

## 5. Ensaio de polarização

### 5.1. Técnica/metodologia de ensaio

Os ensaios de polarização são realizados com corrente contínua e normalmente com controle de potencial. Os ensaios de polarização potencioestática, ou potenciodinâmica, são realizados com uma célula eletroquímica conforme mostrado nas Figuras 3.17 e 4.1. É comum lixar com água, ou lixar e polir os corpos de prova antes dos ensaios. Os corpos de prova devem ter, de preferência, acabamento de superfície igual ou similar àquele de serviço do material para que os ensaios de laboratório sejam realizados em condições mais próximas possíveis das condições reais de serviço dos materiais. Os corpos de prova devidamente preparados, limpos e secos são fixados na célula eletroquímica. Em seguida, o eletrólito é despejado no interior da célula para dar início ao ensaio.

Nos ensaios com circuito aberto registra-se o potencial elétrico em função do tempo a partir do momento que o eletrólito entra em contato com a área de ensaio do eletrodo de trabalho. Nesse ensaio, o equipamento somente registra o potencial elétrico da amostra (eletrodo de trabalho) com relação ao eletrodo de referência, como explicado na seção 3.4. O ensaio com circuito aberto é realizado para medir o potencial de corrosão, saber o tempo mínimo necessário para estabilização do potencial elétrico ou saber o comportamento relativo entre as correntes anódica e catódica do sistema com o tempo de imersão de acordo com a finalidade do estudo, pois o potencial elétrico evolui em função delas. Por exemplo, o ensaio com circuito aberto pode ser usado no estudo de inibidores de corrosão para saber se o inibidor atua na inibição da corrente anódica (inibidor anódico), da corrente catódica (inibidor catódico) ou em ambas as correntes (inibidor misto).

O tempo para estabilização do potencial elétrico é necessário para realizar os ensaios de polarização a partir do potencial de corrosão. Portanto, primeiramente é necessário determinar esse tempo para, em seguida, realizar os ensaios com circuito fechado, conforme mostrado nas Figuras 4.1b e 4.1c. Quando o ensaio de polarização é realizado com varredura de potenciais somente em um sentido é chamado de **voltametria linear**. Quando o ensaio fecha um ciclo de varredura de potenciais é chamado de **voltametria cíclica** (veja na Figura 9.22).

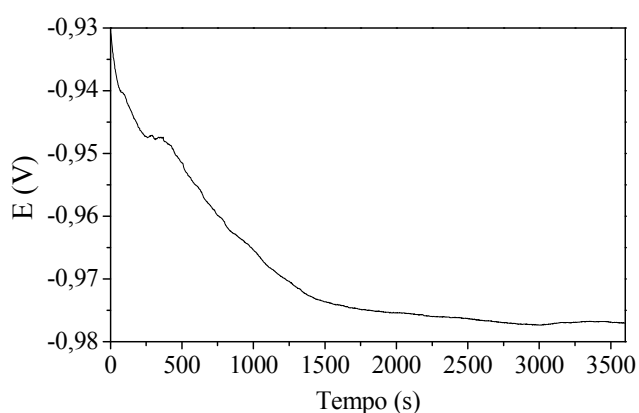
No ensaio de polarização potenciodinâmica (ou potencioestática) há uma diferença entre a corrente registrada pelo equipamento e a corrente de Faraday – corrente devida às reações de oxidação e de redução na interface eletrodo/eletrolito. Os elétrons gerados pela reação de oxidação de um metal (corrente de Faraday anódica) não correspondem aos elétrons que saem do metal durante a polarização anódica (corrente externa registrada pelo equipamento), pois o potencial imposto força a saída de elétrons do metal. Saem mais elétrons além daqueles que são gerados pela reação de oxidação, gerando corrente suplementar de elétrons que estavam no metal (armazenados no metal) – que não são provenientes da reação de oxidação do metal.

O mesmo acontece na polarização catódica. Os elétrons consumidos pela(s) reação(ões) de redução (corrente de Faraday catódica) não correspondem aos elétrons que entram no metal durante a polarização (corrente externa registrada pelo equipamento), pois o potencial imposto

força uma entrada maior de elétrons no metal do que aqueles que são consumidos. No primeiro caso, a diferença entre a corrente de Faraday e a corrente registrada gera uma corrente anódica armazenada, e no segundo caso gera uma corrente catódica armazenada.

O efeito da corrente armazenada devido à diferença entre a corrente de Faraday e a corrente externa (medida pelo equipamento) pode ser observado pela diferença entre o potencial de corrosão medido com circuito aberto ( $E_{cor}^{ca}$ ) e aquele do ensaio de polarização potenciodinâmica quando a corrente externa é igual a zero ( $E_{cor}^{i=0}$ ). No ensaio de polarização potenciodinâmica é comum realizar uma varredura de potenciais de um valor inferior até um valor superior com relação ao potencial de corrosão medido com circuito aberto (voltametria linear). Por exemplo, uma varredura de  $-150$  mV até  $+150$  mV com relação ao potencial de corrosão medido com circuito aberto (vs.  $E_{cor}^{ca}$ ). Neste caso, o valor do potencial, quando a corrente ou a densidade de corrente do ensaio é igual a zero, não coincide com o valor do potencial de corrosão medido com circuito aberto.

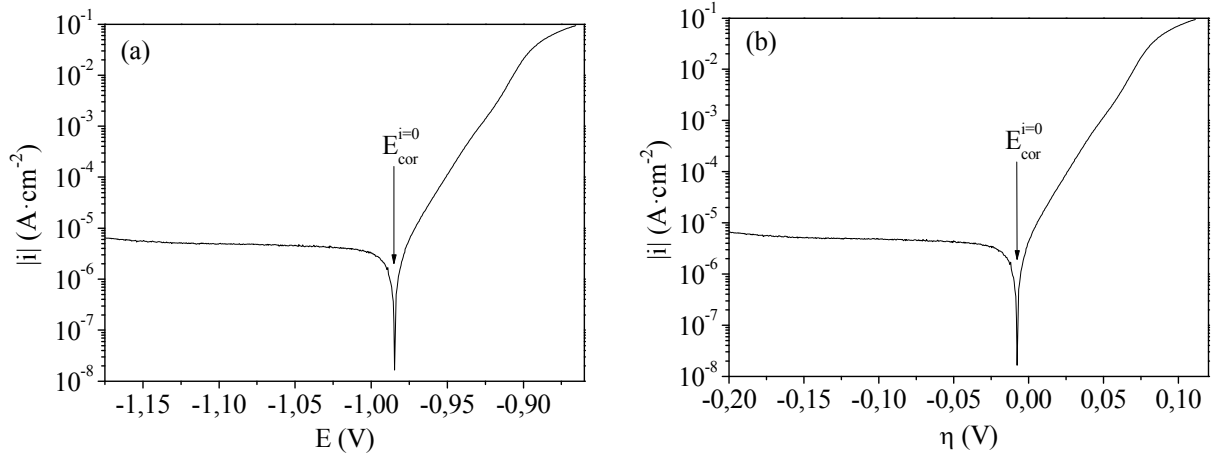
A Figura 5.1 mostra a evolução do potencial elétrico do aço AISI 1010 galvanizado em função do tempo de imersão em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente. Pode-se observar que o potencial atinge um valor estacionário após aproximadamente 3000 s (50 min). Portanto, o valor do potencial de corrosão medido com circuito aberto ( $E_{cor}^{ca}$ ) é de aproximadamente  $-0,977$  V.



**Figura 5.1.** Evolução do potencial elétrico do aço AISI 1010 galvanizado em função do tempo de imersão em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente. Medidas realizadas com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado.

Uma hora após a imersão foi realizado, na mesma amostra, o ensaio de polarização potenciodinâmica a  $0,25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , com varredura no sentido positivo do potencial, do menor para o maior valor, iniciando em  $-1,177$  V até  $-0,877$  V (Figura 5.2a). Isso significa que o ensaio foi feito com varredura de  $-200$  mV a  $+100$  mV com relação ao potencial de corrosão obtido com circuito aberto (vs.  $E_{cor}^{ca}$ ). Pode-se observar na Figura 5.2a que a densidade de corrente tem valor igual a zero quando o potencial  $E_{cor}^{i=0}$  é de aproximadamente  $-0,985$  V. Este potencial é considerado como sendo o potencial de corrosão, mas ele não apresenta o mesmo valor do

potencial de corrosão medido com circuito aberto (Figura 5.1). Essa defasagem de potencial é atribuída à diferença entre a corrente de Faraday e a corrente externa (registrada pelo equipamento).



