
CAPÍTULO 1

“Para cada problema complexo há uma resposta clara
simples e errada.”

Henry Louis Mencken (1880 – 1956), jornalista americano

“Faça as coisas o mais simples que você puder,
porém não se restrinja às mais simples.”

Albert Einstein (1879-1955), físico alemão

1. INTRODUÇÃO

Durante os últimos vinte anos, uma considerável quantidade de esforço e pesquisa têm sido dispensada para estudar a porosidade dos revestimentos e obtenção de uma técnica de determinação de porosidade confiável e precisa, que se correlacione bem com os resultados práticos, principalmente com o de tempo de serviço⁽¹⁾.

A função de um teste de porosidade é examinar a qualidade de um revestimento aplicado sobre um substrato⁽²⁾.

Um ensaio de porosidade expressa: número de poros em uma determinada área de revestimento ou a área do substrato exposta através dos poros de um revestimento⁽²⁾. Se o revestimento é mais nobre (catódico) que o substrato, uma relação desfavorável de áreas anódica e catódica, isto é $A_C \gg A_A$, irá causar sério ataque localizado ao substrato. Mesmo quando o revestimento não é atacado ele pode ser descolorido pelos produtos de corrosão, ou mais seriamente, ele pode ser descolado do substrato devido à formação de produtos de corrosão volumosos na interface substrato/revestimento⁽²⁾.

Se, por outro lado, o revestimento é menos nobre que o substrato, então o revestimento irá agir como um revestimento de sacrifício, protegendo o substrato, mas os poros irão crescer e todo o revestimento poderá ser, eventualmente, destruído⁽²⁾.

A presença de poros, microtrincas ou outros defeitos que afetam a continuidade dos revestimentos metálicos estão fortemente relacionados com a resistência a corrosão, bem como a outras propriedades funcionais⁽¹⁾.

Em geral, uma menor porosidade indica uma menor taxa de corrosão do substrato⁽³⁾, logo, podemos afirmar que a resistência a corrosão de revestimentos nobres é definida principalmente pela porosidade⁽⁴⁾. Além disso, medidas de porosidade podem ser utilizadas como um critério valioso na determinação da condição ótima de deposição de filmes de alta qualidade⁽¹⁾.

1.1. DEFINIÇÕES

Fundamentalmente, a porosidade de um revestimento pode ser definida: (i) em termos da quantidade relativa de volume de vazios no interior do revestimento; (ii) em termos da quantidade relativa de área de substrato exposto. A última definição resulta em ensaios eletrográficos, ensaios anódicos, medidas de fluxo de gases através de filmes metálicos retirados do substrato e ensaios de exposição a produtos químicos⁽⁵⁾.

De um ponto de vista prático, a função de revestimentos é geralmente proteger o metal base do ataque do meio ambiente e, por isso, a definição de porosidade utilizada neste trabalho será de acordo com o item (ii), apresentado acima⁽⁵⁾, abrangendo descontinuidades provocadas por poros, trincas ou outros defeitos que exponham o material do substrato (poros passantes). Seguindo o conceito de FRANT (1961), pode-se dizer que o termo porosidade refere-se a poros passantes que se estendem desde o substrato até a superfície do revestimento, deixando parte do substrato exposto (descoberto)⁽⁶⁾.

Uma revisão bibliográfica em 1947, realizada por THON (1958) (In Frant, 1961), encontrou cerca de duzentas referências sobre o assunto. Destas, entretanto, a grande maioria tratava da contagem individual de poros, e apenas alguns ensaios, de medidas quantitativas⁽⁵⁾. Este fato ainda acontece hoje e reflete a dificuldade em se desenvolver uma técnica quantitativa adequada.

As primeiras tentativas de classificar os tipos de poros presentes em um revestimento foi apresentada por EVANS e SHOME (1951). A classificação proposta foi:

1. Poros: estão localizados em pontos do revestimento que em momento nenhum cobrem o substrato;
2. Trincas: estão localizados em regiões em que houve um rompimento do revestimento e conseqüente exposição do substrato, devido a tensões internas do revestimento ou a tensões aplicadas em serviço;

3. Descontinuidades: são regiões produzidas pelo ataque químico ou físico em serviço.

Baseado nessa classificação, pode-se dizer que poros estão presentes em revestimentos finos e trincas em revestimentos espessos⁽⁷⁾.

