

EFEITO DA RELAÇÃO ENTRE ÁREA DE CORROSÃO E ÁREA PROTEGIDA NA RESPOSTA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

ISOLDA COSTA

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN,
Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo-S.P.

RESUMO

A resposta de impedância eletroquímica de uma amostra com revestimento e sob corrosão depende da relação (r) entre a área protegida e a área sob corrosão. Neste trabalho, razões r decrescentes foram ensaiadas por impedância eletroquímica. Respostas típicas apenas do revestimento foram obtidas para r elevadas. A diminuição em r causou o aparecimento do processo de corrosão na resposta de impedância para revestimento com resistência elevada, enquanto que um revestimento com resistência muito elevada, produziu apenas a resposta característica do revestimento para todas razões r testadas.

INTRODUÇÃO

Vários trabalhos publicados⁽¹⁻¹³⁾ nos últimos anos têm mostrado que a técnica de impedância eletroquímica é particularmente útil para analisar processos que ocorrem em interfaces bem como para estudar o desempenho de revestimentos protetores. Se uma larga faixa de frequências for empregada na análise de impedância, então os vários processos envolvidos na ação protetora do revestimento podem ser determinados. A interpretação dos resultados de impedância permite a determinação dos componentes individuais de um circuito elétrico equivalente que melhor se aproxima do comportamento da interface revestimento/solução. A análise das variações nos valores dos componentes do circuito durante imersão fornece não apenas informação mecanística sobre a degradação do revestimento, mas também um meio quantitativo de comparação do desempenho de amostras diferentes⁽¹⁴⁾.

Embora a técnica de impedância eletroquímica apresente diversas vantagens sobre as técnicas a corrente contínua (d.c.), esta possui algumas limitações. Muitas das limitações da técnica de impedância estão relacionadas com a interpretação dos dados. Em alguns casos um modelo apropriado que se adeque aos dados de impedância, não é encontrado. Em outros casos, mesmo quando o circuito equivalente é conhecido os valores dos seus componentes não podem ser calculados. A análise do espectro de impedância também é difícil quando um dos componentes do modelo apresenta um valor elevado, ou quando as constantes de tempo dos vários processos interagem. No caso de metais com revestimento orgânico, se no período inicial de imersão a resposta de impedância for altamente capacitiva, o comportamento na região de baixas frequências não pode ser resolvido em componentes individuais, ou pode apenas ser resolvido em períodos mais longos de imersão⁽¹⁶⁾, quando o revestimento começa a perder suas propriedades protetoras.

Titz et al⁽¹⁷⁾ utilizaram medidas de impedância eletroquímica para descrever quantitativamente revestimentos com e sem defeitos. Estes autores concluíram que se produtos de corrosão insolúveis, formados durante exposição prolongada no potencial de corrosão, cobriam a área anódica da interface metal/eletrolito e fechavam os poros ou as regiões de defeitos no revestimento, então a caracterização da proteção contra a corrosão por revestimentos imperfeitos poderia tornar-se difícil.

Feliu e colaboradores⁽¹⁸⁾ utilizaram películas facilmente removíveis para separar o efeito do substrato metálico do efeito do revestimento, nos diagramas de impedância. O sistema metal-revestimento produziu apenas um único semi-círculo cujo diâmetro foi maior que o do semi-círculo correspondente ao substrato sem revestimento. Foi sugerido que o semi-círculo correspondente ao sistema metal-revestimento incluía ambos, a resistência iônica do revestimento e a resistência à polarização da reação de corrosão. Dois semi-círculos apenas foram observados quando a constante de tempo correspondente à reação de corrosão, τ_2 , tornou-se mais elevada que a resistência iônica do revestimento, τ_1 . A condição $\tau_2 \gg \tau_1$ apenas foi observada quando os poros no revestimento excederam um tamanho crítico. Anteriormente, Faidi e Scantlebury⁽¹⁹⁾ também haviam observado apenas um semi-círculo em regiões de altas frequências quando $R_1 \gg R_2$, dois poderiam ser vistos quando $R_1 > R_2$, e um semi-círculo na região de baixas frequência foi identificado para valores de R_1 próximos a R_2 , com R_1 representando as características da solução de alta resistência ou de revestimentos orgânicos, e R_2 representando o processo de corrosão.