**Figura 5.2.** Ensaio de polarização potenciodinâmica realizado a  $0,25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  na mesma amostra de aço AISI 1010 galvanizado da Figura 5.1 uma hora após imersão em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente. Apresentação do resultado de ensaio em função de  $E$  (entre  $-200 \text{ mV}$  até  $+100 \text{ mV}$  vs.  $E_{cor}^{ca}$ ) (a) e em função de  $\eta$ , onde  $\eta = E - E_{cor}^{ca}$  (b).

$E_{cor}^{ca}$  é o potencial de corrosão medido com circuito aberto ( $-0,977 \text{ V}$ ). Ensaio realizado com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado.

Zhang *et al.* [1] mostraram matematicamente essa diferença de corrente que ocorre durante os ensaios de polarização. Considerando que a densidade de corrente externa seja  $i$ , que a densidade de corrente de Faraday seja  $i_f$  e que a densidade de corrente armazenada seja  $i_d$ , pode-se afirmar que para uma polarização no sentido positivo do potencial, do menor para o maior valor de potencial [1]:

$$i^p(E) = |i_f(E)| + |i_d(E)| \quad (5.1)$$

e para uma polarização no sentido negativo do potencial, do maior para o menor valor de potencial [1]:

$$i^n(E) = |i_f(E)| - |i_d(E)| \quad (5.2)$$

onde os índices  $p$  e  $n$  indicam varredura no sentido positivo e negativo do potencial ( $E$ ), respectivamente.

As Equações 5.1 e 5.2 mostram que, durante o ensaio de polarização, quando a densidade de corrente externa é igual a zero ( $i = 0$ ), a densidade de corrente de Faraday é diferente de zero ( $|i_f| = \pm |i_d|$ ). Sabe-se que, com circuito aberto, a corrente total de Faraday é igual a zero quando a

corrente anódica é igual à corrente catódica, em módulo. Sabe-se também que o potencial medido com circuito aberto, quando a corrente anódica é igual à corrente catódica (em módulo), corresponde ao potencial de corrosão. Portanto, o potencial  $E_{cor}^{i=0}$ , quando a corrente ou a densidade de corrente externa é igual a zero no ensaio de polarização potenciodinâmica, não é igual ao potencial de corrosão  $E_{cor}^{ca}$  medido com circuito aberto. Essa diferença pode ser mostrada fazendo os gráficos de polarização em função do sobrepotencial ( $\eta = E - E_{cor}^{ca}$ ), como mostra a Figura 5.2b. Os valores de  $\eta$  da Figura 5.2b foram calculados subtraindo-se os valores dos potenciais da Figura 5.2a daquele do potencial de corrosão da Figura 5.1, medido com circuito aberto ( $E_{cor}^{ca} = -0,977 \text{ V}$ ). Portanto, as Figuras 5.2a e 5.2b são do mesmo ensaio, mas os resultados do ensaio são apresentados em função de  $E$  na Figura 5.2a e em função de  $\eta$  na Figura 5.2b, onde  $\eta = E - E_{cor}^{ca}$ . Pode-se observar na Figura 5.2b que o potencial de corrosão  $E_{cor}^{i=0}$ , quando  $i = 0$  no ensaio de polarização, fica deslocado para o lado esquerdo do valor zero de  $\eta$  ( $E_{cor}^{i=0} < E_{cor}^{ca}$ ).

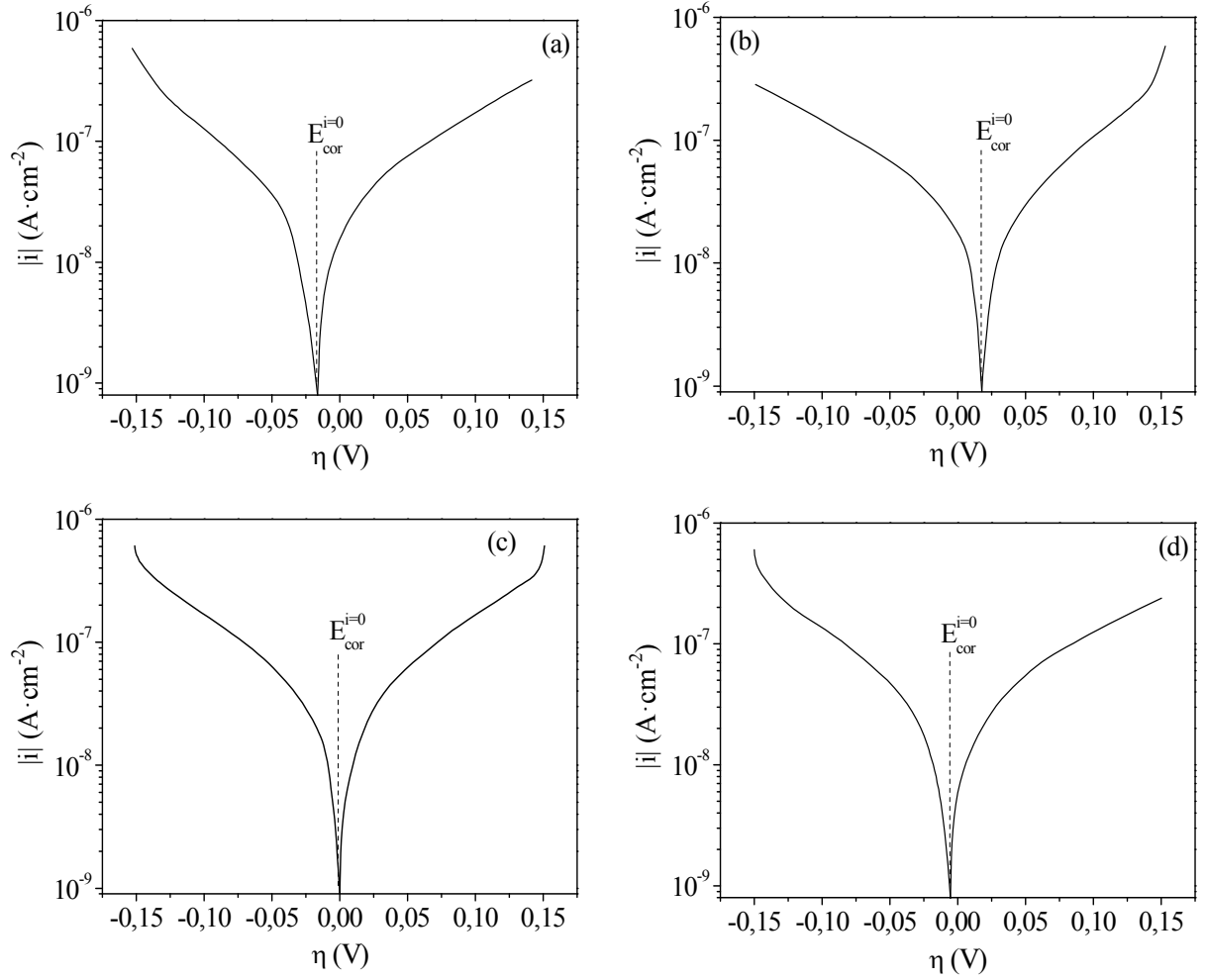
Quando o ensaio de polarização potenciodinâmica é feito com varredura no sentido positivo do potencial,  $E_{cor}^{i=0}$  fica deslocado para o lado esquerdo de  $\eta = 0$  (Figuras 5.2b e 5.3a), e quando o ensaio é feito com varredura no sentido negativo do potencial,  $E_{cor}^{i=0}$  fica deslocado para o lado direito de  $\eta = 0$  (Figura 5.3b) no gráfico  $\log|i|$  versus  $\eta$  [1]. Pode-se observar na Figura 5.3 que o sentido e a velocidade de varredura também têm influência nas curvas de polarização [1].

