
CAPÍTULO 3

“O propósito do corpo é levar o cérebro para passear.”

Thomas Edison (1847 – 1931), inventor americano

“Em matemática você não compreende as coisas.

Simplemente se acostuma com elas.”

Johann von Neumann (1903 – 1957), cientista da computação americano

3. TÉCNICAS NÃO-ELETROQUÍMICAS

As técnicas químicas foram as primeiras técnicas utilizadas para avaliar a porosidade e, conseqüentemente, a qualidade dos revestimentos.

A seguir são comentadas algumas técnicas não-eletroquímicas de determinação da porosidade. As vantagens, aplicações e algumas limitações são comentadas durante a descrição de cada uma delas.

Este capítulo apresenta ao leitor uma revisão sobre as principais técnicas químicas e técnicas não-eletroquímicas existentes e comumente utilizadas. Caso o leitor não tenha interesse em tais técnicas, suas características e aplicações, pode-se avançar para o próximo capítulo sem prejuízo para o entendimento e compreensão do assunto que está sendo tratado na presente dissertação.

3.1. EXPOSIÇÃO À DIVERSAS SOLUÇÕES AGRESSIVAS

3.1.1. Ensaio com Ferrocianeto (EF)

É o ensaio mais empregado. Muito utilizado na indústria, mas pouco empregado em centros de pesquisa, sofreu algumas modificações tentando-se obter maior sensibilidade⁽¹⁴⁾.

Pode ser usado para controle de qualidade dos revestimentos e para controle de banhos. ERNST et al. (1997) sugeriram a construção de uma curva ótima de deposição com padrões e, a comparação das amostras com essa curva para identificar se o banho está abaixo das condições ótimas de operação⁽⁹⁾.

É uma técnica pouco sensível a poros de pequenas dimensões, com o inconveniente de que somente nos oferece uma análise qualitativa da porosidade do revestimento⁽¹⁶⁾. É utilizada preferencialmente para determinar a porosidade de

revestimentos de cobre, níquel, prata e ouro depositados sobre ferro, cobre ou latão, embora com algumas adaptações possa ser aplicada para outros sistemas substrato/revestimento⁽¹⁶⁾.

Este ensaio não serve para revestimentos anódicos em relação ao substrato⁽²⁵⁾. Pois, neste caso, o ensaio com ferrocianeto pode atacar o revestimento em regiões em que o revestimento estava anormalmente fino, podendo então indicar um número maior de poros⁽²⁵⁾.

Esta técnica, baseia-se na observação de manchas coloridas que aparecem sobre um papel umedecido com um reagente adequado. Este papel é colocado sobre a peça cujo revestimento se deseja analisar por 10 a 30 min⁽²⁾. O reagente empregado tem a função de atacar o substrato através dos poros, dissolvendo-o. Os produtos de corrosão do substrato ficam impregnados no papel, e as manchas coloridas são produzidas quando colocamos este papel em contato com uma solução reveladora⁽¹⁶⁾. O ensaio é baseado na formação do complexo azul cianoferrato, o qual possui pouca solubilidade e precipita no local dos poros⁽⁹⁾. Se executado desta forma, o processo realiza-se em duas etapas: primeiro existe a transferência de íons do metal para o papel de filtro e depois, a revelação, pela imersão deste papel na solução reveladora⁽¹⁶⁾. Em uma variante deste processo, o papel é impregnado com ambas as soluções de ataque e de revelação. Neste caso, o tempo de ataque ao substrato é menor⁽¹⁶⁾.

Através da contagem dos pontos coloridos que aparecem numa área pré-determinada, obtêm-se um índice aproximado da porosidade do revestimento. De maneira geral, somente considera-se aceitável o revestimento que tenha somente 1 (um) poro por 6 cm² de superfície⁽¹⁶⁾.

A Tabela 3 é uma tentativa de agrupar informações com relação às possíveis combinações revestimento/substrato, solução de ataque e solução de revelação. As informações foram compiladas a partir de diversos autores.

O caráter corrosivo da solução de ferrocianeto significa que, junto com a

contagem dos poros reais, pontos em que o revestimento estava realmente ausente, o resultado de um ensaio destes pode incluir lugares em que o revestimento não estava ausente, mas apenas anormalmente fino. Esses locais, são em geral locais onde a deposição esteve ausente até pouco tempo antes de se interromper a eletrodeposição, ou em pontos onde a taxa de deposição é menor^{(7) (13)}.

Os testes convencionais (químicos e eletrográficos) são difíceis de serem aplicados em peças com geometria complexa⁽³⁰⁾. Outros problemas que podem ocorrer, são o bloqueio dos poros finos e o espalhamento sobre a superfície dos produtos de corrosão, os quais atrapalham a determinação da área real dos poros⁽³¹⁾. A contagem de poros pode ser muito difícil de ser executada, ou até impossível, em revestimentos muito finos, ou pode apresentar resultados inconclusivos para revestimentos que possuem diferenças de porosidade muito pequenas entre si⁽¹⁷⁾. O ensaio com ferrocianeto é útil para a determinação da porosidade, mas seus resultados nem sempre são reprodutíveis.