Portanto, para revestimentos altamente resistivos, mesmo após corrosão ter se iniciado sobre a superfície, a resposta de impedância somente proporciona informação concernente ao revestimento. Isto parece ser particularmente verdadeiro quando a

área em corrosão é pequena comparada com a área protegida.

O objetivo deste trabalho foi o de investigar o efeito da razão entre área protegida e área em corrosão na resposta de impedância.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados como substratos corresponderam a dois aços (A1 e A2) cuja composição química é mostrada na tabela 1.

Tabela 1 - Composição química dos substratos usados.

Aço	A1	A2
C	0.076	0.11
Si	0.36	0.47
Mn	0.36	0.78
S	0.009	0.010
P	0.093	0.013
Cr	0.88	0.50
Ni	0.013	0.02
Cu	0.28	0.32
Fe	balanço	balanço

A superfície dos aços foi preparada por polimento mecânico com papel de carbetto de silício até grana 1200. As amostras foram então desengraxadas com tricloroetileno em um banho ultrassônico, enxaguadas em água deionizada, secas com ar quente, e estocadas em dessecador com sílica gel por 3 dias antes da aplicação do revestimento. Após este período, uma resina alquídica foi aplicada sobre a superfície e as amostras revestidas foram deixadas em um dessecador por 12 horas, antes de serem curadas em uma estufa a 40 °C por 4 horas. A espessura do revestimento seco foi medida, situando-se na faixa entre 24 e 27 μm . O revestimento resultante, transparente, permitiu a observação do desenvolvimento de corrosão, empolamento ou delaminação nas amostras. A área exposta ao meio corrosivo correspondeu a 10 cm^2 .

As amostras foram então imersas em uma solução aerada 3,5 % (peso) de cloreto de sódio, e o comportamento de corrosão foi monitorado medindo-se o potencial de corrosão e a resposta de impedância eletroquímica, além de observação visual.

Procedimento experimental

O potencial de circuito aberto das amostras foi medido utilizando-se um eletrometro de alta impedância. As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas sob controle potencioestático no potencial de circuito aberto, utilizando-se uma faixa de frequência de 65 kHz a 20 mHz, em função do tempo de exposição ao meio corrosivo.

O arranjo experimental consistiu de três eletrodos, eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de calomelano saturado, e eletrodo auxiliar de grafita

com área superficial de aproximadamente 158 cm^2 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desenvolvimento do potencial de corrosão com o tempo de imersão e os diagramas esquemáticos de Nyquist para as amostras testadas são mostrados nas figuras 1 e 2.

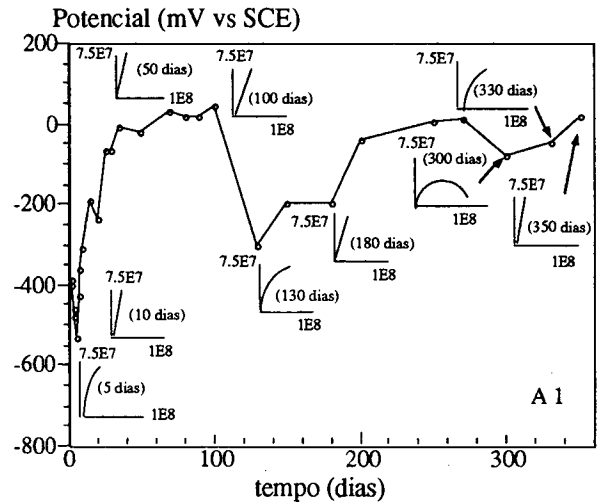


Fig. 1 - Potencial de corrosão em função do tempo de imersão e diagramas de Nyquist para substrato A1.