Atualmente, admite-se que poros e trincas em revestimentos metálicos são interrupções restritas e localizadas no revestimento, podendo ser definidos como⁽⁸⁾:

a) Poros: defeitos com expansão predominantemente em três dimensões, os quais não são preenchidos com materiais sólidos ou líquidos.

b) Trincas: defeitos com expansão predominantemente em uma dimensão.

São classificados como⁽⁸⁾ (**Ver** Figura 1):

1) Poros e trincas passantes:

- Atravessam todo o revestimento, desde a superfície até o substrato.

2) Poros e trincas mascarados:

- Aberto não-passante: é aberto para a superfície do revestimento mas não alcança o substrato.
- Fechado: não possuem abertura para a superfície do revestimento, estão restritos totalmente no material do revestimento ou no substrato⁽⁸⁾.

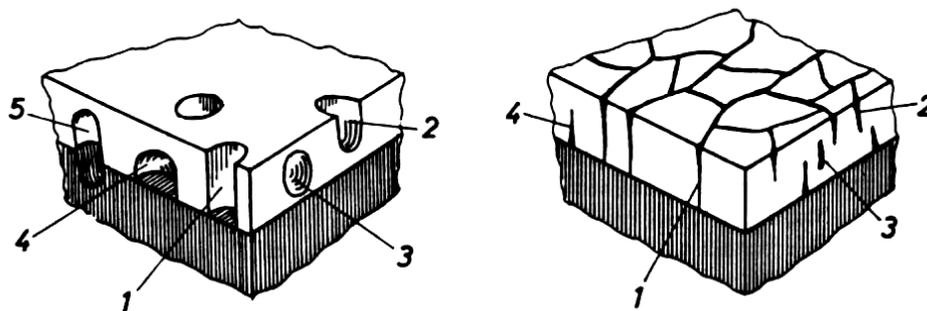


FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS DIFERENTES TIPOS DE POROS E TRINCAS.

TIPO 1: PORO/TRINCA PASSANTE, TIPO 2: PORO/TRINCA ABERTO NÃO-PASSANTE, TIPO 3: PORO/TRINCA FECHADO, RESTRITO INTEIRAMENTE NO REVESTIMENTO, TIPO 4 E 5: POROS/TRINCAS FECHADOS, CONTÍGUO E PENETRANTE NO SUBSTRATO, RESPECTIVAMENTE.

COM PERMISSÃO DO AUTOR.

1.2. CAUSAS DO APARECIMENTO DE POROS

Os principais fatores que causam porosidade são: um processo de pré-tratamento mal realizado, a rugosidade da superfície do substrato, a composição do banho de deposição, o formato da peça sendo depositada, os defeitos superficiais presentes no substrato antes de ser depositada, a condição metalúrgica da superfície (inclusões metálicas e não-metálicas), a presença de partículas sólidas, o aprisionamento de bolhas de hidrogênio^{(9) (10)}.

Em eletrodepósitos, a porosidade devido a efeitos estruturais associados ao substrato, à composição do banho ou às condições de eletrodeposição, são conhecidas como porosidade cristalográfica⁽¹¹⁾.

Poros em revestimentos podem ser gerados durante a nucleação ou durante os estágios de crescimento. Muitos cristais crescem a partir de núcleos e coalescem perfeitamente, outros não. Essas diferenças entre cristais pode ser perpetuada mesmo quando a espessura do revestimento aumenta, resultando na formação de poros. Quando os cristais coalescentes estão desorientados, uns com relação aos outros, as fronteiras são os contornos de grão. Uma vez que a densidade de imperfeições e o grau de desordem são mais altos no contorno de grão que em qualquer outro lugar, muitos poros induzidos por falta de coalescência estarão situados nos contornos de grão. Comparado ao caso de grãos de tamanho grande, um revestimento composto de grãos finos apresenta um contorno de grão densamente empacotado, de modo que os poros gerados nos contornos de grão serão menores^{(6) (11)}.

FAN et al. (1991) estudaram a relação entre o sobrepotencial de deposição e porosidade de revestimento de níquel, com espessuras da ordem de 0,2 μm , sobre bronze. Estes autores mostraram que a porosidade é dependente da estrutura do depósito, que depende do sobrepotencial. Um alto sobrepotencial resulta em grãos mais finos^{(6) (12)}, mas, para densidades de corrente próximas da corrente limite, a porosidade

tende a crescer novamente devido a efeitos de transporte de massa⁽⁶⁾.