3.1.2. Ensaio com Água (EA)

Estas técnicas foram propostas inicialmente para determinar a porosidade de revestimentos de estanho sobre ferro ou aço.

Posteriormente esta técnica foi adaptada para a determinação da porosidade de revestimentos de níquel, prata e bronze sobre ferro ou aço^{(2) (16)}. Na técnica de Ensaio com Água Quente (EAQ), a peça a ser analisada é mergulhada em água quente a 93 a 100 °C, pH 4,5 a 7, por um período de 6 horas. Depois deste tempo, retira-se a peça e deixa-se secar⁽¹⁶⁾. Uma variante desta técnica recomenda temperatura de 85 °C, pH 4,5 a 7, por um 1 hora⁽²⁾. Na técnica de Ensaio com Água Aerada (EAAE), a peça a ser analisada é mergulhada em água à temperatura ambiente, por um período de 4 horas e sob forte aeração⁽²⁾.

Técnicas químicas de determinação da porosidade

TABELA 3 – APLICAÇÕES DO ENSAIO DE FERROCIANETO PARA A DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS⁽¹⁶⁾

Substrato	Revestimento	Solução de desengraxe	Solução de ataque	Tempo de ataque ao substrato	Solução de revelação	Cor produzida pela reação
Cobre ou latão ¹	Níquel, zinco, cádmio, estanho, prata, cobalto ou ouro	Mistura éter/álcool (v/v)	30 g/l NaCl 15 g/l ágar-ágar	60 min	5 g/l K ₄ [Fe(CN) ₆]	Pontos vermelhos e/ou marrons
Cobre ou latão	Níquel, zinco, cádmio, estanho, prata, cobalto ou ouro	Mistura éter/álcool (v/v)	60 g/l NaCl 10 g/l ágar-ágar	10 min	10 g/l K ₃ [Fe(CN) ₆] 10 g/l K ₄ [Fe(CN) ₆]	Pontos vermelhos
Ferro ou aço	Cobre, níquel, zinco, cádmio, estanho, prata, cobalto ou ouro	–	50 g/l NaCl 50 g/l ágar-ágar	10 a 30 min	10 g/l K ₃ [Fe(CN) ₆]	–
Ferro ou aço ⁽⁵⁶⁾	Níquel	–	15 g/l NaCl 25 g/l K ₃ [Fe(CN) ₆]	30 s	–	Pontos azuis
Ferro ou aço ¹	Cobre, níquel, zinco, cádmio, estanho, prata, cobalto ou ouro	Mistura éter/álcool (v/v)	30 g/l NaCl 15 g/l ágar-ágar	60 min	5 g/l K ₄ [Fe(CN) ₆]	Pontos azuis
Ferro ou aço	Cobre, níquel, zinco, cádmio, estanho, prata, cobalto ou ouro	Mistura éter/álcool (v/v)	60 g/l NaCl 10 g/l ágar-ágar	10 min	10 g/l K ₃ [Fe(CN) ₆] 10 g/l K ₄ [Fe(CN) ₆]	Pontos azuis
Níquel	Cromo	–	60 g/l NaCl, 30 g/l NH ₄ Cl 10 g/l K ₃ [Fe(CN) ₆] 10 g/l ágar-ágar	10 min	10 % dimetilgloxima amoniacal	Pontos rosados e/ou vermelhos
Ferro ou aço	Níquel	–	5 % NaCl 10 g/l ágar-ágar	10 min	0,1 % α -nitroso- β -naftol em metanol	Pontos verdes intensos

Fonte: Adaptado de JULVE (1986). 1 - "Ensaio do gel ágar-ágar", norma francesa NF-A-91-101 (maio, 1966).

Novamente, através da contagem dos pontos marrons (ferrugem) decorrentes da oxidação do substrato, obtêm-se um índice aproximado da porosidade do revestimento. Possui a vantagem de possibilitar a análise de peças de grandes dimensões, mas as informações obtidas são qualitativas⁽¹⁶⁾. Este ensaio apresenta problemas de detecção, pois a “ferrugem” em poros de pequenas dimensões podem ser negligenciados⁽²⁵⁾. Além disso, a água possui baixa condutividade e a concentração de oxigênio é baixa, devido à temperatura de realização do ensaio, o que diminui a sensibilidade da técnica⁽²⁵⁾. A Tabela 4 apresenta alguns ensaios de imersão e os sistemas a que são comumente aplicados.

3.1.3. Ensaio com Cloreto-Peróxido (ECP)

É um ensaio mais agressivo que os descritos anteriormente. É utilizado para analisar revestimentos sobre substrato de ferro ou aço⁽¹⁶⁾.

