

ALEXANDRE MICHEL MAUL

**ANÁLISE POR TÉCNICA ELETROQUÍMICA DA POROSIDADE DE
REVESTIMENTOS SOBRE SUPERFÍCIES METÁLICAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

CURITIBA

2001

ALEXANDRE MICHEL MAUL

**ANÁLISE POR TÉCNICA ELETROQUÍMICA DA POROSIDADE DE
REVESTIMENTOS SOBRE SUPERFÍCIES METÁLICAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.
Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

CURITIBA

2001

ALEXANDRE MICHEL MAUL

**ANÁLISE POR TÉCNICA ELETROQUÍMICA DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS
SOBRE SUPERFÍCIES METÁLICAS**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre no Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração Engenharia e Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná

Ph.D. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti

Laboratório de Corrosão, de Instituto Nacional de Tecnologia (INT)

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Curitiba, 09 de abril de 2001

AGRADECIMENTOS

Esta talvez seja a seção mais difícil de ser escrita entre as existentes nesta dissertação. Afirmo isso baseado na necessidade, comum a maioria das pessoas, de recebermos um agradecimento. E, diante disso, ao redigir estas linhas estamos diante da possibilidade de cometer o erro, quase irreparável, de esquecer alguém que contribuiu para a execução do trabalho. Esta contribuição pode ocorrer de várias formas. Num trabalho técnico, pode ser a cessão de uso de um equipamento, uma discussão acerca do assunto ou um simples comentário. Mas, existem outras contribuições, menos perceptíveis, mas igualmente importantes. Neste ponto me refiro a um sincero bom dia, a uma conversa sobre um assunto alheio ao aqui tratado, a um incentivo para continuar.

Assim, gostaria de me desculpar de antemão com aqueles que contribuíram, mas que por minha negligência não tiveram seus nomes aqui registrados.

AGRADEÇO, com letras maiúsculas, à minha mãe, Sra. Nadir Marli Maul. Pelas noites mal dormidas, ouvindo o barulho do teclado e as músicas que eu costumava ouvir enquanto trabalhava, as quais, com certeza, não eram as suas preferidas. E por tudo que ela já fez por mim até o dia de hoje. Muitíssimo obrigado.

Agradeço, ao meu orientador, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pela oportunidade de realização deste trabalho e pela convivência nos últimos 5 anos. Um período suficiente para desenvolver uma relação de amizade e cooperação para o desenvolvimento dos trabalhos do Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEA). Muitíssimo obrigado.

Agradeço à Profa. Dra. Maria José J. S. Ponte, pela colaboração, pelas discussões técnicas, nem sempre ligadas à área de eletroquímica, e pelo apoio e

amizade, em momentos difíceis ao longo destes anos. Muito obrigado.

Agradeço à CAPES, pelo apoio financeiro, disponibilizado através de uma bolsa de mestrado (Programa de Demanda Social) e ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em engenharia (PIPE) pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, pela concessão de uso de equipamentos necessários à realização deste trabalho, em especial à Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro, responsável pelo Potenciostato.

Agradeço ao LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, pela concessão de uso de equipamentos necessários à realização deste trabalho. Entre eles: Potenciostato, Sistema de eletrodo rotatório, Microscópio eletrônico, Espectrofotômetro e Rugosímetro, utilizados para realização de voltametrias, análises de microscopia (imagens por MEV), de absorção atômica e de rugosidade superficial. Da mesma forma, agradeço aos responsáveis pela utilização e operação destes equipamentos: Dsc. Carlos M. Garcia, Sr. Paulo H. Brixel, MSc. Elaine D. Kenny e Sr. Osnildo Kosel.

Agradeço ao Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Paraná, pela disponibilização de espaço físico, em especial ao Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto, pela concessão de equipamentos das Usinas Piloto de Tecnologia Química.

Agradeço aos colegas, de mestrado e iniciação científica, do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da Universidade Federal do Paraná.

Agradeço à todos que leram esta dissertação, pelos comentários e sugestões e pela correção dos erros da nossa língua portuguesa. Faço este agradecimento, pois a leitura deste material nem sempre é uma tarefa muito animadora, principalmente para pessoas sem muitos conhecimentos da área que está sendo tratada.

Agradeço a todos que não foram incluídos nesta pequena lista. Muito obrigado.

Alexandre Michel Maul

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE EQUAÇÕES.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
LISTA DE SÍMBOLOS	XVIII
LISTA DE SIGLAS	XX
RESUMO	XXIII
ABSTRACT	XXIV
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. DEFINIÇÕES.....	3
1.2. CAUSAS DO APARECIMENTO DE POROS	5
1.3. CLASSIFICAÇÃO QUANTO À MORFOLOGIA DOS POROS	7
1.4. INFLUÊNCIA DA CRISTALINIDADE NA POROSIDADE	8
1.5. OS DIVERSOS TIPOS DE ENSAIO DE POROSIDADE.....	9
1.6. CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS EXISTENTES	10
1.6.1. BASEADA NO EXECUTOR	10
1.6.2. BASEADA NO TIPO DE PORO DETECTADO	11
1.7. MÉTODOS CONVENCIONAIS VS. ELETROQUÍMICOS	12
1.7.1. MÉTODOS CONVENCIONAIS	12
1.7.2. MÉTODOS ELETROQUÍMICOS.....	13
1.8. O REVESTIMENTO SELECIONADO - NÍQUEL.....	17
1.9. PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA RUGOSIDADE.....	18
1.9.1. RUGOSIDADE MÉDIA (RA).....	19
2. EVOLUÇÃO DAS TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE.....	22
2.1. ESTUDOS ATÉ 1950	27
2.2. A DÉCADA DE 50	28
2.3. A DÉCADA DE 60.....	36
2.4. A DÉCADA DE 70	39

2.5. A DÉCADA DE 80.....	47
2.6. A DÉCADA DE 90.....	49
2.7. O ANO 2000.....	69
3. TÉCNICAS NÃO-ELETROQUÍMICAS.....	72
3.1. EXPOSIÇÃO À DIVERSAS SOLUÇÕES AGRESSIVAS.....	72
3.1.1. ENSAIO COM FERROCIANETO (EF).....	72
3.1.2. ENSAIOS COM ÁGUA (EA).....	74
3.1.3. ENSAIO COM CLORETO-PERÓXIDO (ECP).....	76
3.1.4. ENSAIO DE IMERSÃO EM SOLUÇÕES AGRESSIVAS (EISA)	76
3.1.5. ENSAIO ANÓDICO COM ÁCIDO CRÔMICO (EAAC).....	77
3.1.6. ENSAIO COM TIOCIANATO (ET).....	77
3.1.7. ENSAIO COM ALIZARINA (EAL).....	77
3.1.8. ENSAIO ELETROGRÁFICO (EE).....	78
3.1.9. ENSAIO ELETROGRÁFICO SOBRE PAPEL (EEP).....	78
3.1.10. ENSAIO ELETROGRÁFICO EM MEIO GELATINOSO (EEMG) ..	80
3.2. ENSAIOS ACELERADOS EM CÂMARAS.....	81
3.2.1. ENSAIO DE NÉVOA SALINA NEUTRA (ENSN).....	83
3.2.2. ENSAIO DE NÉVOA SALINA ÁCIDA (ENSA).....	83
3.2.3. ENSAIO DE NÉVOA SALINA ACELERADO COM COBRE (ENSAC).....	84
3.2.4. ENSAIO DE CORROSÃO SALINO (ECS).....	84
3.2.5. ENSAIO DE CORROSÃO COM DIÓXIDO DE ENXOFRE (ECDE) 84	
3.2.6. ENSAIO DE CORROSÃO COM LAMAS CORROSIVAS (ECLC) ..	85
3.2.7. ENSAIO DE CORROSÃO COM ÁCIDO NÍTRICO (ECAN).....	86
3.2.8. ENSAIO DE CORROSÃO COM ENXOFRE (ECE).....	86
3.3. OUTRAS TÉCNICAS.....	87
3.3.1. ENSAIO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE (EEDC).....	87
3.3.2. ENSAIOS DE EXPOSIÇÃO DE CAMPO (EEC).....	90
3.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	90
3.3.4. ENSAIOS POR PERMEAÇÃO DE GASES (EPG).....	90
4. A TÉCNICA PROPOSTA.....	93
4.1. TÉCNICA 1.....	93
4.2. TÉCNICA 2.....	95
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	98

5.1. ATIVIDADES DESENVOLVIDAS	98
5.2. CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS DE TRABALHO	100
5.2.1. ELETRODOS DE COBRE	100
5.2.2. ELETRODO DE NÍQUEL	102
5.2.3. ELETRODOS AUXILIARES	103
5.3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES	103
5.3.1. SOFTWARES UTILIZADOS	104
5.4. PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO	105
6. RESULTADOS/ESTUDOS PRELIMINARES	107
6.1. ESTUDO DA SOLUÇÃO DE PASSIVAÇÃO	107
6.1.1. CONCENTRAÇÃO IDEAL DA SOLUÇÃO DE PASSIVAÇÃO	113
6.1.2. VELOCIDADE DE VARREDURA IDEAL	118
6.2. ESTUDO DO MECANISMO DE PASSIVAÇÃO	122
6.2.1. VOLTAMETRIAS CÍCLICAS	122
6.2.2. VOLTAMETRIAS UTILIZANDO ELETRODO ROTATÓRIO	124
6.2.3. TEMPO DE EQUILÍBRIO	129
6.3. RUGOSIDADE SUPERFICIAL	133
6.4. INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO DO ELETRODO	135
6.5. ESTUDO DA SOLUÇÃO DE DEPOSIÇÃO	138
6.5.1. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO COBRE E NÍQUEL	139
6.5.2. CORRENTE DE DEPOSIÇÃO	143
6.6. CÁLCULO DA ESPESSURA DO REVESTIMENTO	146
6.7. ESTUDO DE SOLUÇÃO PARA POLIMENTO QUÍMICO	147
6.7.1. ANÁLISE POR MEV	148
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	151
7.1. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE – POLIMENTO MECÂNICO DO ELETRODO DE TRABALHO (LIXA 2000)	151
7.1.1. POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO = -930 MV	152
7.1.1.1. DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL	155
7.1.1.2. CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE	157
7.1.1.2.1. Utilização da Equação 29	157
7.1.1.2.2. Utilização da Equação 28	159
7.1.2. ANÁLISE POR MEV	161
7.2. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE – POLIMENTO MECÂNICO	

DO ELETRODO DE TRABALHO (LIXA 600)	161
7.2.1. POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO = -830 MV	162
7.2.1.1. DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL.....	163
7.2.1.2. CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE	164
7.2.2. POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO = -930 MV	166
7.2.2.1. DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL.....	167
7.2.2.2. CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE	168
7.2.3. POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO = -1030 MV	170
7.2.3.1. DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL.....	171
7.2.3.2. CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE	172
7.2.4. ANÁLISE POR MEV	174
7.3. INFLUÊNCIA DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO	174
7.4. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE – POLIMENTO QUÍMICO ..	176
7.4.1. DENSIDADE DE CARGA PADRÃO DE PASSIVAÇÃO.....	176
7.4.2. POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO = -930 MV.....	178
7.4.2.1. DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL.....	180
7.4.2.2. CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE	181
7.4.3. ANÁLISE POR MEV	183
7.5. INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL	183
7.5.1. COMPARAÇÃO DAS CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE	183
7.5.2. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO $\approx 130 \text{ MC/CM}^2$	185
8. CONCLUSÕES	191
8.1. SOBRE A TÉCNICA	191
8.2. SOBRE A POROSIDADE	193
8.3. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	194
ANEXOS	196
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	216

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS DIFERENTES TIPOS DE POROS E TRINCAS. TIPO 1: PORO/TRINCA PASSANTE, TIPO 2: PORO/TRINCA ABERTO NÃO-PASSANTE, TIPO 3: PORO/TRINCA FECHADO, RESTRITO INTEIRAMENTE NO REVESTIMENTO, TIPO 4 E 5: POROS/TRINCAS FECHADOS, CONTÍGUO E PENETRANTE NO SUBSTRATO, RESPECTIVAMENTE. COM PERMISSÃO DO AUTOR.	4
FIGURA 2 – TIPOS DE POROS (ADAPTADO DE NAHLE ET AL., 1998)	7
FIGURA 3 – EXEMPLO DE PEÇAS DEPOSITADAS COM NÍQUEL	17
FIGURA 4 – RUGOSIDADE MÉDIA (Ra) ⁽²⁴⁾	19
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⁾	28
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA SIMPLIFICADA DAS CURVAS ANÓDICA E CATÓDICA EM UM ELETRÓLITO CORROSIVO ⁽⁷⁾	29
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA SIMPLIFICADA DAS CURVAS ANÓDICA E CATÓDICA EM UM ELETRÓLITO CORROSIVO ⁽⁷⁾	30
FIGURA 8 – DIAGRAMA DE POLARIZAÇÃO MOSTRANDO O EFEITO DA JUNÇÃO DE DOIS METAIS DIFERENTES SOBRE A TAXA DE CORROSÃO ⁽⁴⁶⁾	55
FIGURA 9 – VOLTAMETRIA TÍPICA DE PASSIVAÇÃO PARA UM ELETRODO DE COBRE REVESTIDO COM NÍQUEL, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s.....	95
FIGURA 10 – VOLTAMETRIA TÍPICA DE PASSIVAÇÃO PARA UM ELETRODO DE COBRE REVESTIDO. SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	96
FIGURA 11 – DESENHO ESQUEMÁTICO DAS PONTEIRAS DE COBRE, (A) CORTE LONGITUDINAL, (B) VISTA SUPERIOR	101
FIGURA 12 – VOLTAMETRIAS PARA OS ELETRODOS DE TRABALHO DE COBRE (ECM) E DE NÍQUEL (EN), POTENCIAL DE REVERSÃO: 1000 mV, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	111
FIGURA 13 – VOLTAMETRIAS PARA OS ELETRODOS DE TRABALHO DE COBRE E DE NÍQUEL, POTENCIAL DE REVERSÃO: 300 mV, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	112
FIGURA 14 – VOLTAMETRIAS PARA OS ELETRODOS DE TRABALHO DE COBRE E DE NÍQUEL, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	113
FIGURA 15 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE (ECM), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, VV: 10 mV/s, CONCENTRAÇÕES DE 10, 30, 50 E 70 g/l.....	114
FIGURA 16 – CURVAS DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA O NÍQUEL (EN), SOLUÇÃO:	

SULFITO DE SÓDIO, VV: 10 mV/s, CONCENTRAÇÕES: 10, 30, 50 E 70 g/l,	115
FIGURA 17 – AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO POR CICLO (VOLTAMETRIA) PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SULFITO DE SÓDIO	116
FIGURA 18 – RAZÃO ENTRE AS DENSIDADES DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO COBRE E DO NÍQUEL PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SULFITO DE SÓDIO.....	117
FIGURA 19 – VOLTAMETRIAS DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA O COBRE (ECM), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	118
FIGURA 20 – VOLTAMETRIAS DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA O NÍQUEL (EN), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	119
FIGURA 21 – COMPARAÇÃO DAS VOLTAMETRIAS DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA O COBRE (ECM), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 5, 10, 20 E 40 mV/s.....	120
FIGURA 22 – COMPARAÇÃO DAS VOLTAMETRIAS DE DISSOLUÇÃO PARA O NÍQUEL (EN), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 5, 10, 20 E 40 mV/s	120
FIGURA 23 – RAZÃO ENTRE AS DENSIDADES DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO COBRE E DO NÍQUEL, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 5, 10, 20 E 40 mV/s.....	121
FIGURA 24 – VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O ELETRODO DE COBRE, 4 CICLOS. AS SETAS NUMERADAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQUENTES, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	122
FIGURA 25 – VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O ELETRODO DE NÍQUEL, 4 CICLOS. AS SETAS NUMERADAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQUENTES, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	124
FIGURA 26 – VOLTAMETRIAS PARA O ELETRODO DE COBRE, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VR: 0 rpm, VV: 10 mV/s	125
FIGURA 27 – COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE SUAVIZAÇÃO UTILIZADOS PARA AS MEDIDAS COM ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO (EDR), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s, VR: 100 rpm.....	127
FIGURA 28 – VOLTAMETRIAS PARA O ELETRODO DE COBRE (EDR), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s, VR: 0, 100, 200 E 300 rpm	128
FIGURA 29 – VOLTAMETRIAS DE PASSIVAÇÃO NO SENTIDO ANÓDICO PARA O ELETRODO DE COBRE, TE: 0 s, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	130
FIGURA 30 – VOLTAMETRIAS DE PASSIVAÇÃO NO SENTIDO ANÓDICO PARA O ELETRODO DE COBRE, TE: 5 s, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	131
FIGURA 31 – VOLTAMETRIAS DE PASSIVAÇÃO NO SENTIDO ANÓDICO PARA O ELETRODO DE	

COBRE, TE: 20 s, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	131
FIGURA 32 – VOLTAMETRIAS DE PASSIVAÇÃO NO SENTIDO ANÓDICO PARA O ELETRODO DE COBRE, TE: 50 s, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	132
FIGURA 33 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA PADRÃO DE PASSIVAÇÃO DO COBRE (VARREDURA 1) COM O TEMPO DE EQUILÍBRIO ANTES DO INÍCIO DA VARREDURA NO SENTIDO ANÓDICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	133
FIGURA 34 – DENSIDADE DE CARGA PADRÃO DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s.....	134
FIGURA 35 – COMPARAÇÃO ENTRE DENSIDADE DE CARGA PADRÃO DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXAS 600, 1000, 1500 E 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	135
FIGURA 36 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE, DIÂMETRO: 4,43 mm, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s.....	136
FIGURA 37 – COMPARAÇÃO ENTRE DENSIDADE DE CARGA PADRÃO DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE, DIÂMETRO DO ELETRODO 4,43 mm, 2,63 mm, 1,64 mm E 1,08 mm, SOLUÇÃO: 138	
FIGURA 38 – VOLTAMETRIA PARA OS ELETRODOS DE COBRE E NÍQUEL NA SOLUÇÃO DE WATTS SEM ADITIVOS ORGÂNICOS, VV: 10 mV/s.....	139
FIGURA 39 – VARIAÇÃO DO PICO DE REDUÇÃO DE COBRE COM O POTENCIAL DE INÍCIO DA VARREDURA CATÓDICA, SOLUÇÃO: BANHO WATTS, VV: 10 mV/s.....	140
FIGURA 40 – VOLTAMETRIAS PARA OS ELETRODOS DE COBRE E NÍQUEL, SOLUÇÃO: BRANCO 2, VV: 10 mV/s	141
FIGURA 41 – VOLTAMETRIAS PARA OS ELETRODOS DE COBRE E NÍQUEL, SOLUÇÃO: BRANCO 4, VV: 10 mV/s	142
FIGURA 42 – VOLTAMETRIAS PARA OS ELETRODOS DE COBRE E NÍQUEL, SOLUÇÃO: BRANCO 3, VV: 10 mV/s	143
FIGURA 43 – VARIAÇÃO DA CORRENTE DE DEPOSIÇÃO COM O TEMPO PARA A DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL SOBRE COBRE, E_{DEP} : -830 mV, SOLUÇÃO: BANHO WATTS	144
FIGURA 44 – CURVAS DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE COM TEMPO PARA O PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA DE NÍQUEL A POTENCIAIS DISTINTOS, SOLUÇÃO: BANHO WATTS	144
FIGURA 45 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s.....	154

