
CAPÍTULO 2

“O especialista é um homem que sabe cada vez mais sobre menos,
e, por fim, acaba sabendo tudo sobre nada.”

Bernard Shaw (1856 – 1950), dramaturgo e crítico literário irlandês

“Todo homem, por natureza, quer saber.”

Aristóteles (384 a.C. – 322 a.C.), filósofo grego

2. EVOLUÇÃO DAS TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE

As tentativas de se determinar a porosidade de revestimentos utilizando técnicas eletroquímicas tiveram início por volta da década de 30. O artigo mais antigo localizado foi do ano de 1937, no qual HOAR apresentou a idéia de uma técnica eletroquímica que possibilitaria a determinação da área do substrato exposta através dos poros do revestimento. A idéia dele foi posteriormente estudada e serviu como base para o desenvolvimento de uma técnica muito utilizada atualmente.

Os pesquisadores buscavam estudar a porosidade dos revestimentos pois através da relação entre área não-coberta e o tempo de deposição, procuravam entender o mecanismo de deposição⁽⁷⁾.

A Tabela 1 foi baseada numa tabela existente em um artigo de NOTTER e GABE (1993). A mesma foi adaptada e muito ampliada, procurando relacionar os pesquisadores que trabalharam nesta área, mostrando a época (ano) em que publicaram seus resultados/experimentos e qual a técnica utilizada por cada um deles. Após a tabela é apresentada uma seqüência cronológica contendo uma breve descrição de alguns dos trabalhos publicados, com as respectivas técnicas utilizadas e os resultados mais importantes obtidos por cada pesquisador.

Esta tabela serve como um guia para a compreensão do histórico de desenvolvimento das técnicas de análise de porosidade de revestimentos. Verifica-se que a maioria dos pesquisadores trabalhou com medidas de potencial e corrente de corrosão, seguindo HOAR e EVANS et al., os pioneiros nesta área.

Técnicas eletroquímicas de determinação da porosidade

TABELA 1 – EVOLUÇÃO DAS TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS

Ano	Autores	Técnica Utilizada	Revestimento	Substrato	Eletrólito
1927	Shürmann e Blumenthal (In Frant, 1961)	Taxa de dissolução	Estanho	Cobre	Solução diluída de amônia persulfato de amônio ($\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)
1937	Hoar	Potencial de corrosão	Estanho	Aço	NH_4SCN concentrado
1951	Zürcher e Lüder (In Frant, 1961)	–	Estanho	Cobre	Solução diluída de amônia persulfato de amônio
1951	Shome e Evans (parte II)	Corrente de corrosão	Níquel ou cobre	Aço	3 % NaCl 10 ml/l Sal Rochelle 10 %
1951	Shome e Evans (parte III)	Potencial de corrosão	Níquel ou cobre	Aço	3 % NaCl e 1,5 % H_2O_2
1958	Stern	Potencial e corrente de corrosão	Sistema redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Titânio e aço inox	100 g/l $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 30 g/l NaNO_3
1958	Clark e Britton (In Morrissey, 1970 e Freitag, 1970)	Resistência elétrica dos poros	Estanho, níquel e cobre	Aço	–
1960	Ehrhardt (In Morrissey, 1970)	Corrente de corrosão	Ouro	Cobre	5 % H_2SO_4
1961	Kamm, Willey, Beese e Krickl	Corrente de corrosão	FeSn_2	Aço	Suco de uva natural deaerado
1961	Clarke e Leeds (In Morrissey, 1970)	Resistência elétrica dos poros	Ouro	Cobre	5 % Na_2SO_4 0,1 % Sal de Rochelle
1961	Frant	Taxa de dissolução do substrato	Ouro	Cobre	25 ml NH_4OH concentrado 25 ml persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)
1969	Ciambrone	Corrente de corrosão	Ouro	Cobre, Ferro e Níquel	1 M AgNO_3 em $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$
1969	Ciambrone	Deposição química	Ouro	Cobre, Ferro e Níquel	1 M AgNO_3

Técnicas eletroquímicas de determinação da porosidade

CONTINUAÇÃO DA TABELA 1 – EVOLUÇÃO DAS TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS

Ano	Autores	Técnica Utilizada	Revestimento	Substrato	Eletrólito
1970	Clarke e Chakrabarty	Resistência elétrica dos poros	Ouro	Cobre	5 % Na ₂ SO ₄ 0,1 % Sal de Rochelle
1970	Morrissey	Potencial de corrosão	Ouro	Cobre (ou Níquel)	0,1 M NH ₄ Cl ou 0,1 M KCl
1970	Freitag	Corrente de corrosão	Ni-22Fe (permalloy)	Cobre em liga de Cu-Be	Na ₄ P ₂ O ₇ diluído, pH 5,3
1970	Mansfeld e Parry	Corrente e carga de passivação	Ni-22Fe	Cobre em liga de Cu-Be	3 % NaCl 3,5 % Na ₂ SO ₄
1972	Morrissey	Potencial e corrente de corrosão e condutância de polarização	Ouro	Cobre	0,1 M NH ₄ Cl
1972	Luborsky, Breiter e Drummond	Potencial de corrosão	Ni-22Fe (permalloy)	Cobre	1 M NH ₄ Cl
1972	Sherlock, Hancox e Britton (parte I)	Taxa de dissolução do revestimento	Estanho	Aço	Citrato de sódio, pH 4
1972	Sherlock, Hancox e Britton (parte II)	Resistência de polarização	Estanho	Aço	0,5 M NH ₄ SCN
1975	Katser, Galkin, Rozenfeld e Frolova	Corrente de corrosão	Estanho	Aço	100 g/l NH ₄ SCN, pH 7,5
1975	Weirick	Potencial de corrosão	Níquel	Urânio	0,1 M KCl
1976	Gusev, Shul'Pin e Flerov (In Slepushkin, 1979)	Resistência à corrosão	Prata	–	–
1979	Slepushkin, Kol'tsov, Kuz'mina e Yartsev	Corrente de corrosão	Prata	Latão	2 M NH ₄ F e 1 M NaCl
1980	Spasskaya	Corrente de corrosão	Níquel	Latão	0,1 M NaCl
1980	Tsurumaru, Nunokawa e Suzuki (In Notter e Gabe, 1993)	Corrente de corrosão	Estanho	Aço	0,2 M Na ₂ CO ₃ 0,2 M NaHCO ₃ 0,005 M NaCl, pH 5

Técnicas eletroquímicas de determinação da porosidade

CONTINUAÇÃO DA TABELA 1 – EVOLUÇÃO DAS TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS

Ano	Autores	Técnica Utilizada	Revestimento	Substrato	Eletrólito
1980	Morrissey	Potencial de corrosão	Paládio	Cobre	0,1 M NH ₄ Cl
1984	Murphy e Smith (In Notter e Gabe, 1993)	Corrente de corrosão	Estanho	Aço	100 g/l NH ₄ SCN, pH 7,9
1986	Dietrich e Johnson (In Notter e Gabe, 1993)	Potencial de corrosão	Níquel	Urânio	0,1 M KCl
1988	Arata, Ohmori e Li (In Celis, Maesen, Roos e Fan, 1993)	Corrente de dissolução anódica	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ e ZrO ₂	Aço inoxidável	–
1989	Elsener et al. (In Tato e Landolt, 1998)	Impedância eletroquímica	TiN	–	–
1990	Notter, Warwick e Gabe	Condutância de polarização	Estanho	Aço	0,5 NH ₄ SCN
1990	Notter e Gabe	Potencial de corrosão	Estanho	Aço	0,5 NH ₄ SCN
1990	Roos, Celis e Fan	Carga de dissolução anódica	Níquel	Latão	50 g/l Na ₂ SO ₄ 1 g/l Sal de Rochelle
1991	Aroma et al. (In Tato e Landolt, 1998)	Resistência de polarização	TiN	Aço	–
1991	Blunden, Harris e Notter	Corrente de corrosão e resistência de polarização	Estanho	Aço	40 g/l NH ₄ SCN 100 g/l NH ₄ SCN
1991	Fan, Celis e Roos	Carga de dissolução anódica	Níquel químico (NiP), Níquel	Latão	50 g/l Na ₂ SO ₄ 1 g/l Sal de Rochelle
1991	Losch, Schultze e Speckmann	Corrente potenciodinâmica, capacitância, impedância	Fosfato de zinco	Aço	0,32 M H ₃ BO ₃ 0,026 M Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O 1 M NaNO ₃ , pH 7,1
1992	Ronkainen et al. (In Celis, Maesen, Roos e Fan, 1993)	Potencial de corrosão e resistência de polarização	(TiAl)N	Aço	–
1992	Pettinen, Korhonen, Harju e Turku (In Celis, Maesen, Roos e Fan, 1993)	Polarização anódica e experimentos potencioestáticos	TiN e (TiAl)N por PVD	Aço	–

Técnicas eletroquímicas de determinação da porosidade

CONTINUAÇÃO DA TABELA 1 – EVOLUÇÃO DAS TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS

Ano	Autores	Técnica Utilizada	Revestimento	Substrato	Eletrólito
1992	Aroyo e Parisheva	Condutância de polarização	Latão	Aço carbono	20 g/l KSCN 1 g/l acetato de etila
1993	Celis, Drees, Maesen e Roos	Carga de dissolução anódica	TiAlN, TiNbN por PVD	Aço	0,002 M HCl
1994	Belcadi, Abdouh e Rameau	Corrente de dissolução	Níquel	Cobre	0,1 M KCN 0,5 M K ₂ CO ₃
1995	Konyashin e Chukalovskaya	Taxa de dissolução anódica	TiC-TiCN-TiN, TiC, TiN, CrC	WC-Co	0,5 M K ₂ SO ₄ , pH 1,7
1995	Das, Chin, Evarts e Zeller	Potencial de corrosão	Ni químico	Aço e Fe fundido	3 % HCl 1,5 % H ₂ O ₂
1996	Weng, Jokiel, Uebleis e Bohemi	Resistência de polarização	Fosfato de zinco e manganês	Aço	0,5 M NaCl, pH 7
1998	Nahle, Kerr, Barker e Walsh	Carga sob pico anódico (ramo catódico)	Níquel	Aço	150 ml 0,1 M H ₂ SO ₄ 10 ml 0,1 M K ₄ Fe(CN) ₆
1999	Vassantha, Pushpavanam e Muralidharan	Potencial de corrosão	Estanho	Aço	5 % NaCl
1999	Pentinen et al. (In Lakatos-Varsanyi e Hanzel, 1999)	Resistência de polarização e potencial de corrosão	TiN	Aço inoxidável	H ₂ SO ₄ NaCl
1999	Lakatos-Varsanyi e Hanzel	Corrente e carga de passivação	TiN, CrN, e Ti/TiN	Aço	Solução tampão de acetato
2000	Ponte e Maul	Carga de passivação	Níquel	Cobre	50 g/l Na ₂ SO ₃
2000	Ponte, Maul e Alvarenga	Carga de passivação	Fosfato tricatiônico	Aço galvanizado	0,75 M NaHCO ₃

2.1. ESTUDOS ATÉ 1950

A primeira técnica quantitativa foi baseada num ensaio qualitativo descrito inicialmente em 1927 por SHÜRMANN e BLUMENTHAL (In Frant, 1961). Nesta técnica, uma solução diluída de amônia-persulfato de amônio ($\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), a qual ataca cobre mas não estanho, foi utilizada para analisar a porosidade de revestimentos de estanho sobre cobre⁽⁵⁾.

Posteriormente, ZÜRCHER e LÜDER (In Frant, 1961) estudaram esta técnica e encontraram que a quantidade de cobre dissolvida pela solução era diretamente proporcional à área de cobre exposta e ao tempo de ensaio, fortemente influenciada pela taxa de agitação, não influenciada pela concentração de amônia mas dependente da concentração de persulfato⁽⁵⁾.

A técnica proposta por HOAR (1937) requer um eletrólito no qual o substrato seja anódico com relação ao revestimento e, no qual, a resistência do eletrólito no interior dos poros seja pequena⁽²¹⁾. Se estas condições forem verdadeiras, podemos admitir que o conjunto substrato/revestimento assume o potencial "P", na Figura 5. Este potencial é determinado pela curva da reação catódica "AB" e pela curva da reação anódica "OX". Se a área dos poros, em um conjunto similar substrato/revestimento, for aumentada, a curva catódica permanece aproximadamente a mesma, enquanto a curva anódica é alterada para "OY". Para equilibrar as correntes das reações anódica e catódica, o potencial irá cair para "P' ". Em vista disso, uma medida do potencial do eletrodo revestido em um eletrólito adequado pode ser utilizado como um índice da porosidade. As curvas catódica e anódica, apresentadas na Figura 5, são simplificações das curvas catódica e anódica reais⁽²¹⁾.