Utiliza-se uma solução de 3 % cloreto de sódio (NaCl) e 1,5 % peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 20 volumes (v/v). Esta solução é aplicada sobre a peça a analisar por 10 min. Através da contagem dos pontos marrons obtêm-se um índice aproximado da porosidade do revestimento⁽¹⁶⁾.

3.1.4. Ensaio de Imersão em Soluções Agressivas (EISA)

É aplicado para determinar a porosidade de revestimentos específicos sobre substratos também específicos⁽¹⁶⁾. Por exemplo:

Zinco sobre ferro/aço – Método de sulfato de cobre neutro (CuSO₄) (DIN 0957); Cromo sobre níquel – Método de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de cobre (CuCl₂) (NF-A-91-101); Cromo sobre níquel/cobre/latão – Método de persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈); Ouro sobre cobre/prata – Método de polissulfeto de amônio ((NH₄)₂S).

3.1.5. Ensaio Anódico com Ácido Crômico (EAAC)

Empregado para revestimentos de cromo sobre camada intermediária de níquel (peças niqueladas) ou para cromo sobre substrato de ferro ou aço. Consiste em submeter a peça a ser analisada como ânodo em um banho de deposição de cromo, composto por: 350 g/l óxido de cromo (CrO_3) e 3,5 g/l ácido sulfúrico (H_2SO_4). Aplica-se uma densidade de corrente de 30 A/dm^2 durante 2 a 5 min. Observa-se a presença de poros ou trincas com o auxílio de um microscópio (aumento de 50 a 100 vezes) ⁽¹⁶⁾.

3.1.6. Ensaio com Tiocianato (ET)

Um ensaio baseada no mesmo princípio do EF é o ensaio com tiocianato de amônio (NH_4SCN). Neste ensaio um papel de filtro é impregnado com 15 % (peso) tiocianato de amônio (NH_4SCN) e colocado sobre a amostra a ser analisada ⁽¹⁾.

Este ensaio é mais utilizado para a determinação de íons ferro ⁽¹⁰⁾. Para aumentar a velocidade e a sensibilidade deste ensaio, SHERLOCK et al. sugeriram uma solução com: 1 % ácido acético (H_3CCOOH), 2 % tiocianato de amônio (NH_4SCN) e 0,06 % peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ⁽³⁸⁾.

3.1.7. Ensaio com Alizarina (EAL)

O ensaio com Alizarina é específico para substratos de alumínio e ligas de alumínio. A amostra a ser analisada é colocada em contato com uma solução 10 % hidróxido de sódio (NaOH) por alguns minutos. Depois disso a peça é tratada com alizarina (1,2 dihidroxiantraquinona). Os poros são identificados como pontos vermelhos na superfície da peça ⁽²⁾.

3.1.8. Ensaio Eletrográfico (EE)

Os ensaios apresentados até aqui são técnicas que fornecem dados sobre a porosidade superficial das amostras analisadas, principalmente sobre poros de grandes dimensões. Para detectar poros de menor dimensão, desenvolveram-se os ensaios eletrográficos⁽¹⁶⁾. Estas técnicas visam aumentar a sensibilidade, pois com a aplicação de uma corrente, forçando a dissolução do substrato é possível detectar poros de menor diâmetro.

3.1.9. Ensaio Eletrográfico sobre Papel (EEP)

Esta técnica foi utilizada pela primeira vez em 1929, e tem sido utilizada para vários tipos de revestimentos e substratos⁽¹⁶⁾. Consiste basicamente em um “Ensaio de Ferrocianeto Acelerado” fazendo-se passar corrente elétrica através da amostra. A amostra é colocada como ânodo, um papel de filtro embebido em uma solução adequada como o eletrólito e uma placa de cobre ou alumínio como cátodo. Este conjunto é preso em uma prensa devidamente isolada e submetido a uma diferença de potencial⁽¹⁶⁾. A Tabela 5 e a Tabela 6 apresentam algumas soluções de ataque e revelação utilizadas no EEP.

A peça cujo revestimento se deseja analisar deve estar totalmente limpa e desengraxada. O papel pode ser papel celofane, papel de filtro comum ou papel poroso especial para esta finalidade. Após umedecer este papel com a solução adequada, deve-se colocar o mesmo sobre a peça, evitando-se a formação de bolhas de ar.