Devido a isso, num processo comum de eletrodeposição, a porosidade pode ser associada ao tamanho de grão e relacionada com o sobrepotencial de deposição, que depende de dois fatores principais: (a) a taxa de nucleação e (b) de crescimento dos cristais durante a eletrodeposição⁽¹¹⁾⁽¹³⁾.

O processo de cristalização eletrolítica é complicado e estes dois fatores podem sofrer influência de muitos outros, que podem ser classificados em⁽¹³⁾:

(a) dependentes da condição superficial do cátodo:

- Formação de bolhas de hidrogênio;
- Micro-áreas de baixa condutividade elétrica;
- Rugosidade da superfície do substrato.

(b) dependentes das condições externas à superfície do cátodo:

- Densidade de corrente;
- Temperatura e pH;
- Deposição a partir de soluções complexadas.

O substrato pode, como sendo uma característica própria, conter a origem dos poros, por exemplo, se existem inclusões não-metálicas, como carbetos ou escória. O metal sendo depositado pode não se depositar sobre a inclusão, mas crescer sobre ela e dependendo da natureza do processo de deposição a inclusão pode ser selada, mas freqüentemente um poro permanece. Este fenômeno pode acontecer como resultado de um pré-tratamento insuficiente, deixando áreas sujas, com óleo ou filmes de óxido.

Poros podem também ser causados por mudanças abruptas da topografia da superfície resultante de pré-tratamentos mecânicos muito agressivos. Mas, um substrato bem preparado não é suficiente para obtermos um revestimento livre de poros, partículas ou bolhas de hidrogênio podem ser retidas (incluídas) no revestimento durante o processo de deposição⁽²⁾.

Poros podem ainda ocorrer como uma conseqüência da natureza do revestimento. Muitos metais cujo processo de deposição é acompanhado por uma grande evolução de hidrogênio, contêm tensões, as quais resultam na formação posterior de trincas⁽²⁾.

1.3. CLASSIFICAÇÃO QUANTO À MORFOLOGIA DOS POROS

Poros podem ocorrer em muitas formas, mas estes defeitos podem ser considerados como vazios ou buracos do revestimento e podem ser classificados de diversas formas de acordo com seu tamanho ou geometria. Comumente os poros são classificados de acordo com o seu ponto de origem (**Ver** Figura 2)⁽¹⁴⁾.

Poros que se originam no metal base e atravessam o revestimento são denominados “poros passantes” e poros restritos ao próprio revestimento são denominados “poros mascarados”⁽¹⁴⁾. Estes são os poros classificados como tipo (i) por FRANT (1970) e resultam no volume de vazios presentes no revestimento.

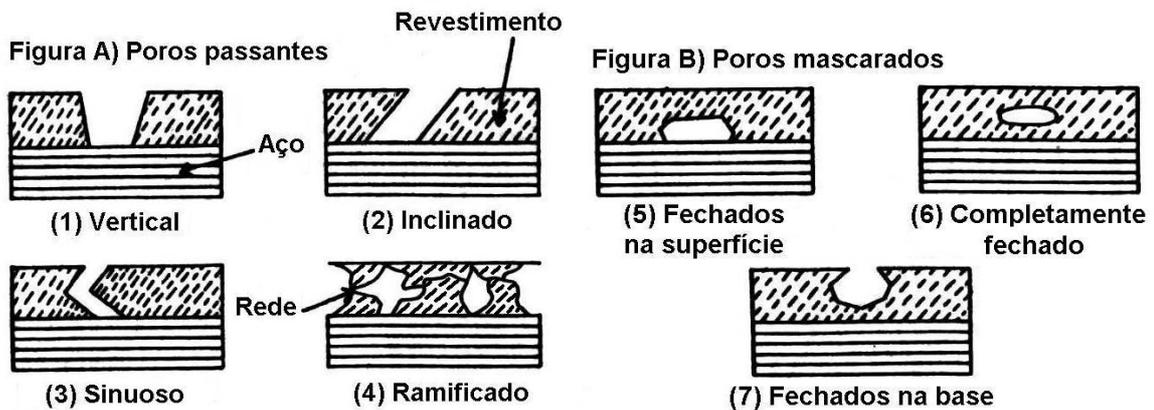


FIGURA 2 – TIPOS DE POROS (ADAPTADO DE NAHLE ET AL., 1998)

Poros passantes resultam de vazios e buracos que se originam no substrato, por exemplo, quando o revestimento não cobre o metal base (substrato) completamente. Os poros resultantes podem ocorrer verticalmente, inclinados ou como parte de uma rede.