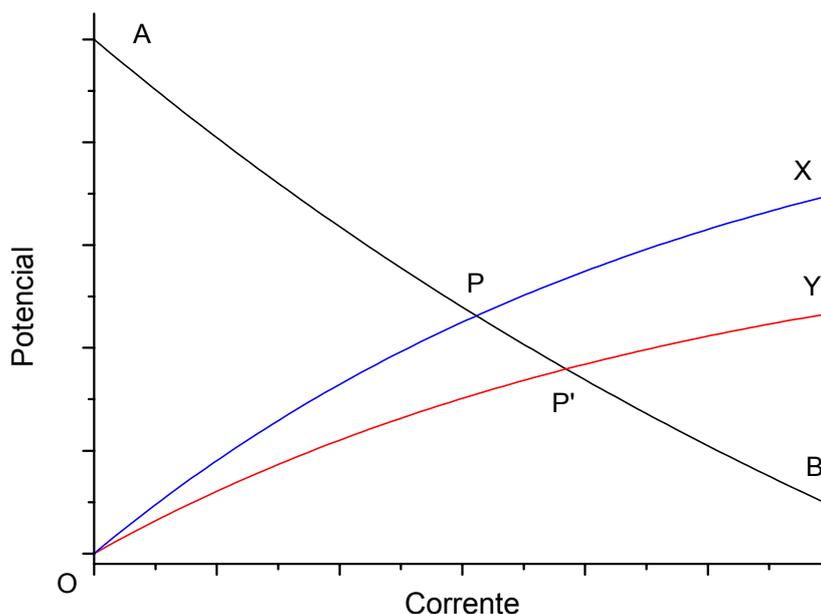


FIGURA 5 – RELAÇÕES SIMPLIFICADAS ENTRE O POTENCIAL E A ÁREA DO SUBSTRATO EXPOSTA ATRAVÉS DOS POROS DO REVESTIMENTO, VÁLIDAS QUANDO O REVESTIMENTO É CATÓDICO EM RELAÇÃO AO SUBSTRATO⁽²¹⁾

2.2. A DÉCADA DE 50

Antes de estudar a porosidade propriamente dita, SHOME e EVANS (1951) utilizaram técnicas químicas para estudar as causas da porosidade em diversos tipos de revestimentos. Eles acreditavam que conhecendo as relações entre porosidade e tempo de deposição poderiam compreender os mecanismos de deposição dos metais⁽¹³⁾. Estudaram os sistemas: níquel, cobalto, cromo, níquel/cobalto e níquel/cobre sobre ferro e aço.

Em um trabalho posterior, SHOME e EVANS apresentaram suas técnicas eletroquímicas de determinação da porosidade. Consideraram que sob certas condições, a taxa de ataque ao metal base em um eletrólito é proporcional a área do metal exposta e proporciona uma medida desta área⁽⁷⁾. A corrente que flui entre o revestimento (níquel ou

cobre), atuando como cátodo, e o substrato (aço exposto através dos poros do revestimento), atuando como ânodo, pode ser obtida a partir da Figura 6.

Em condições normais, a corrente irá assumir o valor " i_R ", de modo que o intercepto entre as curvas de polarização anódica e catódica seja " $i_R.R$ ", onde " R " é a resistência do circuito⁽⁷⁾.

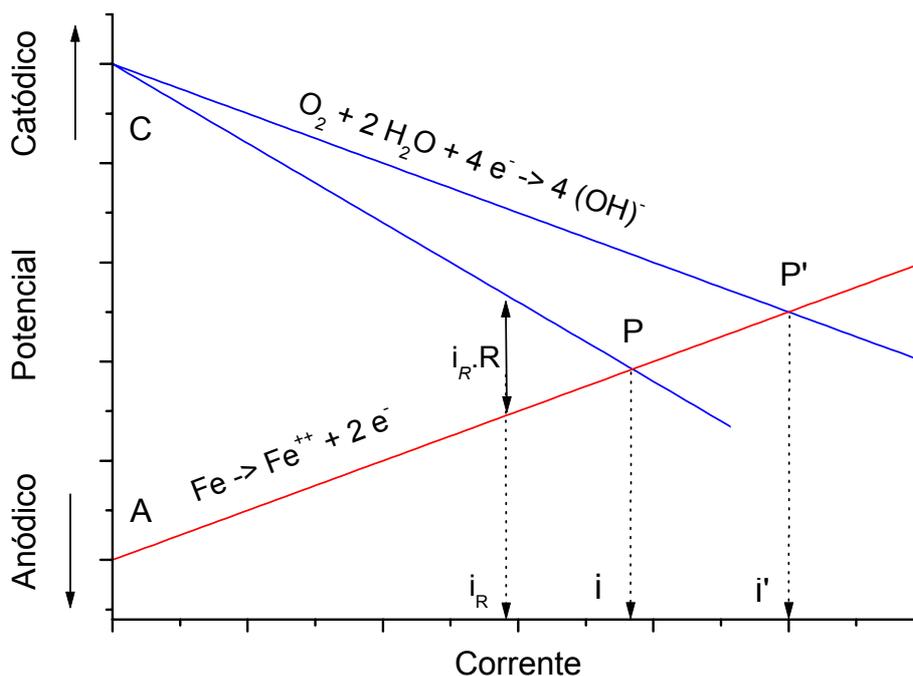


FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA SIMPLIFICADA DAS CURVAS ANÓDICA E CATÓDICA EM UM ELETRÓLITO CORROSIVO⁽⁷⁾

Mas, se o líquido possui boa condutividade e a corrente que flui no circuito é pequena, o intercepto " $i_R.R$ " torna-se menor, e a corrente será dada pela interseção, o ponto "P". Se um cátodo auxiliar de níquel ou cobre (tela) é conectado ao circuito, a curva de polarização catódica torna-se menos inclinada e a corrente de corrosão passa a ser dada pelo ponto "P'".

Com o aumento da área do cátodo, a inclinação da curva diminui, aumentando a taxa de corrosão. Quando a curva de polarização catódica tornar-se aproximadamente horizontal, qualquer aumento na área do cátodo terá pouco efeito sobre a corrente de

corrosão. Nesta condição, a corrente de corrosão (e conseqüentemente a taxa de corrosão) será praticamente independente da área catódica e da condutividade da solução e irá depender somente da área anódica (**Ver** Figura 7) ⁽⁷⁾.

Assim, para aumentar a corrente de corrosão n -vezes, a área anódica deve ser aumentada também n -vezes. A corrente e a taxa de corrosão serão, nestas condições, proporcionais a área total exposta do substrato, e por isso, pode ser utilizada como medida da área dos poros⁽⁷⁾. No caso extremo, temos a Figura 7.

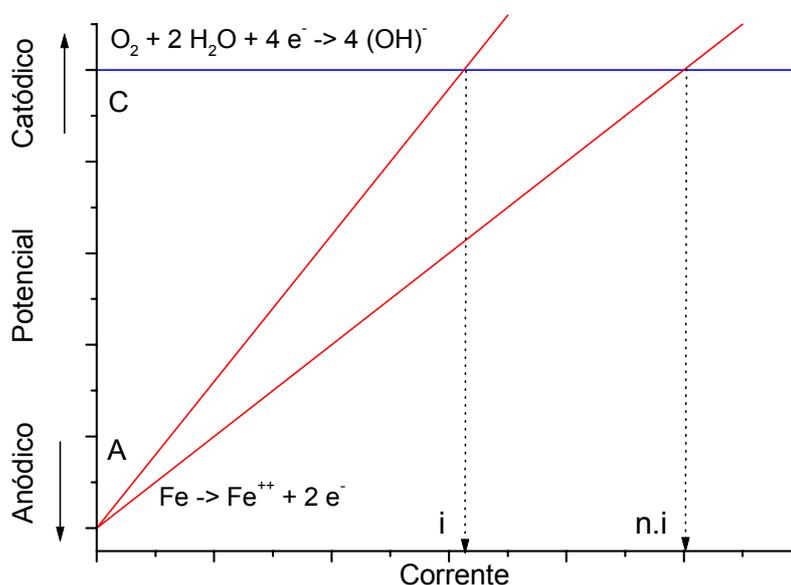


FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA SIMPLIFICADA DAS CURVAS ANÓDICA E CATÓDICA EM UM ELETRÓLITO CORROSIVO⁽⁷⁾

Esta proporcionalidade entre corrente de corrosão (ou taxa de corrosão) e área exposta, somente existirá se houver controle puramente anódico das reações ocorrendo na superfície do eletrodo⁽⁷⁾. Utilizando estas considerações, estudaram o sistema níquel/cobre/cobalto sobre aço. Por técnica colorimétrica determinaram que o cátodo auxiliar de cobre era melhor do que o cátodo auxiliar de níquel. A presença de níquel e tartaratos não interferem na determinação, mas íons cobalto interferem de forma significativa, sendo o método inadequado para a determinação da porosidade de

revestimentos deste material, devido à dissolução⁽⁷⁾.

Como resultado, sugeriram um decaimento da porosidade com o aumento da espessura do revestimento e verificaram que a corrente de dissolução do ferro é proporcional à concentração de ferro encontrada na solução de ataque⁽⁷⁾.

Em um terceiro trabalho, SHOME e EVANS (1951) utilizaram a idéia proposta por HOAR (1937). Consideraram que se nenhuma das curvas de polarização, tanto anódica, quanto catódica, é horizontal, qualquer aumento na área dos poros deve diminuir a inclinação da curva catódica, e então, reduzir o potencial, por exemplo do ponto "P" para o ponto "P'" (Ver Figura 6). Nestas condições, o movimento do potencial fornece uma idéia do aumento da área total dos poros⁽²⁵⁾. Verificaram que o potencial de uma amostra níquel/ferro move-se na direção catódica (potenciais mais nobres) à medida que a espessura do revestimento aumenta. Este deslocamento é mais acentuado para uma solução de ataque que contenha peróxido⁽²⁵⁾.

Para obter um resultado rapidamente, evitando um ataque mais sério do revestimento, a solução utilizada deve possuir alta condutividade e deve, de preferência, conter um inibidor catódico, por exemplo, um agente despolarizador, este irá reduzir a inclinação da curva de polarização catódica⁽²⁵⁾. Durante as medidas, SHOME e EVANS não utilizavam eletrodo de referência.

STERN e GEARY (1957) apresentaram uma análise teórica da forma das curvas de polarização para eletrodos reversíveis e irreversíveis e descreveram as principais razões de desvios com relação ao comportamento de Tafel⁽²⁶⁾. Consideraram que o potencial de corrosão, ou potencial misto, é o potencial no qual o somatório da corrente de todas as reações anódicas é igual ao somatório da corrente de todas as reações catódicas ocorrendo na superfície do eletrodo⁽²⁶⁾.

Analisaram a cinética de redução do sistema de sulfato ferroso-férrico (FeSO_4 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) sobre aço inoxidável. A análise aplica-se a eletrodos reversíveis (redox) e não-reversíveis (que se corroem sem atingir uma condição de equilíbrio). Durante este

estudo, observaram a possibilidade de determinação da razão entre área catódica/anódica para o metal discutido⁽²⁷⁾.

Assim, pode-se dizer que o equacionamento das teorias de SHOME e EVANS foi proposto por STERN et al. (1957 e 1958). Com algumas publicações STERN et. al. (1957 e 1958) apresentaram as equações que possibilitariam a determinação da área de substrato exposta através dos poros utilizando medidas de Resistência de Polarização (RP). Estes autores consideraram as medidas de polarização como uma importante ferramenta de pesquisa na investigação de uma grande variedade de fenômenos eletroquímicos. Tais medidas permitem estudos de mecanismo de reação, cinética de reações e de deposição de metais⁽²⁸⁾.

STERN et al. (1857) apresentaram relações quantitativas que descrevem as alterações no potencial e na corrente de corrosão como uma função da fração de área anódica e catódica para sistemas controlados por ativação (transferência de carga)⁽²⁹⁾. Verificaram que muitas superfícies podem conter regiões com diferentes sobrepotenciais de ativação para a mesma reação de oxidação ou redução. Essas regiões podem ser contornos de grão, diferentes planos cristalinos ou regiões amalgamadas⁽²⁹⁾.

Um dos problemas mais sérios com medidas de polarização por ativação (transferência de carga) é causado devido à polarização por resistência e por concentração. Isto ocorre quando existem altos valores de densidade de corrente de troca, pois, neste caso, deve-se aplicar uma densidade de corrente muito alta para polarizar o eletrodo⁽²⁷⁾.

Para provar isso, é necessário estudar uma superfície composta com razões de área e sobrepotenciais conhecidos⁽²⁹⁾. STERN estudou a reação de redução de íons férricos a íons ferrosos em solução de cloreto férrico (FeCl_3) e ferroso (FeCl_2) inibidas com nitrato de sódio (NaNO_3) sobre substratos de titânio e aço inoxidável⁽²⁹⁾. Estes substratos foram escolhidos porque apresentam potenciais muito próximos ao potencial reversível da reação de redução do Fe^{3+} , além do titânio apresentar uma densidade de

corrente de troca muito menor que o aço inoxidável. Como conseqüência, eles apresentam praticamente o mesmo potencial antes e depois de serem conectados e os efeitos de correntes galvânicas locais poderiam ser desprezadas. A reação que ocorre em ambas as superfícies é a redução do Fe^{3+} ⁽²⁹⁾.