Técnicas químicas de determinação da porosidade

TABELA 4 – APLICAÇÕES DE ENSAIOS QUÍMICOS BASEADOS EM IMERSÃO EM SOLUÇÕES AGRESSIVAS PARA A DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS⁽¹⁶⁾

Tipo de ensaio	Solução	Temp. (°C)	Duração	Observações (procedimento)	Aplicação
Ensaio com água (EA)	Água – pH 4,5 a 7	93 a 100	6 horas	–	Recomendada para revestimentos de estanho sobre ferro ou aço. Adaptada para níquel, prata e bronze.
	Água aerada	85 ⁽²⁾ ambiente ¹	1 hora ⁽²⁾ 4 horas ¹		
Ensaio com Cloreto-Peróxido (ECP)	3 % NaCl 1,5 % H ₂ O ₂ 20 vol (v/v)	–	10 min	–	Recomendado para revestimentos sobre ferro ou aço
Ensaio de eletrodeposição de cobre (EEDC)	75 g/l CuSO ₄ . 5 H ₂ O H ₂ SO ₄	–	–	Submeter a peça como cátodo. Realiza-se a eletrólise (0,3 A/dm ²)	Revestimentos de cromo sobre camada intermediária de níquel (peças niqueladas)
Ensaio anódico com ácido crômico (EAAC)	Deposição de cromo: 350 g/l CrO ₃ 3,5 g/l H ₂ SO ₄	–	2 a 5 min	Submeter a peça como ânodo (30 A/dm ²)	Revestimentos de cromo sobre camada intermediária de níquel (peças niqueladas) ou para cromo sobre substrato de ferro ou aço
Ensaio com Alizarina (EAL) ⁽²⁾	10 % NaOH	–	Alguns minutos	Após imersão na soda, a peça é tratada com alizarina.	Específico para substratos de alumínio e ligas de alumínio.

Fonte: Adaptado de JULVE (1986).

1. Variante da técnica com água aerada⁽²⁾.

TABELA 5 – APLICAÇÕES DO ENSAIO ELETROGRÁFICO SOBRE PAPEL⁽¹⁶⁾

Substrato	Revestimento	Solução de ataque ao substrato (% em peso)
Ferro, latão ou níquel	Todos	5 % NaNO ₃ ou KNO ₃
Níquel	Ouro	4,3 % Na ₂ CO ₃ + 0,7 % NaCl
Todos	Todos	5 % Na ₂ CO ₃ + 1 % NaCl
Todos	Zinco	4 % K ₄ [Fe(CN) ₆] + 0,2 % MgSO ₄

Fonte: Adaptado de JULVE (1986).

Uma vez colocado o papel sobre a peça a ser analisada, coloca-se a lâmina de cobre, alumínio ou aço inoxidável e prende-se o conjunto na prensa (14 a 28 kgf/cm²). Aplica-se uma densidade de corrente de 300 mA/dm² a uma diferença de potencial de 3 V por 15 segundos⁽¹⁶⁾. KERR et al. (1996) sugerem uma corrente de 100 mA/dm² por 45 segundos. Depois de 45 min o papel é removido e deixado secar por 30 min⁽¹⁾. Decorrido este tempo, retira-se o papel e mergulha-se numa solução de revelação adequada, contendo um ânion que forme com o cátion do metal-base um complexo colorido e facilmente identificável⁽¹⁶⁾.

A existência de poros é indicada pela presença sobre o papel de pontos ou manchas coloridas, da mesma forma que no ensaio com ferrocianeto⁽¹⁶⁾. O ensaio eletrográfico avalia a corrosão pela dissolução anódica do substrato⁽¹⁴⁾.

3.1.10. Ensaio Eletrográfico em Meio Gelatinoso (EEMG)

Neste ensaio, substitui-se o papel por um meio gelatinoso. Este meio é composto por 94,6 % (volume) de gelatina, 3,4 % de eletrólito (solução de ataque) e 2 % de solução reveladora. A gelatina é composta de 9 % (peso) de gelatina em pó em água, podendo ser conservada em geladeira⁽¹⁶⁾.

A amostra a ser analisada é mergulhada no meio gelatinoso, atuando como ânodo. O contato elétrico é feito utilizando-se um arame de ouro, mesmo material do

Técnicas químicas de determinação da porosidade

cátodo. Depois de resfriado o meio gelatinoso, aplica-se uma densidade de corrente de 380 mA/dm² durante um tempo de 15 a 20 segundos. Os poros do revestimento aparecem na forma de pontos coloridos na massa de gelatina que envolve a peça⁽¹⁶⁾.

TABELA 6 – SOLUÇÕES DE REVELAÇÃO UTILIZADAS NO ENSAIO ELETROGRÁFICO SOBRE PAPEL

Substrato	Revestimento	Solução de revelação (% em peso)	Cor produzida pela reação
Cobre	Ouro	1 % dimetilgloxima alcoólica 5 % amoníaco	Pontos verdes
Cobre	Ouro	5 % K ₄ [Fe(CN) ₆]	Pontos verdes
Ferro ou aço	Cobre	1 % dimetilgloxima alcoólica (alcalinizada com amônio)	–
Ferro ou aço	Níquel	5 % K ₄ [Fe(CN) ₆]	Pontos azul turquesa
Latão	Estanho	Sulfeto de antimônio (sólido) Mergulhar em H ₃ PO ₄ diluído	Pontos negros de sulfeto de cobre
Níquel	Ouro	1 % dimetilgloxima alcoólica 5 % amoníaco	Pontos rosados
Níquel	Cromo	1 % dimetilgloxima alcoólica	Pontos rosados
Prata	Ouro	Revelador de fotografia comum	Pontos azuis
Vários ¹	Ouro e metais preciosos	10 % cloreto de cádmio 5 % sulfeto de sódio (5 min) Lavagem em água (30 min)	Pontos vermelhos e/ou marrons

Fonte: Adaptado de JULVE (1986). 1 - “Ensaio eletrográfico com sulfeto de cádmio”. Pressão: 14 kgf/cm², densidade de corrente: 700 mA/dm², tempo: 30 s).