Se os poros possuem tamanho suficiente (≈ 1 mm de diâmetro) eles podem ser vistos a olho nu⁽¹⁴⁾.

Poros mascarados podem originar-se de impurezas no metal base e serem cobertos por camadas subseqüentes de revestimento (então eles não penetram através do revestimento). Poros que ocorrem dentro do revestimento são difíceis de serem quantificados. Os poros mascarados introduzem fraquezas nas regiões do revestimento em que estão presentes, por exemplo: áreas com pouca adesão ou áreas com revestimentos mais fino que podem diminuir a vida útil do componente⁽¹⁴⁾.

A forma, tamanho e distribuição dos poros dentro de um revestimento não são somente determinadas pelos fatores que causaram a sua formação, mas também pela espessura do revestimento. Em estudos com ouro, OGBURN e ERNST (1949) (In Nahle et al., 1998) verificaram que até $0,2 \mu\text{m}$ de espessura existia grande número de poros pequenos, mas aumentando a espessura do revestimento estes poros quase desapareciam⁽¹⁴⁾. Estudos similares em níquel químico indicaram que o tamanho e a distribuição dos poros diminui a medida que se aumenta a espessura do revestimento, indicando que lentamente o revestimento preenche os poros⁽¹⁾.

1.4. INFLUÊNCIA DA CRISTALINIDADE NA POROSIDADE

Em revestimentos cristalinos, segundo CLARKE e LEEDS (1968) (In Fan et al., 1991), os poros podem ser formados em defeitos cristalinos, como por exemplo em desajustes no contorno de grão. Entretanto, em revestimentos amorfos os defeitos cristalinos são eliminados, pois não existem defeitos como vacâncias, linhas de deslocação e contornos de grão⁽¹¹⁾. Devido a isso, os revestimentos amorfos são mais compactos e mais homogêneos que seus similares cristalinos e a porosidade cristalográfica é bastante reduzida⁽¹¹⁾.

Nos revestimentos cristalinos o tamanho do poro é da mesma ordem de grandeza que o tamanho dos cristais do revestimento, com defeitos concentrados em regiões de contorno de grão⁽¹¹⁾. Para revestimentos mistos de níquel-fósforo (estrutura amorfa e microcristalina) a porosidade é maior do que para revestimentos puramente cristalinos. Neste caso, a região amorfa é praticamente isenta de poros e o tamanho dos poros, concentrados nas regiões microcristalinas, é muito maior do que o tamanho dos microcristais⁽¹¹⁾. Os poros presentes neste tipo de revestimento ocorrem devido à grande evolução de hidrogênio durante o processo de deposição⁽¹¹⁾.

De modo geral, pode-se dizer que a porosidade diminui na seguinte ordem: revestimentos mistos (amorfos e microcristalinos) > revestimentos cristalinos > revestimentos amorfos⁽¹¹⁾.

1.5. OS DIVERSOS TIPOS DE ENSAIO DE POROSIDADE

A principal razão para a existência de diversos tipos de ensaio é a grande diversidade de ambientes químicos e naturais nos quais os produtos revestidos são utilizados. Como resultado, grande número de ensaios têm sido empregados.

O objetivo de um ensaio é obter parâmetros que possibilitem prever o tempo de vida útil de um componente ou o comportamento de determinado material durante o tempo de vida útil deste componente. Como os ambientes de trabalho são os mais variados possíveis, os pesquisadores têm tentado desenvolver ensaios que reproduzam, da melhor forma possível, as condições de trabalho a que estarão sujeitas as peças ou materiais ensaiados.

Baseado nisso, o melhor de todos seria um Ensaio de Exposição de Campo (EEC), mas o principal inconveniente deste ensaio é o tempo necessário para a obtenção do resultado, geralmente não inferior a dois anos.

Para diminuir o tempo de ensaio, várias alternativas foram propostas, resultando na grande variedade de ensaios conhecida. De modo geral, os ensaios podem ser classificados em: ensaios químicos localizados, ensaios de corrosão, ensaios eletrográficos, ensaios microscópicos e ensaios eletroquímicos⁽¹⁾.

Outro impulso ao desenvolvimento de novos ensaios foi a demanda por revestimentos de melhor qualidade com espessura reduzida, principalmente nos últimos 30 anos. Um exemplo disso são as espessuras de filmes de estanho, as quais atualmente estão em torno de 0,4 μm , muito menores do que as utilizadas no passado⁽¹⁵⁾. Com uma maior demanda por revestimentos finos e de boa qualidade, houve a necessidade de aumentar a sensibilidade das técnicas, fato que impulsionou o desenvolvimento de técnicas eletroquímicas, que pudessem ser utilizadas tanto para controle de qualidade como para o controle de processo.