Para esses pesquisadores, uma curva de polarização em uma superfície com diferentes sobrepotenciais é o somatório das curvas individuais de polarização quando registrados com relação à corrente. É importante verificar que isto é verdade para a corrente, mas incorreto para densidade de corrente. Ou seja ⁽²⁹⁾:

EQUAÇÃO 2

$$I_T = I_1 + I_2 + \dots + I_n$$

Onde: I_T = corrente total;

$I_{1, 2, n}$ = correntes individuais.

Considerando uma superfície composta por dois metais diferentes, temos:

EQUAÇÃO 3

$$\frac{I_T}{A_1 + A_2} = \frac{I_1 + I_2}{A_1 + A_2}$$

Onde: $A_{1, 2, n}$ = áreas individuais.

Que pode ser rearranjadas como:

EQUAÇÃO 4

$$i_T = f_1 \cdot I_1 + f_2 \cdot I_2 + \dots + f_n \cdot I_n$$

Onde: i_T = densidade de corrente total;

$i_{1, 2, n}$ = densidades de corrente individuais;

$f_{1, 2, n}$ = fração de área.

Neste ponto, é interessante considerar uma superfície, composta por uma região 1, com um alto sobrepotencial (baixa densidade de corrente de troca, e consequentemente, que polariza facilmente) e por uma região 2, com um baixo

sobrepotencial. Num mesmo sobrepotencial, i_1 é muito menor do que i_2 , então, a medida de sobrepotencial da superfície é praticamente toda devida à $f_2 \cdot i_2$. Isto significa que os parâmetros de Tafel obtidos a altos sobrepotenciais vão ser fortemente influenciados por pequenas regiões (impurezas) com baixo sobrepotencial. Por outro lado, superfícies que possuem baixos sobrepotenciais não são afetadas por pequenas impurezas que possuem altos sobrepotenciais⁽²⁹⁾. Alterações na área catódica e na área anódica movem as curvas de polarização para a esquerda ou para a direita, alterando os interceptos e conseqüentemente a corrente e o potencial de corrosão⁽²⁹⁾.

As relações apresentadas por STERN (1958), para o potencial de corrosão em pares galvânicos controlados por ativação (transferência de carga), é dado por:

EQUAÇÃO 5

$$\eta_{CORR} = \frac{E_A \cdot \beta_C}{\beta_A + \beta_C} - \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{\beta_A + \beta_C} \cdot \log A_A \cdot i_{0A} + \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{\beta_A + \beta_C} \cdot \log A_C \cdot i_{0C}$$

Onde: η_{CORR} = sobrepotencial de corrosão, medido com relação ao potencial de equilíbrio do material do cátodo puro na mesma solução, o qual é tomado como zero;

E_A = potencial de corrosão do ânodo puro, medido com relação ao potencial de equilíbrio do material do cátodo puro;

β_A = inclinação de Tafel da reação anódica;

β_C = inclinação de Tafel da reação catódica;

A_A = fração de área anódica;

A_C = fração de área catódica, $A_A + A_C = 1$;

i_{0A} = densidade de corrente de troca para a reação anódica;

i_{0C} = densidade de corrente de troca para a reação catódica.

Derivando esta equação com relação à área catódica (ou anódica), verifica-se que a variação do potencial com a área é maior à medida que a área catódica ou anódica se aproxima de zero (razão grande). Sendo pouco sensível quando a razão de áreas é próxima da unidade⁽²⁹⁾.

A relação para a corrente de corrosão é dada por:

EQUAÇÃO 6

$$\log I_{CORR} = \frac{E_A}{\beta_A + \beta_C} + \frac{\beta_C}{\beta_A + \beta_C} \cdot \log A_C \cdot i_{OC} + \frac{\beta_A}{\beta_A + \beta_C} \cdot \log A_A \cdot i_{OA}$$

Onde: I_{CORR} = corrente de corrosão do par.

Novamente, derivando esta equação com relação à área catódica (ou anódica), verifica-se que a variação da corrente é fortemente influenciada por alterações na razão de áreas, sendo máxima quando a metade da superfície é anódica e metade é catódica ($A_A = A_C$)⁽²⁹⁾. Estas equações não se aplicam no limite, quando A_A ou $A_C \approx 1$ ⁽²⁹⁾. Várias razões de área anódica e catódica produzem potenciais de corrosão que variam entre os potenciais de equilíbrio dos processos anódicos e catódicos⁽²⁹⁾.

A técnica que surgiu após as medidas de polarização foi proposta por CLARKE e BRITTON (1958) (In Morrissey, 1970 e 1972). Eles consideraram os poros como uma rede de pequenas resistências em paralelo, e criaram uma técnica para estimar o somatório destas resistências pela medida da inclinação dV/di da curva de polarização anódica da amostra em potenciais cerca de 100 mV afastados do potencial de corrosão⁽²⁰⁾. Baseados neste somatório, estimavam a porosidade dos revestimentos. Nesta técnica o índice de porosidade é a resistência por unidade de área (ohm/cm^2) e varia inversamente à densidade de poros (mas não de forma linear)^{(12) (30)}.

A técnica de CLARKE e BRITTON, conhecida como Técnica da Resistência Elétrica dos Poros (TREP), necessita de condições que são difíceis de serem obtidas experimentalmente. Além de não ser aplicável a revestimentos finos sob hipótese nenhuma⁽³⁰⁾, tais como o caso de filmes da ordem de 0,3 a 1,2 μm . Nestes casos, a alteração do potencial com a variação de corrente não é devida apenas à resistência ôhmica do eletrólito no interior dos canais dos poros (principal condição para a aplicação da técnica) mas também devido à polarização do substrato⁽¹⁷⁾. Desta forma, a técnica produz baixa reprodutibilidade para revestimentos menores que 5 μm e, fora da faixa de

potenciais permitidos (± 100 mV) leva à destruição do revestimento⁽³¹⁾. CLARKE e BRITTON (1958) trabalharam com estanho, níquel e cobre sobre aço⁽³⁰⁾.

2.3. A DÉCADA DE 60

Em 1960, EHRHARDT estendeu a técnica de SHOME e EVANS (1951), com a colocação de uma fonte externa, através da qual o potencial entre a amostra e o cátodo auxiliar podia ser controlado (In Morrissey, 1970). Sugeriu estas alterações pois para o caso de ouro sobre cobre não era possível encontrar uma solução que mantivesse o eletrodo suficientemente catódico (In Roos, Celis, Fan. 1990).

Nesta nova configuração, o substrato tornou-se consideravelmente mais ativo que o revestimento e a medida da corrente permitiu o cálculo da razão entre área do substrato (cobre) e do revestimento (níquel) (In Roos, Celis, Fan. 1990). EHRHARDT mediu a corrente limitante de difusão anódica de dissolução de cobre, em 5 % ácido sulfúrico (H_2SO_4) a potencial constante, 0,75 V. Da mesma forma que SHOME et al. (1951), o autor não utilizou eletrodo de referência (In Morrissey, 1970).

KAMM et al. (1961) desenvolveram um ensaio eletroquímico, baseado na técnica proposta por SHOME et al., com duração de 20 horas para avaliar a corrente que fluía entre um eletrodo de estanho puro e uma amostra de aço revestida com estanho. O revestimento de estanho da amostra era inicialmente removido eletroliticamente em carbonato de sódio (Na_2CO_3), depois de retirada a camada de estanho, ficava exposta a liga intermediária estanho-ferro. Neste ponto, a amostra era imersa em uma solução de suco de uva deaerado e após 20 horas media-se a corrente de corrosão⁽³²⁾.

Acreditavam que este ensaio eletroquímico fornecia informações sobre as discontinuidades da liga estanho-ferro e sobre a natureza do metal do substrato exposto através dos poros da liga. Apresentaram uma teoria para explicar o mecanismo de

corrosão do aço através dos poros, na qual a taxa de dissolução do estanho é proporcional à área de aço exposto. Analisando os resultados encontrados, consideraram as técnicas existentes na época inadequadas para a determinação da área de aço exposta através do revestimento de estanho e da liga estanho-ferro⁽³²⁾.

CLARKE E LEEDS (1961) (In Morrissey, 1970) aplicaram a técnica desenvolvida por CLARKE e BRITTON, utilizando uma solução de 5 % sulfato de sódio (Na₂SO₄) e 0,1 % Sal de Rochelle (KOOCC(OH)CH(OH)COONa), para determinar a porosidade de revestimentos de ouro sobre cobre (In Morrissey, 1970).

KHAN (1969) (In Freitag, 1970) alterou a técnica de EHRHARDT (1960), pois encontrou que o revestimento de ouro não estava suficientemente passivo durante o tratamento empregado por este autor, levando a resultados imprecisos⁽³⁰⁾.

A Técnica de Amônia-Persulfato de Amônio (TAPA), adaptada de ZÜRCHER e LÜDER (1951) (In Frant, 1961), não pode ser usada diretamente como uma medida da área de cobre exposta, pois a taxa de dissolução está limitada pela difusão de reagentes para o interior dos poros e pela difusão dos produtos de corrosão para fora dos poros. Apesar disso, FRANT (1961) considera isso razoável, quando se deseja obter dados da resistência à corrosão e não da porosidade propriamente dita⁽⁵⁾. O tempo de análise era de 30 min⁽⁵⁾ e baseava-se na determinação da concentração de cobre na solução, de modo que a porosidade é descrita como ppm de cobre em solução⁽⁵⁾.

Apresentaram uma tentativa de relacionar parâmetros do processo de deposição com a porosidade e a espessura, para revestimentos de ouro sobre cobre:

EQUAÇÃO 7

$$P = a.e^{-m}$$

Onde: P = porosidade;

a = constante;

e = espessura do revestimento, micropolegadas;

m = constante, geralmente entre 1,3 e 2; depende do tipo de banho utilizado (composição, concentração, temperatura, agitação)

A seguir, CIAMBRONE (1969) estudou a porosidade de revestimentos de ouro sobre substrato de ferro, cobre e níquel. Utilizou duas técnicas, uma baseada na série eletroquímica, com análise visual dos revestimentos após ensaio, e outra eletroquímica, que registrava a corrente de corrosão em um determinado eletrólito. Na primeira técnica as peças a serem analisadas eram colocadas em uma solução 1 M nitrato de prata (AgNO_3), mantidas a 70 °C, por 24 horas. A prata se deposita sobre o substrato através dos poros existentes na camada de ouro (deposição química). Esta técnica é conhecida atualmente, de modo geral, como cementação. A amostra era analisada visualmente, e os poros revelados como pontos de prata depositada⁽³³⁾. Na segunda técnica proposta, a peça a ser analisada era conectada a um ânodo de chumbo, e estes, conectados a um eletrodo de prata (cátodo). A solução era 1 M nitrato de prata (AgNO_3) em dimetil sulfóxido ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$). A fonte era ligada e a corrente medida, a cada minuto durante 6 min. Se não houvesse porosidade as medidas de corrente deveriam ser iguais a zero⁽³³⁾. Os resultados possibilitaram a comparação entre amostras, fornecendo resultados qualitativos sobre a qualidade do revestimento⁽³³⁾.

CLARKE e CHAKRABARTY utilizaram o ensaio de determinação da Resistência Elétrica dos Poros, nas condições definidas por CLARKE E LEEDS (resistividade da solução: 24,1 ohm/cm a 25 °C), para analisar revestimentos de ouro sobre cobre e estudar a influência do pré-tratamento antes da deposição. Utilizaram revestimentos de 1,25 μm ⁽¹²⁾. Verificaram que a contribuição de cada poro ao índice de porosidade depende do seu tamanho^{(12) (30)}.

No final da década, MORRISSEY (1967) iniciou seus estudos das técnicas existentes para a determinação da porosidade de revestimentos. Estudou o sistema de

ouro sobre cobre e, num resumo, afirmou que a porosidade pode ser determinada por (i) medida do potencial de corrosão de uma amostra com relação a um eletrodo de referência apropriado em um eletrólito que sirva como meio corrosivo para o metal do substrato, ou (ii) por medida da inclinação da curva de polarização da amostra num potencial próximo ao potencial de corrosão, ou (iii) por medida da corrente que flui pela amostra quando esta é polarizada a um determinado potencial com relação a um eletrodo de referência apropriado⁽³⁴⁾. O primeiro método oferece alta sensibilidade, principalmente com porosidade baixa. O primeiro e o segundo permitem fazer calibração cruzada. O terceiro é o mais rápido de todos, e pode ser adaptado para controle contínuo de processo⁽³⁴⁾.

2.4. A DÉCADA DE 70

MORRISSEY (1970) estudou as relações propostas por STERN et al. (1957 e 1958), verificou algumas particularidades e limitações e sugeriu algumas simplificações. MORRISSEY verificou que, para um sistema em que o revestimento é mais nobre que o metal base, e imersos em um determinado meio corrosivo, os parâmetros eletroquímicos β_A , β_C , i_{0A} e i_{0C} , bem como o potencial de equilíbrio do cátodo e do ânodo puros, são constantes.

Utilizando estas considerações, podemos escrever:

EQUAÇÃO 8

$$E_{CORR} = K_1 - \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{\beta_A + \beta_C} \cdot \log \frac{A_A}{A_C}$$

Onde: E_{CORR} = potencial de corrosão, medido com relação a um eletrodo de referência adequado;

K_1 = constante, engloba os parâmetros constantes da Equação 5.