FIGURA 46 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s	156
FIGURA 47 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO (EQUAÇÃO 29), E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	158
FIGURA 48 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO (EQUAÇÃO 28), E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	160
FIGURA 49 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL, E_{DEP} : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	163
FIGURA 50 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE, E_{DEP} : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s	164
FIGURA 51 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, E_{DEP} : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	165
FIGURA 52 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	167
FIGURA 53 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s	168
FIGURA 54 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	169
FIGURA 55 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL, E_{DEP} : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	171
FIGURA 56 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE, E_{DEP} : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s	172
FIGURA 57 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE	

DEPOSIÇÃO, E_{DEP} : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	173
FIGURA 58 – CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	175
FIGURA 59 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE, POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	177
FIGURA 60 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE POLIDO COM LIXA 600 E SEGUIDO OU NÃO DE POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	178
FIGURA 61 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	180
FIGURA 62 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s	181
FIGURA 63 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	182
FIGURA 64 – CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, COMPARAÇÃO ENTRE POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000 E LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	184
FIGURA 65 – CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, COMPARAÇÃO ENTRE POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000 E POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	185
FIGURA 66 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE, DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO 132,8 mC/cm ² , E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	186
FIGURA 67 – DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO VS. CARGA DE DEPOSIÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	187
FIGURA 68 – VARIAÇÃO DA POROSIDADE (EQUAÇÃO 29) COM A RUGOSIDADE SUPERFICIAL, q_{DEP} : 132,8 mC/cm ² , E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO E POLIMENTO MECÂNICO COM LIXAS 600, 1000, 1500 E 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	189

FIGURA 69 – ASPECTO SUPERFICIAL DO COBRE APÓS POLIMENTO QUÍMICO (VER SEÇÃO 6.7), (A) CONDIÇÃO 3, (B) CONDIÇÃO 4, (C) CONDIÇÃO 5.....	200
FIGURA 70 – ASPECTO SUPERFICIAL DO COBRE APÓS POLIMENTO QUÍMICO (VER SEÇÃO 6.7), (D) CONDIÇÃO 6, (E) CONDIÇÃO 15, (F) CONDIÇÃO 16 E (G) CONDIÇÃO 18.....	201
FIGURA 71 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : - 930 mV, LIXA 2000, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 25 mC, (D) 35 mC, (E) 50 mC E (F) 80 mC – VISTA GERAL (AUMENTO 200 X)	202
FIGURA 72 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : - 930 mV, LIXA 2000, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 25 mC, (D) 35 mC, (E) 50 mC E (F) 80 mC – DETALHE DO CENTRO (AUMENTO 1000 X)	203
FIGURA 73 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE, POLIMENTO MECÂNICO: (A) LIXA 2000, (B) LIXA 1500, (C) LIXA 1000 E (D) LIXA 600 – VISTA GERAL (AUMENTO 200 X).....	204
FIGURA 74 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE, POLIMENTO MECÂNICO: (A) LIXA 2000, (B) LIXA 1500, (C) LIXA 1000 E (D) LIXA 600 – DETALHE DO CENTRO (AUMENTO 1000 X)	205
FIGURA 75 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE, POLIMENTO MECÂNICO: (A) LIXA 2000, (B) LIXA 1500, (C) LIXA 1000 E (D) LIXA 600 – DETALHE DA BORDA (AUMENTO 200 X)	205
FIGURA 76 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : - 830 mV, LIXA 600, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 35 mC E (D) 80 mC – VISTA GERAL (AUMENTO 200 X)	206
FIGURA 77 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : - 830 mV, LIXA 600, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 35 mC E (D) 80 mC – DETALHE DO CENTRO (AUMENTO 1000 X).....	207
FIGURA 78 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : - 930 mV, LIXA 600, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 35 mC E (D) 80 mC – VISTA GERAL (AUMENTO 200 X)	207
FIGURA 79 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : - 930 mV, LIXA 600, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 35 mC E (D) 80 mC – DETALHE DA BORDA (AUMENTO 1000 X).....	208
FIGURA 80 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : - 1030 mV, LIXA 600, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 35 mC E (D) 80 mC – VISTA GERAL (AUMENTO 200 X)	208

FIGURA 81 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : - 1030 mV, LIXA 600, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 35 mC E (D) 80 mC – DETALHE DO CENTRO (AUMENTO 1000 X).....	209
FIGURA 82 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : - 930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 25 mC, (D) 50 mC E (E) 80 mC – VISTA GERAL (AUMENTO 200 X).....	210
FIGURA 83 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : - 930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 25 mC, (D) 35 mC E (E) 80 mC – DETALHE DO CENTRO (AUMENTO 1000 X).....	211
FIGURA 84 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : - 930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 35 mC E (D) 50 mC E (E) 80 mC – DETALHE DA BORDA/TEFLON (AUMENTO 1000 X).....	212
FIGURA 85 – PERFIL DE RUGOSIDADE PARA AS PONTEIRAS DE COBRE, POLIMENTO MECÂNICO: (A) LIXA 600, (B) LIXA 1000, (C) LIXA 1500 E (D) LIXA 2000.....	215

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – EVOLUÇÃO DAS TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS.....	23
TABELA 2 – VALORES DE POROSIDADE OBTIDOS POR CREUS ET AL. (2000) COM DIFERENTES TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE ⁽⁴⁹⁾	70
TABELA 3 – APLICAÇÕES DO ENSAIO DE FERROCIANETO PARA A DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS ⁽¹⁶⁾	75
TABELA 4 – APLICAÇÕES DE ENSAIOS QUÍMICOS BASEADOS EM IMERSÃO EM SOLUÇÕES AGRESSIVAS PARA A DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS ⁽¹⁶⁾	79
TABELA 5 – APLICAÇÕES DO ENSAIO ELETROGRÁFICO SOBRE PAPEL ⁽¹⁶⁾	80
TABELA 6 – SOLUÇÕES DE REVELAÇÃO UTILIZADAS NO ENSAIO ELETROGRÁFICO SOBRE PAPEL.....	81
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⁾	88
TABELA 8 – CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO DE ENSAIOS EM CÂMARAS PARA A DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS.....	89
TABELA 9 – ELETRODOS DE TRABALHO DE COBRE CONSTRUÍDOS A PARTIR DE FIOS COM DIÂMETROS DIFERENTES	102
TABELA 10 – CARACTERÍSTICAS DAS LIXAS UTILIZADAS.....	103
TABELA 11 – DENSIDADES DE CARGA PADRÃO DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA OS ELETRODOS DE COBRE E NÍQUEL PARA AS CONCENTRAÇÕES DE SULFITO TESTADAS	115
TABELA 12 – CONCENTRAÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO APÓS VOLTAMETRIAS DE PASSIVAÇÃO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SULFITO.....	116
TABELA 13 – VALORES DE R_E UTILIZADOS DURANTE AS MEDIDAS COM EDR, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, DIÂMETRO DO ELETRODO: 3,89 mm, TEMPERATURA: AMBIENTE	126
TABELA 14 – CARGAS DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA O ELETRODO DE COBRE, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXAS 600, 1000, 1500 E 2000	134
TABELA 15 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DE ACORDO COM O DIÂMETRO DO ELETRODO DE COBRE UTILIZADO	137
TABELA 16 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO OBTIDA PELA INTEGRAÇÃO DAS CURVAS DE DENSIDADE DE CORRENTE VS. TEMPO E MEDIDOS NO COULÔMETRO DO POTENCIOSTATO, E_{DEP} : -830 mV	145
TABELA 17 – POLIMENTO QUÍMICO DAS PONTEIRAS DE COBRE	149
TABELA 18 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000.....	153
TABELA 19 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO LINEAR DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 2000 ...	156
TABELA 20 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE (EQUAÇÃO 29), E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 2000	157
TABELA 21 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE (EQUAÇÃO 28), E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 2000	159
TABELA 22 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600	162
TABELA 23 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO LINEAR DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL, E_{DEP} : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600	163

TABELA 24 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE, E_{DEP} : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600	165
TABELA 25 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600.....	166
TABELA 26 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO LINEAR DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600	167
TABELA 27 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600	169
TABELA 28 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600.....	170
TABELA 29 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO LINEAR DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL, E_{DEP} : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600 ...	171
TABELA 30 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE, E_{DEP} : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600	173
TABELA 31 – DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO PARA O ELETRODO DE COBRE, PREPARADO COM LIXA 600 E SEGUIDO DE POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s.....	176
TABELA 32 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO	179
TABELA 33 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO	182
TABELA 34 – VARIAÇÃO DE Ra COM A GRAMATURA DA LIXA UTILIZADA.....	187
TABELA 35 – VARIAÇÃO DA POROSIDADE (EQUAÇÃO 29) COM A RUGOSIDADE SUPERFICIAL, DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO 132,8 mC/cm ² , E_{DEP} : -930 mV, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s	188
TABELA 36 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO PARA OS ELETRODOS DE COBRE (ECM) E NÍQUEL (EN), VV: 5 E 10 mV/s.....	197
TABELA 37 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO PARA OS ELETRODOS DE COBRE (ECM) E NÍQUEL (EN), VV: 20 E 40 mV/s.....	197
TABELA 38 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO E DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO PARA O COBRE (EDR), VR: 0 E 100 rpm, VV: 10 mV/s.....	198
TABELA 39 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO E DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO PARA O COBRE (EDR), VR: 200 E 300 rpm, VV: 10 mV/s.....	198

TABELA 40 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO PARA O ELETRODO DE COBRE, DIÂMETRO: 4,43 mm (ECM) E 2,63 mm (ECM2), VV: 10 mV/s.....	199
TABELA 41 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO PARA O ELETRODO DE COBRE, DIÂMETRO: 1,64 mm (ECM6) E 1,08 mm (ECM8), VV: 10 mV/s.....	199
TABELA 42 – DENSIDADES DE CARGA DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : - 930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600.....	213
TABELA 43 – DENSIDADES DE CARGA DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : - 930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 1000.....	213
TABELA 44 – DENSIDADES DE CARGAS DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : - 930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 1500.....	214
TABELA 45 – DENSIDADES DE CARGAS DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : - 930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000.....	214

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição
ω	Velocidade angular, rad/s
A	Área geométrica da superfície, cm^2
A, B	Parâmetros de ajuste de uma regressão linear
a, n, K, K_1, K_2	Constantes
$A_{1, 2, n}$	Áreas individuais, cm^2
A_1, t_1	Parâmetros de ajuste de uma regressão exponencial de primeira ordem
A^A	Área anódica real, $\text{cm}^2 - A^A + A^C = 1$
A_A	Fração de área anódica, adimensional - $A_A + A_C = 1$
A^C	Área catódica real, cm^2
A_C	Fração de área do catódica, adimensional
d	Densidade, g/cm^3
di	Varição de densidade de corrente, A
dV	Varição de potencial, V
e	Espessura do revestimento, cm, μm ou micropolegadas
E_A	Potencial de corrosão do ânodo, medido com relação ao potencial de equilíbrio do cátodo puro no mesmo eletrólito, o qual é tomado como zero, V
E_{CORR}	Potencial de corrosão de um par galvânico, V
E_{DEP}	Potencial de deposição, mV
E_{PICO}	Potencial de pico, V
F	Faraday, $\approx 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
$f(x)$	Função que descreve o perfil de rugosidade do substrato
$f_{1, 2, n}$	Fração de área
I	Corrente, A
i, i'	Densidade de corrente, A/cm^2
i_{0A}	Densidade de corrente de troca para a reação anódica, A/cm^2
i_{0C}	Densidade de corrente de troca para a reação catódica, A/cm^2
$I_{1, 2, n}$	Correntes de reações individuais, A
$I_{AMOSTRA}$	Corrente de dissolução do metal base revestido, A
I_C	Corrente de corrosão, A
I_{CORR}	Corrente de corrosão do par galvânico, A
I_{DISS}	Corrente limitante de dissolução do metal base, A

i_L	Densidade de corrente limite de deposição, A/cm ²
i_{PICO}	Densidade de corrente de pico, A/cm ²
i_R	Densidade de corrente resultante, A/cm ²
$I_{REVESTIDO}$	Corrente de dissolução/passivação do eletrodo revestido, A
$I_{SUBSTRATO}$	Corrente de dissolução/passivação do substrato, A
I_T	Corrente total, A
i_T	Densidade de corrente total, A/cm ²
$k(t), k'(t)$	Funções dependentes de t
lm	Percurso de medição, μm
m	Constante, geralmente entre 1,3 e 2; depende do tipo de banho utilizado (composição, concentração, temperatura, agitação)
M	Peso atômico, g/mol
m_{Ni}	Massa de níquel depositada, g
n	Número de elétrons
P, θ	Porosidade, poros/cm ² , % ou fração de área
q^0_{PASS}	Densidade de carga de dissolução/passivação do substrato isento de revestimento, mC/cm ²
Q_{CM}	Carga limitante de dissolução do material do revestimento, mC
Q_{CS}	Carga medida durante a polarização de uma amostra revestida, mC
Q_{DEP}	Carga depositada, mC
q_{DEP}	Densidade de carga depositada, mC/cm ²
q_{PASS}	Densidade de carga de dissolução/passivação do substrato revestido, mC/cm ²
q_{REV}	Densidade de carga de dissolução/passivação do revestimento puro, mC/cm ²
$Q_{REVESTIDO}$	Carga de passivação do eletrodo revestido, mC
Q_S	Carga medida durante a polarização do substrato isento de revestimento, mC
$Q_{SUBSTRATO}$	Carga de passivação do substrato, mC
R	Resistência, Ω
	Coeficiente de correlação de um ajuste linear
r_0	Raio do disco, mm
R^2	Coeficiente de correlação de um ajuste exponencial
Ra	Rugosidade média, μm
Re	Número de Reynolds, adimensional
$Rmáx$	Rugosidade máxima, μm
Rq	Desvio médio quadrático, μm
Rt	Profundidade total da rugosidade, μm
t	Tempo, s
Tp	Fração de contato a determinada profundidade, %
ν	Viscosidade cinemática, m ² /h

V	Volume, cm^3
Z	Grau de proteção, %
$\Delta\varphi_C$	Diferença de potencial entre uma amostra revestida e não-revestida, V
ΔA_A	Variação da fração de área anódica
ΔE_{CORR}	Variação do potencial de corrosão, V
$\Delta I/\Delta E$	Condutância de polarização, m^2/Ω
E_{CORR}	Potencial de corrosão de um par galvânico, medido com relação a um eletrodo de referência
β_A	Inclinação de Tafel para reação anódica
β_C	Inclinação de Tafel para reação catódica
η_{CORR}	Potencial de corrosão do par galvânico, medido com relação ao potencial de equilíbrio do cátodo puro no mesmo eletrólito, o qual é tomado como zero, V
θ_i	Porosidade, na i -ésima iteração
θ_{i-1}	Porosidade, na iteração anterior

LISTA DE SIGLAS

Símbolo	Descrição
AC	Alternating current, Corrente alternada
AES	Auger Electron Spectroscopy, Espectroscopia de elétrons Auger
Ag/AgCl	Eletrodo de Referência de Prata/Cloreto de Prata
BL	By-Layer, revestimentos com uma camada intermediária
Bronze	Liga de cobre e estanho
CA	Medidas Cronoamperométricas
CC	Corrente de Corrosão
CE	Contra-eletrodo
CVD	Chemical Vapour Deposition, Deposição química em fase vapor
DAV	Dissolução Anódica Voltamétrica
DC	Direct Current, Corrente contínua
EA	Ensaio com Água
EAA	Espectrofotometria de Absorção Atômica
EAAC	Ensaio Anódico com Ácido Crômico
EAAE	Ensaio com Água Aerada
EAL	Ensaio com Alizarina
EAQ	Ensaio com Água Quente

ECAN	Ensaio de Corrosão com Ácido Nítrico
ECDE	Ensaio de Corrosão com Dióxido de Enxofre
ECE	Ensaio de Corrosão com Enxofre
ECLC	Ensaio de Corrosão com Lamas Corrosivas
ECM	Eletrodo de Cobre Maciço, diâmetro do eletrodo = 4,43 mm
ECM2	Eletrodo de Cobre, composto por 2 fios de 2,63 mm de diâmetro
ECM6	Eletrodo de Cobre, composto por 6 fios de 1,64 mm de diâmetro
ECM8	Eletrodo de Cobre, composto por 8 fios de 1,08 mm de diâmetro
ECP	Ensaio com Cloreto-Peróxido
ECS	Eletrodo de Referência de Calomelano Saturado Ensaio de Corrosão Salino
EDR	Eletrodo de Disco Rotatório
EDS	Energy Dispersive Spectrofotometry, Espectrofotometria de dispersão de energia
EDX	Energy Dispersive X-ray, Análise de dispersão de raios X
EE	Ensaio Eletrográfico
EEC	Ensaio de exposição de campo
EEDC	Ensaio de Eletrodeposição de Cobre, Cementação
EEMG	Ensaio Eletrográfico em Meio Gelatinoso
EEP	Ensaio Eletrográfico com Papel
EF	Ensaio com Ferrocianeto
EFM	Ensaio com Ferrocianeto Modificado
EISA	Ensaio de Imersão em Soluções Agressivas
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
ENS	Ensaio de Névoa Salina
ENSA	Ensaio de Névoa Salina Ácida
ENSAC	Ensaio de Névoa Salina Acelerado com Cobre
ENSN	Ensaio de Névoa Salina Neutra
EPG	Ensaio por Permeação de Gases
ET	Ensaio com Tiocianato
Latão	Liga de cobre e zinco
MC	Medidas Coulométricas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ML	Multi-Layer, revestimentos com várias camadas
MMA	Método da Média Adjacente
MSG	Método de Savitzky-Golay
PAR	Princeton Applied Research
PC	Potencial de Corrosão, Potencial de circuito aberto Ponteira de Cobre

PM	Potencial Misto
PPM	Partes Por Milhão, unidade de concentração
PVC	Polivinilcloroetano ou cloreto de polivinila
PVD	Physical Vapour Deposition, Deposição física em fase vapor
RC	Resistência à Corrosão, critério de avaliação da porosidade
RP	Resistência de Polarização
RPL	Resistência de Polarização Linear
RPM	Rotações Por Minuto
Sal de Rochelle	Tartarato de sódio e potássio - $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
SCP	Superposição de Curvas de Polarização
SL	Single-Layer, revestimentos com uma única camada
TAPA	Técnica de Amônia Persulfato de Amônio
TE	Tempo de Equilíbrio
TIE	Técnica de Impedância Eletroquímica
TM	Trade Mark, Marca registrada
TREP	Técnica da Resistência Elétrica dos Poros
VC	Voltametria Cíclica
VR	Velocidade de Rotação, rpm
VV	Velocidade de Varredura, mV/s
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy, Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X

RESUMO

O trabalho desenvolvido se refere à aplicação da técnica de Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV) na determinação da porosidade (poros e trincas passantes) de revestimentos de níquel eletroquímico sobre substrato de cobre. A técnica consiste na comparação entre as densidades de carga envolvidas no processo de passivação do substrato isento de revestimento e as densidades de carga envolvidas no processo de passivação do substrato revestido. A solução de passivação foi selecionada de forma a manter o revestimento tão inerte quanto possível na região de potenciais em que ocorre a passivação do substrato, preservando desta forma a sua integridade e aumentando a sensibilidade da técnica. Definidas as condições experimentais de aplicação da técnica (solução, concentração da solução, faixa de potenciais, velocidade de varredura, mecanismo de passivação, cálculo da densidade de carga de passivação e equações para cálculo da porosidade), o decaimento da porosidade foi estudado para diversas condições de deposição diferentes. Estudou-se a influência do potencial de deposição e da preparação do substrato (rugosidade) sobre o decaimento da porosidade. Os resultados, para todos os casos, indicaram um decaimento exponencial da porosidade com o aumento da espessura do revestimento. Sendo mais acentuado para revestimentos obtidos em potenciais de deposição mais negativos e com polimento mecânico utilizando lixa 600.