1.6. CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS EXISTENTES

Desde a primeira tentativa de se determinar a porosidade de um revestimento metálico até os dias de hoje muitas técnicas foram propostas e estudadas. Estas técnicas foram baseadas em princípios diferentes e publicados em diferentes periódicos, com diferentes enfoques, o que torna a sua classificação uma tarefa bastante complexa.

1.6.1. Baseada no Executor

Esta classificação baseia-se no executor ou local de realização da análise. Divide as técnicas existentes entre aquelas que podem ser aplicadas na indústria, com um pequeno número de equipamentos e aquelas mais sofisticadas, que requerem equipamentos e procedimentos mais elaborados, sendo, por isso, restritas ao uso em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento. Uma classificação apresentada por JULVE

(1986) sugere uma divisão prática em dois grandes grupos⁽¹⁶⁾:

- Técnicas utilizadas em indústrias galvânicas:
 - Ensaio com ferrocianeto;
 - Ensaio com cloreto-peróxido;
 - Ensaio com água;
 - Ensaio de eletrodeposição de cobre;
 - Ensaio de imersão em soluções agressivas diferentes;
 - Ensaio anódico com ácido crômico;
 - Ensaio eletrográfico.
- Técnicas utilizadas em laboratórios especializados e de pesquisa
 - Ensaio eletroquímicos;
 - Ensaio por técnica de microscopia de interferência;
 - Permeabilidade gasosa;
 - Ensaio por fotografia;
 - Exposição a reagentes gasosos.
 - Ensaio radiográfico;
 - Ensaio por alta tensão;
- Ensaio por alta frequência;

Atualmente os ensaio eletroquímicos estão começando a fazer parte do cotidiano de um número crescente de empresas, devido, principalmente à diminuição do custo de aquisição dos equipamentos necessários ao desenvolvimento das análises.

1.6.2. Baseada no Tipo de Poro Detectado

Esta classificação baseia-se no tipo de informação que pode ser obtida através do ensaio para a determinação da porosidade. Divide as técnicas existentes entre aquelas que são capazes de detectar poros individuais, bem como fornecer uma distribuição aproximada dos mesmos. E aquelas que fornecem informações sobre a área total dos poros sem se importar com a sua distribuição.

Segundo este critério, as técnicas encontradas na literatura para a determinação da porosidade de revestimentos, podem ser classificadas em⁽¹⁷⁾:

- Ensaio para a detecção de poros individuais

- Os poros são detectados por métodos de observação física, química ou eletroquímica. A inspeção e contagem dos poros é feita por ensaios fotográficos, microscopia e inspeção visual.
- Ensaios para determinação da porosidade total
 - Fornecem um resultado quantitativo (numérico) da porosidade do revestimento. Obtêm-se informações acerca da área total do substrato exposta ao eletrólito, ou da razão entre as áreas do revestimento e do substrato exposta ao meio. Podem ser ensaios de permeabilidade gasosa, análises químicas ou eletroquímicos. Não fornecem nenhuma informação acerca da distribuição dos poros.

1.7. MÉTODOS CONVENCIONAIS VS. ELETROQUÍMICOS

1.7.1. Métodos Convencionais

As primeiras técnicas de avaliação da porosidade eram técnicas químicas, baseadas em uma reação química entre o material do substrato e um reagente específico. Métodos convencionais de caracterização da porosidade são baseadas no efeito químico produzido na superfície por determinado meio corrosivo⁽¹⁾ e na habilidade do substrato se dissolver sob certas condições⁽¹⁸⁾. Nestes casos, poros e outros defeitos, invisíveis a olho nu, aparecem como pontos, linhas ou manchas coloridos⁽¹⁾.

Como estas técnicas baseiam-se normalmente em uma observação visual, sujeita à critérios subjetivos dependendo do executor⁽¹⁵⁾, elas são técnicas qualitativas e não possibilitam uma análise quantitativa da porosidade dos revestimentos. A avaliação da porosidade é baseada numa escala comparativa, seja comparando as amostras umas com as outras (padrão interno), seja comparando com um padrão normalizado (padrão

externo). Poucos autores tentaram avaliar a porosidade de forma quantitativa utilizando estas técnicas⁽⁹⁾.