3.2. ENSAIOS ACELERADOS EM CÂMARAS

Ensaio de corrosão são bastante utilizados na indústria e podem ser divididos em: ensaios de campo (fornecem dados mais confiáveis mas são muito demorados) e ensaios acelerados⁽¹⁰⁾. Nestes ensaios os poros são revelados por pontos e/ou manchas escuros na superfície do revestimento. As maiores desvantagens são: pouca

reprodutibilidade e dificuldades para uma interpretação quantitativa dos resultados, devido ao bloqueio de poros de pequena dimensão por produtos de corrosão invisíveis à olho nu. Além disso, a penetração do eletrólito em poros de pequena dimensão é difícil, de modo que a ocorrência destes defeitos não poderá ser revelada nessa técnica. Os produtos de corrosão tendem a se espalhar na superfície, fornecendo resultados incorretos⁽¹⁰⁾.

Ensaio de corrosão são realizados de acordo com alguma norma ou padrão⁽⁵⁷⁾. As normas podem ser escritas pelo consumidor, uma norma para uso próprio; podem ser escritas por uma instituição em um determinado país, por exemplo a BSI (Bureau of Standards Institute), uma norma com especificações válidas em todo o território nacional; ou podem ser escritas por um órgão internacional, por exemplo a ISO, com especificações em âmbito mundial⁽⁵⁷⁾.

A norma mais conhecida para ensaio de névoa salina (salt-spray) é a ASTM B-117-73 Salt-spray (fog) testing⁽⁵⁷⁾. Para o ensaio em câmara de dióxido de enxofre (SO₂), temos o Ensaio de Atmosfera Industrial BS 2011 Kc⁽⁵⁷⁾.

Os ensaios de corrosão acelerados são geralmente constituídos de 3 partes: (i) temperatura, (ii) umidade relativa e (iii) agente corrosivo. Cada um destes fatores têm um papel muito importante no mecanismo e na taxa de corrosão e, conseqüentemente, na reprodutibilidade dos resultados⁽⁵⁷⁾.

Em câmaras de névoa salina as amostras a serem avaliadas são submetidas a atmosferas corrosivas bem definidas. Em testes úmidos, a solução a ser utilizada é atomizada no interior de uma câmara (sem atomização direta sobre a superfície da amostra) formando uma névoa, a partir da qual gotas podem ser formadas sobre a superfície das peças a serem testadas. Em testes gasosos, um gás em uma atmosfera com umidade controlada produz as condições na qual gotas de condensado podem ser formadas sobre a superfície das peças. O poros são revelados através de alterações de cor do revestimento ou de dissolução do substrato⁽²⁾.

A Tabela 7 e a Tabela 8 apresentam, respectivamente, ensaios recomendados para várias combinações substrato/revestimento e condições de aplicação de diversos tipos de ensaios em câmaras.

3.2.1. Ensaio de Névoa Salina Neutra (ENSN)

Nesse ensaio, utiliza-se uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 50 g/l em pH neutro e temperatura de 35 °C. O número e distribuição dos poros são avaliados depois de 2 a 1000 horas de exposição. Este ensaio é recomendado para um grande número de combinações substrato/revestimento (**Ver** Tabela 7) ⁽²⁾.

O ENSN é muito utilizado para a determinação da porosidade, mas seus resultados nem sempre são reprodutíveis. Os ensaios são considerados destrutivos e muito demorados⁽⁵³⁾, possui ainda severas limitações, pois os produtos de corrosão se espalham e impedem uma análise quantitativa⁽⁹⁾, e a presença de oxigênio é pequena, diminuindo a sensibilidade e aumentando o tempo de ensaio⁽²⁵⁾. O ENSN não serve para revestimentos anódicos⁽²⁵⁾.

3.2.2. Ensaio de Névoa Salina Ácida (ENSA)

É similar ao ENSN. A diferença consiste em ajustar o pH para valores próximos de 3,1 a 3,3 com ácido acético (H₃CCOOH). Este procedimento aumenta a severidade do ensaio. É particularmente recomendado para revestimentos decorativos de cromo/níquel ou cromo/níquel/cobre, mas também pode ser utilizado para outros tipos de revestimento, como por exemplo para alumínio anodizado⁽²⁾.