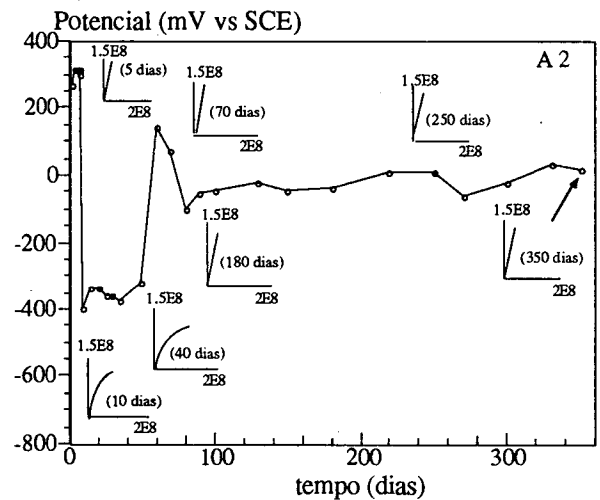


Fig. 2 - Potencial de corrosão em função do tempo e diagramas de Nyquist correspondentes para substrato A2.

Pode-se verificar nas figuras 1 e 2 que após 350 dias de imersão a resposta de impedância para as duas amostras testadas correspondeu a um arco capacitivo com raio quase infinito, típico de um revestimento altamente resistivo. Os potenciais medidos neste período de ensaio, também indicaram a característica protetora do revestimento. Para a amostra A1, o arco capacitivo inclinou-se alternadamente em direção ao eixo real e ao eixo imaginário, o que na maioria das vezes foi

acompanhado pelo deslocamento do potencial em direção a valores mais nobres ou mais ativos. No caso da amostra correspondente ao substrato A2, após 40 dias de imersão entretanto, o arco inclinou-se em direção ao eixo imaginário e o potencial de corrosão deslocou-se em direção a valores mais nobres. Estes efeitos indicam o bloqueamento das áreas ativas por produtos de corrosão.

Todas as amostras testadas apresentaram pequenos pontos de corrosão desde os primeiros dias de imersão. A figura 3 mostra as características de corrosão da amostra correspondente ao substrato A2 após 50 dias de imersão. Um ponto preto pequeno e áreas de empolamento podem ser notados na amostra.

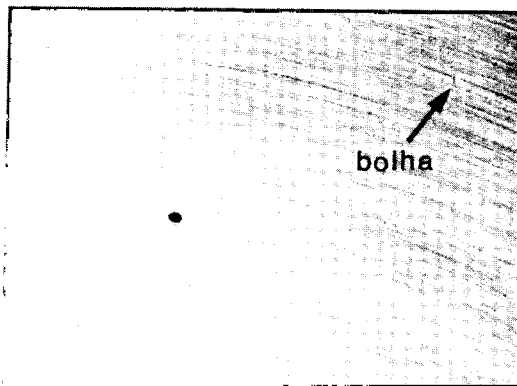


Fig. 3 - Características de corrosão da amostra A2 após 50 dias de imersão.

Pequenas regiões com produtos de corrosão escuros e áreas delaminadas foram também observadas sobre a superfície da amostra A1, embora a resposta de impedância de ambas amostras ensaiadas apenas mostrasse a resposta característica de revestimentos altamente resistivos.