Análises químicas e eletrográficas para a determinação da porosidade de revestimentos em eletrodepósitos são geralmente destrutivas^{(19) (20)} e, por isso, pouco aplicadas a procedimentos de controle de processo⁽¹⁹⁾. Estas técnicas medem o número de poros em uma determinada área, mas fornecem poucas informações acerca do tamanho e morfologia dos poros⁽²¹⁾.

Métodos de contagem de poros podem revelar a localização, a distribuição, e até o tamanho dos poros. Mas os resultados quantitativos obtidos são expressos como número de poros. Este procedimento, geralmente, dá a mesma importância para poros grandes e pequenos e não gera nenhuma informação sobre a área real de substrato exposta, sendo este, em alguns casos, o fator mais importante^{(17) (21)}.

De maneira geral, existem muitos ensaios qualitativos, mas os ensaios quantitativos são menos numerosos e em muitos casos, pouco satisfatórios⁽²²⁾.

1.7.2. Métodos Eletroquímicos

Na grande maioria dos ensaios eletroquímicos a amostra a ser analisada é designada como o ânodo na célula eletroquímica. O revestimento deve ser imune ao eletrólito mesmo quando um potencial anódico é aplicado e apenas o material do substrato deve sofrer ataque/corrosão. Esses ensaios, foram inicialmente desenvolvidos para determinar a porosidade de revestimentos preciosos⁽²⁾.

Os métodos eletroquímicos tornaram possível uma determinação objetiva e mais precisa da porosidade, através da medida de parâmetros eletroquímicos do sistema: eletrólito/revestimento/substrato⁽¹⁾.

As técnicas eletroquímicas são preferidas porque oferecem boa sensibilidade, rapidez e podem ser não-destrutivas⁽¹⁹⁾ se as condições de ensaio forem corretamente

selecionadas.

Existe grande número e diversas variantes dos ensaios eletroquímicos para a determinação da porosidade de revestimentos. Os ensaios existentes podem ser classificados em quatro grandes grupos^{(17) (22)}:

- Medida do Potencial de Corrosão (PC), E_{CORR} – podem fornecer informações acerca da razão entre a área do revestimento e a área exposta do substrato^{(17) (22)};
- Medida da Corrente de Corrosão (CC), I_{CORR} – podem fornecer informações acerca da área exposta do substrato^{(17) (22)};
- Medida da Resistência de Polarização (RP), $\Delta I/\Delta E$ – podem fornecer informações acerca da área exposta do substrato^{(17) (22)};
- Medidas Coulométricas (MC) – podem fornecer informações acerca da área exposta do substrato⁽¹⁷⁾.

Combinando a primeira e a terceira técnica, pode-se obter dados sobre a porosidade de revestimentos não-condutores sobre substratos metálicos⁽²⁾.

As medidas de circuito aberto, foram primeiramente reportadas por HOAR (1937), que verificou que o potencial de amostras revestidas com estanho variava à medida que riscos de diferentes tamanhos eram aplicados à amostra. Esta técnica foi aplicada posteriormente por MORRISSEY (1970) e WEIRICK (1975). A técnica oferece grande simplicidade, entretanto possui limitações à medida que temos uma área muito grande ou muito pequena do substrato exposto.

Uma medida simples da corrente de corrosão foi proposta por EVANS e SHOME (1950), que sugeriu que se a relação entre a área catódica e o substrato anódico exposto fosse alta o suficiente, a corrente de corrosão fluindo através do cátodo seria praticamente independente da área catódica e dependente exclusivamente da área

anódica. Esta corrente resultaria num índice de porosidade⁽¹⁷⁾.

O princípio destas duas técnicas de determinação da porosidade está baseada no fato de que uma superfície metálica mista (composta parcialmente pelo revestimento e parcialmente pelo substrato exposto através dos poros do revestimento) apresenta um potencial misto (potencial de corrosão) deslocado dos potenciais de equilíbrio dos dois metais puros e isolados, quando expostos a um eletrólito corrosivo⁽²²⁾. O valor do potencial de corrosão depende: (i) da fração de área de cada um dos metais que compõe a camada superficial (porosidade), (ii) da polarização do ânodo (metal base) e (iii) da polarização do cátodo (revestimento)⁽²²⁾. Assim, selecionando uma solução adequada e conhecendo as características de polarização de cada um dos metais que compõe o par, a porosidade pode ser determinada. Se a solução utilizada for capaz de exagerar os efeitos de polarização, um ensaio com boa sensibilidade e precisão pode ser obtido⁽²²⁾.

