E-9	212E-6	7066	3229	962	0,08	(6)
			Valor mín.	-250	-151	79	993E-12	12E-6	547	694	133	0,02	
			Média	-232	-132	100	6,9E-9	80E-6	2836	1544	417	0,04	(7)
		TIPO PD-2 ± 250 mV 1mV/s IR = 1 s	Valor máx.	-167	-93	96	39,9E-9	464E-6	7752	27000	2615	0,19	(6)
			Valor mín.	-219	-143	41	1,7E-9	20E-6	983	1061	222	0,02	
			Média	-190	-118	72	14,1E-9	164E-6	2938	9542	917	0,07	(7)
		TIPO PD-3 + 500 mV 1mV/s IR = 1 s	Valor máx.	-168	-112	77	9,2E-9	107E-6	3683	4577	886	0,10	(6)
			Valor mín.	-229	-179	45	2,3E-9	26E-6	934	999	210	0,03	
			Média	-195	-136	60	4,6E-9	53E-6	1656	1809	374	0,06	(7)

Observações:

- (1) Nos ensaios a 1 dia de idade, por questão operacional, ensaiou-se 7 chapas no primeiro e segundo tipo de ensaio e apenas 4 no terceiro;
- (2) Em 3 das 7 curvas, excluiu-se picos de queda de densidade de corrente, na região de $E_{i=0}$, para diminuir χ^2 a valores < 500;
- (3) Em 2 das 4 curvas, excluiu-se picos de queda de densidade de corrente, na região de $E_{i=0}$, para diminuir χ^2 a valores < 500;
- (4) Para 1 das 6 curvas, não foi possível calcular as constantes ba e bc, na região de $E_{i=0}$. Em outra chapa, excluiu-se picos de queda de densidade de corrente, para diminuir χ^2 a valor < 500;
- (5) Para 2 das 6 curvas, excluiu-se picos de queda de densidade de corrente, na região de $E_{i=0}$, para diminuir χ^2 a valores < 500;
- (6) Em 2 das 6 curvas, desprezou-se variações localizadas de corrente, na região anódica, para obter-se valores de χ^2 na faixa de 20 a 30 e que são elevados se comparados aos restantes dos ensaios nesta idade;
- (7) Condições ambientais de realização dos ensaios: 20 ± 2 °C e U. R. 85 ± 15 %.

Na Tab. I, consta um resumo da análise das 54 curvas originais de polarização, cabendo salientar:

a) várias ensaios a 1 e 5 dias apresentaram dispersão dos dados na região de $E_{i=0}$, tendo-se omitido os picos de queda de corrente, para se obter valores de $\chi^2 < 500$. Isto está indicado, para cada tipo de ensaio, na coluna de observações da Tab. I, e pode-se constatar que o ensaio tipo PD-2 foi o que menos apresentou interferência dessa natureza, possivelmente, por ser um ensaio rápido, com polarização não elevada e que gerou menos modificações na interface aço/pasta;

b) se imposto o valor limite de 100 para χ^2 , os resultados dos ensaios a 1 e 5 dias só seriam aceitáveis com ajuste numérico dos dados, por rotina do *software*. Para cerca de 80 % das 34 curvas relativas a estes ensaios, o ajuste numérico permitiu obter-se valores de $\chi^2 < 100$. Para 2 curvas não foi possível efetuar o ajuste para $\chi^2 < 100$, sendo estas pertencentes ao conjunto de ensaios PD-1 para 5 dias;

c) o ajuste das curvas, praticamente, não afetou os valores de $E_{i=0}$, que constam na Tab. I, mas os valores de i_{corr} resultaram até 100% maiores, exceto para as curvas de 13 dias. Logo, os valores da constante B também sofreram alteração e os novos valores calculados constam na Tab. II;

d) os valores obtidos para a constante B, sejam nas curvas originais ou recalculadas, permitem indicar que para teor de umidade elevado na pasta de gesso (idades iniciais de 1 e 5 dias), a polarização foi, principalmente, controlada por ativação. Na pasta seca, com baixo teor de umidade no meio, passou a haver controle por concentração (difusão das espécies envolvidas no processo eletroquímico, pela camada de ferrugem e/ou pela pasta de gesso);

e) pelos valores médios de i_{corr} , indicados por negrito e itálico na Tab. II, resultam perdas eletroquímicas de 0,74 mg/cm² (1 dia); 5,82 mg/cm² (5 dias) e 10,09 mg/cm² (13 dias), tomando-se a área líquida da face de ensaio das peças. Por perda gravimétrica, os valores correspondentes obtidos foram: 0,99 mg/cm², 5,10 mg/cm² e 9,68 mg/cm², confirmando-se, portanto, as medidas eletroquímicas efetuadas.