O deslocamento de  $E_{cor}^{i=0}$  para o lado negativo ou positivo de  $\eta$  está relacionado com o sentido da varredura de potenciais aplicados. No sentido positivo do potencial ocorre armazenamento de corrente anódica, deslocando  $E_{cor}^{i=0}$  para o lado negativo de  $\eta$  ( $E_{cor}^{i=0} < E_{cor}^{ca}$ ), e no sentido negativo do potencial ocorre armazenamento de corrente catódica, deslocando  $E_{cor}^{i=0}$  para o lado positivo de  $\eta$  ( $E_{cor}^{i=0} > E_{cor}^{ca}$ ). Esse deslocamento de  $E_{cor}^{i=0}$ , devido à corrente armazenada, tende a aumentar com a velocidade de varredura potenciodinâmica. A densidade de corrente armazenada pode ser calculada para cada potencial  $E$  aplicado substituindo a densidade de corrente de Faraday da Equação 5.1 na Equação 5.2, ou *vice-versa* [1]:

$$i_d(E) = \frac{i^p(E) - i^n(E)}{2} \quad (5.3)$$

Zhang *et al.* [1] realizaram ensaios potenciodinâmicos na liga Ti6Al4V em solução de NaCl 3,5% em massa com velocidade de varredura de potenciais de  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0,3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  após o tempo mínimo necessário para estabilização do potencial. Eles mostraram que a densidade de corrente armazenada, calculada com a Equação 5.3, é constante ou varia muito pouco com o potencial  $E$  aplicado quando a velocidade de varredura fica entre  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Para varredura de  $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a densidade de

corrente armazenada é maior e varia de maneira significativa com o potencial aplicado durante o ensaio.



**Figura 5.3.** Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ti6Al4V após atingir o potencial de corrosão de  $-0,36 \text{ V}$  ( $E_{cor}^{ca}$ ) em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente. Ensaio realizado a  $0,3 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  no sentido positivo do potencial (a) e no sentido negativo do potencial (b). Curva de polarização corrigida (c). Ensaio realizado a  $0,1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  no sentido positivo do potencial (d). Ensaio realizado com eletrodo de referência de calomelano saturado [1].

Quando a densidade de corrente armazenada apresenta pouca ou nenhuma variação durante o ensaio, é possível corrigir as curvas de polarização. A metodologia proposta por Zhang *et al.* [1] consiste em realizar um ensaio com varredura no sentido positivo do potencial e outro, nas mesmas condições, mas em outra amostra ou outro local da mesma amostra, no sentido negativo do potencial. Assim, a distorção das curvas provocada pela varredura do ensaio pode ser eliminada aplicando a Equação 5.4. A Equação 5.4 foi obtida substituindo a densidade de corrente armazenada da Equação 5.1 na Equação 5.2, ou *vice-versa* [1]:

$$i_f(E) = \frac{i^p(E) + i^n(E)}{2} \quad (5.4)$$

A Equação 5.4 mostra que a curva corrigida corresponde a uma curva de polarização média entre a curva de polarização obtida no sentido positivo do potencial e a curva de polarização obtida no sentido negativo do potencial. A Figura 5.3c mostra uma aplicação da Equação 5.4. O gráfico de polarização da Figura 5.3c foi obtido calculando-se a média da densidade de corrente dos gráficos de polarização das Figuras 5.3a e 5.3b para cada valor de potencial, de acordo com a Equação 5.4. Por meio desse procedimento a distorção das curvas de polarização é eliminada e, conseqüentemente, para  $i = 0$  tem-se que  $E_{cor}^{i=0} \approx E_{cor}^{ca} = E_{cor}$ ; a linha vertical tracejada do potencial de corrosão ( $E_{cor}$ ) se situa aproximadamente em  $\eta = 0$  conforme mostra a Figura 5.3c.

Os estudos de Zhang *et al.* [1] também mostraram que quando o ensaio foi realizado a  $0,1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  no sentido positivo do potencial (Figura 5.3d) a densidade de corrente armazenada foi muito pequena e as retas de Tafel se interceptaram em um ponto muito próximo de  $\eta = 0$ , diferentemente do que observaram nos outros ensaios. A densidade de corrente no ponto de interseção das retas de Tafel quando o ensaio foi realizado a  $0,1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  no sentido positivo do potencial também ficou muito próxima daquela obtida com as curvas de polarização corrigidas da Figura 5.3c. Porém, quando o ensaio foi realizado no sentido negativo do potencial as curvas de polarização apresentaram uma distorção significativamente maior.

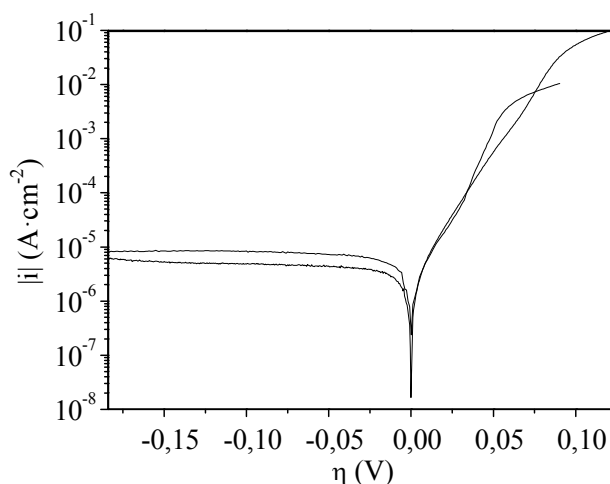
Ao iniciar o ensaio com polarização anódica o potencial aplicado dissolve matéria do eletrodo de trabalho. No caso de materiais com produtos de corrosão depositados pode haver dissolução desses produtos dependendo do sistema e da magnitude do potencial anódico. Os sobrepotenciais anódicos mais elevados provocam maiores alterações da superfície e do meio e a corrente de resposta pode ser influenciada de maneira significativa à medida que o ensaio se aproxima do potencial de corrosão e quando entra na parte de polarização catódica, principalmente quando a polarização anódica tende a dissolver produtos de corrosão. Neste caso, uma varredura muito lenta é pior do que uma varredura mais rápida, pois ela tende a provocar uma maior dissolução de produtos de corrosão e de metal. Quando o ensaio é realizado no sentido positivo do potencial, os sobrepotenciais catódicos não modificam a parte sólida do material e, portanto, o ensaio tem menos influência nas curvas de polarização. Portanto, para minimizar as distorções das curvas de polarização é necessário fazer os ensaios a baixa velocidade de varredura de potenciais e sempre no sentido positivo do potencial (começando com polarização catódica).

Para minimizar o efeito dos sobrepotenciais aplicados nas curvas de polarização recomenda-se fazer os ensaios de polarização anódica e catódica separados, em duas amostras do mesmo material ou em dois locais diferentes da mesma amostra: em uma amostra (ou local da amostra) faz-se o ensaio de polarização anódica e na outra amostra (ou outro local da mesma amostra) faz-se o ensaio de polarização catódica, ambos os ensaios nas mesmas condições. Neste caso, os ensaios devem ser realizados aplicando-se os sobrepotenciais a partir do potencial de

corrosão para evitar que a corrente de resposta nos sobrepotenciais menores seja afetada pelos efeitos dos sobrepotenciais maiores no estado da interface eletrodo/eletrólito – estado da superfície e do eletrólito adjacente.

Nos ensaios de corrosão realizados com células eletroquímicas comerciais a área de exposição da amostra é relativamente pequena. Quando a superfície do material apresenta heterogeneidades de ordem morfológica, microestrutural, metalúrgica e/ou química, pode haver uma diferença significativa de resultados entre ensaios realizados em locais diferentes da amostra. Por isso, recomenda-se sempre realizar mais do que um ensaio para cada material, independentemente do tipo de ensaio de corrosão. Na prática é comum realizar três ensaios nas mesmas condições para cada material. Com três ensaios é possível saber se há a necessidade de fazer mais ensaios. Quanto mais heterogênea a superfície do material e quanto menor a área de ensaio da superfície da amostra, maior é a dispersão de valores, necessitando de um número maior de ensaios.

Os resultados dos ensaios de polarização podem ser apresentados em um gráfico por meio de uma curva média, mostrando também a dispersão de valores, ou colocando no gráfico a curva de menor densidade de corrente anódica e catódica e a curva de maior densidade de corrente anódica e catódica dentre os ensaios realizados. Nesta última opção deve-se apresentar as curvas em um gráfico de  $\log|i|$  em função de  $\eta$  (ou *vice-versa*) como mostra a Figura 5.4, onde  $\eta = E - E_{\text{cor}}^{i=0}$ .



**Figura 5.4.** Ensaio de polarização potenciodinâmica realizado a 0,25 mV·s<sup>-1</sup> no aço AISI 1010 galvanizado 1 h após a imersão em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa ( $\eta = E - E_{\text{cor}}^{i=0}$ ). Curvas com os menores e maiores valores de densidade de corrente catódica dentre os ensaios realizados. Ensaios realizados à temperatura ambiente com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado.

## 5.2. Avaliação qualitativa da resistência à corrosão generalizada

### 5.2.1. Avaliação qualitativa do comportamento à corrosão de um material

As curvas de polarização podem mostrar o grau de polarização do sistema e se a cinética de corrosão é controlada por algum mecanismo reativo típico.