Ainda, se estivermos trabalhando com sistemas de baixa porosidade, ou seja, $A_C \gg A_A$. Neste caso, A_C se aproxima da unidade, e o termo “log A_C ” pode ser considerado constante⁽²⁰⁾.

A equação de STERN et al. pode ser escrita como:

EQUAÇÃO 9

$$E_{CORR} = K_2 - K_3 \cdot \log A_A$$

Onde: K_2, K_3 = constantes da Equação 8.

O autor verificou também que a técnica falha à medida que a fração de área de cobre exposto se torna muito grande ou muito pequena⁽²⁰⁾. No primeiro caso, isso ocorre devido à consideração feita para se chegar à Equação 9, fato já comentado e observado teoricamente por STERN. No segundo caso, ocorre devido à restrições experimentais. A Equação 5 derivada para caso de pares galvânicos binários controlados por ativação (transferência de carga), é válida apenas quando os efeitos de concentração e de resistência de polarização são pequenos e o acúmulo de produtos de corrosão nos poros é minimizada⁽²⁰⁾.

MORRISEY observou que os índices de porosidade calculados geometricamente e os obtidos com a aplicação da técnica diferiam por um fator de 2⁽²⁰⁾. Esta diferença ocorre devido a existência de um ataque à superfície do cobre, o qual pode causar alterações metalográficas, polarização por concentração ou efeitos de difusão, retenção de produtos de corrosão no interior dos poros⁽²⁰⁾.

A técnica é adequada para revestimentos mais nobres sobre substratos menos nobres⁽²⁰⁾. A sensibilidade ($\Delta E_{CORR}/\Delta A_A$) aumenta a medida que a área de cobre diminui⁽²⁰⁾. Os melhores resultados são obtidos quando $5\% < A_A < 95\%$ ⁽²⁰⁾. No limite inferior, existem problemas de penetração do líquido nos poros finos ou muito profundos. O autor não observou aumento de sensibilidade com a utilização de surfactantes⁽²⁰⁾. As correntes de corrosão da ordem de 1 mA/cm^2 em 1,0 M cloreto de amônio (NH_4Cl) podem

ser consideradas não destrutivas⁽²⁰⁾.

O tempo requerido para obter um potencial de corrosão estável varia com a porosidade da amostra e com a reatividade química da solução empregada. Em cloreto de amônio (NH_4Cl) era da ordem de 10 a 100 min, sendo geralmente maiores para amostras de menor porosidade. O uso de uma solução mais agressiva, 0,05 M ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 0,1 M cloreto de sódio (NaCl), reduz o tempo para cerca de 1 a 2 min. Este eletrólito é adequado para estudar revestimentos de ouro sobre níquel, ou mesmo cobre, mas as taxas de corrosão são maiores⁽²⁰⁾.

No mesmo ano, FREITAG (1970) propôs um ensaio polarográfico semiquantitativo rápido, aproximadamente 10 min. Este ensaio foi utilizado para medir a porosidade de revestimentos Ni-Fe, também conhecidos como permalloy, sobre substrato de cobre (fios de berílio-cobre utilizados na produção de memórias para equipamentos eletrônicos). A amostra a ser analisada era colocada como ânodo em uma célula eletroquímica, o revestimento foi tornado passivo com uma determinada seqüência voltamétrica, e a corrente anódica devido à oxidação do cobre registrada em função do potencial. A altura de um pico de passivação do cobre era medida e sua altura considerada proporcional a área de cobre exposta⁽³⁰⁾. A solução utilizada foi pirofosfato de sódio diluído ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), pH 5,3 ajustado com ácido fosfórico (H_3PO_4). O pH deve ser mantido na faixa de 4 a 6, pois abaixo disso há um ataque acentuado da amostra e acima existem dificuldades de passivação do cobre⁽³⁰⁾.

O pico de passivação é parcialmente controlado por processos de difusão cuja taxa é maximizada por múltiplos eletrodos de pequena dimensão, que permitem essencialmente suprimento de reagentes em três dimensões para o eletrodo (difusão esférica). Eletrodos com grande seção transversal sofrem uma transição de difusão tri para unidimensional, esperando-se uma redução na taxa média ou corrente do processo⁽³⁰⁾.

FREITAG (1970) verificou que os poros irão comportar-se como múltiplos

eletrodos de diferentes diâmetros. Os poros menores irão contribuir com uma corrente desproporcionalmente grande para a corrente total até que outros efeitos predominem, como por exemplo: a alta resistividade do eletrólito em poros muito pequenos, a não-dissolução do filme anódico durante o tempo de reativação (dissolução do óxido de cobre formado durante a seqüência voltamétrica de passivação da amostra, tanto o revestimento quanto o substrato são passivados, mas o óxido de cobre formado na solução de $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ é solúvel e se redissolve) ou a impossibilidade do eletrólito de penetrar nos poros de pequeno diâmetro^{(12) (30)}.

O autor verificou também que existe um pequeno ataque da solução de passivação sobre o revestimento, aumentando o número de poros na aplicação repetida da análise. Esse aumento é cerca de 10 a 30 % da medida anterior. A passivação requer cerca de $6 \cdot 10^{-4}$ a $30 \cdot 10^{-4}$ C/cm linear, equivalente a 15 a 75 mC/cm², removendo cerca de 2 ± 2 nm de revestimento, mas não de maneira uniforme⁽³⁰⁾.

MANSFELD et al. consideraram as técnicas químicas inadequadas para estudo da porosidade de memórias⁽³⁵⁾. Os autores mediram a carga consumida na passivação do cobre em uma solução de 3,5 % cloreto de sódio (NaCl) à temperatura ambiente. O procedimento consistia em polarizar o eletrodo numa faixa de -500 até 130 mV (vs. ECS)⁽³⁵⁾. No ramo anódica aparecia um pico de oxidação do cobre. Os autores verificaram que este pico era proporcional à área de cobre exposto através dos poros do revestimento de Ni-22Fe (permalloy)⁽³⁵⁾. Recomendaram a utilização de cloreto de sódio (NaCl), pois nesta solução o cobre era passivado, fornecendo um pico de corrente que pode ser integrado⁽³⁵⁾. A passivação, nesta solução, ocorre provavelmente pela formação de um filme insolúvel de cloreto cuproso (CuCl)⁽³⁵⁾. Em 3,5 % sulfato de sódio (Na_2SO_4) o cobre dissolve sem a formação de um filme passivo⁽³⁵⁾. Esta solução pode ser utilizada para medir a corrente de dissolução do substrato, numa região de potenciais a qual o revestimento permanece aproximadamente inerte. O potencial recomendado é de 200

mV (vs. ECS). Nestas condições o ensaio é semiquantitativo, pois não é possível separar as correntes devido à dissolução do substrato e devido à passivação do revestimento⁽³⁵⁾.

Na mesma área de pesquisas de FREITAG, LUBORSKY et al. (1972), analisaram porosidade da liga Ni-Fe (permalloy) sobre cobre, mas utilizaram a técnica do potencial de corrosão desenvolvida por MORRISSEY⁽³⁶⁾.

O trabalho de LUBORSKY et al. (1971) apresenta diversas curvas de calibração para o sistema ouro/cobre em diversas soluções e utilizando diversas geometrias de eletrodo. Para índices de porosidade menores que 5 %, os resultados seguem a equação proposta por MORRISSEY (1970). Nesta faixa os resultados são independentes do tamanho e geometria dos pares cobre/ouro utilizados e independentes do grau de agitação⁽³⁶⁾. Acima de 5 %, o potencial parece ser sensível à geometria do eletrodo, aproximando-se de um potencial limite para cada geometria de eletrodo empregada e para cada um dos eletrólitos explorado. Neste caso, as reações não seguem a equação de MORRISSEY. Indicando controle parcial por difusão, além disso, a corrente sobre o ouro, é muito pequena, dificultando a formação de um potencial misto⁽³⁶⁾. Verificaram ainda que em 1 M cloreto de amônio (NH_4Cl) a reação é controlada por difusão catódica, e em 0,1 M cloreto de amônio (NH_4Cl), condição utilizada por MORRISSEY, é controlada por ativação (transferência de carga)⁽¹⁹⁾.

Os revestimentos de estanho sobre aço receberam muita atenção, pois tinham um grande campo de aplicação em latas para a conservação de alimentos e bebidas. SHERLOCK et al. (1972 – parte I) inicialmente se dedicaram a estudar as taxas de dissolução de revestimentos de estanho sobre aço. Utilizaram técnicas químicas e medidas de resistência de polarização⁽³⁷⁾. A solução utilizada foi citrato de sódio ($\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2$), pH 4⁽³⁷⁾. Verificaram que para a obtenção de resultados adequados, existia a necessidade de completa eliminação de oxigênio e outras impurezas da solução de ensaio⁽³⁷⁾.

No decorrer do experimento, utilizando eletrodos compostos, com uma pequena

área de aço, verificaram que o deslocamento da curva de polarização em baixas densidade de corrente e a inclinação da curva de Tafel, dependiam da área de aço exposto⁽³⁷⁾. A partir disso, propuseram a utilização dessa técnica como uma forma de determinar a área de aço exposto.

As taxas de dissolução obtidas por medidas de polarização são, geralmente, duas vezes maiores do que as taxas obtidas diretamente (método químico). Devido à presença de estanho em solução, o que diminui a velocidade de dissolução. Além de que, a taxa é inicialmente grande e diminuindo com o passar do tempo e a técnica eletroquímica somente detecta a taxa inicial de corrosão⁽³⁷⁾. Assim, consideraram técnica útil para determinar altas taxas de dissolução, falhando quando esta taxa diminui.

O procedimento experimental é bastante trabalhoso e complicado, dificultando a sua utilização⁽³⁷⁾ e, próximo do potencial de corrosão as medidas de resistência de polarização são muito influenciadas por variações na solução⁽³⁷⁾.

Continuando o seu trabalho anterior, SHERLOCK et al. (1972 – parte 2) compararam resultados de diversas técnicas de determinação da porosidade. A área de aço exposta foi determinada por três métodos diferentes e foi da ordem de 0,1 % da superfície total, para revestimentos de 22 g/m². O número de poros contados foi da faixa de 300 a 2500 poros/cm². Utilizaram técnicas anódicas, catódicas, um método químico e o ensaio de dióxido de enxofre (SO₂)⁽³⁸⁾.

Na técnica catódica verificaram que as curvas de polarização catódica à baixos sobrepotenciais e os coeficientes de Tafel a altos sobrepotenciais são afetados pela área de aço exposta⁽³⁸⁾.

As considerações teóricas desta técnica são: os poros possuem uma reação catódica aproximadamente equivalente àquela de uma peça simples de aço tendo a mesma fração de área combinada, e que a polarização por ativação (transferência de carga) seja muito maior que qualquer contribuição de resistência ôhmica.

Este método considera também que o substrato mantém as mesmas

característica catódicas após a remoção do revestimento. O que não é usual, pois estudos indicam que o aço no interior dos poros difere consideravelmente de uma superfície típica de aço⁽³⁸⁾.

O método anódico consiste num método geral para obtenção da porosidade de revestimentos com espessuras superiores a 6 μm , baseada na polarização anódica do sistema em condições em que o metal exposto através dos poros é ativo e o revestimento passivo, de modo que a corrente que flui através do eletrodo é controlada pela resistência do eletrólito contido no interior dos poros, técnica da TREP⁽³⁸⁾.

Uma solução adequada para este estudo foi 0,5 M tiocianato de amônio (NH_4SCN), com variações de potencial limitadas a 100 mV. O tempo para uma leitura estável de potencial foi de 20 a 30 min⁽³⁸⁾.

SHERLOCK et al. (1972) observaram que a curva de calibração depende do tamanho e geometria dos eletrodos utilizados na construção da curva de calibração. Mas mesmo assim, considera que existe uma relação entre a área de aço exposta e a taxa de dissolução do estanho em soluções tampão de citrato e sem oxigênio⁽³⁸⁾. No entanto, os resultados somente são aplicáveis em soluções sem despolarizadores (oxigênio)⁽³⁸⁾.

A técnica proposta por KATSER et al. (1975) é baseada na escolha correta do eletrólito e do potencial no qual a corrente medida é estritamente devida à dissolução do ferro através dos poros. O eletrólito adequado foi 100 g/l tiocianato de amônio (NH_4SCN), pH 7,5 a 8,0⁽³¹⁾. Considera que a corrente medida em -250 mV (vs. ENH) é totalmente devida à dissolução do ferro e que o revestimento de estanho está passivado⁽³¹⁾. O tempo para obtenção de uma medida estável era de 30 min. Os índices de porosidade foram da ordem de 0,018 a 0,36 %, variando de acordo com as diferentes condições de obtenção das amostras⁽³¹⁾.

A análise das amostras em microscópio indicou que o número e a morfologia dos poros não se alterava após a polarização⁽³¹⁾. É uma técnica quantitativa, pois compara os

valores de corrente medidos com amostras revestidas com os valores obtidos para uma placa de aço sem revestimento⁽³¹⁾.