Palavras-chave: Porosidade, Revestimentos sobre superfícies metálicas, Voltametrias, Polarização anódica voltamétrica, Eletroquímica.

ABSTRACT

The developed work refers to the application of the technique of Voltammetric Anodic Dissolution Technique (DAV) in the porosity determination (“through pores and cracks”) of electrochemical nickel coatings on copper substrate. The technique consists on the comparison among the charge densities involved in the passivation process of the substrate without coating and the charge densities involved in the passivation process of the covered substrate. The passivation solution was selected in way to maintain the coating as inert as possible in the potentials region where the substrate passivation process happens, preserving its integrity and increasing the technique sensibility. Defined the experimental conditions of the technique application (solution, solution concentration, and potential range, sweep rate, passivation mechanism, calculation of passivation charge density and equations for porosity calculation), the porosity decreasing was studied for different deposition conditions. It was studied the influence of the deposition potential and of the substrate preparation (rugosity) on the porosity decrease. The results, for all cases, indicated an exponential decline of the porosity with the increase of the coating thickness. It being more accentuated for coatings obtained in more negative deposition potentials and with mechanical polishing using emerypaper 600.

Keywords: Porosity, Coatings on metallic surfaces, Voltammetries, Voltammetric anodic polarization, Electrochemistry.

CAPÍTULO 1

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

Henry Louis Mencken (1880 – 1956), jornalista americano

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

Albert Einstein (1879-1955), físico alemão

1. INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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

1.1. DEFINIÇÕES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1) Poros e trincas passantes:

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

2) Poros e trincas mascarados:

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

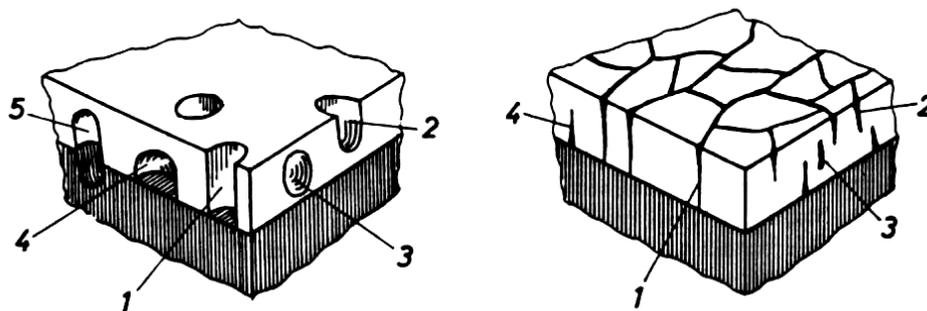


FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS DIFERENTES TIPOS DE POROS E TRINCAS.

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

COM PERMISSÃO DO AUTOR.

1.2. CAUSAS DO APARECIMENTO DE POROS

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

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

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

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

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

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

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

(a) dependentes da condição superficial do cátodo:

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

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

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

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

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

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

1.3. CLASSIFICAÇÃO QUANTO À MORFOLOGIA DOS POROS

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

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

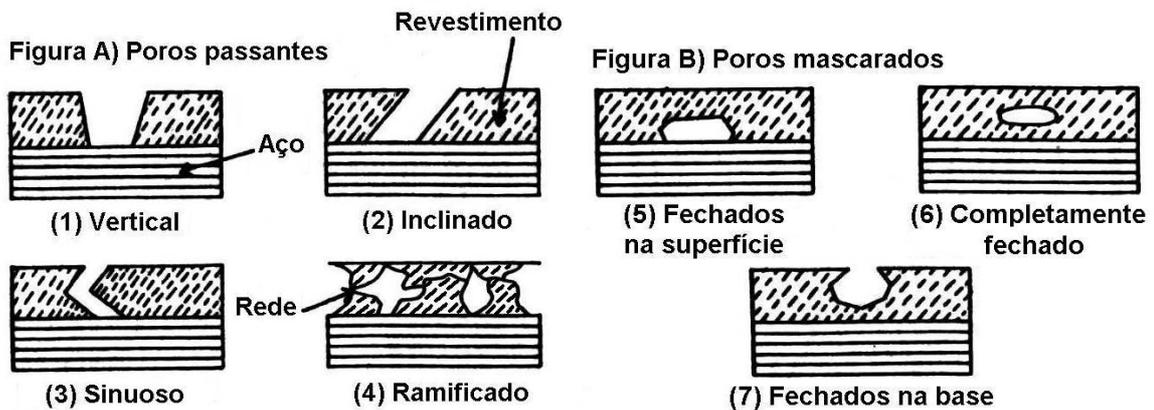


FIGURA 2 – TIPOS DE POROS (ADAPTADO DE NAHLE ET AL., 1998)

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

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

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

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

1.4. INFLUÊNCIA DA CRISTALINIDADE NA POROSIDADE

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

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

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

1.5. OS DIVERSOS TIPOS DE ENSAIO DE POROSIDADE

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

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

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

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

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

1.6. CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS EXISTENTES

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

1.6.1. Baseada no Executor

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

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

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

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

1.6.2. Baseada no Tipo de Poro Detectado

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

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

- Ensaio para a detecção de poros individuais

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

1.7. MÉTODOS CONVENCIONAIS VS. ELETROQUÍMICOS

1.7.1. Métodos Convencionais

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

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

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

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

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

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

1.7.2. Métodos Eletroquímicos

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

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

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

selecionadas.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.8. O REVESTIMENTO SELECIONADO - NÍQUEL

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



FIGURA 3 – EXEMPLO DE PEÇAS DEPOSITADAS COM NÍQUEL

Existem vários tipos de banhos de níquel⁽²³⁾:

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

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

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

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

1.9. PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA RUGOSIDADE

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

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

1.9.1. Rugosidade média (Ra)

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

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

EQUAÇÃO 1

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

Onde: Ra = rugosidade média;

l_m = percurso de medição;

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

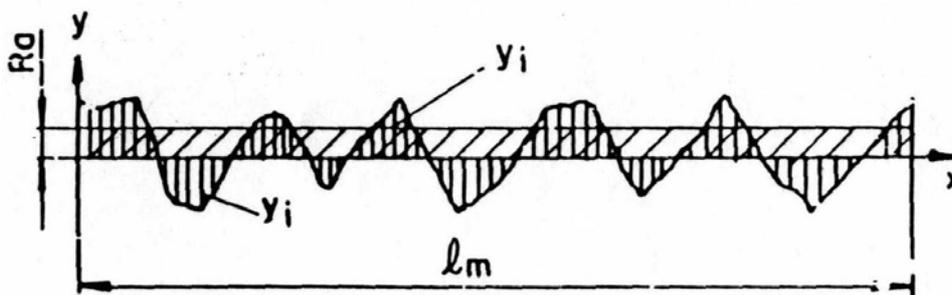


FIGURA 4 – RUGOSIDADE MÉDIA (Ra)⁽²⁴⁾

Emprego do parâmetro Ra ⁽²⁴⁾:

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

bem orientados (torneamento, fresagem, etc.);

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

Vantagens de Ra ⁽²⁴⁾:

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

Desvantagens de Ra ⁽²⁴⁾:

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

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 (NH ₃ -(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)
1937	Hoar	Potencial de corrosão	Estanho	Aço	NH ₄ SCN 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 ₂ O ₂
1958	Stern	Potencial e corrente de corrosão	Sistema redox Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Titânio e aço inox	100 g/l FeCl ₃ · 6 H ₂ 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 ₂ SO 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 ₂ SO ₄ 0,1 % Sal de Rochelle
1961	Frant	Taxa de dissolução do substrato	Ouro	Cobre	25 ml NH ₄ OH concentrado 25 ml persulfato de amônio ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)
1969	Ciambrone	Corrente de corrosão	Ouro	Cobre, Ferro e Níquel	1 M AgNO ₃ em (CH ₃) ₂ 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 Turkia (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⁾.

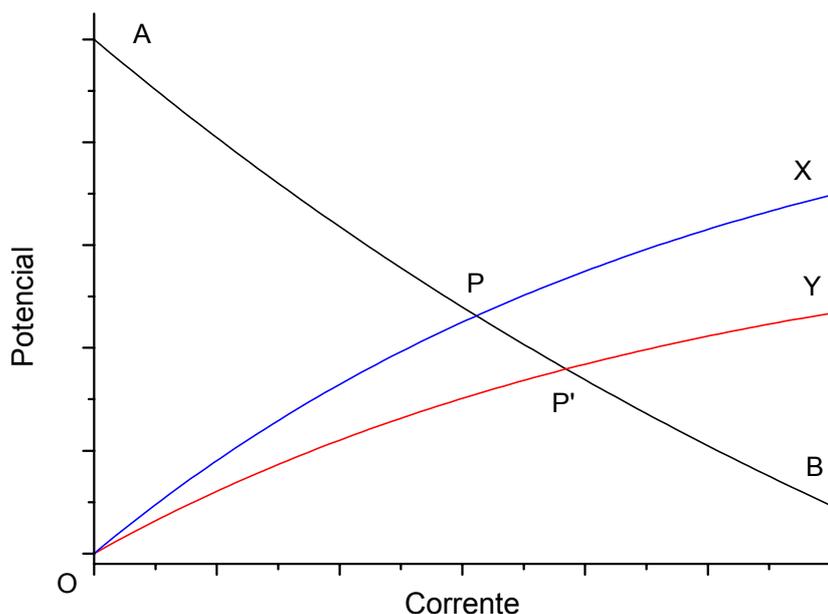


FIGURA 5 – RELAÇÕES SIMPLIFICADAS ENTRE O POTENCIAL E A ÁREA DO SUBSTRATO EXPOSTA ATRAVÉS DOS POROS DO REVESTIMENTO, VÁLIDAS QUANDO O REVESTIMENTO É CATÓDICO EM RELAÇÃO AO SUBSTRATO⁽²¹⁾

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⁾.

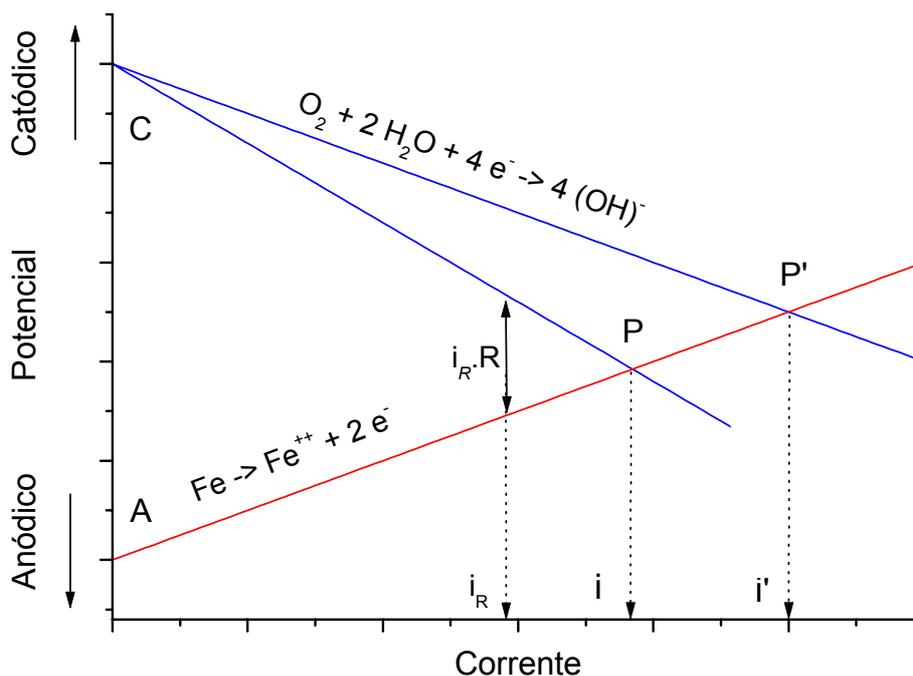


FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA SIMPLIFICADA DAS CURVAS ANÓDICA E CATÓDICA EM UM ELETRÓLITO CORROSIVO⁽⁷⁾

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.

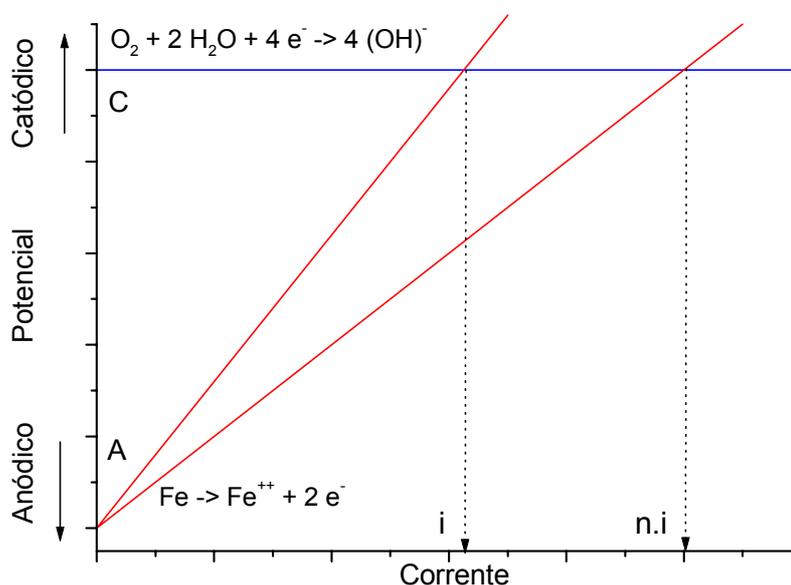


FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA SIMPLIFICADA DAS CURVAS ANÓDICA E CATÓDICA EM UM ELETRÓLITO CORROSIVO⁽⁷⁾

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 conseqüentemente, 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 consequentemente 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 descontinuidades 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 (Na_2SO_4) e 0,1 % Sal de Rochelle ($\text{KOOCC}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COONa}$), 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⁾.

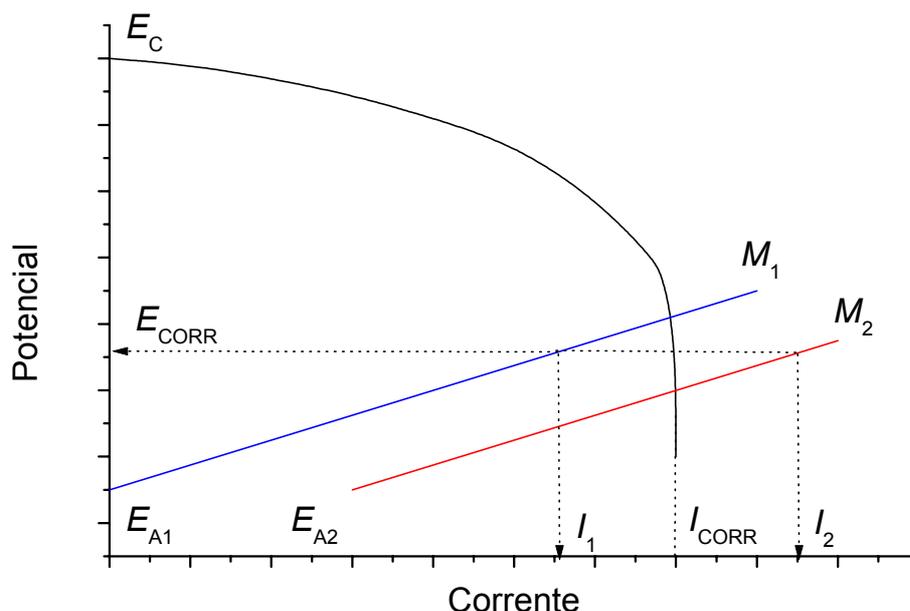


FIGURA 8 – DIAGRAMA DE POLARIZAÇÃO MOSTRANDO O EFEITO DA JUNÇÃO DE DOIS METAIS DIFERENTES SOBRE A TAXA DE CORROSÃO⁽⁴⁶⁾

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 (NH_4SCN), névoa salina com dióxido de enxofre (SO_2), 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 (H_2O_2)⁽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 (H_2O_2)⁽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 (H_2SO_4)⁽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⁾.

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/dm² 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), 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 lamas 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.

CAPÍTULO 4

“O raciocínio lógico leva você de “A” a “B”. A imaginação
leva você a qualquer lugar”.

Albert Einstein (1879 – 1955), físico alemão

“Lógica: a arte de pensar de acordo com as limitações e as
incapacidades da falta de compreensão humana.”

Ambrose Bierce (1842 – 1914), escritor americano

4. A TÉCNICA PROPOSTA

4.1. TÉCNICA 1

A técnica de Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV) a ser desenvolvida neste trabalho consiste na polarização anódica do sistema substrato/revestimento e medida da densidade de carga envolvida no processo de passivação do substrato. Para estudo e desenvolvimento foi selecionado o revestimento de níquel eletroquímico sobre cobre.

A comparação entre as densidades de carga de passivação do substrato isento de eletrodepósito (densidade de carga padrão de passivação) e aquela envolvida na passivação do substrato revestido fornece a porosidade, conforme a expressão:

EQUAÇÃO 27

$$\theta = \frac{q_{PASS}}{q_{PASS}^0}$$

Onde: θ = porosidade, fração da área do substrato exposto ao meio;

q_{PASS}^0 = densidade de carga de passivação do substrato, cobre;

q_{PASS} = densidade de carga de dissolução/passivação do substrato revestido, níquel depositado sobre cobre.

As condições necessárias para a aplicação desta técnica são:

- que o substrato não sofra ataque químico na solução de dissolução/passivação utilizada;
- que o substrato passive quando polarizado anodicamente;
- que o revestimento permaneça inerte ou apresente uma taxa de reação pequena e quantificável na faixa de potencial em que o substrato passiva ^{(60) (61) (62) (63)}.

Devido à restrição imposta pela terceira condição e, no caso da existência de

uma pequena taxa de reação entre a solução de dissolução/passivação e o revestimento, a Equação 27 deve ser modificada para:

EQUAÇÃO 28

$$\theta_i = \frac{q_{PASS} - (1 - \theta_{i-1})q_{REV}}{q_{PASS}^0}$$

Onde: θ_i = porosidade, na i-ésima iteração;

θ_{i-1} = porosidade, na iteração anterior;

q_{REV} = densidade de carga de dissolução do revestimento, obtido de uma voltametria para o material do revestimento puro.

A Figura 9 apresenta uma voltametria típica de passivação do cobre. A área sob a curva fornece a densidade de carga de dissolução/passivação para o substrato (q_{PASS}). A densidade de carga de dissolução/passivação do revestimento (q_{REV}) pode ser obtida da mesma forma que para o eletrodo de cobre, mas utilizando-se um eletrodo de níquel.

A densidade de carga de passivação é obtida integrando-se a área sob o pico de passivação na faixa adequada de potenciais. Para obtermos o resultado em mC/cm², divide-se o valor encontrado na integração pela velocidade de varredura (VV) utilizada.