A corrente de corrosão está relacionada com o grau de polarização do sistema. Quanto maior a resistência instantânea do sistema em  $\eta = 0$  (ou em  $E = E_{\text{cor}}$ ) menor é a corrente de corrosão e, portanto, maior é a resistência à corrosão generalizada. A resistência instantânea é o coeficiente angular (em módulo) da reta tangente à curva de polarização  $E$  (ou  $\eta$ ) *versus*  $i$  em  $\eta = 0$ . A resistência instantânea em  $\eta = 0$  é chamada de resistência de polarização (veja na subseção 5.3.2). Se não houver nenhuma influência significativa do ensaio nas curvas de polarização e se o mecanismo reativo das reações parciais for independente dos sobrepotenciais aplicados, a parte mais polarizada dentre a anódica e a catódica é a que controla a corrente de corrosão naquele instante do ensaio.

De acordo com a Figura 4.6, a curva de polarização anódica pode mostrar se o material está passivado ou se ele pode se passivar em uma determinada faixa de potenciais anódicos. No caso de passivação é possível saber o potencial de despassivação se ele estiver abaixo do potencial de desprendimento de oxigênio da água (veja na seção 6.3). Se o material não apresenta patamar característico de passivação espontânea significa que ele é ativo ou parcialmente ativo. Por meio de análises de superfície do material é possível saber se há a deposição de produtos de corrosão (material parcialmente ativo).

Por outro lado, a curva de polarização catódica mostra se há algum comportamento típico de controle da cinética reativa tal como controle por ativação ou por difusão, pois nesses casos observa-se uma reta inclinada ou um patamar no gráfico de  $\log|i|$  *versus*  $E$  (ou  $\eta$ ), respectivamente.

Para avaliar corretamente a polarização da parte anódica e/ou da parte catódica, as curvas de polarização devem ser as mais representativas possíveis do comportamento do sistema. Primeiramente, as curvas de polarização devem ser corrigidas para eliminar o efeito da queda ôhmica no eletrólito durante os ensaios (veja na subseção 5.3.1 ou Equações 2.20 e 2.23). Os gráficos de polarização devem ser apresentados com os valores de potenciais compensados e não com os valores de potenciais aplicados diretamente no eletrodo de trabalho, exceto se a queda ôhmica no eletrólito for desprezível na faixa de potenciais aplicados no ensaio.

Quando a corrente do sistema já está na corrente limite, os sobrepotenciais não têm influência na curva de polarização da parte (anódica/catódica) que está na corrente limite, exceto se houver alteração no mecanismo reativo do sistema, induzido pelos sobrepotenciais. Quando a corrente do sistema não está na corrente limite, os sobrepotenciais aplicados podem influenciar nas curvas de polarização, principalmente quando a corrente do sistema não está muito distante da corrente limite (veja na figura 4.16), pois os sobrepotenciais tendem a formar gradientes de concentração, principalmente para altos sobrepotenciais e em eletrólitos de baixa condutividade elétrica. Além de alterações no meio, os sobrepotenciais podem alterar significativamente o



estado da superfície, principalmente os sobrepotenciais anódicos, e influenciar significativamente nas curvas de polarização. Assim, recomenda-se realizar os ensaios de polarização anódica e catódica separados, em locais diferentes da mesma amostra ou em diferentes amostras do mesmo material, nas mesmas condições de ensaio, fazendo o ensaio sempre a partir do potencial de corrosão do sistema e com baixa velocidade de varredura para evitar corrente armazenada excessiva durante o ensaio.

Se houver reações redox paralelas, induzidas pelos sobrepotenciais aplicados, também haverá alteração nas curvas de polarização das reações parciais do sistema (veja na Figura 4.4). Portanto, as curvas de polarização somente são representativas do comportamento do sistema se o mecanismo reativo do sistema for independente dos sobreponteciais aplicados e se o ensaio não tem influência significativa nas curvas de polarização das reações parciais. Por isso, com exceção dos patamares de controle por difusão ou por resistência de filmes passivos nos gráficos de  $\log|i|$  versus  $E$  (ou  $\eta$ ), nem sempre é possível identificar o controle por ativação, quando ele ocorre, ou saber qual é a parte mais polarizada, que controla o processo corrosivo. Na prática, o controle anódico/catódico do processo corrosivo pode ser avaliado mais facilmente pela evolução do potencial de circuito aberto, pois não há perturbação externa no sistema.

Os resultados dos ensaios de corrosão realizados no aço AISI 1010 galvanizado, apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2 (ou 5.4), servem de exemplos de avaliação qualitativa do comportamento à corrosão generalizada de um material metálico em um determinado período após a imersão no meio corrosivo. Primeiramente, a diminuição do potencial com o tempo, observada na Figura 5.1, indica que antes da estabilização do potencial, que é quando a corrente anódica ( $I_a$ ) é igual à corrente catódica ( $I_c$ ), em módulo, a corrente catódica é menor do que a corrente anódica. Quando  $I_a = |I_c|$  a corrente anódica passa a ser controlada pela corrente catódica. O processo corrosivo fica, então, sob controle catódico. Pode-se observar na Figura 5.2 (ou 5.4) que a polarização catódica do aço galvanizado é bem maior do que a polarização anódica uma hora após a imersão em solução naturalmente aerada de cloreto de sódio. O patamar em toda a extensão da parte catódica indica que a cinética de corrosão é controlada pela difusão, pois a corrente catódica independe dos sobrepotenciais. Neste caso, a densidade de corrente de corrosão do sistema é igual à densidade de corrente limite catódica, que corresponde à densidade de corrente do patamar da curva de polarização catódica. Devido à forte polarização catódica, a densidade de corrente limite é baixa, da ordem de  $6,5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , em média. Em meios neutros aerados a cinética da reação catódica é controlada pela difusão do oxigênio quando a corrente catódica atinge a corrente limite.

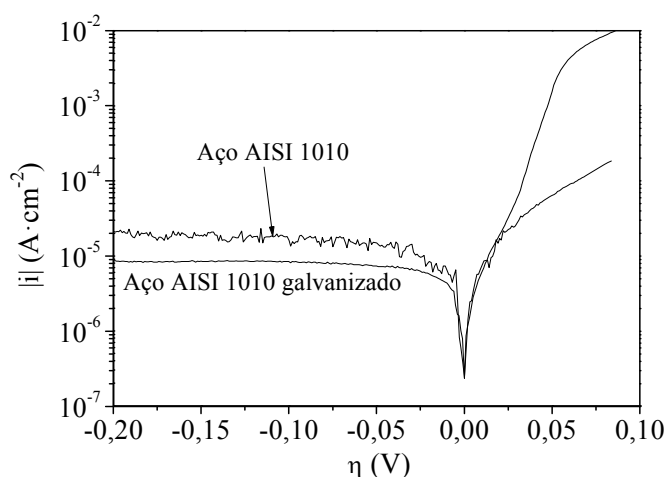
A curva de polarização anódica do aço galvanizado mostra que o material é ativo ou parcialmente ativo, pois a densidade de corrente aumenta com o sobrepotencial anódico.

### 5.2.2. Avaliação qualitativa da resistência à corrosão entre materiais diferentes

Muitas vezes os ensaios de polarização são realizados para fins comparativos de resistência à corrosão entre diferentes materiais nas mesmas condições de ensaio. Para facilitar a análise comparativa é conveniente mostrar as curvas de polarização no mesmo gráfico e em

função de  $\eta$ , onde  $\eta = E - E_{\text{cor}}^{i=0}$ . Assim, pode-se fazer uma avaliação comparativa direta entre os diferentes materiais.

A Figura 5.5 mostra as curvas de polarização do aço AISI 1010 galvanizado e do aço AISI 1010 uma hora após a imersão em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente. Pode-se observar que o aço AISI 1010 apresenta comportamento similar àquele do aço AISI 1010 galvanizado. Ambos os materiais são ativos ou parcialmente ativos nas mesmas condições de ensaio. A cinética de corrosão do aço AISI 1010 também é controlada pela difusão do oxigênio, pois a polarização catódica é maior do que a anódica e apresenta um patamar característico de controle por difusão desde o início do ensaio. Porém, a densidade de corrente limite catódica do aço AISI 1010 é maior do que aquela do aço AISI 1010 galvanizado, mostrando que o aço AISI 1010 galvanizado é mais resistente à corrosão do que o aço AISI 1010 uma hora após a imersão em solução de NaCl 3,5% em massa.