Tabela II: Valores médios de i_{corr} , da constante B de Stern-Geary e de χ^2 , resultantes para as curvas de polarização, após ajuste numérico pelo *software* usado.

Parâmetro/ idade e tipo ensaio	PD-1	PD-2	PD-3
i_{corr}	1 dia	37 $\mu A/cm^2$	70 $\mu A/cm^2$
	5 dias	27 $\mu A/cm^2$	100 $\mu A/cm^2$
	13 dias	10 nA/cm^2	7 nA/cm^2
B	1 dia	73 mV	76 mV
	5 dias	71 mV	111 mV
	13 dias	585 mV	564 mV
χ^2	1 dia	83	100
	5 dias	26 (*)	77
	13 dias	0,30	0,01

(*) Duas curvas foram desconsideradas, com $\chi^2 \gg 100$.

CONCLUSÕES

No meio neutro e com umidade elevada da pasta de gesso, as condições de polarização potenciodinâmica mais apropriadas para o aço carbono foram de ± 250 mV vs E_{corr} , com varredura de 1mV/s (apenas 2 curvas, em 13 ensaios, apresentaram maior dispersão). O intervalo de ± 500 mV vs E_{corr} não foi adequado, seja para 0,166 mV/s ou 1mV/s. Cerca de 50 % de 23 curvas geradas por este intervalo, apresentaram dispersão significativa de dados na região de $E_{i=0}$ e um maior deslocamento deste valor em relação a E_{corr} .

Para baixos teores de umidade da pasta, foi necessário aumentar a polarização para ± 500 mV vs E_{corr} , e as curvas com varredura de 1mV/s apresentaram, ligeiramente, menor dispersão e melhores ajustes.

A velocidade de 0,166 mV/s, no intervalo de ± 500 mV vs E_{corr} , gerou dados com menor ajuste à equação de Stern Geary, principalmente, para teores de umidade elevados da pasta. Isto pode ter ocorrido por mudanças na interface do metal com o meio, durante a realização prolongada do ensaio, ou por ser necessário um ajuste do tempo de interrupção de corrente.

AGRADECIMENTOS

À Fund. de Amp. à Pesquisa do Est. de S. Paulo (FAPESP) e ao Dep. de Eng. de Constr. Civil-EPUSP.

REFERÊNCIAS

- (1) González, J.A., Feliú, S., Rodríguez, P. López, W., Ramírez, E., Alonso, A., Andrade, C. Some questions on the corrosion of steel in concrete. Part II: Corrosion mechanism and monitoring, service life prediction and protection methods. *Materials and Structures*, Vol. 29, March 1996, pp 97-104.
- (2) Bauer, E. Avaliação comparativa da influência da adição de escória de alto-forno na corrosão de armaduras através de técnicas eletroquímicas. Tese de doutorado. São Paulo, EPUSP, 1995. p. 37
- (3) Raupach, M. Investigations on the influence of oxygen on corrosion of steel in concrete-Part 2. *Materials and Structures*, Vol. 29, May 1996, p. 227-232
- (4) Gu, P., Xie, P., Beaudoin, J.J. Some applications of AC impedance spectroscopy in cement research. *Cement, Concrete and Aggregates*, Vol. 17, Nº 2, December 1995, pp 113-118.
- (5) ASTM. Standard practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements, ASTM G59-91. ASTM, Vol. 03.02, 1995, p 216-219
- (6) Mansfeld, F., Kendig, M. Concerning the choice of scan rate in polarization measurements. *Corrosion*, Vol. 37, Nº 9, September 1981, pp 545-546.
- (7) ASTM. St. practice for calculating corrosion rates and related information from electrochemical measurements, ASTM G102-89. ASTM, Vol. 03.02, 1995.
- (8) Siebert, O.W. Application of the rapid-scan potentiodynamic polarization technique for corrosion studies. *Eletrochemical Techniques for corrosion engineering*. Baboian, R. Texas, NACE, 1986, p. 82.