A partir da Equação 28, verifica-se que o cálculo da porosidade trata-se de um procedimento iterativo, onde a porosidade obtida na primeira iteração é utilizada para calcular a porosidade na segunda iteração e assim sucessivamente. Para o início do processo iterativo, utiliza-se a Equação 27 ou $\theta_1 = 0,5$. Este valor é a primeira estimativa para iniciar o processo iterativo e desconsidera a reação de dissolução do níquel.

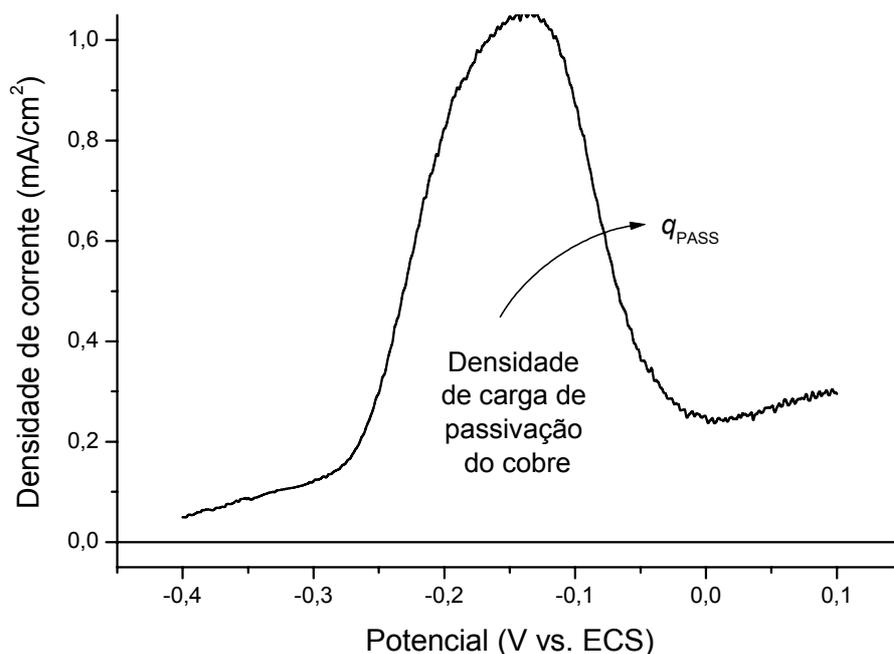


FIGURA 9 – VOLTAMETRIA TÍPICA DE PASSIVAÇÃO PARA UM ELETRODO DE COBRE REVESTIDO COM NÍQUEL, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Independente do valor escolhido para o início do processo iterativo, com as iterações subsequentes o valor da porosidade tende para o valor correto. Como controle para o número de iterações utilizado, admitiu-se que a variação entre as duas últimas iterações deve ser menor do que 1 %, fato que ocorreu geralmente na 4ª iteração.

4.2. TÉCNICA 2

Outra alternativa para o cálculo da porosidade segue o mesmo princípio acima, mas considera a carga de passivação do níquel obtida a partir da própria curva de passivação do cobre revestido, e não a partir de um eletrodo de níquel puro. De modo que o cálculo da densidade de dissolução/passivação para o cobre é idêntico ao proposto anteriormente, mas a densidade de carga de dissolução/passivação do níquel é obtida da região inferior (base) da curva de passivação do cobre (**Ver** Figura 10).

Neste caso, a equação de cálculo da porosidade deve ser alterada para:

EQUAÇÃO 29

$$\theta = \frac{q_{PASS} - q_{PASS_{Ni}}}{q_{PASS}^0}$$

Onde: $q_{PASS_{Ni}}$ = densidade de carga de dissolução/passivação do revestimento, obtida da curva de passivação do substrato revestido.

A Figura 10 apresenta uma voltametria típica de passivação do cobre. A área sob a curva fornece a densidade de carga de dissolução/passivação para o cobre (q_{PASS}) e a densidade de carga de dissolução/passivação do revestimento ($q_{PASS_{Ni}}$) pode ser calculada considerando-se uma linha reta sob o pico de passivação do cobre (Ver Figura 10).

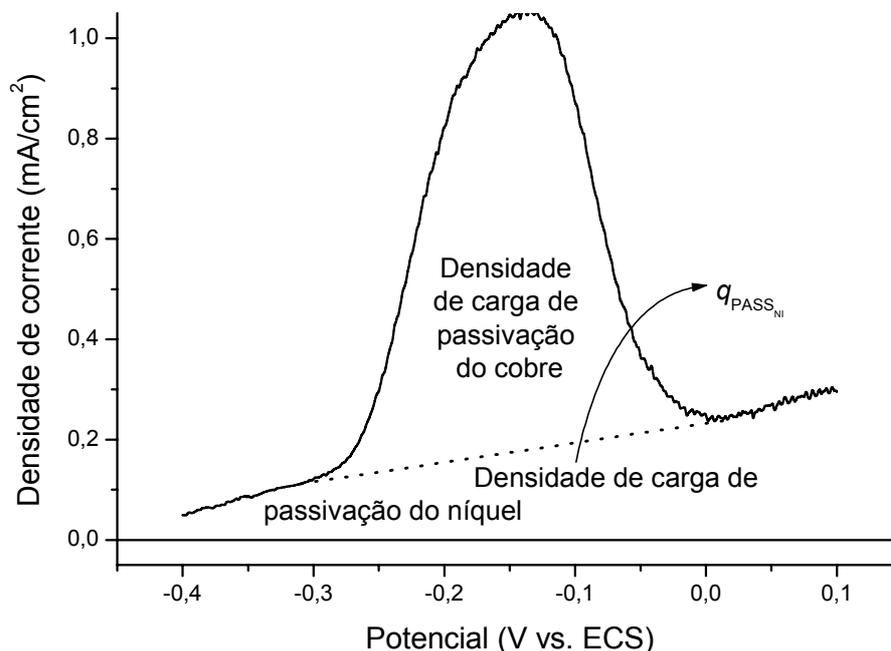


FIGURA 10 – VOLTAMETRIA TÍPICA DE PASSIVAÇÃO PARA UM ELETRODO DE COBRE REVESTIDO.

SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

CAPÍTULO 5

“Errar é humano. Botar a culpa nos outros, também.”

Millôr Fernandes (76 anos), humorista brasileiro

“Toda a empresa precisa ter gente que erra, que não tem medo
de errar e que aprende com os erros.”

Bill Gates (44 anos), empresário americano

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

Para o desenvolvimento da parte experimental o trabalho foi dividido em diversas etapas, relacionadas a seguir:

- **Construção de eletrodos de trabalho:**
- Construção de eletrodos de trabalho de cobre e níquel;
- Construção de ponteiras de cobre acopláveis a eletrodo rotatório para a realização das medidas de porosidade;
- **Determinação da solução de passivação:**
- Estudo da solução de passivação;
- Estudo da concentração ideal da solução de passivação;
- Estudo da velocidade de varredura ideal para o processo de passivação;
- Determinação do mecanismo de passivação do eletrodo de cobre, utilizando voltametrias cíclicas e técnicas de eletrodo rotatório;
- Estudo da influencia da existência ou não de um tempo de equilíbrio antes do início da varredura no sentido anódico;
- Estudo da influência da rugosidade superficial sobre o valor da densidade de carga padrão de passivação do cobre;
- Estudo da influência do diâmetro do eletrodo sobre a curva padrão de passivação do cobre;
- **Estudo da solução de deposição:**
- Estudo do comportamento eletroquímico do cobre e do níquel no banho Watts;
- Estudo do comportamento eletroquímico do cobre e do níquel em

soluções de branco do banho de deposição;

- Seleção dos potenciais de deposição para a realização das medidas de porosidade;
- Determinação da densidade de corrente de deposição para cada um dos potenciais de deposição selecionados;
- Determinação da eficiência de deposição;
- Cálculo da espessura do revestimento;
- **Polimento químico:**
- Estudo de uma solução ideal/adequada para realização de polimento químico na superfície de cobre;
- Análise por MEV dos eletrodos polidos quimicamente;
- **Medidas de porosidade:**
- Realização de medidas de porosidade para $E_{\text{DEP}} = -930$ mV, eletrodo polido mecanicamente (lixa 2000);
- Análise por MEV dos revestimentos obtidos na etapa anterior;
- Realização de medidas de porosidade para $E_{\text{DEP}} = -830$ mV, -930 mV e -1030 mV – eletrodo polido mecanicamente (lixa 600);
- Análise por MEV dos revestimentos obtidos na etapa anterior;
- Construção das curvas de decaimento da porosidade vs. densidade de carga de deposição (q_{DEP}) para todos os casos analisados;
- Realização de medidas de porosidade para $E_{\text{DEP}} = -930$ mV, eletrodo polido quimicamente;
- **Medidas de rugosidade superficial:**
- Análise de rugosidade superficial dos eletrodos polidos mecanicamente;
- Realização de medidas de porosidade para $E_{\text{DEP}} = -930$ mV com uma carga de deposição pré-estabelecida, eletrodo polido mecanicamente (lixas 600, 1000, 1500 e 2000);

- Análise por MEV dos revestimentos obtidos na etapa anterior;
- Comparação entre as curvas de decaimento da porosidade vs. densidade de carga de deposição (q_{DEP}) para os casos analisados;

Alguns destes itens são comentados a seguir, outros são comentados no capítulo “Resultados/Estudos Preliminares” e os resultados de medidas de porosidade são apresentados no capítulo “Resultados e discussão”.

5.2. CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS DE TRABALHO

5.2.1. Eletrodos de Cobre

Para a realização deste trabalho, foram utilizados 5 eletrodos de trabalho de cobre diferentes, sendo cada um deles descrito a seguir.

O primeiro eletrodo de trabalho, denominado eletrodo de cobre maciço (ECM), foi utilizado para a definição das condições de trabalho, como por exemplo: determinação da solução de passivação, estudo da concentração ideal da solução de passivação, estudo da velocidade ideal de varredura, definição da solução de deposição, estudo das condições de deposição, entre outras.

O ECM foi obtido a partir de um condutor elétrico e apresentava grau de pureza de 99,9 %, O ECM foi construído a partir de um pequeno cilindro do condutor elétrico, com 4,43 mm de diâmetro e aproximadamente 2,5 cm de comprimento. O cilindro soldado a um fio de cobre, que servia de contato elétrico, e embutido com resina de base epóxi, tipo Araldite™, em um tubo de vidro Pirex™. Desta forma, a área exposta deste eletrodo foi de 0,154 cm².

Outro eletrodo de trabalho, denominado ponteira de cobre (PC), foi utilizado para

a determinação do mecanismo de passivação do cobre e para as medidas de porosidade propriamente ditas e para as análises de MEV. Este eletrodo de trabalho consistia de uma ponteira usinada a partir de uma barra cilíndrica de cobre, com pureza de 99,9 %. Para diminuir a possibilidade de existência de frestas na região de contato entre o cobre e o Teflon™, as ponteiras foram embutidas, individualmente, em uma pequena camisa de Teflon™ (Ver Figura 11) e coladas com resina de base epóxi, tipo Araldite™. Desta forma, a área exposta ao eletrólito em cada uma das ponteiras tinha um diâmetro de 3,89 mm, com área de 0,119 cm². Foram construídas 18 unidades.

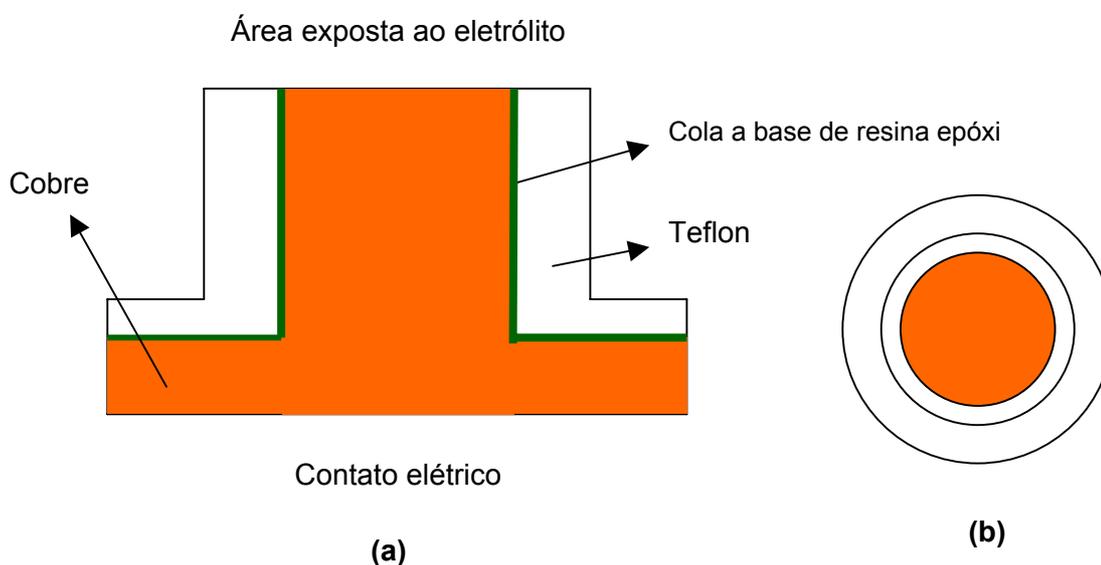


FIGURA 11 – DESENHO ESQUEMÁTICO DAS PONTEIRAS DE COBRE, (A) CORTE LONGITUDINAL, (B) VISTA SUPERIOR

Estas PC's eram encaixadas em um eletrodo semelhante aos eletrodos utilizados em equipamentos de eletrodo de disco rotatório. Desta forma, as ponteiras podiam ser utilizadas no experimento, armazenadas em dessecador e, posteriormente, analisadas no microscópio de varredura.

Os outros eletrodos de trabalho de cobre foram utilizados para a determinação da influência do diâmetro do eletrodo de trabalho sobre a densidade de carga padrão de passivação do cobre. Estes três eletrodos foram construídos de forma semelhante ao

ECM, mas desta vez, foram utilizados fios de cobre de três diâmetros diferentes, também obtidos a partir de condutores elétricos. Estes eletrodos foram denominados ECM2, ECM6 e ECM8, indicando o número de fios de cobre utilizados na construção de cada um. As características destes eletrodos são apresentadas na Tabela 9.

TABELA 9 – ELETRODOS DE TRABALHO DE COBRE CONSTRUÍDOS A PARTIR DE FIOS COM DIÂMETROS DIFERENTES

Eletrodo	Diâmetro individual de cada fio (mm)	Área por fio (mm ²)	Número de fios utilizado	Área total do eletrodo (cm ²)
ECM2	2,63	5,43	2	0,1086
ECM6	1,64	2,11	6	0,1266
ECM8	1,08	0,916	8	0,0643

Estes eletrodos foram construídos soldando-se o número apropriado de fios (de acordo com a Tabela 9) a um fio de cobre que servia de contato elétrico. Cada um destes conjuntos foi embutido com resina de base epóxi, tipo Araldite™, em um tubo de vidro Pyrex™. As áreas expostas de cada um destes eletrodos foram apresentadas na Tabela 9.

5.2.2. Eletrodo de Níquel

O eletrodo de níquel (EN) utilizado na definição das condições iniciais apresentava grau de pureza de 99,9 %, obtido a partir de uma amostra de níquel eletrolítico disponível no laboratório. Esta peça de níquel foi usinada até a obtenção de um pequeno cilindro com 5,36 mm de diâmetro e aproximadamente 2,5 cm de comprimento útil. O eletrodo de trabalho de níquel foi construído de forma semelhante ao ECM. A área exposta deste eletrodo foi de 0,226 cm².

5.2.3. Eletrodos Auxiliares

Para as medidas de potencial, foi construído um eletrodo de calomelano saturado (ECS): $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl (sat) ⁽⁶⁴⁾, o qual possui um potencial, com relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH), de 241 mV, potencial válido para uma temperatura de 25 °C ⁽⁶⁴⁾. Foram construídos dois eletrodos e acondicionados em uma camisa de vidro em forma de "U", desta forma, um era utilizado nos experimentos e o outro permanecia como padrão.

O contra-eletrodo (CE) utilizado foi um fio de platina de aproximadamente 1 mm de diâmetro, na forma de uma helicoidal.

Todos os potenciais medidos neste trabalho foram medidos com relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS).

5.3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e as soluções foram mantidas à temperatura ambiente (25 °C). A água utilizada para a preparação de soluções, lavagem de material, lavagem de eletrodos e durante todos os experimentos foi água destilada (condutividade de 2,4 $\mu\text{s}/\text{cm}$). As lixas utilizadas para o polimento dos eletrodos eram da marca Norton, com granulometrias variando de 600 a 2000. A Tabela 10 apresenta as características das lixas utilizadas.

TABELA 10 – CARACTERÍSTICAS DAS LIXAS UTILIZADAS

Granulometria	Tipo	Tipo de abrasivo	Gramatura do papel (g/m^2)
600	T223	Óxido de alumínio marrom (Al_2O_3)	70
1000	T467	Carbureto de silício (SiC)	70
1500	T469	Carbureto de silício (SiC)	90
2000	T469	Carbureto de silício (SiC)	70

Os equipamentos principais utilizados para a execução deste trabalho foram: um potenciostato/galvanostato, EG&G Princeton Applied Research (PAR), modelo 273; acoplado a um registrador X, Y1, Y2, t, Kipp & Zonen, modelo BD-91; um potenciostato/galvanostato EG&G PAR, modelo 273A; acoplado a um microcomputador e controlado pelo software eletroquímico M270. Para a medidas de eletrodo rotatório, foi utilizado um potenciostato/galvanostato EcoChemie, modelo PG 10; acoplado a um eletrodo rotatório PAR, modelo 636 e a um microcomputador com software EcoChemie de controle e aquisição de dados.

Para a análise da morfologia e aspecto da superfície das ponteiros de cobre foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Phillips, modelo XL 30 e um Rugosímetro Mitutoyo SV-400.

Para a determinação da concentração de íons cobre e níquel em solução foram utilizadas técnicas de espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

Além destes, foram utilizados equipamentos menores na preparação de eletrodos e outras atividades, tais como: politriz (Arotec APL-2), destilador (Quimis Q-341.22), dessecador (Pirex), capela de laboratório (Permutation), balança (Mettler), entre outros.

A célula eletroquímica utilizada foi um Béquer de vidro Pirex™ de 250 ml. Uma tampa com três furos foi usinada a partir de um cilindro de polivinilcloroetano (PVC) e encaixada sobre o Béquer. Desta forma, os três eletrodos (eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência) podiam ser facilmente inseridos e retirados do interior da célula eletroquímica.

5.3.1. Softwares utilizados

Para o cálculo das densidades de carga de dissolução/passivação para os eletrodos de cobre e níquel, foi realizada a integração gráfica das curvas de densidade de

corrente vs. potencial, utilizando o software Origin™ 6.1.

Para o cálculo dos parâmetros de ajuste para regressão linear, regressão exponencial e cálculo dos respectivos coeficientes de correlação, foi utilizado o software Statgraphics™ Plus for Windows™ 2.1.

5.4. PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho, tanto de cobre quanto de níquel, eram lixados manualmente sobre uma placa de vidro inclinada. O lixamento era sempre realizado com lixa nova, umedecida com água destilada e com rotação de 90 graus em relação à direção de lixamento anterior. Após o lixamento, o eletrodo era enxaguado com água destilada, secado com papel absorvente e rapidamente inserido na célula. Uma vez inserido na célula os procedimentos eletroquímicos eram iniciados.