WEIRICK (1975) utilizou a técnica de MORRISSEY para estudar revestimentos de níquel sobre urânio. Considerou um único metal que se corrói em um par galvânico controlado por ativação (transferência de carga). Neste caso, a equação para o sobrepotencial é a Equação 8, derivada por MORRISSEY (1970)⁽¹⁹⁾. Para um segundo caso, MANSFELD (In Weirick, 1975) assumiu que se a taxa de corrosão de uma metal "A" é controlada pela taxa de difusão do oxidante para a superfície do metal "A" e que o metal "C" age apenas como um eletrodo de oxigênio. Neste caso, a equação que relaciona o potencial de corrosão com a área exposta do metal "A" é dada por⁽¹⁹⁾:

EQUAÇÃO 10

$$\eta_{corr} = E_A - \beta_A \cdot \log A_A$$

Ambas as equações citadas são lineares. Mas, se as reações anódica e catódica forem controladas por ativação (transferência de carga), a inclinação será K_2 , e se a reação catódica for controlada por difusão, a inclinação será β_A ⁽¹⁹⁾.

WEIRICK (1975) testou diversas soluções diferentes com diferentes concentrações: cloreto de potássio (KCl), brometo de potássio (KBr), ácido nítrico (HNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido acético (H₃CCOOH), ácido oxálico, carbonato de sódio (Na₂CO₃), oxalato de sódio (Na₂C₂O₄) e tiocianato de sódio (NaSCN)⁽¹⁹⁾. Sendo os melhores resultados obtidos com 0,1 M cloreto de potássio (KCl) e tiocianato de potássio (KSCN), embora a variação do potencial de corrosão com relação à área de urânio exposta tenha sido pequena neste último eletrólito⁽¹⁹⁾.

GUSEV et al. (1976) (In Slepshkin, 1979) propôs um critério para avaliar as propriedades protetivas de revestimentos de prata, chamado Resistência de Corrosão RC , igual a razão entre a diferença de potencial entre a amostra com revestimento poroso e não poroso ($\Delta\phi_C$) e a corrente de corrosão (I_{CORR}) da amostra com o

revestimento poroso. Este critério é difícil de ser determinado e nos dá apenas uma idéia aproximada das propriedades protetivas do revestimento⁽³⁹⁾.

SLEPUSHKIN et al. (1979) estudaram revestimentos de prata sobre latão. Utilizaram soluções de 2 M fluoreto de amônio (NH₄F) e 1 M cloreto de sódio (NaCl). Compararam as correntes de dissolução do substrato revestido e isento de revestimento.

Para o cálculo da porosidade definiram um critério, o grau de proteção, "Z", definido como⁽³⁹⁾:

EQUAÇÃO 11

$$Z = \frac{I_{DISS} - I_{AMOSTRA}}{I_{DISS}} \cdot 100$$

Onde: Z = grau de proteção, %;

I_{DISS} = corrente limitante de dissolução do metal base;

$I_{AMOSTRA}$ = corrente de dissolução do metal base revestido.

Para obter estes valores, são necessários apenas curvas de polarização do substrato e do substrato revestido⁽³⁹⁾. O sistema tem o inconveniente de a prata dissolver em potenciais próximos ao potencial de dissolução do latão⁽³⁹⁾. Verificaram que revestimentos da ordem de 1,5 µm são isentos de poros, fato que concorda com resultados práticos⁽³⁹⁾.

2.5. A DÉCADA DE 80

A técnica de KATSER et al. (1975) foi aplicada por SPASSKAYA et al. (1980), que estudaram revestimentos de níquel sobre aço em uma solução de 0,1 M cloreto de sódio (NaCl) ⁽⁴⁰⁾. Observaram que o potencial de níquel eletrodepositado em níquel variava de -0,18 a 0,25 V (vs. ENH) enquanto o potencial do aço era aproximadamente constante e para potenciais mais positivos que -0,1 V a sua corrente de dissolução

anódica era 4 ordens de grandeza maior que a do níquel. Desta forma, num potencial adequado, a corrente anódica é proporcional à área dos poros do revestimento⁽⁴⁰⁾. A utilização de argônio (0,1 m³/h), diminuiu o tempo necessário para que o potencial do níquel se estabilizasse (40 min) e diminuiu a corrente de dissolução do níquel, melhorando a precisão dos resultados⁽⁴⁰⁾.

MORRISEY (1980) estudou revestimentos de paládio sobre cobre obtido a partir de um banho de fosfato levemente ácido⁽⁴¹⁾. As medidas de porosidade para os depósitos de paládio sobre cobre foram obtidos através de medidas do potencial de corrosão em 0,1 M cloreto de amônio (NH₄Cl). No mesmo trabalho, o autor apresentou curvas de calibração para paládio puro e paládio eletrodepositado sobre ouro⁽⁴¹⁾.

Verificou que neste sistema a taxa da reação catódica é limitada pela difusão de oxigênio através do eletrólito (controle por difusão)⁽⁴¹⁾. Já para o caso de ouro sobre cobre, verificou controle por ativação (transferência de carga)⁽⁴¹⁾. O autor comparou as curvas de fração de área de cobre exposta vs. espessura do revestimento para o paládio e com um trabalho anterior, realizado para o ouro⁽⁴¹⁾. A fração de área exposta foi da ordem de 10⁻³⁽⁴¹⁾.

ARATA et al. (1988) (In Celis, Drees, Maesen e Roos, 1993) estudaram o comportamento eletroquímico de revestimentos cerâmicos como Al₂O₃, Cr₂O₃ e ZrO₂ sobre aço inoxidável. Eles determinaram a área total exposta através dos poros a partir das densidades de corrente medidas em um determinado potencial para a amostra revestida e sem revestimento:

EQUAÇÃO 12

$$P = \frac{i'.100}{i}$$

Onde: i = densidade de corrente para o eletrodo sem revestimento;

i' = densidade de corrente para o eletrodo revestido.

Os valores de porosidade reportados variaram entre 10 e 15 %. Valores elevados, uma vez que a olho nu toda a superfície da amostra estava coberta pelo revestimento (In Celis et al., 1993).

ELSENER et al. (1989) (In Tato e Landolt, 1998) aplicaram impedância eletroquímica para o estudo da porosidade de revestimentos de nitreto de titânio (TiN) sob condições de circuito aberto. Assumindo que o revestimento não se dissolve anodicamente, os autores estimaram a porosidade a partir do deslocamento do potencial de corrosão causado pela presença do revestimento e a partir das resistências de polarização do revestimento e do substrato, respectivamente. Em muitos meios corrosivos o potencial de corrosão apresenta pouca reprodutibilidade, limitando a precisão da determinação da porosidade por esta técnica⁽⁴²⁾.

2.6. A DÉCADA DE 90

NOTTER e GABE (1993) mediram a impedância no potencial de corrosão e desenvolveram um modelo para calcular a porosidade assumindo que todas as densidades de corrente são controladas por transferência de cargas⁽⁴²⁾. Conhecendo os coeficientes anódicos e catódicos e as densidades de corrente de corrosão intrínsecas do revestimento e do substrato, respectivamente, os autores derivaram uma expressão que permite o cálculo da porosidade. Infelizmente em situações práticas, os parâmetros cinéticos requeridos são desconhecidos e a reação catódica de redução do oxigênio pode ser afetada por transporte de massa⁽⁴²⁾.

Estudando a técnica desenvolvida por MORRISSEY, NOTTER et al. (1990) sugeriram alterações para as equações de MORRISSEY (1970 e 1972). A principal alteração consiste na redefinição do conceito de fração de área exposta ao eletrólito⁽¹⁵⁾.

A equação simplificada derivada por MORRISSEY (1972) é ⁽⁴³⁾:

EQUAÇÃO 13

$$\log \frac{\Delta I}{\Delta E} = K + \frac{\beta_A}{\beta_A + \beta_C} \log A_A$$

Onde: $\Delta I/\Delta E$ = condutância de polarização, m^2/Ω ; K = constante; A_A = fração de área anódica, $A_A + A_C = 1$. A_C = fração de área catódica;

A sugestão de alteração foi:

EQUAÇÃO 14

$$A_C = A^C/A$$

EQUAÇÃO 15

$$A_A = A^A/A$$

Onde: A^C = área catódica; A^A = área anódica; A = área total da superfície, $A^A + A^C = A$;

De forma que a equação de MORRISSEY rearranjada torna-se:

EQUAÇÃO 16

$$\log \frac{\Delta I}{\Delta E} \cdot \frac{1}{A} = K + \frac{\beta_A}{\beta_A + \beta_C} \log \frac{A_A}{A} + \frac{\beta_C}{\beta_A + \beta_C} \log \frac{A_C}{A}$$

$$\text{Onde: } K = \frac{E_C - E_A}{\beta_A + \beta_C} + \frac{\beta_C}{\beta_A + \beta_C} \log j_{0C} + \frac{\beta_A}{\beta_A + \beta_C} \log j_{0A} - \log \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{2,3(\beta_A + \beta_C)}$$

A alteração parece bastante simples, mas verifica-se a partir destas novas equações que as medidas do potencial de corrosão são independentes da área da amostra, enquanto as medidas de condutância de polarização são dependentes da área. Este fato concorda com dados experimentais⁽¹⁵⁾.

O tempo de análise era de 30 min, mais o tempo necessário para a voltametria, durante a polarização por 5 ou 10 mV. A solução utilizada foi 0,5 M tiocianato de amônio

(NH₄SCN)⁽¹⁵⁾.

Em um trabalho posterior, reiteraram as alterações propostas e verificaram que a rugosidade superficial e mesmo a porosidade pode ter influência significativa sobre os resultados, pois afetam a curva de calibração⁽²²⁾. A técnica não é muito adequada como um teste de controle de qualidade ou controle de produção, pois é relativamente demorado, utiliza equipamentos caros e requer análises complicadas para obter informações relevantes⁽²²⁾.

Mudando um pouco o rumo das pesquisas, ROOS et al. (1990) iniciaram as pesquisas no quarto grande grupo de técnicas eletroquímicas de determinação da porosidade. Estes pesquisadores estudaram a porosidade de um revestimento de níquel (0,2 μm) sobre uma liga de bronze (CuSn₆) e mediram a carga consumida quando a amostra era polarizada catodicamente entre 300 e 600 mV (vs. ECS). Nestas condições, a corrente de dissolução do substrato é muito maior que a corrente de dissolução do revestimento. Estudos de absorção atômica (EAA) indicaram que 94,6 % da corrente consumida durante a polarização foi utilizada para a dissolução do substrato, com dissolução preferencial do cobre em relação ao estanho⁽¹⁷⁾.

A solução utilizada foi 50 g/l sulfato de sódio (Na₂SO₄) e 1 g/l Sal de Rochelle (K₂CCH(OH)CH(OH)CO₂Na), pH 6. A diferença entre a carga consumida durante a polarização anódica de uma amostra revestida e a carga consumida durante a polarização de uma amostra livre de poros (elevada espessura) foi utilizada como índice de porosidade e é proporcional à área de substrato exposto através dos poros⁽¹⁷⁾. Eles consideraram revestimentos de 10 μm – preparados sobre substrato eletropolido, e de 20 μm – preparados sobre substrato lixado, como livre de poros e a carga registrada para essas amostras foi considerada igual a carga de porosidade zero⁽¹⁷⁾.

Nesta técnica, a dissolução do material do substrato é proporcional ao potencial aplicado e ao tempo de duração do teste. Assim, para evitar uma dissolução acentuada

do substrato, os tempos de polarização foram curtos. O tempo de polarização foi cerca de 1 minuto, com dissolução de uma espessura de aproximadamente 4 μm do substrato⁽¹⁷⁾.

Na técnica de EHRHARDT (1960) (In Roos et al., 1990), o tempo é de 15 min (tempo necessário para a obtenção de correntes estáveis), levando à remoção de uma quantidade maior de material do substrato⁽¹⁷⁾. De maneira geral, a sensibilidade e a reprodutibilidade de um ensaio de porosidade coulométrico é maior do que em ensaios que utilizam uma voltagem constante e que medem a corrente de equilíbrio (estado estacionário)⁽¹⁷⁾. Isto ocorre pois em muitos casos, a área de substrato exposta é apenas uma fração muito pequena da área total do revestimento, de modo que a corrente induzida a baixos potenciais pode ser muito pequena para ser corretamente detectada⁽¹⁷⁾.

Em um trabalho posterior, ROOS et al. (1993) estudaram a porosidade de revestimentos de níquel (banho watts) e níquel-fósforo de diferentes composições (deposição química) sobre bronze (7 % estanho)⁽¹¹⁾. Neste trabalho, alteraram a faixa de polarização. Utilizaram voltametrias na faixa de 0 até 300 mV (vs. ECS) a uma velocidade de varredura (VV) de 5 mV/s⁽¹¹⁾. Os valores de densidade de carga medidos (C/cm^2) são convertidos para área de substrato exposto, de acordo com o que foi sugerido por ROOS et al. (1990)⁽¹¹⁾.