3.2.3. Ensaio de Névoa Salina Acelerado com Cobre (ENSAC)

É similar ao ENSA, mas adiciona-se 0,2 g/l cloreto cuproso (CuCl_2), aumentando a corrosividade da solução ainda mais. O ENSAC é recomendado para revestimentos de cromo/níquel, cromo/níquel/cobre e alumínio anodizado⁽²⁾.

3.2.4. Ensaio de Corrosão Salino (ECS)

Neste ensaio prepara-se uma solução similar à água do mar. Esta solução é aspergida sobre a amostra, deixando gotas sobre a sua superfície. As amostras são então colocadas em uma câmara-úmida (85 a 90 % de umidade relativa) à temperatura ambiente. O número e distribuição dos poros são avaliados depois de 2 a 1000 horas de exposição. Se necessário, as amostras são reaspergidas durante o teste para manter as gotas sobre a superfície. Este ensaio é recomendado para detectar poros em revestimentos mais nobres que o substrato e para testar revestimentos obtidos por processos de conversão de superfícies, com cromatos e fosfatos⁽²⁾.

3.2.5. Ensaio de Corrosão com Dióxido de Enxofre (ECDE)

Ensaio com dióxido de enxofre (SO_2) podem ser divididos em dois grupos: (1) aqueles envolvendo condensação, por exemplo Ensaio de Kesternich, e aqueles sem condensação, Ensaio de Clarke e Leeds. Estes utilizaram esta técnica para ouro e platina sobre substrato de cobre, prata e/ou níquel. De acordo com TANG et al. (1995) (In ERNST et al., 1997) não é possível distinguir entre a corrosão do substrato devido a existência de poucos poros no revestimento e a corrosão do próprio revestimento⁽⁹⁾.

O ensaio de câmara-úmida com vapores de dióxido de enxofre (SO_2) possui um grande número de variantes. Em todos os casos as amostras são mantidas em uma

atmosfera úmida de SO_2 , mas a concentração de SO_2 e a temperatura variam de um tipo para outro. A atmosfera de SO_2 pode ser formada tanto pela injeção direta de SO_2 na câmara ou pela reação de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) no interior da câmara. A duração dos testes varia e depende da concentração de SO_2 , geralmente de 8 horas a diversos dias. Não é recomendado para revestimentos anódicos com relação ao substrato⁽²⁾.

O uso de atmosferas contendo pequenas concentrações de dióxido de enxofre (SO_2) tem sido utilizado para revelar poros em revestimentos de estanho⁽³⁸⁾. Depois de revelados os poros apareceram como manchas e/ou pontos marrons/pretos ou áreas de corrosão na superfície. É um ensaio muito lento para níquel, o qual produz pontos vermelhos, provavelmente devido à formação de FeS ⁽⁹⁾. Apresenta grandes dificuldades para interpretação dos resultados⁽¹⁾⁽⁹⁾.

No caso deste ensaio, os filmes formados na superfície do metal contém ácido sulfúrico (H_2SO_4), este ataca o aço exposto no fundo dos poros e leva à formação de íons ferro solúveis. Estes íons se difundem a partir do fundo dos poros para formar sais de ferro insolúveis (férico ou ferroso)⁽¹⁾. No entanto, estes sais são bastante volumosos e se espalham rapidamente sobre a superfície do revestimento que não foi atacado. Desta forma, a área coberta pela ferrugem é maior que a área real de substrato de ferro exposto através dos poros⁽¹⁾. Devido a isso, os resultados obtidos a partir de ensaios com dióxido de enxofre (SO_2) fornecem, geralmente, índices de porosidade anormalmente altos, sendo mais prudente expressar o resultado como porcentagem de ferrugem sobre a superfície e não como porosidade⁽¹⁾.

3.2.6. Ensaio de Corrosão com Lamas Corrosivas (ECLC)

Ensaio também conhecido como Corrodokote. Neste ensaio as amostras são recobertas com uma lama corrosiva, essa lama contém nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$),

cloreto férrico (FeCl_3) e cloreto de amônio (NH_4Cl), antes de serem colocadas em uma câmara-úmida (85 a 90 % de umidade relativa) à 38 °C. Cada ciclo no interior da câmara tem duração de 16 horas. Caso sejam necessários dois ou mais ciclos, a amostra é retirada, limpa e a lama reaplicada. É recomendado para revestimentos de cromo/níquel ou cromo/níquel/cobre^{(1) (2)}.

A solução utilizada por KERR et al. (1996) foi: 0,035 g nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 0,165 g cloreto férrico (FeCl_3) e 1 g cloreto de amônio (NH_4Cl) dissolvidos em 50 ml água deionizada. A esta solução foi adicionado 30 g de caulim. A pasta resultante foi aplicada com um espalhador de 100 μm sobre as amostras. Após secas até uma umidade relativa menor que 50 %, as amostras foram transferidas para uma câmara úmida não-condensante mantida a 36 a 39 °C por 20 horas⁽¹⁾.