Todos os eletrodos utilizados para a definição das condições experimentais de utilização da técnica de polarização anódica foram polidos com lixa 600, salvo indicação em contrário.

CAPÍTULO 6

“O cérebro é o aparato com o qual nós pensamos que pensamos.”

Ambrose Bierce (1842 – 1914), escritor americano

“Quando se elimina o impossível, o que sobre, por improvável
que seja, deve ser a verdade”.

Arthur Conan Doyle (1859-1930), escritor inglês

6. RESULTADOS/ESTUDOS PRELIMINARES

6.1. ESTUDO DA SOLUÇÃO DE PASSIVAÇÃO

Para a determinação da solução de passivação foram pesquisadas diversas possibilidades. Para que a solução fosse adequada ao desenvolvimento do trabalho, era necessário que as três condições apresentadas no capítulo 4, fossem atendidas. As soluções testadas foram:

- 60 % (v/v) ácido sulfúrico (H_2SO_4);
- 10 % (v/v) ácido clorídrico (HCl);
- 0,1 M hidróxido de sódio (NaOH);
- 73,5 g/l citrato de sódio ($\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2$) e 4,2 g/l ácido cítrico ($\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$);
- 73,5 g/l citrato de sódio ($\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2$), 18,6 g/l ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 4,2 g/l ácido cítrico ($\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$), pH 5,1;
- 50 g/l sulfato de sódio (Na_2SO_4) e 1 g/l Sal de Rochelle ($\text{KO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{Na}$);
- 50 g/l sulfato de sódio (Na_2SO_4), 25 g/l sulfito de sódio (Na_2SO_3) e 1 g/l Sal de Rochelle ($\text{KO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COONa}$);
- 50 g/l sulfato de sódio (Na_2SO_4), 50 g/l sulfito de sódio (Na_2SO_3) e 1 g/l Sal de Rochelle ($\text{KO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COONa}$);
- 50 g/l sulfito de sódio (Na_2SO_3).

A solução que apresentou os melhores resultados foi uma solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3), pH \approx 10. Esta solução apresentou o comportamento desejado, com um pico de passivação bem definido para o cobre e uma pequena taxa de dissolução para o níquel. As outras soluções testadas apresentavam um pico de passivação pouco definido,

ou dissolução ativa sem passivação, ou uma taxa de reação muito alta para o níquel, ou ainda, reação de dissolução do níquel sem reação com o cobre.

O comportamento eletroquímico do cobre é de grande interesse em muitas áreas tecnológicas. Em vista disso seu comportamento anódico tem sido extensivamente estudado, particularmente em meios alcalinos^{(66) (67)}.

A literatura de eletro-oxidação de cobre a óxido cuproso (Cu_2O) em meios alcalinos, considerando ambos aspectos cinéticos e estruturais da reação, apresenta algumas discordâncias, em parte, devido aos processos eletroquímicos envolvidos serem mais envolventes do que se imaginava. A mesma situação acontece para a eletro-redução do óxido cuproso a cobre, particularmente quando esta reação ocorre durante uma varredura de potenciais. A variação nos resultados é devida a diferenças na história do eletrodo de cobre utilizado, principalmente devido aos pré-tratamentos utilizados e aos parâmetros que definem as condições de perturbação de potencial⁽⁶⁸⁾.

Um grande número de trabalhos sobre formação anódica de óxidos de cobre tem sido publicado. Existe um consenso geral de que a reação do metal com o meio aquoso é muito complexa, pois produtos solúveis e insolúveis podem ser formados, além de estarem envolvidas espécies em três diferentes estados de oxidação, Cu(I), Cu(II) e Cu(III), dependendo do potencial aplicado. Além disso, muitos óxidos podem existir em duas formas distintas, anidro ou hidratado, e terem composição não-estequiométrica⁽⁶⁹⁾.

O comportamento potenciodinâmico do cobre em meio alcalino revela que o processo de passivação envolve uma série de reações complexas incluindo estágios químicos e eletroquímicos ocorrendo consecutivamente e/ou competitivamente⁽⁶⁸⁾.

Em meios alcalinos a anodização do cobre leva à formação de um filme de óxido, consistindo de uma camada de óxido cuproso (Cu_2O) ou de uma camada duplex de óxido cuproso (Cu_2O) e óxido cúprico (CuO), dependendo da composição do eletrólito e das condições eletroquímicas⁽⁶⁶⁾.

Alguns autores preferem a definição da formação de filmes mistos de óxidos e

hidróxidos em soluções alcalinas. No primeiro estágio da oxidação do cobre (geração de Cu(I)) formam-se produtos de oxidação do cobre no estado +1 e um filme contendo uma mistura de CuOH e Cu₂O, havendo ainda alguma dúvida quanto às etapas iniciais da formação de Cu₂O. O segundo estágio de oxidação (geração de Cu(II)) é mais complexo, envolvendo a formação de uma mistura de óxidos e hidróxidos de estados +1 e +2⁽⁶⁷⁾, com presença simultânea de Cu(OH)₂, CuO e espécies de CuO hidratadas. Em ambos os casos, primeiramente forma-se o hidróxido e a seguir o óxido⁽⁶⁷⁾. A proporção relativa de cada fase, Cu₂O, CuO, e Cu(OH)₂, depende do potencial aplicado, da composição da solução e da temperatura⁽⁶⁷⁾.

Alguns autores sugerem que o mecanismo de crescimento de filmes segue princípios semelhantes aos de deposição de metais, no qual a passivação seria resultante de mecanismos de nucleação e crescimento⁽⁶⁷⁾. A diferença entre a densidade do óxido cuproso (Cu₂O) cristalino e do óxido cuproso formado anodicamente pode ser interpretado assumindo que o crescimento da camada de óxido cuproso ocorre em áreas que gradualmente se espalham para formar a estrutura da base ou admitindo que as espécies Cu₂O e CuOH são componentes simultâneos da camada anódica⁽⁶⁸⁾.

A Figura 12 apresenta voltametrias no sentido anódico para os eletrodos de cobre e níquel com potencial de reversão para o sentido catódico em 1000 mV e velocidade de varredura (VV) de 10 mV/s.

Observa-se, no ramo anódico próximo a -110 mV, a presença do primeiro pico anódico (PA1) para o cobre. A forma do pico, largo e ligeiramente assimétrico, indica a ocorrência de uma reação com mais de uma etapa, levando à formação de um filme misto de CuOH, Cu₂O e outras espécies de cobre (I) solúveis e insolúveis sobre a superfície. A camada de Cu₂O formada na superfície é porosa⁽⁶⁶⁾ e a passivação ocorre devido à diminuição da difusão iônica no interior do filme⁽⁶⁷⁾. Em um potencial mais positivo, em torno de 550 mV, existe o segundo pico anódico (PA2). Este pico, também ligeiramente assimétrico, ocorre em mais de uma etapa, como indicado pela presença de

uma pequena saliência no ramo descendente, e está associado à formação de um filme de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO e espécies de cobre (II) sobre a superfície do cobre⁽⁶⁷⁾. O $\text{Cu}(\text{OH})_2$ é solúvel e meios alcalinos⁽⁶⁷⁾.

A quantidade de espécies iônicas de cobre solúveis produzidas é dependente do tipo de perturbação de potencial aplicada ao eletrodo, por exemplo, um salto de potencial ou uma varredura linear de potencial⁽⁶⁸⁾. A diferença de rendimento de espécies iônicas de cobre solúveis podem ser explicadas em termos de um processo de dissolução dependendo ou das características de crescimento da camada (mecanismo de nucleação e crescimento) ou da solubilidade das espécies estáveis durante cada uma das diferentes condições de perturbação de potencial⁽⁶⁸⁾.

Observando a varredura no sentido catódico (**Ver** Figura 12), verifica-se a presença de dois picos anódicos, em potenciais próximos aos dos picos observados no ramo anódico. O pico anódico (PC1), situado próximo de 530 mV, está associado a reconstrução do filme misto de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e CuO , devido à dissolução do $\text{Cu}(\text{OH})_2$. O segundo pico anódico (PC2) ($i_{\text{PICO}} = 6,5 \text{ mA/cm}^2$), próximo de -30 mV, está associado à reconstrução do filme misto de CuOH e Cu_2O . O pico catódico (PC3) ($i_{\text{PICO}} = -0,811 \text{ mA/cm}^2$), em potenciais próximos de -250 mV, está associado à redução conjunta das espécies de cobre Cu_2O e CuO à cobre metálico.

A diferença entre a densidade de carga anódica (PA1) e catódica (PC3) pode ser considerada como um indicativo de que espécies solúveis são produzidas no processo de oxidação⁽⁶⁸⁾. Resultados obtidos com medidas de eletrodo de disco-anel em soluções alcalinas demonstraram que espécies solúveis são produzidas quando o potencial aplicado ao eletrodo está no ramo ascendente do primeiro pico anódico⁽⁶⁸⁾. Esta diferença também é indicativo da irreversibilidade das reações ocorrendo na superfície do eletrodo de cobre⁽⁶⁷⁾. A presença de espécies solúveis em solução foi comprovada por resultados de EAA da solução de passivação após a realização das voltametrias anódicas.

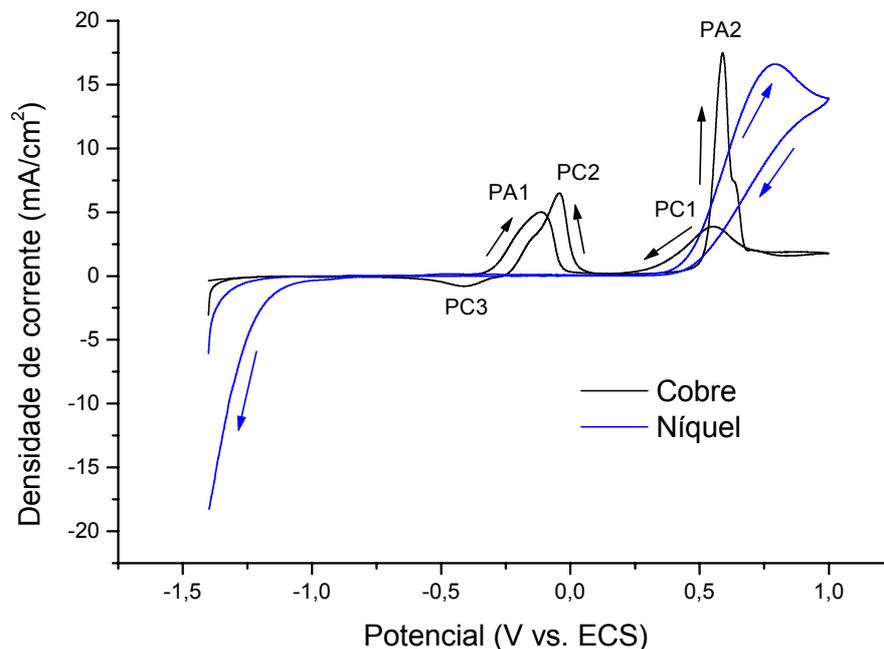


FIGURA 12 – VOLTAMETRIAS PARA OS ELETRODOS DE TRABALHO DE COBRE (ECM) E DE NÍQUEL (EN), POTENCIAL DE REVERSÃO: 1000 mV, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Para o caso do níquel, verifica-se que na região do primeiro pico de passivação para o cobre, o níquel permanece praticamente inativo, com um pequeno pico anódico, indicando uma pequena dissolução. A corrente de dissolução permanece praticamente constante até potenciais próximos de 400 mV, onde existe o início de uma segunda reação de dissolução do níquel. A taxa desta reação diminui um pouco, em potenciais próximos de 800 mV, mas volta a aumentar para valores maiores que 1000 mV. Na varredura no sentido catódico o níquel não apresenta nenhuma reação.

A Figura 13 apresenta voltametrias para os eletrodos de cobre e níquel com o potencial de reversão em 300 mV. Nesta figura, verifica-se que o pico anódico (PC2) diminui drasticamente ($i_{\text{PICO}} = 0,15 \text{ mA/cm}^2$) quando efetuamos a reversão da varredura antes da ocorrência do segundo pico anódico (PA2). Este fato indica que o segundo pico é a passagem de $\text{CuOH/Cu}_2\text{O}$ para $\text{Cu(OH)}_2/\text{CuO}$ removendo parte do filme formado

durante o primeiro pico (PA1). O pico catódico (PC3) se mantém, mas seu tamanho diminui à aproximadamente a metade ($i_{\text{PICO}} = -0,43 \text{ mA/cm}^2$), indicando a redução de apenas uma das espécies, Cu_2O , pois não houve a formação de CuO .

A curva do níquel permanece inalterada. O pequeno pico, próximo de -450 mV se mantém.

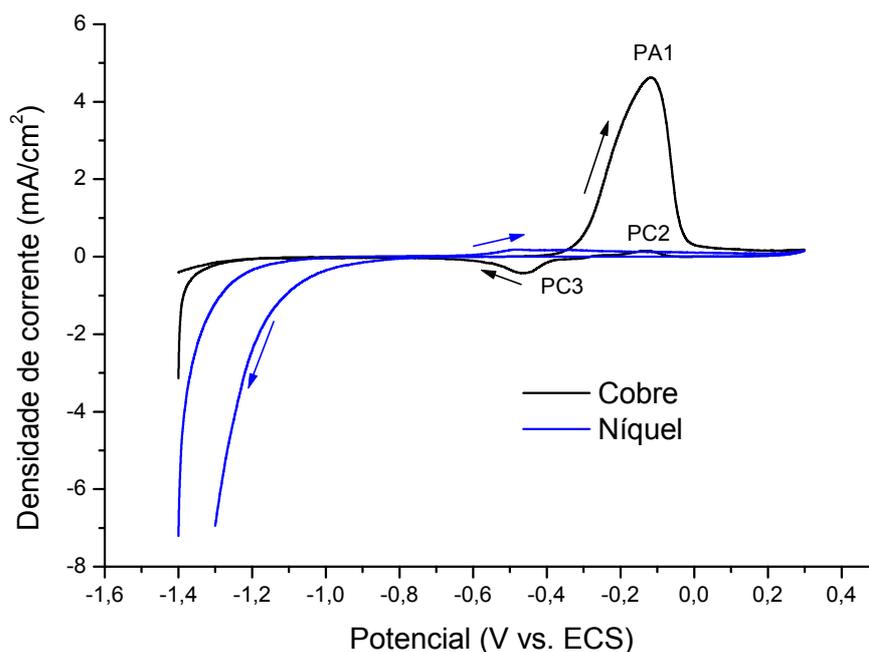


FIGURA 13 – VOLTAMETRIAS PARA OS ELETRODOS DE TRABALHO DE COBRE E DE NÍQUEL, POTENCIAL DE REVERSÃO: 300 mV, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Pelo que foi observado na Figura 12 e na Figura 13 conclui-se que a solução de sulfito de sódio é adequada e satisfaz todas as condições apresentadas no capítulo 4. Na Figura 14 são apresentadas voltametrias para o cobre e o níquel na faixa de potenciais selecionada para o desenvolvimento do trabalho. Os resultados indicam que o processo de passivação do cobre ocorre na região entre -400 e 100 mV e, que a reação de dissolução do níquel pode ser satisfatoriamente quantificada. Portanto, com a utilização da Equação 28 ou da Equação 29 a fração de cobre exposta através de poros do revestimento de níquel pode ser calculada.

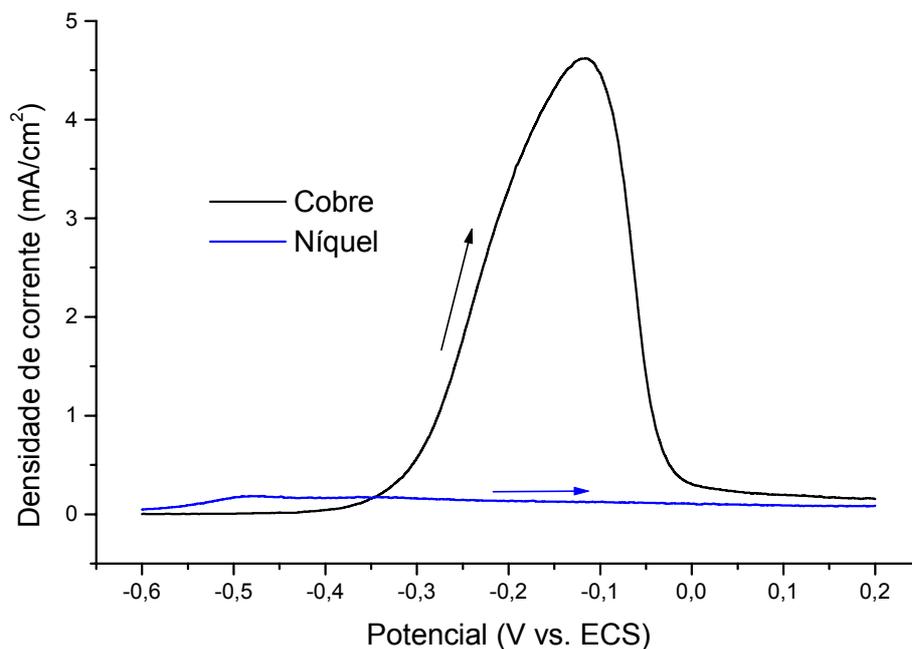


FIGURA 14 – VOLTAMETRIAS PARA OS ELETRODOS DE TRABALHO DE COBRE E DE NÍQUEL,
SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

A carga padrão de dissolução/passivação do cobre (q_{PASS}^0) foi determinada integrando-se a área sob a curva de dissolução/passivação do cobre, na faixa de potenciais selecionada. A carga padrão de dissolução do níquel (q_{REV}^0) foi calculada de forma semelhante ao cobre utilizando-se um eletrodo de níquel.

6.1.1. Concentração Ideal da Solução de Passivação

Para determinar a concentração ideal da solução de passivação, foram preparadas quatro soluções de sulfito de sódio (Na_2SO_3) com concentrações de 10, 30, 50 e 70 g/l.

As curvas de passivação obtidas para o cobre e o níquel, nas quatro concentrações testadas são apresentadas na Figura 15 e na Figura 16, respectivamente. Nesta seção As curvas foram registradas pelo menos em triplicata e as figuras

apresentadas são curvas médias.