Apesar de considerável esforço experimental e de serem largamente utilizados, os procedimentos de ensaio por PC e CC ainda não se tornaram muito bem-aceitos devido a algumas razões⁽²²⁾:

- (a) Incertezas com relação aos valores para β_A e β_C que são específicos para combinações metal/substrato⁽²²⁾;
- (b) Incertezas com relação às curvas de calibração para os valores de porosidade obtidos⁽²²⁾;
- (c) Incertezas com relação ao método e à validade das equações⁽²²⁾.

Quando um metal é polarizado a partir de seu potencial de equilíbrio a corrente se altera. Inicialmente, para pequenas mudanças no potencial, e sob determinadas condições experimentais, existe uma relação linear entre a mudança no potencial (RP) e a mudança na corrente. Este fenômeno tem sido descrito como resistência de polarização linear (RPL)⁽¹⁵⁾, um caso particular das medidas de resistência de

polarização, cujo comportamento não é sempre linear. A condutância de polarização pode ser definida como o inverso da resistência de polarização⁽¹⁵⁾.

A técnica de RP, segundo NOTTER e GABE (1992) (In Weng et al., 1996), somente é válida se: (i) a corrente de polarização do revestimento é desprezível quando comparada à do substrato e (ii) não ocorre a passivação do substrato na solução utilizada⁽³⁾.

O último grupo de técnicas de determinação da porosidade está baseada em ensaios coulométricos. Nestas técnicas determina-se a carga consumida em alguma reação que ocorra com/ou sobre o material do substrato, como por exemplo: a carga de redução ou oxidação de uma espécie presente em solução ou a carga consumida para a passivação do substrato. Em ensaios coulométricos ou de medida de corrente o potencial aplicado não necessita ser tão baixo quanto em ensaios de resistência de polarização.

As técnicas químicas e eletroquímicas são capazes de revelar apenas poros no qual o eletrólito é capaz de penetrar e molhar o fundo. Além dos poros retos e perpendiculares, existem canais não-lineares e não-perpendiculares conectando o substrato à superfície externa através de caminhos sinuosos. Nestes poros longos, estreitos e sinuosos a solução pode ser capaz de penetrar a uma velocidade muito baixa, sendo até mesmo incapaz de chegar ao fundo dos mesmos⁽¹⁷⁾. O tamanho mínimo dos poros no qual a solução é capaz de penetrar ainda permanece desconhecida⁽¹⁷⁾.

A porosidade determinada através da técnica de polarização anódica voltamétrica utilizada neste trabalho segue a definição de Frant (1961). Assim, os poros avaliados são os denominados poros passantes, que atravessam todo o revestimento expondo parte do substrato.

1.8. O REVESTIMENTO SELECIONADO - NÍQUEL

O níquel é um metal duro, de cor cinza claro, bastante resistente ao ataque químico de vários ácidos, bases e da água. É atacado pelos ácidos nítrico e clorídrico e pelo amoníaco. O níquel depositado eletroliticamente pode ser fosco ou brilhante, dependendo do banho utilizado. Em contato com o ar o níquel sofre rapidamente embaçamento. Este metal é muito utilizado para fins decorativos (**Ver** Figura 3). Geralmente, após a niquelação é feita uma cromagem, o que evita o embaçamento e aumenta a resistência à corrosão⁽²³⁾.



FIGURA 3 – EXEMPLO DE PEÇAS DEPOSITADAS COM NÍQUEL

Existem vários tipos de banhos de níquel⁽²³⁾:

- Níquel fosco (Watts);
- Níquel sulfamato;
- Níquel brilhante e semi-brilhante;
- Níquel químico;
- Níquel alto cloreto;
- Níquel preto.

A eletrodeposição do níquel é obtida em uma solução aquosa com sais de níquel pela aplicação de corrente direta entre um ânodo e a peça. Usualmente, os ânodos são de níquel eletrolítico com alto grau de pureza que se dissolvem pela passagem de

corrente formando os íons de níquel que substituem os que são removidos durante a eletrodeposição no cátodo⁽²³⁾.

Na prática, uma pequena porcentagem da corrente utilizada é consumida na reação de redução de hidrogênio no cátodo. Portanto, a eficiência do processo de deposição de níquel é menor que 100 % ficando numa faixa de 96 a 98 %. O valor exato dependerá das condições de eletrodeposição: pH, corrente catódica, aditivos⁽²³⁾.