LOSCH et al. (1991) estudaram a porosidade de revestimentos de fosfato de zinco sobre aço, baseados na formação potenciodinâmica de um óxido sobre a superfície do metal⁽⁴⁴⁾. A diminuição da área de metal exposta e conseqüente aumento da cobertura durante a fosfatização foi acompanhada com medidas de corrente potenciodinâmica e capacitância⁽⁴⁴⁾. Utilizaram uma solução de 0,32 M ácido bórico (H_3BO_3), 0,026 M tetraborato de sódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) e 1 M nitrato de sódio (NaNO_3), pH 7,1, deaerada⁽⁴⁴⁾.

As amostras era imersas no eletrólito por 5 min. Após isto, a camada de óxido formada na superfície da peça era reduzida a -700 mV (vs. ENH) por 1 minuto (pré-

redução)⁽⁴⁴⁾. Em seguida, uma voltametria entre -700 e 1300 mV (vs. ENH) era registrada a uma velocidade de varredura de 100 mV/s⁽⁴⁴⁾.

Os autores consideraram que as reações eletroquímicas acontecem apenas sob o substrato de aço que não está coberto pelo revestimento de fosfato, uma vez que os cristais de fosfato não conduzem nem íons nem elétrons⁽⁴⁴⁾. Verificaram que não se pode utilizar como padrão uma amostra de aço sem revestimento, mas que deve-se extrapolar os dados de amostras revestidas com camadas muito finas de fosfato⁽⁴⁴⁾, pois o processo de revestimento modifica quimicamente o substrato. Amostras de aço apresentam uma pequena camada de óxido enquanto que as amostras fosfatizadas foram decapadas pelo ácido fosfórico (H₃PO₄) do banho de fosfatização⁽⁴⁴⁾.

Determinaram a corrente de pré-redução, corrente de oxidação após pico de passivação, capacitância de oxidação (após pico de passivação) e impedância. Segundo os autores, todas estas variáveis podem ser utilizadas para a determinação da porosidade, pois todas são independentes de fenômenos difusivos⁽⁴⁴⁾. A corrente de dissolução não pode ser utilizada, pois esta está diretamente ligada com processos difusivos, e deve, portanto, considerar questões relacionadas à geometria dos poros⁽⁴⁴⁾. As medidas de corrente total tem a desvantagem de que correntes parciais (redução de óxido, evolução de hidrogênio e redução do eletrólito) não podem ser convenientemente identificadas e separadas⁽⁴⁴⁾. A técnica descrita foi considerada apenas qualitativa⁽⁴⁴⁾.

BLUNDEN et al. (1991) utilizaram técnicas eletroquímicas para determinar a porosidade de revestimentos de estanho sobre de aço⁽⁴⁵⁾. Utilizaram duas técnicas, na primeira delas, a solução utilizada foi 40 g/l tiocianato de amônio (NH₄SCN). A amostra foi imersa na solução e após 30 min mediu-se o potencial de corrosão. Em seguida a amostra foi polarizada anodicamente por 10 mV e a alteração produzida na corrente registrada⁽⁴⁵⁾. Na segunda técnica a solução utilizada foi 100 g/l tiocianato de amônio (NH₄SCN). A amostra foi imersa na solução e após 2 min iniciada a polarização em -500 mV (vs. ECS)⁽⁴⁵⁾.

Resultados de XPS e AES indicaram que imersão em tiocianato de amônio (NH_4SCN) causou um dano considerável, e que a subsequente polarização intensificou este dano ainda mais. As análises indicaram que áreas ricas em estanho foram pouco danificadas, mas as áreas pobres em estanho foram muito atacadas, chegando ao ponto do estanho desaparecer por completo em muitos locais⁽⁴⁵⁾. Desta forma, consideraram que o ensaio proposto apresenta-se adequado para superfícies não duramente trabalhadas (fundo da lata), mas o ensaio não reflete a quantidade de substrato exposto em peças duramente trabalhadas (paredes da lata)⁽⁴⁵⁾. O ensaio pode fornecer informações sobre a distribuição do estanho na superfície, e particularmente, sobre a relação entre área contendo alta ou baixa concentração de estanho⁽⁴⁵⁾.

AROYO e PARISHEVA (1992) estudaram revestimentos finos de latão ($1 \mu\text{m}$) depositados a partir de um banho alcalino sobre aço baixo carbono. Analisaram a qualidade do revestimento sob diversos aspectos⁽⁴⁶⁾. A solução utilizada foi 20 g/l tiocianato de potássio (KSCN) e 1 g/l acetato de etila ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$)⁽⁴⁶⁾.

A Figura 8 mostra um diagrama de polarização para dois metais diferentes, M_1 e M_2 , com diferentes potenciais de corrosão em um eletrólito neutro aerado. Se não existir contato entre os dois metais, suas taxas de corrosão (I_{CORR}) serão aproximadamente iguais e serão definidas pela corrente de difusão limitante da reação de redução de oxigênio. Quando os dois metais são conectados, formando um par galvânico, o potencial de corrosão deve ser igual para ambos os metais (E_{CORR}), no qual a taxa de corrosão do metal mais nobre, M_1 , diminui para I_1 , e a taxa de corrosão de M_2 , aumenta para I_2 ⁽⁴⁶⁾.

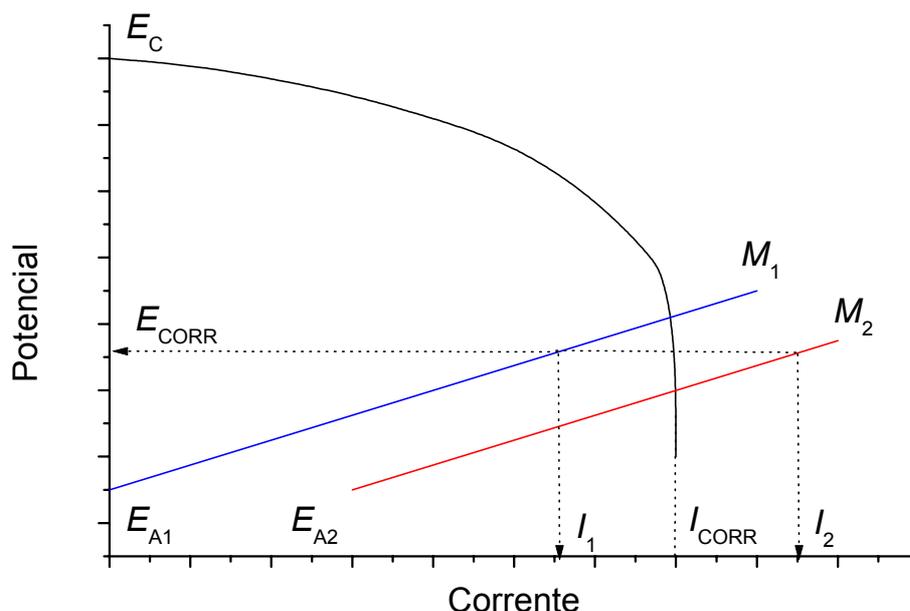


FIGURA 8 – DIAGRAMA DE POLARIZAÇÃO MOSTRANDO O EFEITO DA JUNÇÃO DE DOIS METAIS DIFERENTES SOBRE A TAXA DE CORROSÃO⁽⁴⁶⁾

Sob condições de controle por difusão catódica, a equação de STERN e GEARY (1957) que relaciona taxas de corrosão com resistência de polarização pode ser transformada⁽⁴⁶⁾ na seguinte equação:

EQUAÇÃO 17

$$I_{CORR} = \frac{2,3.I}{\beta_A \cdot \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)}$$

EQUAÇÃO 18

$$\frac{1}{RP} = \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right)_{E \rightarrow E_{CORR}}$$

Onde: RP = Resistência de polarização.

Aparentemente, se mantermos as outras condições iguais, a corrente de corrosão aumenta à medida que β_A diminui⁽⁴⁶⁾. Esta dependência do potencial de corrosão (E_{CORR}) com o tempo determina a correspondente diminuição de I_{CORR} , ou seja, $1/RP$ ⁽⁴⁶⁾.

EQUAÇÃO 19

$$\frac{1}{RP}(t) = f \cdot [E_{CORR}(t)]$$

Por outro lado, o potencial de qualquer sistema galvânico depende da relação entre as áreas anódicas e catódicas, de modo que⁽⁴⁶⁾:

EQUAÇÃO 20

$$E_{CORR} = k(t) \frac{A^A}{A^C}$$

Diferenciando e substituindo:

EQUAÇÃO 21

$$\frac{d\left(\frac{1}{RP}\right)}{dt} = k'(t) \frac{A^A}{A^C}$$

Então, a taxa de mudança da condutância de polarização (inclinação da tangente da curva experimental da variação de $1/RP$ vs. tempo em um determinado tempo t) e o valor de $k'(t)$ para $t = 0$, são suficientes para determinar quantitativamente a porosidade de um revestimento mais nobre que o substrato⁽⁴⁶⁾. Esta técnica fornece uma estimativa de valores comparativos entre amostras com diferentes índices de porosidade⁽⁴⁶⁾.

RONKAINEN et al. (1992) (In Celis et al., 1993) utilizaram técnicas de potencial de corrosão e resistência de polarização para calcular a porosidade de revestimento de (Ti-Al)N sobre aço⁽⁴⁷⁾.

PENTTINEN et al. (1992) (In Celis et al., 1993 e Lakatos, 1999) estudaram a corrosão de revestimentos comerciais de nitreto de titânio (TiN) sobre substrato de aço inoxidável em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e cloreto de sódio (NaCl) por técnicas eletroquímicas (polarização anódica e experimentos potencioestáticos) e concluíram que os principais fatores que afetam a qualidade do revestimento são: (i) a porosidade do revestimento e a (ii) natureza da interface substrato/revestimento^{(47) (48)}.

Calcularam a porosidade utilizando medidas de resistência de polarização e potencial de corrosão⁽⁴⁸⁾. Utilizaram também técnicas de MEV, mas consideraram que a mesma é ineficiente e imprecisa^{(47) (48)}.

Continuando os estudos, CELIS et al. (1993) investigaram revestimentos cerâmicos, do tipo Ti-N obtidos por PVD, sobre superfícies metálicas. A técnica utilizada foi baseada na medida da carga durante polarização potenciodinâmica de uma amostra revestida⁽⁴⁷⁾, a mesma usada para determinar a porosidade de revestimentos de Ni e Ni-P sobre latão, desenvolvida por FAN et al. (1991). A solução foi escolhida de forma que a dissolução do revestimento fosse praticamente inexistente, enquanto a dissolução do substrato durante a polarização não era afetada por nenhum fenômeno de passivação⁽⁴⁷⁾.

A solução mais adequada foi 0,002 M ácido clorídrico (HCl). A faixa de potencial selecionada foi de -500 a 50 mV (vs. Ag/AgCl) e a velocidade de varredura de 1 mV/s⁽⁴⁷⁾. Os autores sugerem que a porosidade pode ser calculada pela seguinte expressão⁽⁴⁷⁾:

EQUAÇÃO 22

$$P(\%) = \frac{Q_{CS} - Q_{CM}}{Q_S} \cdot 100$$

Onde: Q_{CS} = carga medida durante a polarização de uma amostra revestida;

Q_{CM} = carga limitante de dissolução do material do revestimento;

Q_S = carga medida durante a polarização do substrato⁽⁴⁷⁾.

Os autores verificaram que os índices de porosidade calculados desta forma eram muito elevados, variando de 8 a 35 %, a mesma variação obtida por ARATA et al. (1998) (In Celis et al., 1993). Devido a isso, sugeriram um procedimento de calibração baseado na técnica analítica de adição de um padrão. Esta técnica consistiu em medir a carga consumida em uma amostra revestida e, em seguida, fazer buracos artificiais na superfície desta amostra e medir a carga consumida à medida que vários buracos eram artificialmente produzidos. Com estes dados, construíram uma nova curva de calibração que relacionava a área exposta (artificialmente produzida) com a carga medida⁽⁴⁷⁾. Com

esta nova equação, a variação dos índices de porosidade foi muito menor, ficando na faixa de 0,1 a 6,5 %. Os autores demonstraram a existência de correntes galvânicas entre o substrato de aço e o revestimento, esta interação pode ser a causa dos índices de porosidade elevados determinados no primeiro caso⁽⁴⁷⁾.

BELCADI et al. (1994) utilizaram uma seqüência de potenciais pré-determinada para passivar o revestimento e depois polarizaram o substrato. A dissolução do revestimento durante a polarização do substrato constitui uma fonte de erro na avaliação da porosidade⁽⁵⁰⁾. Esta dissolução, pode criar poros ou aumentar o tamanho dos poros existentes. Este fenômeno se acentua se houverem impurezas que diminuem o efeito passivante do revestimento. Devido a isso, consideraram a técnica apenas semiquantitativa⁽⁵⁰⁾.

O ensaio consistia em medir a corrente correspondente à oxidação do cobre num potencial de -800 mV (vs. ECS), numa solução de 0,1 M cianeto de potássio (KCN) e 0,5 M carbonato de potássio (K_2CO_3) deaerada, à temperatura ambiente e com agitação controlada⁽⁵⁰⁾. A razão entre a corrente de dissolução de um eletrodo de cobre revestido e a corrente de dissolução do eletrodo de cobre não revestido fornecia um índice de porosidade⁽⁵⁰⁾. Foram estudados revestimentos de 4, 5, 6, 7 e 8 μm . Foram obtidos índices de porosidade da ordem de 0,1 a 0,5 %⁽⁵⁰⁾.