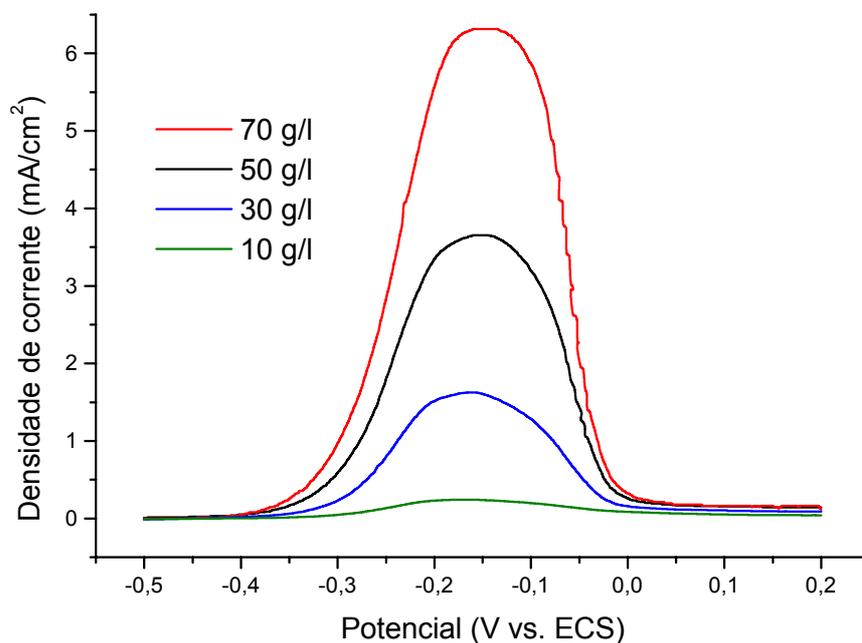


FIGURA 15 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE (ECM), SOLUÇÃO: SULFATO DE SÓDIO, VV: 10 mV/s, CONCENTRAÇÕES DE 10, 30, 50 E 70 g/l

Para cada uma das soluções testadas foram calculadas as densidades de carga padrão de passivação do cobre (q_{PASS}^0), de dissolução do níquel (q_{REV}^0) e foram analisadas as concentrações de cobre e níquel em solução após os procedimentos eletroquímicos por técnicas de absorção atômica (EAA). Os resultados são apresentados na Tabela 11 e na Tabela 12, respectivamente. Para selecionar a concentração mais adequada utilizou-se como parâmetro a razão q_{PASS}^0/q_{REV}^0 .

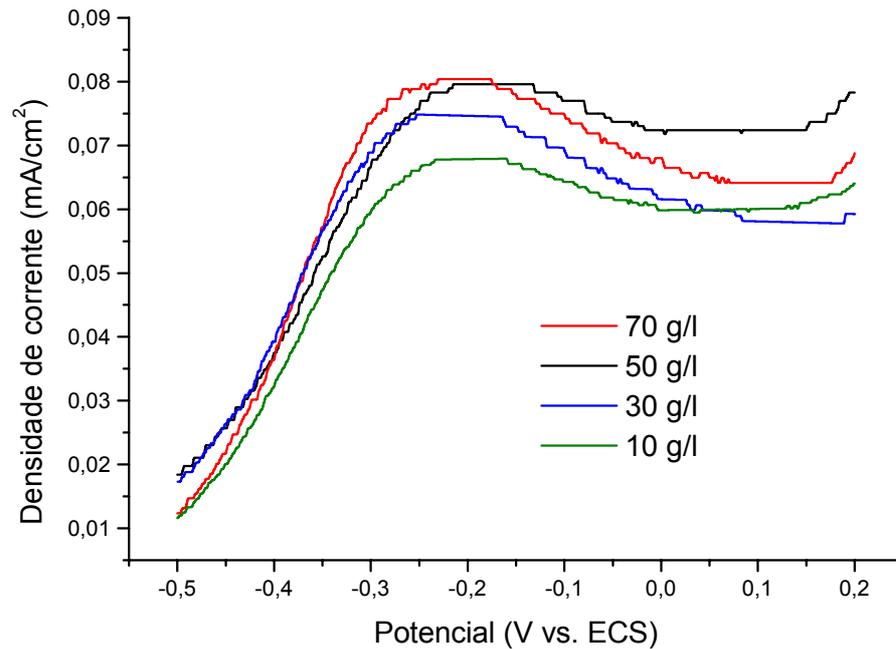


FIGURA 16 – CURVAS DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA O NÍQUEL (EN), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, VV: 10 mV/s, CONCENTRAÇÕES: 10, 30, 50 E 70 g/l,

TABELA 11 – DENSIDADES DE CARGA PADRÃO DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA OS ELETRODOS DE COBRE E NÍQUEL PARA AS CONCENTRAÇÕES DE SULFITO TESTADAS

Concentração (g/l)	q^0_{PASS} (mC/cm ²)	q^0_{REV} (mC/cm ²)	$\frac{q^0_{PASS}}{q^0_{REV}}$
10	5,81	3,22	1,81
30	31,93	3,54	9,03
50	73,77	3,80	19,43
70	123,73	3,72	33,27

Para o níquel, em todos os casos testados a concentração foi menor do que 0,05 ppm, indicando uma taxa de dissolução do níquel bastante pequena. A Figura 17 apresenta um gráfico do aumento da concentração de cobre por ciclo, cada ciclo corresponde a uma voltametria na faixa de -500 até 200 mV.

TABELA 12 – CONCENTRAÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO APÓS VOLTAMETRIAS DE PASSIVAÇÃO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SULFITO

Concentração (g/l)	Concentração de cobre (ppm)	Desvio padrão	Número de ciclos	Aumento de concentração por ciclo (ppm/ciclo)
10	> 0,03	-	6	> 0,005
10	> 0,03	-	6	> 0,005
30	0,13	0,0050	5	0,026
30	0,14	0,0050	5	0,028
50	0,35	0,0058	5	0,070
50	0,35	0,0029	5	0,070
70	0,49	0,0050	5	0,098
70	0,48	0,0056	5	0,096

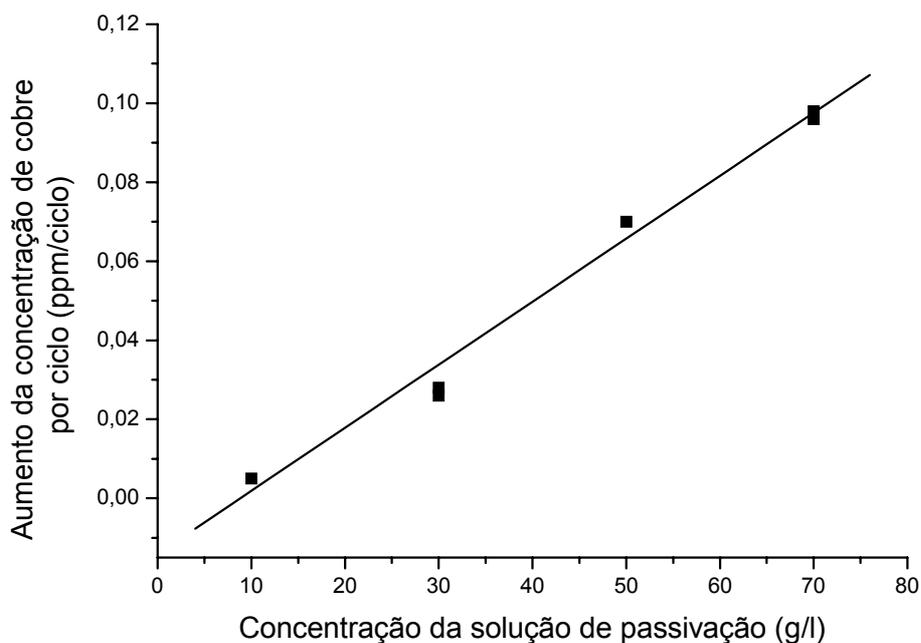


FIGURA 17 – AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO POR CICLO (VOLTAMETRIA) PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SULFITO DE SÓDIO

Os resultados de EAA concordam com os resultados obtidos através das voltametrias para os eletrodos de cobre e níquel. Para o cobre, com o aumento da concentração da solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3) existe um aumento da taxa de

reação. Esse aumento pode ser verificado pelo aumento da corrente de pico na curva de dissolução/passivação e pelo aumento da concentração de cobre em solução. Para o níquel um aumento da concentração da solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3) não altera significativamente as taxas de dissolução deste metal.

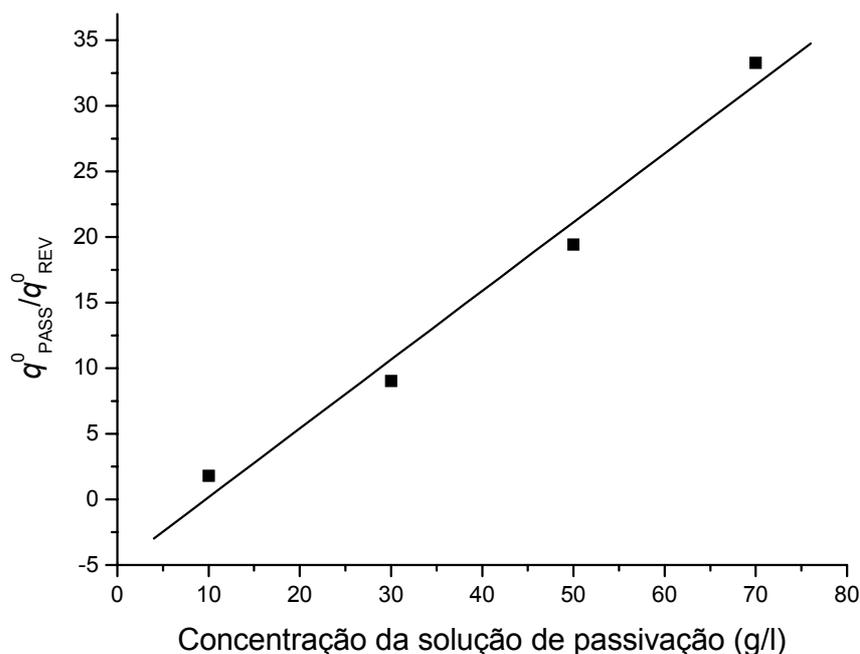


FIGURA 18 – RAZÃO ENTRE AS DENSIDADES DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO COBRE E DO NÍQUEL PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SULFITO DE SÓDIO

Uma conclusão semelhante foi obtida para soluções de hidróxidos, onde a velocidade de dissolução do cobre aumenta com a concentração e com a velocidade de rotação, sendo que, no último caso, atinge um máximo e permanece constante⁽⁶⁷⁾.

Devido a isso, pode-se melhorar a sensibilidade da técnica aumentando-se a concentração da solução de sulfito de sódio. Assim, uma concentração de 50 g/l, ou 0,4 M, foi considerada adequada uma vez que apresenta uma densidade de carga padrão de passivação para o cobre cerca de 20 vezes maior do que a densidade de carga de dissolução do níquel, como pode ser verificado na Tabela 11 e na Figura 18.

6.1.2. Velocidade de Varredura Ideal

Para determinar a velocidade de varredura ideal para o processo de passivação foram testadas quatro velocidades diferentes: 5, 10, 20 e 40 mV/s. Neste item as curvas foram registradas pelo menos em triplicata. O Anexo 1 apresenta tabelas com valores de densidade de carga de passivação para os eletrodos de cobre (ECM) e níquel (EN), obtidos a velocidades de varredura (VV) de 5, 10, 20 e 40 mV/s.

A Figura 19 e a Figura 20 apresentam, respectivamente, curvas de dissolução/passivação para o cobre e para o níquel, obtidas a uma velocidade de varredura de 10 mV/s. As curvas obtidas a velocidades de varredura de 5, 20 e 40 mV/s apresentaram comportamento semelhante e, por isso, não são apresentadas.

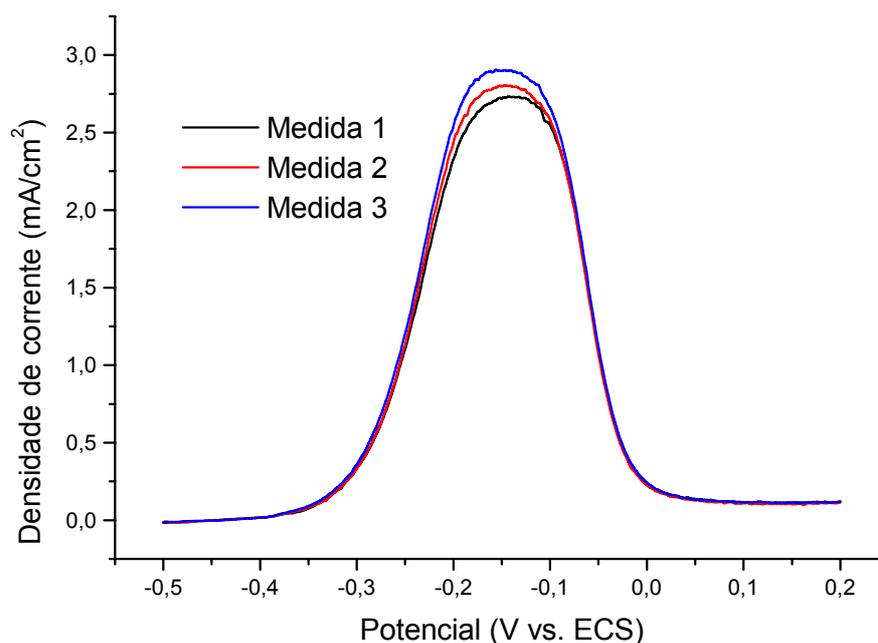


FIGURA 19 – VOLTAMETRIAS DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA O COBRE (ECM), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

As voltametrias para o eletrodo de níquel apresentaram um ruído bastante grande durante o experimento. Para suavizar o ruído foi utilizado o Método de Savitzky-

Golay (MSG). Este método é comentado com mais detalhes na seção "6.2.2. Voltametrias Utilizando Eletrodo Rotatório", na página 124. Todas as voltametrias para o eletrodo de níquel, apresentadas neste item, foram suavizadas utilizando este método.

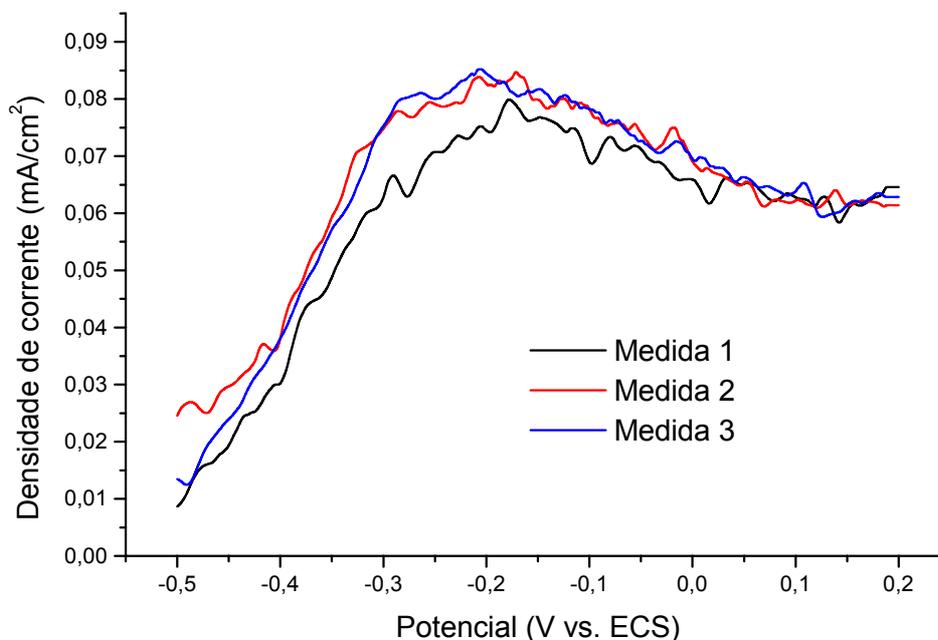


FIGURA 20 – VOLTAMETRIAS DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA O NÍQUEL (EN), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

A Figura 21 e a Figura 22 apresentam curvas médias para o processo de dissolução/passivação do cobre e do níquel, respectivamente, obtidas a velocidades de varredura distintas. Verifica-se que a medida que a velocidade de varredura aumenta a taxa de reação do cobre e do níquel diminuem.

Observando a Figura 23 verifica-se que a medida que a velocidade de varredura aumenta, a razão entre a densidade de carga de passivação do cobre e do níquel diminui. Isto diminui a sensibilidade da técnica em estudo, pois desejamos que a taxa de dissolução do níquel seja a menor possível.

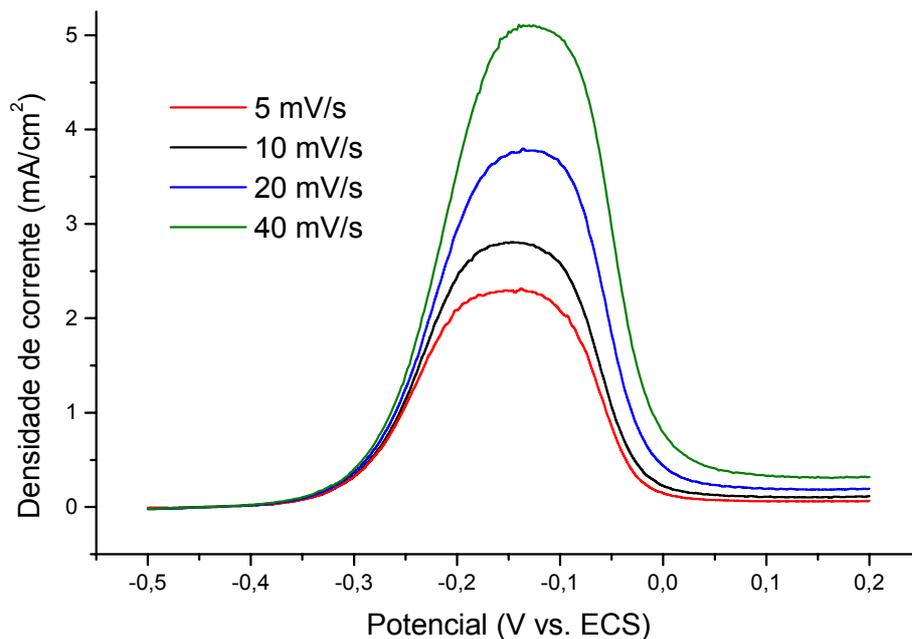


FIGURA 21 – COMPARAÇÃO DAS VOLTAMETRIAS DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA O COBRE (ECM), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 5, 10, 20 E 40 mV/s

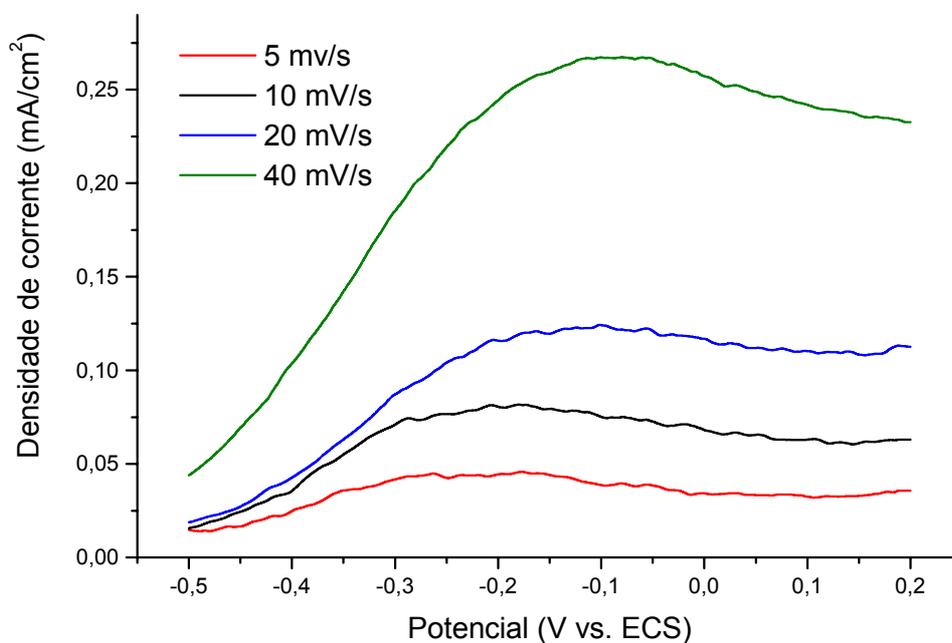


FIGURA 22 – COMPARAÇÃO DAS VOLTAMETRIAS DE DISSOLUÇÃO PARA O NÍQUEL (EN), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 5, 10, 20 E 40 mV/s

Embora a velocidade de 5 mV/s fosse mais adequada, em se tratando de uma técnica de estado estacionário e com uma razão entre as densidades de carga de passivação do cobre e do níquel maior. Optou-se por utilizar uma velocidade de 10 mV/s, pois nesta condição a voltametria de passivação apresentava um ruído menos intenso do que para uma velocidade de 5 mV/s.