**Figura 5.5.** Ensaio de polarização potenciodinâmica realizado a  $0,25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  no aço AISI 1010 e no aço AISI 1010 galvanizado 1 h após a imersão em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente ( $\eta = E - E_{\text{cor}}^{i=0}$ ). Ensaio realizado com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado.

No gráfico da Figura 5.5 a diferença de densidade de corrente da parte catódica entre o aço 1010 e o aço 1010 galvanizado é significativa, pois foi usada a curva da Figura 5.4 que tem os maiores valores (em módulo) de densidade de corrente catódica do aço 1010 galvanizado. Os ensaios de polarização com três amostras do aço 1010 não apresentaram variação significativa de densidade de corrente. Todos os três ensaios apresentaram curvas de polarização muito similares ao da Figura 5.5.

Outra situação que pode ser avaliada qualitativamente com a sobreposição das curvas de polarização é quando ocorre passivação espontânea dos materiais ou parte dos materiais no meio. Se a cinética de corrosão dos materiais passivados é controlada pela corrente anódica, o material que apresentar o menor patamar de corrente anódica é o mais resistente à corrosão.

Quando não é possível comparar a resistência à corrosão diretamente no gráfico de  $\eta$  versus  $\log|i|$ , ou  $\log|i|$  versus  $\eta$ , pode-se observar as inclinações das curvas de polarização nas

proximidades de  $\eta = 0$  no gráfico de  $\eta$  versus  $i$ . Quanto maior a inclinação, maior é a resistência à corrosão. Se necessário pode-se determinar a resistência instantânea para cada material em  $\eta = 0$ . O material que apresentar maior resistência instantânea (em módulo) em  $\eta = 0$  é o mais resistente à corrosão. Quando é utilizado este método não há necessidade de realizar os ensaios de polarização com sobrepotenciais elevados, pois a parte da curva a ser analisada fica próxima do potencial de corrosão (veja na subseção 5.3.2).

### 5.3. Avaliação quantitativa da resistência à corrosão generalizada

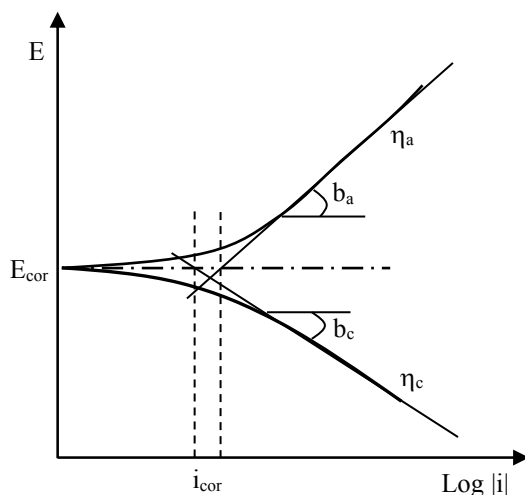
#### 5.3.1. Determinação da densidade de corrente de corrosão pelo método de Tafel

A resistência à corrosão generalizada pode ser avaliada quantitativamente pela densidade de corrente de corrosão, pois a perda de massa generalizada devida à corrosão é diretamente proporcional à densidade de corrente de corrosão (veja na Equação 8.2). Para materiais ativos, com cinética de corrosão controlada pela ativação, a densidade de corrente de corrosão ( $i_{cor}$ ) pode ser determinada pelo método da interseção (ou extrapolação) das retas de Tafel. A metodologia consiste em traçar as retas de Tafel como explicado na subseção 4.2.1. O ponto de interseção entre as retas de Tafel, no potencial de corrosão, corresponde à corrente ou densidade de corrente de corrosão. A Figura 4.9 mostra o procedimento para a determinação experimental da densidade de corrente de corrosão.

A Figura 5.6 mostra um exemplo do que é encontrado muitas vezes na prática. O ponto de interseção entre as retas de Tafel anódica e catódica se situa fora da linha do potencial de corrosão (linha traço-ponto na Figura 5.6). Neste caso, a prática usual consiste em determinar a densidade de corrente de corrosão pelo ponto de interseção da reta de Tafel catódica com a linha do potencial de corrosão (linha traço-ponto). Esta metodologia está baseada no princípio de que os sobrepotenciais catódicos têm menor influência no estado da interface eletrodo/eletrolito do que os sobrepotenciais anódicos, tendo por consequência uma menor distorção da curva de polarização catódica devido aos efeitos provocados pelos sobrepotenciais aplicados. Assim, pressupõe-se que a determinação da corrente ou densidade de corrente de corrosão pela curva de polarização catódica fornece resultados mais precisos do que pela curva de polarização anódica quando o ponto de interseção entre as retas de Tafel se encontra fora da linha do potencial de corrosão.

Adotando esta metodologia, pode-se fazer o ensaio somente com sobrepotencial catódico a partir do potencial estacionário do sistema (potencial de corrosão). Em seguida, extrapolando a reta de Tafel catódica até o potencial de corrosão obtêm-se diretamente do gráfico o valor da corrente ou densidade de corrente de corrosão. Contudo, deve-se observar na Figura 5.6 que a densidade de corrente de corrosão determinada pela reta de Tafel catódica é menor do que aquela obtida com a reta de Tafel anódica. Nesta situação, pode-se levar em consideração o maior valor da densidade de corrente de corrosão para não correr o risco de subestimar a corrosão. Por segurança é necessário, então, determinar a corrente ou densidade de corrente de corrosão pelas duas retas de Tafel: reta anódica e catódica. As duas retas também são necessárias quando

deseja-se conhecer as constantes de Tafel.



**Figura 5.6.** Procedimento experimental para determinar a densidade de corrente de corrosão pelo método da interseção das retas de Tafel, onde  $\eta_a$  é o sobrepotencial anódico e  $\eta_c$  é o sobrepotencial catódico.

De acordo com a teoria de Zhang *et al.* [1], a velocidade de varredura potenciodinâmica também pode deslocar o ponto de interseção entre as retas de Tafel para fora da linha do potencial de corrosão por causa da distorção das curvas, mesmo fazendo o ensaio no sentido positivo do potencial. Quanto maior a velocidade de varredura, mais distante da linha do potencial de corrosão se situa o ponto de interseção entre as retas de Tafel. Quando a varredura não provoca distorções muito grandes as curvas de polarização podem ser corrigidas com dois ensaios por meio da Equação 5.4, conforme explicado na seção 5.1. A correção das curvas de polarização com a Equação 5.4 tende a projetar o ponto de interseção entre as retas de Tafel sobre a linha do potencial de corrosão [1].

Outra opção é fazer o ensaio de polarização catódica em um local e o ensaio de polarização anódica em outro local da amostra (ou em outra amostra), aplicando os sobrepotenciais a partir do potencial estacionário e a baixa velocidade de varredura. Assim, as distorções das curvas de polarização devido ao efeito da velocidade do ensaio e ao efeito dos sobrepotenciais no estado da interface eletrodo/eletrólito são minimizadas.

A quantificação da corrosão pelo método da interseção das retas de Tafel é um dos métodos mais práticos e simples, mas ele foi desenvolvido com base nas seguintes condições:

1. Corrosão generalizada (ou uniforme) do material.
2. Produtos de corrosão solubilizados.
3. Mecanismo reativo do sistema independente dos sobrepotenciais aplicados.
4. Ausência de efeitos devido ao transporte de massa.
5. Efeitos ôhmicos desprezíveis.

As duas primeiras condições são hipóteses de base utilizadas no desenvolvimento da metodologia. As três últimas podem apresentar problemas práticos. O mecanismo reativo do sistema não deve mudar com os sobrepotenciais aplicados, pois ele tem influência nas curvas de

polarização. Os efeitos devido ao transporte de massa e à queda ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho aumentam com a densidade de corrente. Isso significa que para altos sobrepotenciais as curvas de polarização tendem a desviar da linearidade por causa da influência do transporte de massa e/ou da queda ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. Altos sobrepotenciais também tendem a induzir uma maior modificação no estado da interface eletrodo/eletrólito.