Continuando o estudo de revestimentos por PVD e CVD, KONYASHIN et al. (1996) estudaram a porosidade de vários destes revestimentos para entender o mecanismo de formação destes filmes e a sua interação com o substrato⁽¹⁸⁾. Definiram a porosidade do revestimento como a razão entre a corrente anódica do substrato com e sem revestimento, medida com a utilização de técnicas potenciodinâmicas e cronoamperométricas⁽¹⁸⁾.

Utilizaram a técnica para a determinação quantitativa da porosidade de revestimentos, baseada no comportamento anódico do material do revestimento e do

substrato sob condições definidas. Consideraram que a composição e as propriedades do substrato não se alteram com a aplicação do revestimento. Especificaram condições para o estudo eletroquímico (composição do eletrólito, faixa de potencial), na qual o substrato se dissolve ativamente mas o revestimento é completamente inativo⁽¹⁸⁾.

A taxa de dissolução anódica pode ser obtida pelo uso de curvas potenciodinâmicas (comparando as correntes em um mesmo valor de potencial), ou curvas cronoamperométricas, obtidas num valor de potencial previamente determinado nas curvas potenciodinâmicas⁽¹⁸⁾.

Para evitar que os valores de corrente anódica medidos sejam influenciados por processos secundários, por exemplo: decapagem da superfície dos poros, precipitação de produtos de dissolução na forma de sais; foi necessário realizar essas medidas em condições não-estacionárias. Isto significa que as curvas devem ser registradas a altas velocidades de varredura. Ou, quando usando cronoamperometria, as correntes anódicas devem ser registradas logo no período inicial da medida⁽¹⁸⁾.

Utilizaram velocidades de varredura na faixa de 10 a 80 mV/s ou tempos menores que 1 min⁽¹⁸⁾ em uma solução tampão padrão, 0,5 N sulfato de potássio (K_2SO_4), pH 1,7⁽¹⁸⁾. Nesta solução, os carbetos e nitretos do revestimento não se dissolvem, enquanto o cobalto do substrato se dissolve ativamente⁽¹⁸⁾.

Os autores ressaltam que as condições de medida mencionadas anteriormente devem ser cuidadosamente selecionadas com antecedência para cada combinação revestimento/substrato, a fim de evitar a obtenção de dados incorretos sobre a porosidade⁽¹⁸⁾.

WENG et al. (1996) estudaram a porosidade de revestimentos de fosfato de zinco e manganês. A porosidade de revestimentos de fosfato é expressa como a área do substrato exposta através dos poros do revestimento⁽³⁾. Utilizaram técnica de resistência de polarização e obtiveram que a porosidade média para revestimentos de zinco e manganês é menor que 1,5 %⁽³⁾.

Como o primeiro, de uma série de estudos de diversos autores a respeito das características e propriedades dos revestimentos de níquel químico, KERR et al. (1996) estudaram a porosidade e efeitos do pré-tratamento sobre o processo de deposição de níquel químico sobre substrato de aço⁽¹⁾. Utilizaram diversos métodos: tiocianato de amônio (NH₄SCN), névoa salina com dióxido de enxofre (SO₂), lamas corrosivas (ECLC) e MEV⁽¹⁾. Os autores verificaram que o polimento químico pode deixar uma fina camada de óxido sobre a superfície, diminuindo assim, a taxa de corrosão, e levando a índices de porosidade menores do que o real⁽¹⁾.

Na mesma linha de pesquisa, DAS et al. (1995) estudaram revestimentos de níquel químico sobre aço, carbono e carvão de ferro⁽⁵¹⁾. Determinaram o potencial de corrosão em uma solução de 3,5 % cloreto de sódio (NaCl) e 1,5 % peróxido de hidrogênio (H₂O₂)⁽⁵¹⁾. Encontraram uma relação linear entre o decaimento da porosidade e a espessura⁽⁵¹⁾. Verificaram que para um mesmo revestimento a porosidade dos revestimentos aplicados sobre o aço fundido era maior, devido ao maior conteúdo de carbono deste substrato⁽⁵¹⁾. Os índices de porosidade variaram de 0,1 a 0,8 %⁽⁵¹⁾.

DAS e CHIN (1996) estudaram a porosidade de revestimentos de níquel químico em função da concentração de estabilizadores. Eles verificaram que os inibidores catalíticos, acima de certas concentrações reduzem drasticamente a taxa de deposição no banho⁽⁵²⁾. Determinaram o potencial de corrosão em uma solução 3 % ácido clorídrico (HCl) e 1,5 % peróxido de hidrogênio (H₂O₂)⁽⁵²⁾.

KERR et al. (1997) utilizaram diversas técnicas eletroquímicas, entre elas: monitoramento do potencial de corrosão, determinação da taxa de corrosão de amostras revestidas através da técnica de resistência de polarização, extrapolação de gráficos de polarização de Tafel e uso de curvas de polarização anódica. A solução utilizada foi 0,125 M ácido sulfúrico (H₂SO₄)⁽¹⁰⁾.

Verificaram que todas as técnicas podem ser utilizadas, mas a princípio as técnicas apresentadas são qualitativas, indicando se o revestimento é poroso ou não, e

permitindo um ranqueamento interno das amostras. Os autores não definiram relações entre a área de substrato exposto, mas observaram boa correlação entre as medidas eletroquímicas e as medidas convencionais de porosidade, ensaio eletrográfico com tiocianato de amônio (NH₄SCN) e ensaio com dióxido de enxofre (SO₂), pois as curvas de decaimento da porosidade com relação à espessura do revestimento apresentam as mesmas características⁽¹⁰⁾. Sugerem como principal vantagem das técnicas eletroquímicas o curto tempo de análise⁽¹⁰⁾.

Da mesma forma que KERR et al. (1996 e 1997) e DAS et al. (1995, 1996 e 1997), ERNST et al. (1997) estudaram revestimentos de níquel sobre aço. Utilizaram várias técnicas, mas a grande maioria composta por ensaios químicos⁽⁹⁾. Utilizaram uma equação geral, proposta por FAN et al. (1992) (In ERNST et al., 1997) para avaliar a porosidade de revestimentos de níquel sobre uma liga cobre/estanho⁽⁹⁾:

EQUAÇÃO 23

$$P = \frac{K.R^m}{e^m}$$

Onde: P = porosidade, poros por unidade de área;

K = constante;

R = rugosidade do substrato;

e = espessura nominal do revestimento;

m = constante, depende do tipo de ensaio utilizado.

Esta equação foi aplicada para classificar as amostras analisadas, e verificaram que a rugosidade superficial e a espessura do revestimento são importantes para a porosidade do revestimento sendo depositado⁽⁹⁾.

Continuando seus trabalhos, DAS et al. (1997) estudaram revestimentos de níquel químico sobre aço e ferro fundido⁽⁵³⁾. Verificaram que a técnica de determinação do potencial de corrosão era mais sensível que o Ensaio com Ferrocianeto (EF) e fornecia informações comparáveis às obtidas com as Câmaras de Névoa Salina (CNS),

com a vantagem de demandar um tempo de análise muito mais curto, sem destruir o aspecto superficial (aparência) das amostras⁽⁵³⁾.

Utilizaram a equação desenvolvida por STERN (1957) para o potencial de corrosão de um par galvânico (E_{CORR}) onde a área anódica é muito maior do que a área catódica (Equação 9)⁽⁵³⁾. Se construirmos uma curva de calibração graficando a fração de área exposta do ferro vs. logaritmo do potencial de corrosão, a porosidade de um depósito de níquel pode ser determinada diretamente a partir da curva de calibração, medindo-se o potencial de corrosão da amostra que se deseja analisar⁽⁵³⁾.

NAHLE et al. (1998) estudaram a porosidade de revestimentos de níquel químico sobre substrato de aço obtidos para diferentes tempos de imersão, que variaram de 0 a 2 horas. A técnica utilizada foi baseada na carga sob um pico anódico no ramo catódico de uma voltametria cíclica em uma solução de 150 ml 0,1 M ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 10 ml 0,1 M ferrocianeto de potássio ($K_4Fe(CN)_6$). A velocidade de varredura utilizada de 50 mV/s⁽¹⁴⁾.

Os autores apresentam uma voltametria cíclica para uma amostra, na faixa de potenciais de -500 a 1000 mV (vs. ECS). Por volta de 500 mV existe um pico anódico largo, com a corrente caindo a zero para potenciais em torno de 700 mV, este pico está associado parcialmente à oxidação do ferro e principalmente à oxidação do Fe^{2+} presente no ferrocianeto a Fe^{3+} , formando $KFe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]$, um complexo azul. A corrente permanece zero até cerca de 1000 mV, isto indica que toda a superfície está coberta pelo complexo e os íons não têm mais acesso à superfície do eletrodo para serem oxidados. Na voltametria reversa, sentido catódico, um pico agudo ocorre num potencial de 200 mV. Esse pico pode ser explicado da seguinte forma: durante a voltametria reversa, o complexo sofre difusão para o interior da solução, deixando o ferro dos poros novamente exposto ao eletrólito, e esse sofre oxidação a Fe^{3+} formando novamente o complexo colorido⁽¹⁴⁾.

NAHLE et al. consideraram que o pico durante a polarização anódica não pode

ser relacionado à área de substrato exposto, pois está relacionado com a oxidação do substrato e do íon ferroso do ferrocianeto⁽¹⁴⁾. Já o pico durante a polarização catódica pode ser relacionado com a área de substrato exposto, se pudermos garantir que o revestimento de níquel não seja dissolvido durante a varredura anódica⁽¹⁴⁾.

Determinaram que a melhor faixa de potenciais é -500 a 500 mV (vs. ECS). Nesta faixa não há dissolução do níquel e, aumentando a velocidade de varredura, o pico no ramo catódico desaparece. Isto ocorre pois não há tempo suficiente para a difusão da camada de ferrocianeto que recobre o ferro para o interior da solução⁽¹⁴⁾.

Verificaram que a concentração de ferrocianeto está relacionada com os picos anódicos nos ramos anódico e catódico. Diminuindo a concentração de ferrocianeto os picos diminuem. Comentaram que isso pode ser causado pela passivação do ferro, formação de óxido férrico (Fe_2O_3), devido à quantidade insuficiente de ferrocianeto para formar o complexo⁽¹⁴⁾.

NAHLE et al. (1998) consideraram que existem somente poros passantes no revestimento e calcularam porosidade pela relação entre as cargas sob o pico anódico no ramo catódico da voltametria para um eletrodo revestido e um eletrodo sem revestimento⁽¹⁴⁾. O tempo de ensaio foi de aproximadamente 10 min e para uma espessura de 2,8 μm o índice de porosidade calculado foi de 3,1 %⁽¹⁴⁾.

Imperfeições do substrato e condições de crescimento desfavoráveis podem resultar em defeitos, através dos quais o substrato pode ser atacado⁽⁴²⁾. Revestimentos obtidos por PVD depositados a baixas temperaturas apresentam uma microestrutura colunar, a qual favorece o aparecimento de poros⁽⁴²⁾. Devido a estes fatores, estes proporcionam uma proteção insuficiente à corrosão. Para melhorar a qualidade do revestimento, uma subcamada é freqüentemente utilizada (revestimentos duplex)⁽⁴²⁾.

TATO e LANDOLT (1998) avaliaram revestimentos de titânio, nitreto de titânio (TiN) e camadas duplex titânio/nitreto de titânio (Ti/TiN)⁽⁴²⁾. Utilizaram três técnicas

diferentes. Todas têm em comum que a amostra revestida é polarizada anodicamente em uma solução livre de oxigênio suficientemente afastada do potencial de corrosão para poder desprezar os efeitos das reações catódicas⁽⁴²⁾. Para um revestimento passivo em um substrato ativo esta aproximação leva a relações analíticas simples, requerendo poucos parâmetros cinéticos para sua interpretação⁽⁴²⁾. O uso de polarização anódica também melhora a reprodutibilidade com relação à medidas de circuito aberto. Por outro lado, esta técnica não fornece informações sobre efeitos galvânicos entre o revestimento e o substrato, e não é aplicável a revestimentos menos nobres que o substrato⁽⁴²⁾. Além disso, a deaeração da solução requerida para medir correntes anódicas sem interferência da reação de redução de oxigênio tornam o método descrito para a determinação da porosidade muito complicado e demorado para análises de rotina⁽⁴²⁾.

A determinação da porosidade a partir de medidas de resistência de polarização obtidas a partir de medidas DC requer o conhecimento de parâmetros cinéticos das reações parciais de oxidação dos materiais do filme e do substrato⁽⁴²⁾. Esses parâmetros podem ser obtidos de medidas de polarização em condições idênticas àquelas utilizadas para o sistema filme/substrato⁽⁴²⁾. Para observar o comportamento anódico do revestimento é necessário produzir depósitos com uma microestrutura e rugosidade superficial semelhantes em um substrato inerte. Uma vantagem do método é que o potencial anódico para a determinação da resistência de polarização pode ser escolhido livremente⁽⁴²⁾. Outra vantagem é que pode-se operar na região de Tafel do substrato evitando altas densidades de corrente, minimizando alterações no substrato devido à dissolução⁽⁴²⁾.