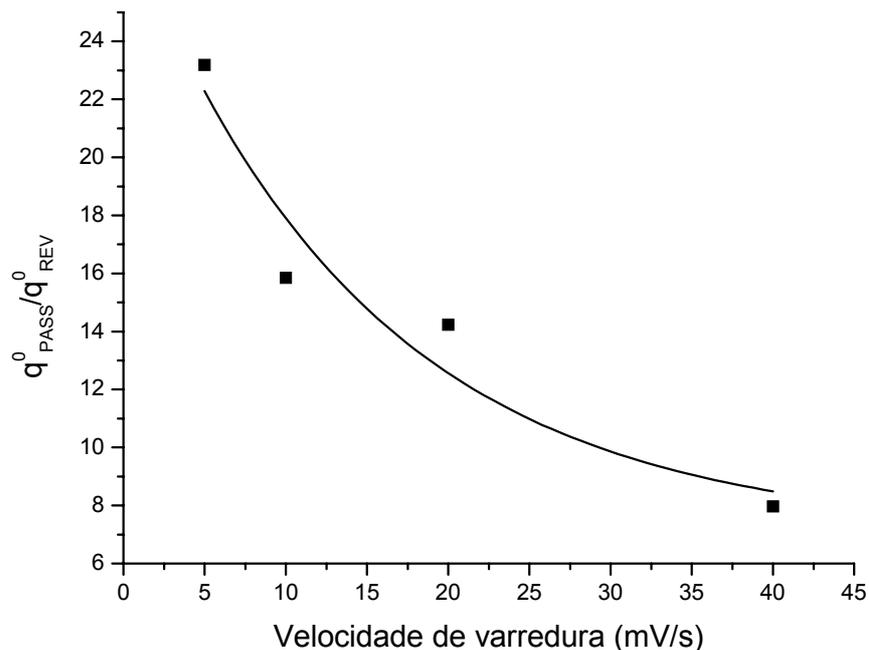


FIGURA 23 – RAZÃO ENTRE AS DENSIDADES DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO COBRE E DO NÍQUEL, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 5, 10, 20 E 40 mV/s

Outro motivo para a seleção da velocidade de varredura foi a existência de resultados anteriores obtidos com esta velocidade, permitindo, desta forma, a comparação dos resultados.

Utilizando uma velocidade de varredura de 10 mV/s a razão entre as densidades de carga de passivação do cobre e do níquel é de cerca de 15 vezes e o tempo necessário para a realização de uma medida de porosidade (polarização anódica, sem considerar o tempo de preparação do eletrodo) é de 70 segundos, possibilitando o desenvolvimento de uma técnica rápida para a análise da porosidade de revestimentos.

6.2. ESTUDO DO MECANISMO DE PASSIVAÇÃO

6.2.1. Voltametrias Cíclicas

Com a finalidade de estudar o comportamento do cobre na solução de passivação foram realizadas voltametrias cíclicas na solução de sulfito de sódio.

A Figura 24 apresenta uma voltametria cíclica obtida para o eletrodo de cobre. O potencial de início foi -550 mV, seguida de polarização no sentido anódico, reversão para o ramo catódico em 200 mV, reversão para o ramo anódico em -800 mV e potencial final de -550 mV. A velocidade de varredura utilizada foi 10 mV/s. Foram realizados quatro ciclos.

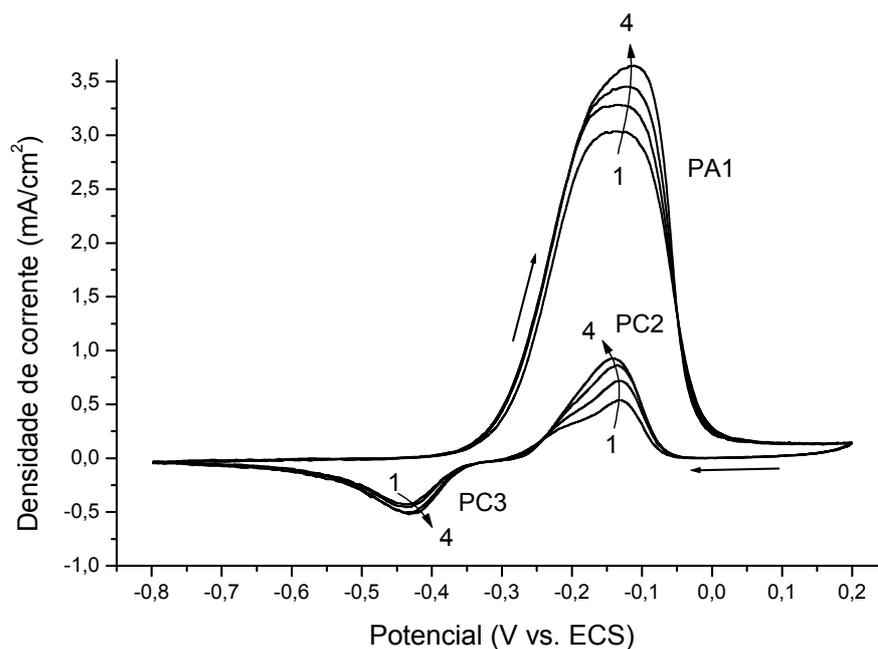


FIGURA 24 – VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O ELETRODO DE COBRE, 4 CICLOS. AS SETAS NUMERADAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQUENTES, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Verifica-se nesta figura que o pico de dissolução/passivação do cobre (PA1) aumenta à medida que vários ciclos são realizados. O mesmo ocorrendo para o pico anódico existente no ramo catódico da voltametria (PC2), $E \approx -150$ mV, e para o pico de redução do cobre (PC3), $E \approx -430$ mV.

Esta variação está associada provavelmente a alterações na composição do filme misto formado sobre a superfície de cobre, uma vez que a quantidade de espécies iônicas de cobre solúveis produzidas é dependente do tipo de perturbação de potencial aplicada ao eletrodo⁽⁶⁸⁾ e do histórico do eletrodo⁽⁶⁸⁾. Considerando a passivação como uma reação complexa que ocorre em várias etapas, o aumento da assimetria do pico de dissolução/passivação e o deslocamento do potencial de pico para valores mais positivos podem estar associados a uma alteração do mecanismo de passivação. Esta alteração leva à formação de uma quantidade maior de produtos solúveis nos ciclos subsequentes do que no ciclo inicial, aumentando a densidade de corrente de dissolução/passivação. O pico de redução (PC3) não sofre tanta influência pois as espécies solúveis se difundem para o interior da solução e não são totalmente reduzidas na superfície do eletrodo durante a varredura catódica.

A Figura 25 apresenta uma voltametria cíclica para o eletrodo de níquel. Esta voltametria apresentou um ruído muito intenso. Para suavizar o ruído experimental foi utilizado o Método de Savitzky-Golay (MSG). Este método é comentado com mais detalhes na seção "6.2.2. Voltametrias Utilizando Eletrodo Rotatório", na página 124.

Na Figura 25 verifica-se para o níquel um comportamento diferente do comportamento apresentado pelo cobre. O primeiro ciclo apresentou uma densidade de carga de dissolução/passivação ($q_{REV} = 4,32$ mC/cm²) cerca de 5 vezes maior do que a do segundo ciclo ($q_{REV} = 0,87$ mC/cm²). Isto indica, provavelmente, a presença de um filme passivante estável sobre o eletrodo de níquel.

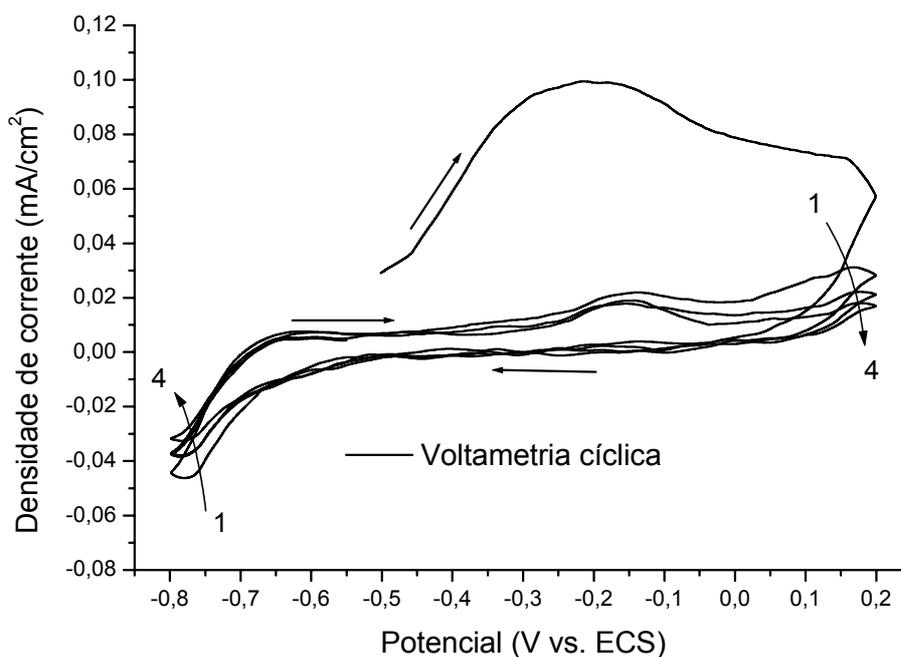


FIGURA 25 – VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O ELETRODO DE NÍQUEL, 4 CICLOS. AS SETAS NUMERADAS INDICAM O DESLOCAMENTO DA CURVA COM OS CICLOS SUBSEQUENTES, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

6.2.2. Voltametrias Utilizando Eletrodo Rotatório

Para a determinação do mecanismo de passivação do eletrodo de cobre, foram utilizadas técnicas de Eletrodo de Disco Rotatório (EDR). É importante conhecer o mecanismo de passivação pois o mesmo está relacionado com a sensibilidade e precisão da presente técnica. Principalmente em se tratando de um mecanismo de dissolução/precipitação no qual é necessário considerar os fenômenos difusivos que acontecem na superfície do eletrodo.

A solução de passivação selecionada foi testada em quatro velocidades de rotação (VR) diferentes: 0, 100, 200 e 300 rpm. A velocidade de rotação máxima testada foi 300 rpm pois as voltametrias obtidas nesta velocidade de rotação foram semelhantes às obtidas para velocidades de rotação de 200 rpm, indicando que acima deste valor a velocidade de rotação não interfere nos processos ocorrendo na superfície do eletrodo

(Ver Figura 28).

Neste item as curvas foram registradas em quintuplicata para velocidades de rotação de 0 e 100 rpm e em triplicata para velocidades de rotação de 200 e 300 rpm. O Anexo 2 apresenta tabelas com valores de densidade de carga de passivação e densidade de corrente de pico para os eletrodos de cobre (EDR), obtidos a velocidades de rotação de 0, 100, 200 e 300 rpm.

A Figura 26 apresenta curvas de passivação para o cobre, obtidas a uma velocidade de varredura de 10 mV/s e velocidade de rotação de 0 rpm. As curvas obtidas a velocidades de rotação de 100, 200 e 300 rpm apresentaram comportamento semelhante e, por isso, não são apresentadas.

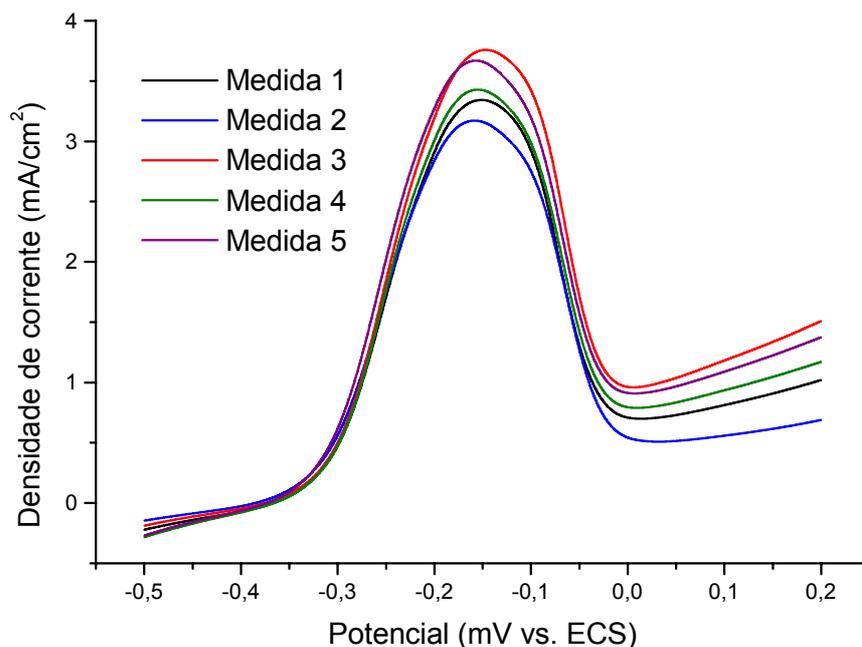


FIGURA 26 – VOLTAMETRIAS PARA O ELETRODO DE COBRE, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VR: 0 rpm, VV: 10 mV/s

Para termos noção do tipo de regime que a solução irá sofrer junto ao disco podemos calcular o Número de Reynolds (Re), de acordo com a expressão seguinte:

Equação 30

$$Re = \frac{\omega \cdot r_0^2}{\nu}$$

Onde: Re = Número de Reynolds;

ω = Velocidade angular;

r_0 = raio do disco;

ν = viscosidade cinemática.

O regime turbulento inicia a valores de Re na faixa de $1,8 \cdot 10^5$ a $3,1 \cdot 10^5$ ⁽⁷⁰⁾. Para valores de Re menores que 10^5 podemos considerar a existência de regime de fluxo laminar⁽⁷⁰⁾. Os valores de Re calculados são apresentados na Tabela 13. A viscosidade cinemática de uma solução de sulfito de sódio 50 g/l foi considerada igual a da água pura ($\nu_{20^\circ C} = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$). Na Tabela 13 verifica-se que para todas as condições estudadas o regime de fluxo na superfície do eletrodo foi laminar.

TABELA 13 – VALORES DE RE UTILIZADOS DURANTE AS MEDIDAS COM EDR, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, DIÂMETRO DO ELETRODO: 3,89 mm, TEMPERATURA: AMBIENTE

Velocidade de rotação	0 rpm	100 rpm	200 rpm	300 rpm
Número de Reynolds	0	39,61	79,23	118,85
Regime	–	laminar	laminar	laminar

As voltametrias realizadas com velocidades de rotação de 100, 200 e 300 rpm, apresentaram um ruído bastante grande durante o experimento. Para suavizar o ruído, foram testados dois métodos de suavização: o Método da Média Adjacente (MMA) e o Método de Savitzky-Golay (MSG)⁽⁷¹⁾.

O MMA executa uma média aritmética para determinar o valor suavizado para cada ponto do conjunto de dados. O valor suavizado localizado na i -ésima posição é a média dos dados localizados no intervalo $[i-n, i+n]$, inclusive⁽⁷¹⁾.

O MSG executa, essencialmente, uma regressão polinomial local no intervalo $[i-$

$n, i+n]$, inclusive, para determinar o valor suavizado para cada ponto do conjunto de dados. Este método é superior ao MMA, porque tende a preservar características dos dados, como altura e largura de picos, que normalmente são eliminados no MMA⁽⁷¹⁾. Em ambos os métodos foi utilizado $n = 13$ para a suavização das curvas. Uma comparação dos dois métodos é apresentada na Figura 27.

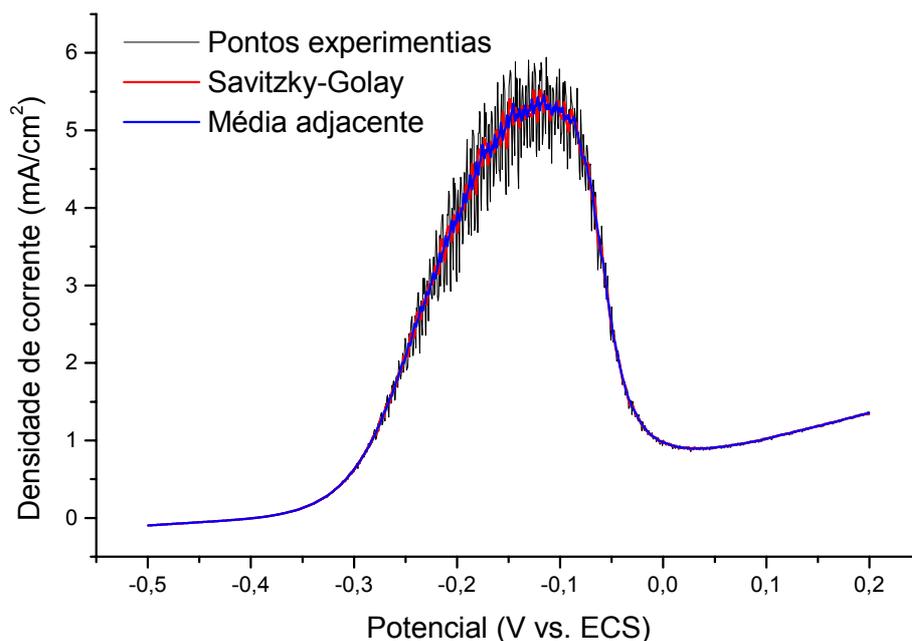


FIGURA 27 – COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE SUAVIZAÇÃO UTILIZADOS PARA AS MEDIDAS COM ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO (EDR), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s, VR: 100 rpm

Numa análise visual da Figura 27 verifica-se que o MMA suaviza melhor a curva. Mas, devido ao MSG manter características da curva como altura e largura de pico, muito importantes no cálculo da densidade de carga de dissolução/passivação, este foi o método selecionado. Todas as curvas obtidas com EDR foram suavizadas utilizando este método.

Uma comparação entre as diversas velocidades de rotação testadas é apresentada na Figura 28. As curvas apresentadas são curvas médias. Nesta figura,

observa-se que o mecanismo de passivação do cobre, em solução de 50 g/l sulfito de sódio (Na_2SO_3), \approx pH 10, ocorre por mecanismo de dissolução/precipitação. Yamashita et al. (1980) (In Berlouis et al., 1998) baseou a análise de seus resultados, obtidos em soluções alcalinas, sobre um mecanismo de dissolução/precipitação para a formação de uma camada passiva sobre o cobre⁽⁶⁶⁾.