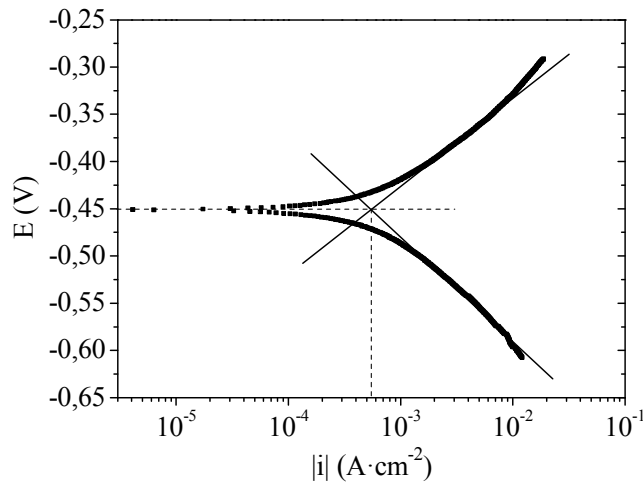
Tendo em vista que a linearidade começa a partir de aproximadamente  $\pm 50$  mV com relação ao potencial de corrosão no gráfico log-log, não há a necessidade de fazer ensaios com sobrepotenciais muito elevados. De modo geral, a aplicação direta do método da interseção (ou extrapolação) das retas de Tafel nos ensaios de polarização convencionais fica limitado para eletrólitos de boa/alta condutividade elétrica e para os casos em que a corrente elétrica do sistema não está muito próxima de sua corrente limite (veja na Figura 4.16). É um método que tem aplicação no estudo da eficiência de espécies adsorvidas na inibição da corrosão.

Para eletrólitos de baixa condutividade ou quando há adsorção significativa de produtos gasosos na superfície do eletrodo durante os ensaios de polarização, a queda ôhmica pode ser minimizada por meio de ensaios com microeletrodos [2,3], ou compensada pela técnica de interrupção da corrente durante o ensaio de polarização com controle de corrente. Tendo em vista que os ensaios de polarização convencionais normalmente são realizados com controle de potencial, a técnica usual de compensação da queda ôhmica do sistema consiste em corrigir o potencial aplicado para cada valor de corrente registrada nos ensaios de polarização com o conhecimento prévio da resistência ôhmica do sistema:  $E_{\text{compensado}} = E_{\text{aplicado}} - Ri$ , onde  $i$  (densidade de corrente) é a corrente elétrica ( $I$ ) obtida experimentalmente para cada potencial aplicado ( $E_{\text{aplicado}}$ ) dividida pela área de ensaio do eletrodo de trabalho ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) e  $R$  é a resistência ôhmica do sistema ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ). A curva ou a parte da curva de polarização corrigida pode ser apresentada plotando-se os valores de  $E_{\text{compensado}}$  versus  $\log|i|$  ou *vice-versa*.

A resistência ôhmica do sistema ( $R$ ) inclui a resistência elétrica do eletrólito, dos eletrodos e dos contatos elétricos externos. Ela pode ser medida experimentalmente ou determinada a partir das curvas de polarização [2,3].

A Figura 5.7 mostra o gráfico de polarização do aço AISI 1010 doze minutos após a imersão em solução naturalmente aerada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M ( $\text{pH} \approx 0,33$ ) à temperatura ambiente. Pode-se observar na Figura 3.18a que o tempo mínimo necessário para o potencial estabilizar é de aproximadamente 12 minutos. Portanto, o potencial instantâneo do sistema, no momento em que foi realizado o ensaio de polarização, é o potencial de corrosão.

Em solução fortemente ácida os produtos de corrosão do aço-carbono 1010 são solúveis, a resistência elétrica da solução é desprezível e as curvas de polarização da Figura 5.7 apresentam uma determinada linearidade para sobrepotenciais acima ou abaixo de aproximadamente  $\pm 50$  mV. Sendo assim, a densidade de corrente de corrosão pode ser determinada diretamente do gráfico de polarização pelo método da interseção das retas de Tafel. Extrapolando as retas de Tafel percebe-se que o ponto de interseção entre as retas ocorre aproximadamente no potencial de corrosão. A densidade de corrente de corrosão no ponto de interseção das retas de Tafel é de aproximadamente  $5,3 \times 10^{-4} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $0,53 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).



**Figura 5.7.** Ensaio de polarização potenciodinâmica realizado a  $0,25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  no aço AISI 1010 de  $-150 \text{ mV}$  até  $+150 \text{ mV}$  vs.  $E_{cor}$  12 min após a imersão em solução naturalmente aerada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M à temperatura ambiente. Ensaio realizado com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado.

Os coeficientes angulares das retas de Tafel são determinados com dois pontos ( $|i|$ ,  $E$ ) de cada reta:

$$b_x = \frac{\Delta E}{\log |i_2| - \log |i_1|} = \frac{E_2 - E_1}{\log \frac{|i_2|}{|i_1|}} \text{ (V)} \quad (5.5)$$

onde os subíndices 1 e 2 representam os pontos 1 ( $|i_1|$ ,  $E_1$ ) e 2 ( $|i_2|$ ,  $E_2$ ) da reta e  $x$  representa os subíndices  $a$  e  $c$  das constantes de Tafel anódica ( $b_a$ ) e catódica ( $b_c$ ), respectivamente.

Os valores, em módulo, de  $b_a$  e de  $b_c$  da Figura 5.7 são de aproximadamente 93 mV e 111 mV, respectivamente. Quanto maior o valor, em módulo, do coeficiente angular ( $\Delta E / \Delta |i|$ ) da reta de Tafel, maior é a polarização. Desprezando a influência de espécies adsorvidas e do oxigênio dissolvido na corrente elétrica de resposta, a corrente catódica na região de Tafel é limitada pela resistência de transferência de cargas da reação de redução do hidrogênio catiônico:



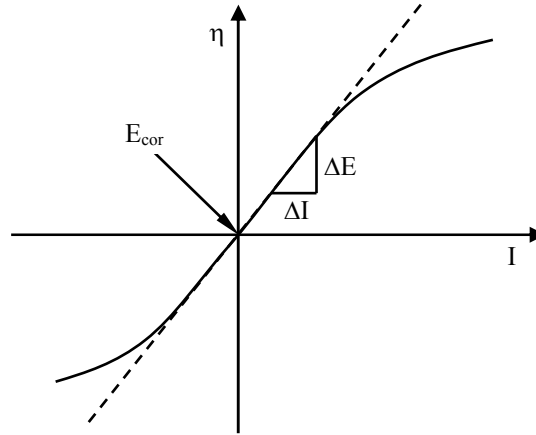
e a corrente anódica na região de Tafel é limitada pela resistência de transferência de cargas da reação de oxidação do ferro:



### 5.3.2. Medida da resistência de polarização

Na década de 50, Stern e Geary [4] observaram uma linearidade aparente nas curvas de

polarização nas proximidades do potencial de corrosão quando as curvas de polarização são apresentadas em escala linear. Essa linearidade aparente para sobrepotenciais dentro de uma dezena de milivolts ocorre em qualquer sistema eletrodo-eletrólito, independentemente do grau de polarização. A Figura 5.8 mostra em forma esquemática essa linearidade aparente entre potencial e densidade de corrente nas proximidades do potencial de corrosão.



**Figura 5.8.** Curva de polarização em forma esquemática mostrando a linearidade aparente em torno do potencial de corrosão.

De acordo com a Equação 4.5, a linearidade aparente ocorre porque a corrente registrada no ensaio depende das correntes anódica e catódica do sistema para sobrepotenciais próximos do potencial de corrosão. Isso significa que um aumento no grau de polarização de uma parte (anódica ou catódica) também afeta a outra parte nas proximidades do potencial de corrosão.

A resistência de polarização ( $R_p$ ) corresponde ao coeficiente angular da reta da Figura 5.8:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} (\Omega) \quad (5.8)$$

Para  $E$  em volt (V) e  $I$  em ampere (A), a unidade de  $R_p$  é ohm ( $\Omega$ ), pois  $1 \text{ V} \cdot \text{A}^{-1}$  é igual a 1 ohm. Por representar a resistência elétrica equivalente de polarização do sistema, o método foi chamado de resistência de polarização.