1.9. PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA RUGOSIDADE

Superfícies reais, por mais perfeitas que sejam, apresentam particularidades que são uma herança do método empregado na sua obtenção, por exemplo; torneamento, fresamento, retífica, brunimento, lapidação, polimento, etc. As superfícies assim produzidas se apresentam como um conjunto de irregularidades, com espaçamento regular ou irregular e que tendem a formar um padrão ou textura característicos em sua extensão.

Existem diversos parâmetros para avaliação da rugosidade superficial, por exemplo: rugosidade média (R_a), desvio médio quadrático (R_q), rugosidade máxima ($R_{máx}$), profundidade total da rugosidade (R_t), fração de contato a determinada profundidade (T_p), entre outros. Sendo que cada um destes parâmetros apresenta vantagens e desvantagens de acordo com o tipo de informação que pode fornecer acerca da superfície. Por isso alguns destes parâmetros são utilizados para condições específicas de acabamento superficial, dependendo do método empregado para obtenção da peça.

1.9.1. Rugosidade média (Ra)

É o parâmetro mais utilizado em todo o mundo⁽²⁴⁾. É a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (y_i) dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha grande, dentro do percurso de medição (l_m). Esta grandeza pode ser representada como sendo a altura de um retângulo, cuja área é igual à soma absoluta das áreas delimitadas entre o perfil de rugosidade e a linha média (x), tendo por comprimento, o percurso de medição (l_m) (Ver Figura 4)⁽²⁴⁾. O valor de Ra pode ser expresso em μm e a resolução dos rugosímetros é geralmente de $0,1 \mu\text{m}$ e $0,01 \mu\text{m}$.

A equação para o cálculo de Ra é apresentada a seguir:

EQUAÇÃO 1

$$Ra = \frac{1}{l_m} \cdot \int_0^{l_m} |f(x)| dx$$

Onde: Ra = rugosidade média;

l_m = percurso de medição;

$f(x)$ = função que descreve o perfil de rugosidade do substrato;

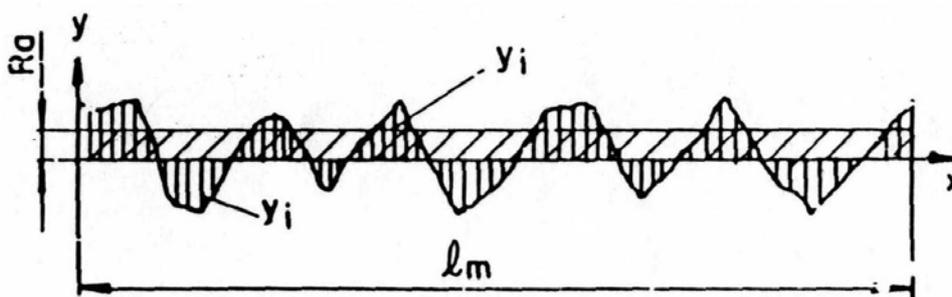


FIGURA 4 – RUGOSIDADE MÉDIA (Ra)⁽²⁴⁾

Emprego do parâmetro Ra ⁽²⁴⁾:

- Quando for necessário o controle da rugosidade continuamente na linha de produção, devido à sua facilidade de obtenção;
- Superfícies onde o acabamento superficial apresenta sulcos de usinagem

bem orientados (torneamento, fresagem, etc.);

- Superfícies de pouca responsabilidade, por exemplo: acabamentos com finalidade estética.

Vantagens de Ra ⁽²⁴⁾:

- Aplicável à maioria dos processos de fabricação.
- Devido à sua grande utilização, quase todos os equipamentos apresentam este parâmetro.
- Os riscos superficiais inerentes ao processo, não alteram substancialmente o seu valor.
- Para a maioria das superfícies o valor de rugosidade neste parâmetro está de acordo com a curva de Gauss que caracteriza a distribuição da amplitude.

Desvantagens de Ra ⁽²⁴⁾:

- O valor de Ra em um comprimento de amostragem representa a média da rugosidade, por isso, se um pico ou vale não típico aparecer na superfície, o valor da média não sofrerá grande alteração, ocultando tal defeito.
- valor de Ra não define a forma das irregularidades do perfil, dessa forma poderemos ter um mesmo valor de Ra para superfícies originadas por processos de usinagem diferentes.
- Nenhuma distinção é feita entre picos e vales.
- Para processos de fabricação onde há uma frequência muito grande de picos e vales, como é o caso de sinterizados, o parâmetro não é adequado.