Após 350 dias de imersão as amostras foram removidas da solução e áreas crescentes da amostra foram sucessivamente cobertas com uma mistura de resina e cera de abelha, de forma a aumentar a proporção da área corroída em relação à área intacta. O objetivo desse procedimento foi o de verificar a possibilidade de se obter a resposta referente à corrosão no diagrama de impedância, uma vez que esta era observada sobre a superfície. Com esta finalidade assumiu-se que a área real de corrosão correspondia à área total coberta por produtos de corrosão. Ensaio de impedância foram realizados após cada etapa de redução na área exposta ao meio corrosivo (A), e as respostas respectivas correspondentes às amostras ensaiadas são mostradas na figura 4 (a) e (b). Nota-se nesta figura que a amostra correspondente ao substrato A2 produziu apenas arcos capacitivos que inclinaram-se em direção ao eixo real após a área exposta ser consecutivamente

reduzida de 10 cm² para 1 cm². Todavia, para a amostra A1 o semi-círculo foi completado quando a área total exposta foi aproximadamente 1 cm². Nesta condição a resposta de impedância também mostrou uma reta na região de baixas frequências, indicadora de processos controlados por difusão, relacionados com os processos de corrosão sob o revestimento. A resistência do revestimento foi da ordem de 25 MΩ.cm², característica de revestimentos altamente resistivos. O achatamento do semi-círculo sugere a interação de mais de um processo e suas constantes de tempo respectivas na resposta de impedância. A área corroída nesta amostra correspondeu a aproximadamente 2x10⁻² cm². As observações feitas indicaram que a razão entre área protegida e área corroída afeta a resposta de impedância de um sistema metal-revestimento que apresenta corrosão localizada.

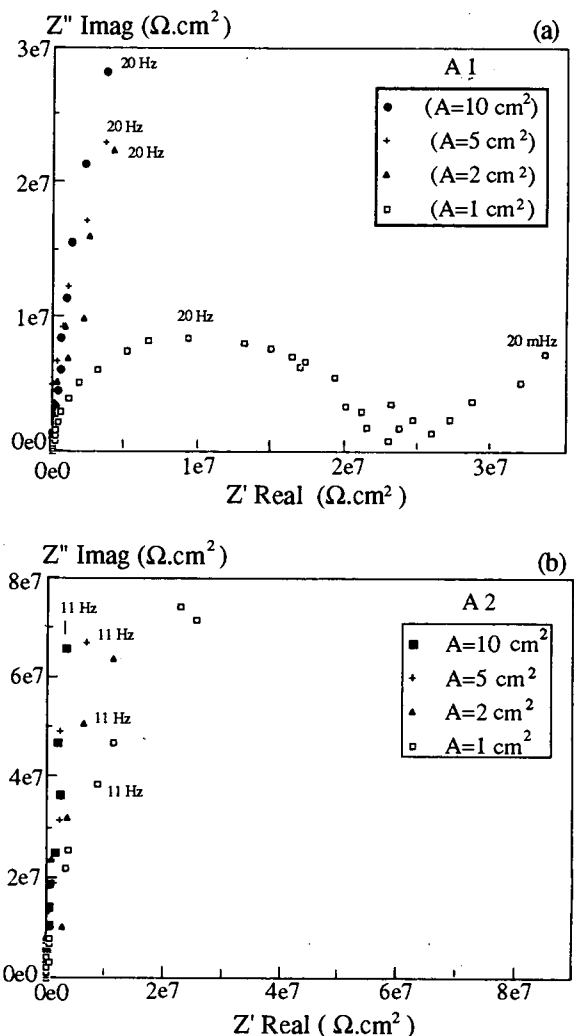


Fig. 4 - Diagramas de Nyquist das amostras (a) A1 e (b) A2, após sucessivas reduções na área exposta.

Pode-se dizer com base nos resultados obtidos que somente quando a razão entre área protegida e área corroída, r , foi de cerca de 50, os processos de corrosão puderam ser identificados na resposta de impedância. Todavia, para razões r mais elevadas, somente a resposta correspondente ao revestimento foi obtida. Isto é facilmente visualizado na figura 4 (b), onde a área corroída correspondente foi também cerca de $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, embora apenas a resposta do revestimento tenha sido identificada. Mesmo após a área exposta ter sido reduzida para aproximadamente $0,2 \text{ cm}^2$, a resposta obtida foi apenas a do revestimento, sugerindo que se a resistência do revestimento é extremamente elevada, o ensaio de impedância fornece apenas informação sobre o revestimento altamente protetor.