Dividindo a corrente  $I$  pela área da face exposta (área de ensaio) do eletrodo de trabalho (em  $\text{cm}^2$ ), a unidade da resistência de polarização passa a ser  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , onde  $i$  é a densidade de corrente ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} (\Omega \cdot \text{cm}^2) \quad (5.9)$$

A reta da Figura 5.8 é tangente à curva de polarização exatamente no potencial de corrosão. Isso significa que a derivada da curva de polarização  $E$  versus  $i$  em  $E = E_{\text{cor}}$  é igual à

derivada da curva de polarização  $\eta$  versus  $i$  em  $\eta = 0$ :

$$R_p = \left. \frac{dE}{di} \right|_{E = E_{\text{cor}}} = \left. \frac{d\eta}{di} \right|_{\eta = 0} \quad (5.10)$$

Para a equação de Butler-Volmer (Equação 4.5), a derivada da densidade de corrente em função de  $\eta$  fornece a seguinte equação:

$$\frac{di}{d\eta} = i_{\text{cor}} \frac{e^{(\eta/\beta_a)}}{\beta_a} + i_{\text{cor}} \frac{e^{(-\eta/\beta_c)}}{\beta_c} \quad (5.11)$$

Para  $\eta = 0$  na Equação 5.11 tem-se que:

$$\frac{di}{d\eta} = i_{\text{cor}} \left( \frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) = i_{\text{cor}} \left( \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c} \right) \quad (5.12)$$

Invertendo a Equação 5.12 e substituindo os coeficientes  $\beta_a$  e  $\beta_c$  pelas constantes  $b_a$  e  $b_c$  de acordo com as Equações 4.9 e 4.13, respectivamente, a resistência de polarização assume, então, a sua expressão definitiva:

$$R_p = \left. \frac{d\eta}{di} \right|_{\eta=0} = \frac{1}{2,303 i_{\text{cor}}} \left( \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right) \quad (5.13)$$

ou, de maneira simplificada:

$$R_p = \frac{B}{i_{\text{cor}}} \quad (5.14)$$

$$\text{na qual, } B = \frac{1}{2,303} \left( \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right). \quad (5.15)$$

Nos cálculos utiliza-se sempre valores em módulo (positivos) de  $b_a$  e de  $b_c$ . Portanto, o coeficiente angular (em módulo) da reta tangente à curva de polarização  $E$  (ou  $\eta$ ) versus  $i$  no potencial de corrosão ( $R_p$ ) é inversamente proporcional à densidade de corrente de corrosão do material. Assim, conhecendo-se as constantes de Tafel anódica ( $b_a$ ) e catódica ( $b_c$ ), uma medida da resistência de polarização no potencial de corrosão permite determinar a **densidade de corrente de corrosão em um determinado instante  $t_i$  após a imersão**:



$$i_{cor} = \frac{B}{R_p} \bigg|_{t_i} \quad (5.16)$$

As medidas da resistência de polarização permitem avaliar a resistência à corrosão entre materiais diferentes assim como monitorar a evolução da corrosão de um material com o tempo. Tendo em vista que a taxa de corrosão generalizada ( $v_{cor}$ ) é proporcional ( $\propto$ ) à densidade de corrente de corrosão ( $i_{cor}$ ), a taxa de corrosão generalizada também é inversamente proporcional à resistência de polarização:

$$v_{cor} \propto i_{cor} \propto 1/R_p \quad (5.17)$$

Quanto maior o coeficiente angular da reta da Figura 5.8, maior é o grau de polarização do eletrodo de trabalho (amostra) e, portanto, maior é o valor da resistência de polarização. Foi demonstrado experimentalmente que quanto maior o grau de polarização, menor é a taxa de corrosão do material [4]. Portanto, quanto maior a resistência de polarização, maior é a resistência à corrosão generalizada.

Aplicando logaritmo decimal na Equação 5.14 tem-se que:

$$\log R_p = \log B - \log i_{cor} \quad (5.18)$$

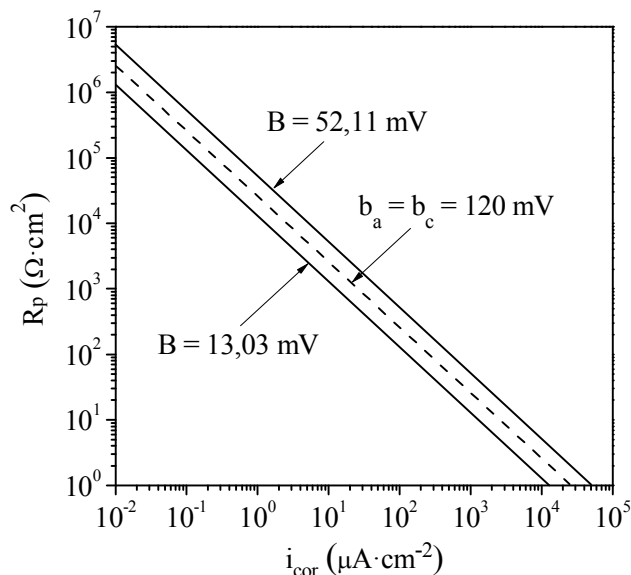
A Equação 5.18 mostra que, plotando-se os valores de  $R_p$  versus  $i_{cor}$  em um gráfico log-log, a linha de tendência dos pontos experimentais é de uma reta com coeficiente angular de  $-1$ .

Stern e Weisert [5] determinaram a densidade de corrente de corrosão e a resistência de polarização de uma grande quantidade de materiais metálicos em meios aquosos, incluindo sistemas fortemente polarizados, com resistência de polarização da ordem de até  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Eles observaram que a linha de tendência dos pontos experimentais plotados no gráfico log-log de  $R_p$  versus  $i_{cor}$  é uma reta com coeficiente angular de  $-1$ , confirmando experimentalmente a validade da Equação 5.18. Os autores também observaram que a dispersão dos valores experimentais ficou dentro de uma faixa de  $B$  da Equação 5.18 que foi de um valor mínimo de 13,03 mV até um valor máximo de 52,11 mV, sendo que o valor médio de  $B$ , obtido por regressão linear dos pontos experimentais, foi de 26,05 mV.

A Figura 5.9 mostra a representação gráfica da Equação 5.18 para valores de  $B$  de 13,03 mV e de 52,11 mV, que correspondem a valores médios de  $b_a = b_c = 60$  mV e de  $b_a = b_c = 240$  mV, respectivamente. O gráfico foi obtido com valores atribuídos de densidade de corrente entre  $10^{-2} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  e  $10^5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  para incluir valores de resistência de polarização dentro de uma faixa da ordem de  $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  até  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

O valor máximo de  $B$  de 52,11 mV também corresponde a  $b_a = 120$  mV e  $b_c = \infty$  ( $\beta_c = \infty$  na Equação 5.12, pois  $1/\beta_c = 1/\infty = 0$ ). Para  $b_c = \beta_c = \infty$  (infinito) o coeficiente angular (em módulo) da reta de Tafel catódica é igual a  $\infty$  no gráfico de  $E$  (ou  $\eta$ ) versus  $\log|i|$ , ou igual a zero

no gráfico de  $\log|i|$  versus  $E$  (ou  $\eta$ ). Isso ocorre quando a cinética reativa catódica é controlada pela difusão desde o início do ensaio. A curva de polarização catódica apresenta, então, um patamar de corrente limite desde o início do ensaio no gráfico de  $\log|i|$  versus  $E$  (ou  $\eta$ ) como mostram as Figuras 5.4 e 5.5.



**Figura 5.9.** Representação gráfica da Equação 5.18 para valores de  $B$  de 13,03 mV e de 52,11 mV.

Para  $B = 26,05$  mV na Equação 5.18, a linha reta tracejada da Figura 5.9 passa pelo centro das retas obtidas para o valor mínimo de  $B = 13,03$  mV e o valor máximo de  $B = 52,11$  mV. Portanto, existe um fator 2 entre o valor de  $B$  da linha média com relação àquele da linha mínima, e também existe um fator 2 entre o valor de  $B$  da linha máxima com relação àquele da linha média. Isso significa que medindo-se a resistência de polarização do sistema, uma estimativa da densidade de corrente de corrosão com a Equação 5.16 para valores médios de  $b_a = b_c = 120$  mV ( $B = 26,05$  mV) pode provocar um erro máximo de um fator 2. Muitas vezes um erro dessa ordem de grandeza está dentro da dispersão das medidas obtidas durante o monitoramento da corrosão.

Os valores exatos das constantes de Tafel são necessários quando se deseja conhecer o valor absoluto da densidade da corrente de corrosão. Na prática, porém, muitas vezes os valores exatos das constantes de Tafel não são necessários, pois o mais importante é conhecer os valores relativos da densidade de corrente (ou da taxa) de corrosão com o tempo.