As medidas de densidade de corrente de pico são diretas e o cálculo da porosidade não requer nenhum conhecimento prévio sobre parâmetros cinéticos⁽⁴²⁾. É a técnica mais útil para medidas rotineiras. Entretanto, esta técnica é mais apropriada a substratos como latão que apresentam reações de precipitação controladas por transporte com altas taxas de dissolução dos produtos de corrosão⁽⁴²⁾. Além disso,

devemos tomar cuidado para assegurar que a porosidade não aumenta substancialmente durante a polarização⁽⁴²⁾. E ainda, no potencial de corrente máxima, a corrente de oxidação do revestimento deve ser muito pequena se comparada com a corrente de oxidação do substrato através dos poros⁽⁴²⁾.

A aplicação de medidas de impedância de espectroscopia para a determinação da porosidade requer um modelo teórico para o ajuste e interpretação dos dados, modelo nem sempre disponível. Em todos os métodos estudados, a dispersão dos dados aumenta à medida em que a porosidade diminui⁽⁴²⁾. Este comportamento deve-se ao fato de que sob um ponto de vista estatístico defeitos individuais tem uma influência muito maior sobre a corrente à medida que a porosidade diminui⁽⁴²⁾. Ainda, com a diminuição da porosidade a corrente medida torna-se menor levando a um aumento do ruído e aumentando a possibilidade de interferências por dissolução do revestimento ou por reações de traços de impurezas presentes no eletrólito⁽⁴²⁾.

Estes fatores limitam a aplicabilidade de técnicas eletroquímicas AC e DC para a caracterização de revestimentos com porosidade baixa⁽⁴²⁾. Neste caso, foi da ordem de 0,001 %⁽⁴²⁾.

READE et al. (1998) estudaram os efeitos de tratamentos superficiais, como polimento químico, jateamento e lixamento, sobre a porosidade de revestimentos de níquel químico sobre substrato de aço⁽⁵⁴⁾. A porosidade foi investigada por técnicas químicas, eletroquímicas e por análise de imagens obtidas por MEV⁽⁵⁴⁾. Mediram o potencial de corrosão das amostras após 120 horas de imersão⁽⁵⁴⁾ e, também realizaram medidas da corrente de corrosão por extrapolação das curvas de Tafel, em uma solução de 0,125 M ácido sulfúrico (H₂SO₄), à 22 °C⁽⁵⁴⁾.

Estes autores consideraram que técnicas de MEV somente são viáveis para revestimentos com no máximo 2 ou 3 μm de espessura. Os poros são identificados como manchas escuras, devido ao peso atômico maior do ferro. A análise das imagens indicou

índices de porosidade da ordem de 0,01 a 2 %⁽⁵⁴⁾.

Em ambas as técnicas eletroquímicas utilizadas verificaram uma diminuição da porosidade com o aumento da espessura do revestimento⁽⁵⁴⁾. Embora tenham obtido valores para o potencial de corrosão e a corrente de corrosão, os autores não calcularam a porosidade do revestimento, apenas consideraram que a mesma está relacionada com estes parâmetros⁽⁵⁴⁾.

VASANTHA et al. (1999) estudaram a qualidade de revestimentos de estanho obtidos a partir de banhos de deposição ácido, alcalino e com gluconato. O critério utilizado foi a porosidade dos revestimentos, pois esta está diretamente relacionada com a resistência à corrosão. Para avaliar a porosidade, determinaram o potencial de corrosão utilizando a Equação 5. Esta equação considera ambas as reações catódica (redução de oxigênio, por exemplo) e anódica (dissolução do substrato) controladas por ativação⁽⁴⁾. Para o caso de uma reação catódica controlada por difusão, temos:

EQUAÇÃO 24

$$E_{CORR} = E_A + \beta_A \log \frac{j_{CORR}^C}{j_{CORR}^A} + \beta_A \log \frac{A^A}{A^C}$$

A solução utilizada para os estudos foi 5 % cloreto de sódio (NaCl). A porosidade dos revestimentos variou de 2 a 35 %⁽⁴⁾.

YING et al. (1999) verificaram uma relação entre porosidade, rugosidade superficial e a estabilidade do complexo de níquel utilizado para a deposição⁽⁵⁵⁾. Utilizaram medidas de potencial de corrosão em solução de sulfato, medida da carga sob um pico anódico durante a varredura catódica de uma voltametria cíclica, potencial misto de uma camada duplex (revestimento de níquel químico com ferro exposto) e densidade de corrente de corrosão obtida a partir de curvas de polarização de Tafel em uma solução de 3,5 % cloreto de sódio (NaCl). Determinaram porosidade na faixa de 0,89 a 4,1 % para revestimentos de $24 \pm 1 \mu\text{m}$ ⁽⁵⁵⁾. Concluíram que quanto mais estável o complexo de níquel utilizado para a deposição, menor a porosidade do revestimento de níquel

químico⁽⁵⁵⁾.

LAKATOS et al. (1999) compararam as propriedades de revestimentos compostos por uma única camada (SL) de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de cromo (CrN) (SL) com revestimentos bi (BL) e multicamadas de Ti/TiN (ML) depositados sobre substrato de aço carbono. Utilizaram voltametrias cíclicas em solução tampão de acetado, pH 5,6, para medir a porosidade e a resistência a corrosão⁽⁴⁸⁾.

As voltametrias foram registradas na faixa de -900 a 900 mV (vs. ECS), com uma velocidade de varredura de 10 mV/s⁽⁴⁸⁾ e indicaram que os defeitos microscópicos que expõe o substrato ao meio corrosivo são o principal problema dos revestimentos catódicos⁽⁴⁸⁾. Na direção positiva das voltametrias, a corrente aumenta à medida que o potencial aumenta, até atingir um valor máximo (I_{MAX}), no qual a passivação acontece. Em valores de potencial mais positivos, a corrente cai rapidamente e a amostra é passivada. Na voltametria reversa, a amostra permaneceu passiva até um potencial em torno de -340 mV, no qual a reativação do substrato ocorreu⁽⁴⁸⁾. Este comportamento mostrou que a camada passiva não é composta por uma camada de óxido aderente, compacta, mas sim, provavelmente composta por uma camada de um sal, ou sal hidratado, a qual é facilmente dissolvida ou desorvida, e reduzida durante a varredura no sentido negativo⁽⁴⁸⁾. Devido a isso, pode-se considerar que o substrato de aço esta num estado ativo no início de cada ciclo voltamétrico. O aumento inicial da curva de polarização é devido à dissolução do substrato⁽⁴⁸⁾, pois nesta região de potenciais o substrato pode ser oxidado pois o eletrólito e substrato entram em contato devido à presença de poros no revestimento⁽⁴⁸⁾. Diversos ciclos voltamétricos favorecem um aumento do pico após cada ciclo, mas segundo MILOSEV et al. (1994) (In Lakatos, 1999) este aumento é menos significativo em aços com teores de cromo e cobalto superiores a 18 e 8,5 %, respectivamente⁽⁴⁸⁾. Nestes substratos uma camada protetiva inibe a corrosão e resulta em correntes menores⁽⁴⁸⁾.

A porosidade dos revestimentos foi calculada utilizando valores de corrente e

carga dos ciclos voltamétricos e um determinado de ciclo⁽⁴⁸⁾. Para comparar as propriedades eletroquímicas das amostras, definiram uma relação chamada índice de porosidade, que pode ser obtida pela razão entre a corrente máxima ou a carga consumida entre uma amostra revestida e o substrato sem revestimento para um determinado ciclo⁽⁴⁸⁾.

EQUAÇÃO 25

$$P_Q = \left(\frac{Q_{REVESTIDO}}{Q_{SUBSTRATO}} \right)_{CICLO}$$

Onde: P_Q = índice de porosidade, calculado pela carga de passivação;

$Q_{REVESTIDO}$ = carga de passivação do eletrodo revestido;

$Q_{SUBSTRATO}$ = carga de passivação do substrato;

Ciclo = número do ciclo⁽⁴⁸⁾.

EQUAÇÃO 26

$$P_I = \left(\frac{I_{REVESTIDO}}{I_{SUBSTRATO}} \right)_{CICLO}$$

Onde: P_I = índice de porosidade, calculado pela corrente de dissolução;

$I_{REVESTIDO}$ = corrente de dissolução/passivação do eletrodo revestido;

$I_{SUBSTRATO}$ = corrente de dissolução/passivação do substrato;

Análises de absorção atômica indicaram que não existe dissolução do substrato, pois a concentração de titânio estava abaixo dos limites de detecção do equipamento⁽⁴⁸⁾. Calcularam índices de porosidade da ordem de 0,65 a 0,32 %. Consideraram as diferenças nos índices de porosidade como resultantes das diferenças na estrutura dos revestimentos⁽⁴⁸⁾.

Os autores também verificaram que o potencial de corrosão das espécies revestidas (SL, BL e ML) era praticamente o mesmo que para o substrato. Havia apenas pequenas diferenças iniciais entre SL e BL que desapareciam com cerca de 30

min de imersão⁽⁴⁸⁾. Devido a isso, a técnica de potencial de corrosão não possui sensibilidade suficiente para ser aplicada para revestimentos catódicos com propriedades similares⁽⁴⁸⁾.

Os autores concluíram que as Voltametrias Cíclicas (VC) são um método sensível para a determinação quantitativa da porosidade de revestimentos finos sobre substratos anódicos⁽⁴⁸⁾. A passivação do substrato de ferro na solução tampão de acetato é causada por uma camada de sal de acetato hidratado, através da qual o ferro pode ser dissolvido e ativado durante a polarização catódica⁽⁴⁸⁾. Se a camada passivante formada sobre o substrato consiste de uma camada aderente de óxido, a técnica de VC não nos permite caracterizar as propriedades de corrosão do substrato, pois o filme passivante impede a dissolução do substrato⁽⁴⁸⁾. Outro fator importante é a escolha adequada da faixa de potenciais para os ciclos, de modo a garantir que apenas o substrato contribua para o processo no eletrodo⁽⁴⁸⁾.

2.7. O ANO 2000

CREUS et al. (2000) utilizaram várias técnicas eletroquímicas para avaliar a resistência à corrosão de revestimentos protetores (Al, Ti, TiN ou CrN) sobre aço. A porosidade influencia significativamente a corrosão de aços revestidos. As amostras foram testadas em ambiente salino e algumas discrepâncias nos valores de porosidade foram encontrados entre as técnicas testadas (**Ver** Tabela 2)⁽⁴⁹⁾. A solução de ensaio foi 3 % cloreto de sódio (NaCl) aerada e agitada⁽⁴⁹⁾.

A primeira técnica (RP) considera que a taxa de dissolução do revestimento é desprezível com relação à dissolução do substrato (revestimentos mais nobres que o substrato). No caso do revestimento de nitreto de titânio (TiN) houve um descolamento do revestimento do substrato levando a índices de porosidade relativamente altos⁽⁴⁹⁾. Este

descolamento do revestimento ocorreu devido ao efeito galvânico entre o aço exposto nos poros e o revestimento, o qual não é considerado durante as medidas⁽⁴⁹⁾. Este efeito também foi verificado nos revestimentos de Ti sobre aço.

TABELA 2 – VALORES DE POROSIDADE OBTIDOS POR CREUS ET AL. (2000) COM DIFERENTES TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE⁽⁴⁹⁾

	Al/aço	Ti/aço	TiO ₂ /Ti/aço	TiN/aço	CrN/aço
Resistência de polarização	–	2	0,1	48	9
Potencial misto	–	15	8	85	57
Superposição de curvas de polarização	5	13	6	41	7
Impedância eletroquímica	5	13	2	–	–

Em função disso, as técnicas de Potencial Misto (PM) e Superposição de Curvas de Polarização (SCP) parecem ser mais adequadas para o caso de revestimentos de titânio sobre aço, conduzindo a valores mais confiáveis⁽⁴⁹⁾. O método de SCP pode ser utilizado em qualquer condição, não importando se o revestimento é catódico ou anódico com relação ao substrato. Ambas as técnicas consideram que existe uma pequena diferença de potencial entre o revestimento e o substrato que permite que a corrente de corrosão seja utilizada para se determinar a porosidade⁽⁴⁹⁾. À medida que esta diferença de potencial aumenta estas técnicas superestimam o valor da porosidade⁽⁴⁹⁾.

A Técnica de Impedância Eletroquímica (TIE) é aplicável para qualquer tipo de revestimento (catódico ou anódico)⁽⁴⁹⁾. No entanto, a interpretação dos diagramas de Nyquist para os revestimentos de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de cromo (CrN) é complicado, o que dificulta a obtenção de dados de porosidade⁽⁴⁹⁾. Consideraram que para revestimentos inertes, tais como nitretos e cerâmicos, técnica mais adequada é a técnica de resistência de polarização⁽⁴⁹⁾.