Os resultados permitem concluir que a razão entre a área em corrosão (anódica) e a área protegida (catódica) em amostras com revestimento protetor, tem um efeito significativo na resposta de impedância, particularmente para revestimentos altamente resistentes.

CONCLUSÕES

A resposta de impedância de amostras com revestimento protetor onde se observa pontos de corrosão é afetada pela razão entre a área protegida (catódica) e a área corroída (anódica), no caso de revestimentos altamente resistentes. Para razões $r = \text{área catódica/área anódica}$ elevadas, apenas a resposta característica do revestimento é produzida. Se a razão r for diminuída, os efeitos dos processos de corrosão podem eventualmente vir a ser identificados nos diagramas de impedância. Entretanto, para revestimentos altamente resistentes, mesmo quando a proporção de área catódica é bastante reduzida, somente a resposta do revestimento pode ser identificada no diagrama de impedância.

REFERÊNCIAS

- (1) Hammond, J.S., Holubka, J.W., and Dickie, R.A.; *J. Coatings Technol.*, **51**, (1979), 45.
- (2) Walker, P., *Off. Dig., J. of Paint Technol. and Engineering*, **37**, No. 491, (1965), 1561.
- (3) Sussex, G.A.M., and Scantlebury, J.D.; *Proc. of 9th Int. Cong. on Met. Corr.*; Vol 3, Toronto, 1984, 85.
- (4) Hubrecht, J., Vereecken, J., and Piens, M.; *J. Electrochem. Soc.*, **131**, (1984), 2010.
- (5) Sato, Y.; *Prog. Org. Coatings*, **9**, (1981), 85.
- (6) Hepburn, B.J., Gowers, K.R., and Scantlebury, J.D.; *Br. Corros. J.*, **21**, No. 2, (1986), 105.
- (7) Callow, L. M., and Scantlebury, J. D.; *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **64**, (1981), 119.
- (8) Beaunier, L., et al; *Surf. Technol.*, **4**, (1976), 4.
- (9) Scantlebury, J.D., and Sussex, G.A.M.; *Proc. of Conf. on Corrosion Control by Organic Coatings*; Bethlehem, Pa, 1980, 235.

- (10) Hepburn, B.J., Callow, L.M., and Scantlebury, J.D.; *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **67**, (1984), 193.
- (11) Mansfeld, F., Jeanjaquet, S.L., and Kendig, M.W.; *Corr. Sci.*, **26**, (1986), 735.
- (12) Hubrecht, J., and Vereecken, J.; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, (1985), 2886.
- (13) Picaud, Th., Duprat, M., and Dabosi, F.; *"Electrochemical Methods in Corrosion Research"*, (ed. Duprat, M.), Materials Science Forum, Vol.8, 1986, 303.
- (14) Walker, P.; *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **66**, (1983), 188.
- (15) Walter, G.W.; *Corr. Sci.*, **26**, No.9, (1986), 681.
- (16) Mansfeld, F., Kendig, M.W., and Tsai, S.; *Corrosion*, **38**, (1982), 478.
- (17) Titz, J., Wagner, G.H., Spähn, H., Ebert, M., Jüttner, K., & Lorenz, W.J.; *Corr.*, **46**, (1990), 989.
- (18) Feliu, S., Galván, J.C., and Morcillo, M.; *Corr. Sci.*, **30**, No.10, (1990), 989.
- (19) Faidi, S.E., and Scantlebury, J.D.; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, No.4, (1989), 990.

SUMMARY

Coated and corroding specimens presenting only response typical of the coating had the ratio between their protective and corroding area successively reduced in order to test the effect of this ratio on the impedance response. It was found that for fairly highly resistive coatings the decrease in the ratio between protective and corroding area caused the appearance of the corrosion process on the impedance diagram, whereas for too highly resistant coatings, only the response characteristic of the coating was noticed when the protective area was reduced.