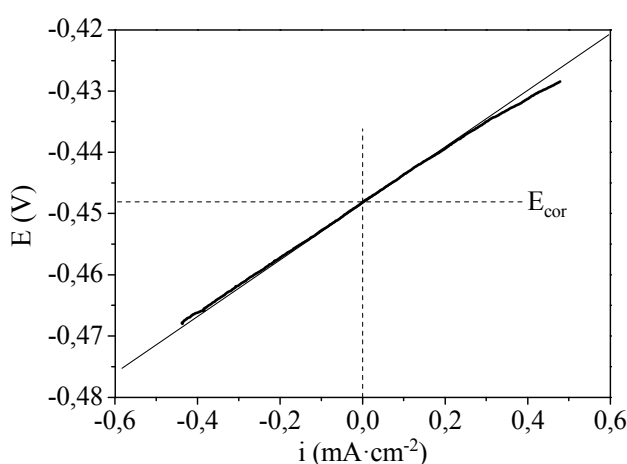
A resistência de polarização pode ser determinada experimentalmente por meio do ensaio de polarização plotando-se  $E$  (ou  $\eta$ ) versus  $i$  em escala linear, e, em seguida, calculando-se o coeficiente angular da reta tangente à curva de polarização no potencial de corrosão (quando  $i = 0$ ). Pelo método potenciodinâmico, o ensaio deve ser realizado a baixa velocidade de varredura de potenciais (de  $0,10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  até  $0,25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) em uma faixa de potenciais de até  $\pm 20$  mV com relação ao potencial de corrosão; faixa de sobrepotenciais suficiente para determinar a resistência de polarização, pois a linearidade aparente pode se estender até

aproximadamente  $\pm 10$  mV com relação ao potencial de corrosão (*vs.*  $E_{cor}$ ). Para minimizar os efeitos dos sobrepotenciais aplicados nas curvas de polarização recomenda-se iniciar a varredura de potenciais com polarização catódica, pois os sobrepotenciais catódicos são menos suscetíveis de induzir modificações no estado da interface eletrodo/eletrólito do que os sobrepotenciais anódicos como comentado na seção 5.1 e subseção 5.3.1. Quando não deseja-se provocar perturbações significativas no sistema pode-se fazer o ensaio em uma faixa reduzida de potenciais de  $-5$  mV a  $+5$  mV, ou de, no mínimo  $-10$  mV até no máximo  $+10$  mV com relação ao potencial de corrosão. Para evitar ou minimizar o efeito dos sobrepotenciais anódicos no estado da interface eletrodo/eletrólito o ensaio pode ser realizado somente com sobrepotenciais catódicos, ou em uma faixa de sobrepotenciais catódicos maior do que a faixa de sobrepotenciais anódicos.

Para valores relativamente baixos das constantes de Tafel, a curva de polarização é linear para sobrepotenciais de até aproximadamente  $\pm 10$  mV. O desvio da linearidade aumenta com o grau de polarização do eletrodo de trabalho (quando  $|b_a|$  e  $|b_c|$  aumentam) e quando as curvas de polarização apresentam o máximo de assimetria (quando a diferença entre  $|b_a|$  e  $|b_c|$  aumenta) [6].

Existem dispositivos comerciais de monitoramento da corrosão que determinam a resistência de polarização com medidas da corrente elétrica para um sobrepotencial de  $\pm 10$  mV. Portanto, a suposição de linearidade da curva de polarização para sobrepotenciais de até  $\pm 10$  mV pode provocar resultados imprecisos. Para uma maior precisão deve-se calcular o coeficiente angular da reta tangente à curva de polarização no potencial de corrosão. Assim, a resistência de polarização independe da extensão da linearidade.

A Figura 5.10 mostra a curva de polarização do aço AISI 1010 doze minutos após a imersão em solução de  $H_2SO_4$  1 M naturalmente aerada à temperatura ambiente. O valor da resistência de polarização é de  $46,1 \Omega \cdot cm^2$ .



**Figura 5.10.** Ensaio de polarização potenciodinâmica realizado a  $0,1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  no aço AISI 1010 de  $-20$  mV até  $+20$  mV *vs.*  $E_{cor}$  12 min após a imersão em solução naturalmente aerada de  $H_2SO_4$  1 M à temperatura ambiente. Ensaio realizado com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado.

As constantes de Tafel do aço AISI 1010 em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M naturalmente aerada já foram calculadas com as curvas de polarização da Figura 5.7 ( $b_a = 93$  mV e  $b_c = 111$  mV). Substituindo esses valores na Equação 5.14 (ou 5.16) determina-se a densidade de corrente de corrosão (Equação 5.19). O valor encontrado foi de  $4,8 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $0,48 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), próximo daquele determinado pelo método da interseção das retas de Tafel (Figura 5.7). Pode-se observar que o valor da densidade de corrente de corrosão da Figura 5.7 ( $530 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) ou da Equação 5.19 ( $480 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) para  $R_p = 46,10 \Omega \cdot \text{cm}^2$  fica próximo da linha média da Figura 5.9.

$$i_{\text{cor}} = \frac{1}{2,303} \left( \frac{(93 \times 111) 10^{-6} \text{ V}^2}{(93 + 111) 10^{-3} \text{ V}} \right) \frac{1}{46,10 \Omega \cdot \text{cm}^2} = 4,8 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (5.19)$$

Valores mais precisos da densidade de corrente de corrosão podem ser obtidos sempre que a resistência elétrica do eletrólito é conhecida, quando não é desprezível. Esse valor pode, então, ser subtraído da resistência de polarização. Existem equipamentos comerciais de monitoramento da corrosão que medem a resistência elétrica do eletrólito para corrigir a resistência de polarização do sistema.

A resistência elétrica da solução naturalmente aerada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M à temperatura ambiente foi determinada experimentalmente com a mesma célula eletroquímica usada nos ensaios de polarização. O valor encontrado foi de aproximadamente  $0,75 \Omega$ . Deduzindo este valor da resistência total obtida da Figura 5.10 ( $46,10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) tem-se um valor líquido de  $45,35 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Calculando a densidade de corrente com o valor de  $45,35 \Omega \cdot \text{cm}^2$  no lugar de  $46,10 \Omega \cdot \text{cm}^2$  na Equação 5.19, o valor obtido é de  $4,9 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $0,49 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  ou  $490 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Percebe-se que o valor não é alterado significativamente; por isso que a resistência elétrica da solução foi desprezada nos ensaios de polarização.

Uma maneira de acompanhar a evolução da corrosão sem conhecer as constantes de Tafel é medindo a resistência de polarização com o tempo. Por exemplo, se a resistência de polarização diminui de um fator 3 significa que a perda de massa generalizada aumenta de um fator 3. Com os valores médios das constantes de Tafel da Figura 5.9 ( $b_a = b_c = 120$  mV) pode-se estimar a densidade de corrente de corrosão com as medidas da resistência de polarização (Equação 5.16) e calcular a perda de massa do material com o tempo (Equação 8.2) e/ou a taxa de corrosão (Equação 8.17). Para não subestimar a corrosão, deve-se levar em consideração um erro máximo de um fator igual a 2.

Calculando a densidade de corrente de corrosão com os valores de  $b_a = b_c = 120$  mV na Equação 5.19 encontra-se um valor próximo daquele calculado com  $b_a = 93$  mV e  $b_c = 111$  mV. Tendo em vista que para  $b_a = b_c = 100$  mV a linha reta passa próxima da linha média da Figura 5.9, na prática é comum utilizar  $b_a = b_c = 100$  mV ( $B = 21,71$  mV) para estimar a densidade de corrente de corrosão.

Na subseção 8.3.1 são apresentados outros métodos para determinar a densidade de corrente de corrosão por meio de ensaios com corrente contínua. A densidade de corrente de corrosão também pode ser determinada por meio de ensaios com corrente alternada por

modulação de frequência eletroquímica (veja na subseção 8.3.2) ou por meio de ensaios com corrente pulsada (veja na subseção 8.3.3). As vantagens dos métodos apresentados no Capítulo 8 são:

- 1- A densidade de corrente de corrosão pode ser determinada sem a necessidade de conhecer ou estimar as constantes de Tafel.
- 2 - O ensaio pode ser realizado com pequenos sobrepotenciais e, portanto, não provoca alterações significativas no estado da interface eletrodo/eletrólito.

## Referências

- [1] ZHANG, X.L.; JIANG, Z.H.; YAO, Z.P.; SONG, Y.; WU, Z.D. *Corrosion Science*, 51, p. 581, 2009.
- [2] de OLIVEIRA, P.C.A.; BERTAZZOLI, R. *Química Nova*, 34, p. 325, 2011.
- [3] KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. *Electrochemistry Communications*, 10, p. 607, 2008.
- [4] STERN, M.; GEARY, A.L. *Journal of the Electrochemical Society*, 104, p. 56, 1957.
- [5] STERN, M.; WEISERT, E.D. *Proceedings of the American Society of Testing and Materials*, 32, p 1280, 1959.
- [6] MANSFELD, F. *Corrosion*, 30, p. 92, 1974.