O ensaio com lamas agressivas apresenta o mesmo inconveniente do ensaio com dióxido de enxofre (SO_2), o óxido se espalha sobre a superfície e, desta forma, apresenta índices de porosidade também anormalmente altos. Apresenta pouca reprodutibilidade, não sendo indicado para revestimentos de níquel sobre aço⁽¹⁾.

3.2.7. Ensaio de Corrosão com Ácido Nítrico (ECAN)

As amostras são expostas a uma atmosfera contendo 70 % ácido nítrico (HNO_3) por 75 min e secas em forno por 30 min. A porosidade é avaliada pela contagem do número de poros e bolhas. É recomendado para revestimentos de ouro sobre níquel, cobre e ligas de cobre⁽²⁾.

3.2.8. Ensaio de Corrosão com Enxofre (ECE)

As amostras são expostas a uma câmara contendo dois recipientes: um para água e outro para enxofre sublimado. A câmara é aquecida até 80 °C por algumas horas

e os poros tornam-se visíveis pela formação de sulfeto de cobre (Cu_2S) ou prata (Ag_2S). É recomendado para revestimentos de ouro sobre prata, cobre e ligas de cobre⁽²⁾.

3.3. OUTRAS TÉCNICAS

3.3.1. Ensaio de Eletrodeposição de Cobre (EEDC)

Utilizado para a determinação de trincas e poros em revestimentos de cromo sobre aço⁽²⁾ ou cromo sobre camada intermediária de níquel (peças niqueladas)⁽¹⁶⁾. Quando o cobre é depositado a partir de um banho de cobre ácido a baixas densidades de corrente de deposição ($0,3 \text{ A/dm}^2$) por 1 min, o cobre tende a se depositar sobre as áreas onde o substrato de aço está exposto através dos poros. A inspeção com um microscópio revela os poros do revestimento. Um processo similar de deposição pode ser utilizado para a determinação de poros em revestimentos de fosfato sobre o aço⁽²⁾.

ERNST et al. (1997) estudaram revestimentos de nitretos de alumínio e titânio (TiAlN)⁽⁵⁹⁾. Utilizaram técnica de cementação com cobre em que o cobre deposita-se quimicamente sobre o substrato no fundo dos poros do revestimento. A solução utilizada foi $0,1 \text{ g/l}$ sulfato de cobre (CuSO_4), $\text{pH } 1,1$ ⁽⁵⁹⁾.

Técnicas químicas de determinação da porosidade

TABELA 7 – TESTES DE POROSIDADE RECOMENDADOS PARA DIFERENTES COMBINAÇÕES SUBSTRATO/REVESTIMENTO. A INDICAÇÃO: CROMO/NÍQUEL REPRESENTA UM REVESTIMENTO DE CROMO, SOBRE UM REVESTIMENTO DE NÍQUEL APLICADO SOBRE OUTRO SUBSTRATO⁽²⁾

Substrato	Revestimento	Ensaio de porosidade recomendado
Aço	Cádmio ou Zinco	ENSN ou ENSA
	Cromo	ECS, EAQ, EF ou EEDC
	Cromo/níquel	ENSA, ENSAC, ECLC, ECS ou EAQ
	Cromo/níquel/cobre	ENSA, ENSAC, ECLC, ECS ou EAQ
	Cobre	EFM ou EE
	Ouro/níquel	ECS, EF ou EAQ
	Chumbo	ENSN, ENSA, ECS ou EAQ
	Níquel	ENSN, ENSA, ECS, EF, EAQ ou EE
	Níquel-fósforo	ENSN, ENSA, ECS, EF ou EAQ
	Estanho	ECS, ECDE, EF, EAQ ou EE
	Estanho-chumbo	ECS, ECDE ou EAQ
	Estanho-níquel	ECS, ECDE ou EAQ
	Estanho-níquel/cobre	ECS, ECDE ou EAQ
Alumínio Ligas de alumínio	Cromo/níquel	ENSA, ENSAC, ECLC ou ECS
	Cromo/níquel/cobre	ENSA, ENSAC, ECLC ou ECS
	Óxido de alumínio	ENSA
	Níquel ou Níquel/fósforo	EA
Cobre Ligas de cobre	Cromo/níquel	ENSA, ENSAC
	Ouro	ECAN, ECDE, ECE ou EE
	Níquel	ECE
	Prata	ECDE
	Estanho	ECDE ou EE
	Estanho-níquel	ECDE
Ligas de Zinco	Cromo/níquel/cobre	ENSA, ENSAC, ECS ou ECLC
Níquel	Ouro	ECAN, ECDE ou EE
	Metais do grupo da Platina	ECDE ou EE
	Estanho	ECDE
Prata	Níquel	ECDE, ECE ou EE
	Ouro	ECDE ou EE
	Estanho	ECE

Fonte: LEISNER e BENZON (1997)

Técnicas químicas de determinação da porosidade

TABELA 8 – CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO DE ENSAIOS EM CÂMARAS PARA A DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS

Tipo de ensaio	Solução	pH	Temp. (°C)	Duração	Tipo de Câmara	Aplicação
Ensaio de névoa salina neutra (ENSN)	50 g/l NaCl 5 % NaCl ⁽⁵⁶⁾	neutro	35	2 a 1000 horas 24 horas ⁽⁵⁶⁾	–	Muito variada
Ensaio de névoa salina ácida (ENSA)	50 g/l NaCl	3,1 a 3,3 (ácido acético)	35	Menor que o anterior	–	Cromo/níquel ou cromo/níquel/cobre. Pode ser usado para alumínio anodizado
Ensaio de névoa salina acelerado com cobre (ENSAC)	50 g/l NaCl 0,2 g/l CuCl ₂	–	35	Menor que o anterior	–	Cromo/níquel, cromo/níquel/cobre e alumínio anodizado
Ensaio de corrosão salino (ECS)	Similar água do mar	–	ambiente	2 a 1000 horas	Úmida – Umidade relativa 85 a 90 %	Revestimentos mais nobres que o substrato e revestimentos obtidos por processos de conversão de superfícies
Ensaio de corrosão com lamelas corrosivas (ECLC)	0,7 g/l nitrato cobre 3,3 g/l cloreto férrico 20 g/l cloreto amônio 600 g/l caulim	–	38	Ciclos de 16 horas 20 horas ⁽¹⁾	Úmida – Umidade relativa 85 a 90 %	Cromo/níquel ou cromo/níquel/cobre
Ensaio de corrosão com dióxido de enxofre (ECDE)	Conc. SO ₂ variável 10 % SO ₂ ⁽¹⁾ 4/1 tiocianato 20 % e H ₂ SO ₄ 50 % ⁽⁵⁸⁾	–	Variável 25	Variável 8 horas a dias 24 horas ^{(58) (1)}	Úmida – Umidade relativa 85 a 90 %	Ouro e platina sobre cobre, prata e níquel. Com restrições, para revestimentos de níquel químico
Ensaio de corrosão com ácido nítrico (ECAN)	70 % HNO ₃	–	–	75 min	–	Ouro sobre níquel, cobre e ligas de cobre
Ensaio de corrosão com enxofre (ECE)	dois recipientes: um para água e outro para enxofre sublimado	–	80	Algumas horas	–	Ouro sobre, cobre e ligas de cobre

Fonte: Adaptado de LEISNER e BENZON (1997).

3.3.2. Ensaio de Exposição de Campo (EEC)

Ensaio de exposição de campo são os mais realistas, mas também os mais demorados. Neste tipo de ensaio, as amostras são submetidas à condições muito similares, ou até mesmo idênticas, daquelas a que será submetida a peça durante o seu tempo de vida. Ensaio deste tipo são realizados em ambientes que podem ser classificados como: industrial, marinho, doméstico ou rural. Em ensaios de exposição acelerados, as amostras são constantemente aspergidas com água do mar⁽²⁾. Ensaio deste tipo não são, em sua essência, ensaios para a determinação da porosidade, mas como uma consequência do teste obtêm-se informações acerca da porosidade⁽²⁾.

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Técnica utilizada por KERR et al. (1996) utilizaram imagens obtidas a partir de elétrons retroespalhados para avaliar a porosidade de revestimentos. As imagens obtidas foram analisadas por EDX⁽¹⁾ e a porosidade calculada como poros por cm^2 ⁽¹⁾. Verificaram que existem mais poros de menor diâmetro do que poros de maior diâmetro. A medida que o tamanho de poro aumenta o número desses poros diminui⁽¹⁾.

3.3.4. Ensaio por Permeação de Gases (EPG)

São utilizados quando se precisa de grande penetração, se comparado com o ensaio de ferrocianeto. É demorado, cerca de 24 horas, e possui uma preparação de amostra bastante complexa. Deve-se remover o revestimento do substrato que se deseja analisar, o que pode ocasionar alterações na qualidade do revestimento⁽¹⁴⁾.

A técnica eletroquímica proposta neste trabalho apresenta vantagens sobre as

técnicas químicas pois possibilita uma determinação quantitativa e rápida da porosidade. Com relação às outras técnicas eletroquímicas, a principal vantagem está relacionada ao tempo de execução da análise, uma vez que medidas de PC e CC necessitam de tempos relativamente longos para que a obtenção de medidas estáveis e as medidas por RP necessitam de velocidades de varredura baixas. As medidas por IE necessitam de um modelo para ajuste e interpretação dos dados, e estes modelos nem sempre estão disponíveis na literatura.

O sucesso na aplicação da técnica de dissolução anódica está baseada na escolha adequada das condições de utilização da técnica, as quais devem ser selecionadas a fim de evitar ataques ao revestimento, aumentando o tamanho dos poros, e a fim de se obter a sensibilidade desejada, de modo que a carga medida seja exclusivamente de processos de dissolução/passivação do substrato.