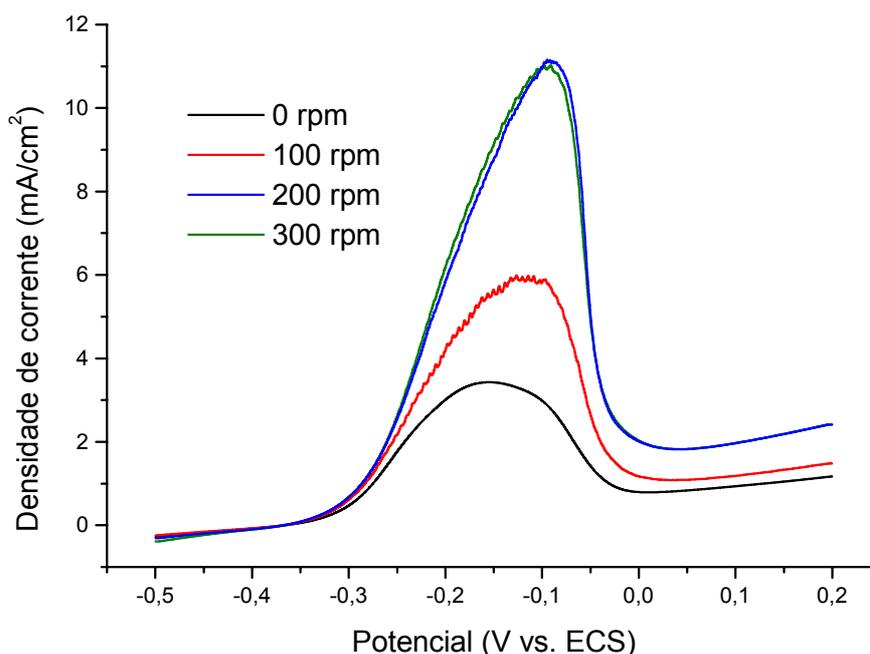


FIGURA 28 – VOLTAMETRIAS PARA O ELETRODO DE COBRE (EDR), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s, VR: 0, 100, 200 E 300 rpm

O aumento da corrente de pico com a rotação do eletrodo ocorre pois à medida que a rotação do eletrodo aumenta, a velocidade de difusão/convecção dos íons cobre a partir da superfície do eletrodo aumenta, dificultando que a concentração crítica seja atingida na superfície do eletrodo e provoque a precipitação. Nesta condição temos controle por transporte. A Figura 28 também indica que para velocidades de rotação maiores do que 200 rpm a reação esta controlada por ativação (transferência de carga) ou por uma condição limite de transporte de massa, uma vez que a velocidade de rotação não interfere na densidade de corrente de pico. O mecanismo de dissolução/precipitação

não é apoiado pelos dados obtidos através do Diagrama de Pourbaix para o cobre, no qual, para um pH próximo de 10 esperaríamos um processo de passivação por mecanismo de estado sólido⁽⁷²⁾.

Uma velocidade de rotação de 200 rpm é suficiente para garantir a ausência de efeitos de transporte de massa sobre o processo de passivação do eletrodo. Mas como a técnica é baseada numa análise comparativa com um padrão, obtido em condições de polarização semelhantes à condição da amostra, é possível utilizar o eletrodo estático. A utilização de EDR tornaria difícil a análise da porosidade de peças/amostras com geometria complexa, uma vez que as condições de fluxo na superfície destas peças se alteram de acordo com a geometria das mesmas e localização dos poros.

6.2.3. Tempo de Equilíbrio

Nesta etapa foi estudada a influência sobre as curvas de passivação do cobre da existência, ou não de um tempo de equilíbrio (TE) antes do início da varredura no sentido anódico. O procedimento adotado consistiu em polarizar o eletrodo catodicamente num potencial de -550 mV por tempos de equilíbrio variáveis. Foram testados quatro tempos de equilíbrio: 0, 5, 20 e 50 segundos.

A varredura no sentido anódico era iniciada em -550 mV (P1) e este potencial era mantido pelo tempo selecionado (0, 5, 20 ou 50 segundos) com a célula ligada. Após esgotado o tempo de equilíbrio a varredura seguia a uma velocidade de varredura de 10 mV/s até o potencial final de 200 mV (P2). Neste ponto, aplicava-se um salto de potencial retornando o potencial para -550 mV e uma nova varredura era iniciada. Foram registradas 5 varreduras consecutivas sem retirar o eletrodo da célula eletroquímica entre uma varredura e outra.

Para as voltametrias registradas sem a utilização de um tempo de equilíbrio antes do início da varredura no sentido anódico (**Ver** Figura 29), verifica-se a existência

de um filme estável de cobre sobre a superfície do eletrodo após a realização da primeira varredura.

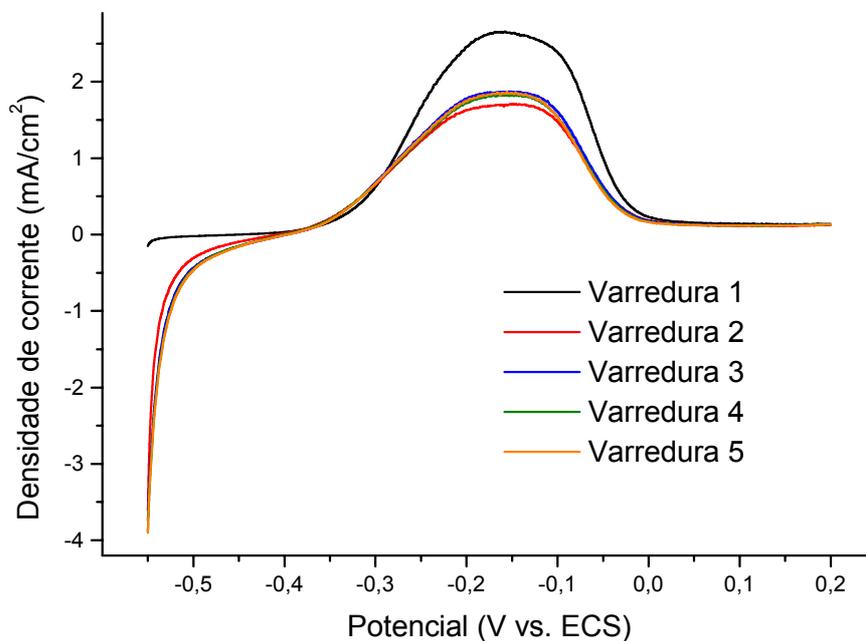


FIGURA 29 – VOLTAMETRIAS DE PASSIVAÇÃO NO SENTIDO ANÓDICO PARA O ELETRODO DE COBRE, TE: 0 s, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Para as curvas registradas com a presença de um tempo de equilíbrio antes da varredura anódica (**Ver** Figura 30, Figura 31 e Figura 32), verifica-se uma tendência de crescimento da densidade de carga de passivação do cobre para as voltametrias subsequentes. Isto indica a existência de um filme de óxido sobre a superfície mesmo antes do início da primeira varredura. Este filme de óxido é rapidamente formado no tempo existente entre o final do lixamento e a inserção do eletrodo na célula eletroquímica, estimado em algo próximo de 10 a 15 s.

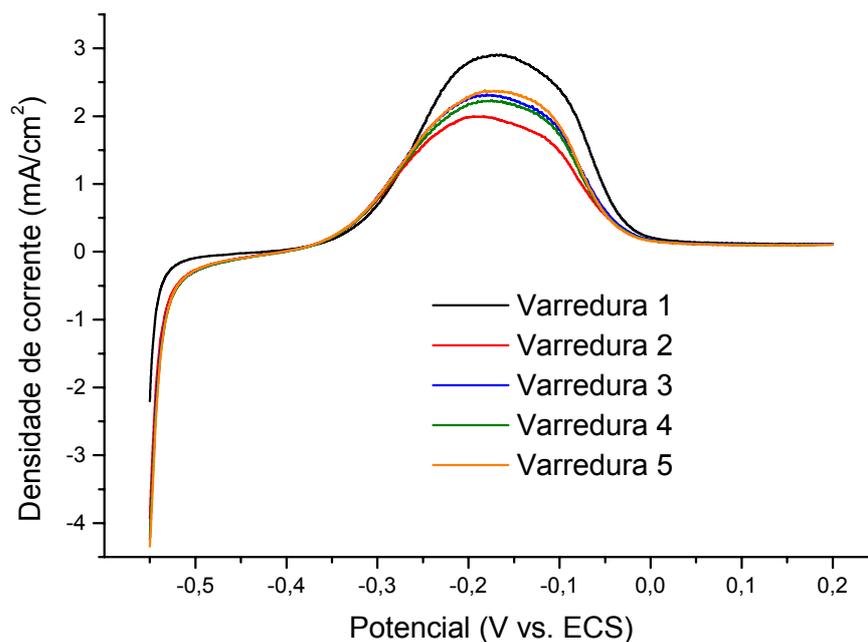


FIGURA 30 – VOLTAMETRIAS DE PASSIVAÇÃO NO SENTIDO ANÓDICO PARA O ELETRODO DE COBRE, TE: 5 s, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

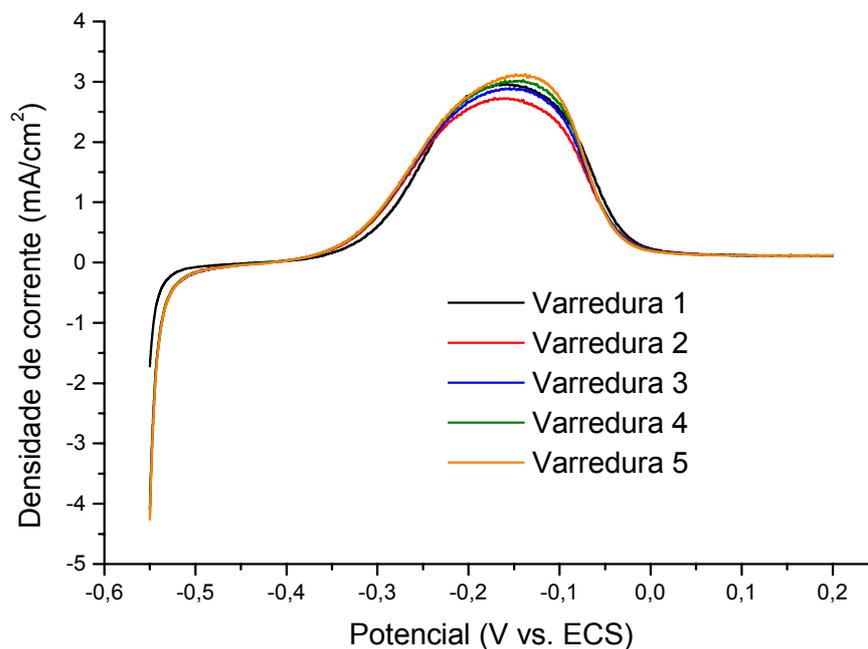


FIGURA 31 – VOLTAMETRIAS DE PASSIVAÇÃO NO SENTIDO ANÓDICO PARA O ELETRODO DE COBRE, TE: 20 s, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

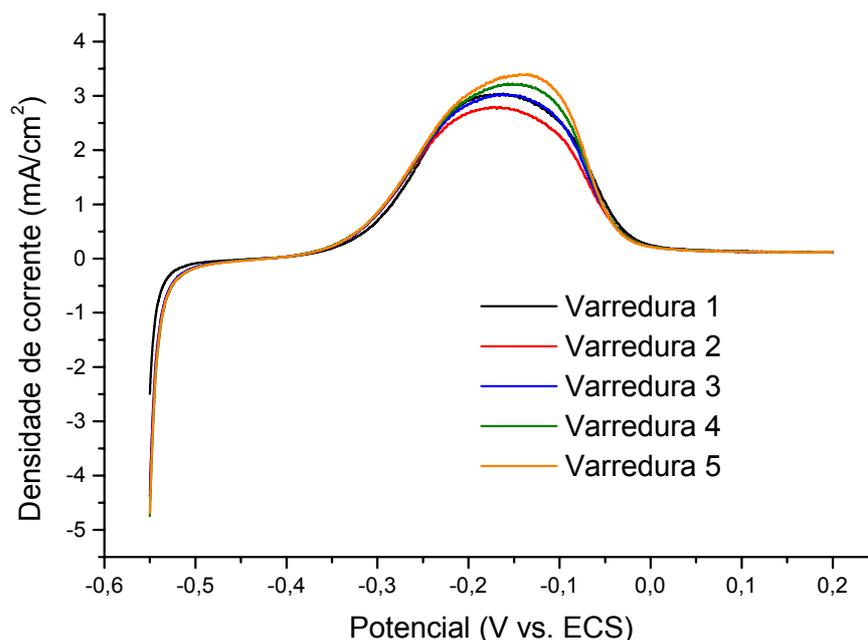


FIGURA 32 – VOLTAMETRIAS DE PASSIVAÇÃO NO SENTIDO ANÓDICO PARA O ELETRODO DE COBRE, TE: 50 s, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

A Figura 33 apresenta a variação da densidade de carga padrão de passivação do cobre com o tempo de equilíbrio antes do início da varredura. Verifica-se um aumento da densidade de carga de passivação à medida que o tempo de equilíbrio aumenta, confirmando a existência de um filme de óxido, provavelmente óxido cuproso (Cu_2O) sobre a superfície do eletrodo.

As medidas com a existência de um TE foram realizadas para comprovar a existência de um filme de óxido estável sobre o eletrodo de cobre após a realização da polarização anódica. Isto é verificado na Figura 29 uma vez que as densidade de carga de passivação subsequentes (ciclo 2 ao ciclo 5) se estabilizam num determinado valor, pois a carga consumida é apenas utilizada para recompor o filme de óxido, obtendo-se a passivação com uma carga menor do que a consumida no primeiro ciclo. CERÉ et. al. (1995) (In Berlouis et al., 1998) afirmam que mesmo sobre uma superfície de “cobre nu”, existe a presença inevitável de uma fina camada de Cu_2O , cuja espessura depende do

potencial aplicado entre a interface metal/eletrólito⁽⁶⁶⁾. Com a utilização de um tempo de equilíbrio antes da varredura anódica, este filme é parcialmente reduzido, sendo, por isso necessária uma densidade de carga maior para obter a passivação do eletrodo⁽⁶⁶⁾.

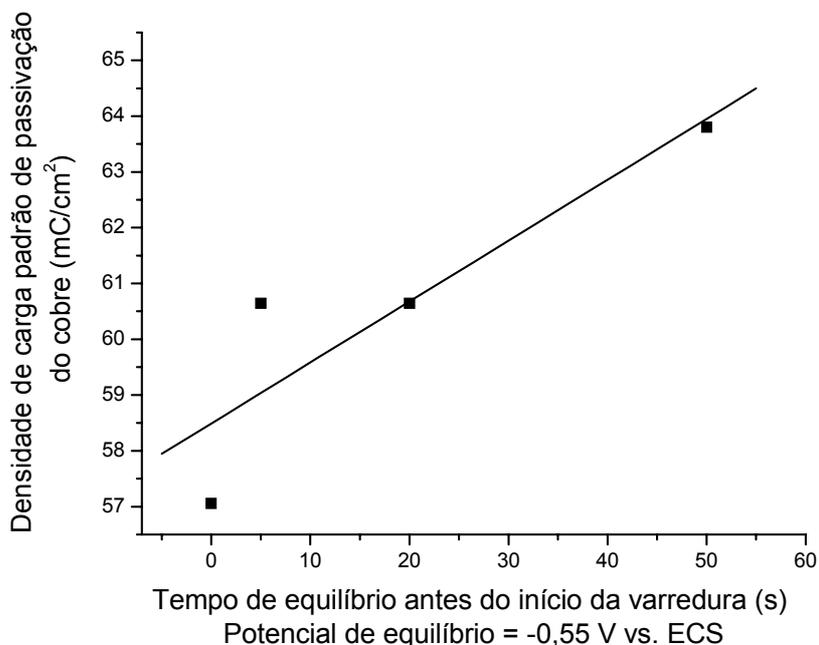


FIGURA 33 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA PADRÃO DE PASSIVAÇÃO DO COBRE (VARREDURA 1) COM O TEMPO DE EQUILÍBRIO ANTES DO INÍCIO DA VARREDURA NO SENTIDO ANÓDICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

6.3. RUGOSIDADE SUPERFICIAL

Nesta etapa foi estudada a influência da rugosidade superficial do eletrodo sobre as curvas padrão de passivação do cobre. Foram selecionadas quatro condições de polimento mecânico diferentes: lixas 600, 1000, 1500 e 2000.

Neste item as curvas foram registradas pelo menos em quintuplicata. A Tabela 14 apresenta os valores de densidade de carga padrão de passivação obtidos para as quatro condições de polimento testadas. Nesta tabela verifica-se que a densidade de carga de passivação varia pouco ($\pm 3\%$) com a rugosidade superficial do eletrodo.

TABELA 14 – CARGAS DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA O ELETRODO DE COBRE, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXAS 600, 1000, 1500 E 2000

	Densidade de carga de passivação do substrato (mC/cm ²)				Média
	Lixa 2000	Lixa 1500	Lixa 1000	Lixa 600	
Medida 1	47,407	54,411	44,638	44,119	–
Medida 2	39,784	49,241	42,131	48,737	–
Medida 3	47,410	41,463	47,701	45,031	–
Medida 4	47,477	47,882	49,459	47,605	–
Medida 5	44,599	46,543	45,954	–	–
Média	45,335	47,908	45,977	46,373	46,398
Erro (%)	2,29	-3,25	0,91	0,05	–

A Figura 34 apresenta as curvas obtidas para o eletrodo polido com lixa 2000. As curvas obtidas utilizando-se lixas 600, 1000 e 1500 apresentaram comportamento semelhante e, por isso, não são apresentadas.

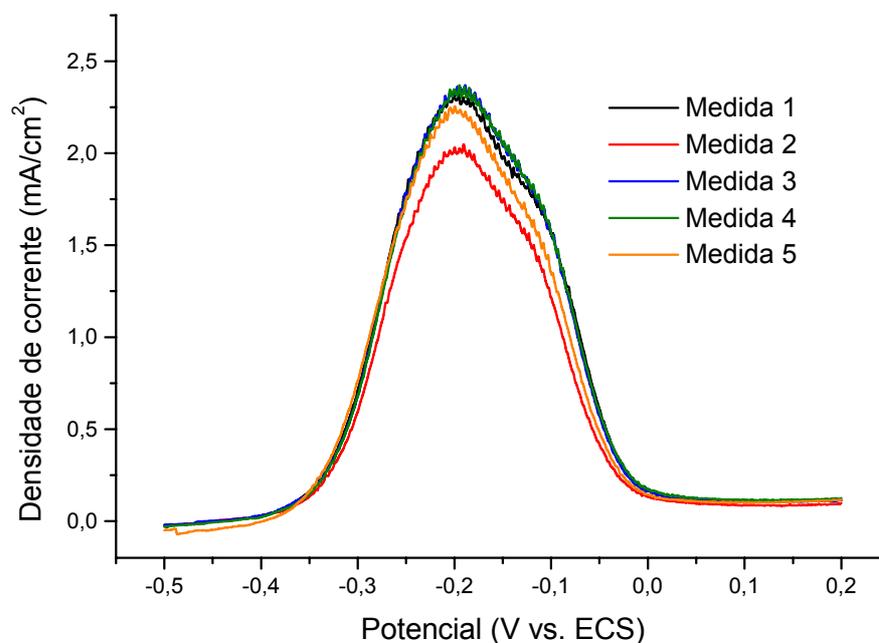


FIGURA 34 – DENSIDADE DE CARGA PADRÃO DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

A Figura 35 apresenta uma comparação entre as curvas médias obtidas para as quatro condições de acabamento superficial testadas. A partir dos resultados verifica-se que a rugosidade superficial não interfere significativamente na densidade de carga padrão de passivação.

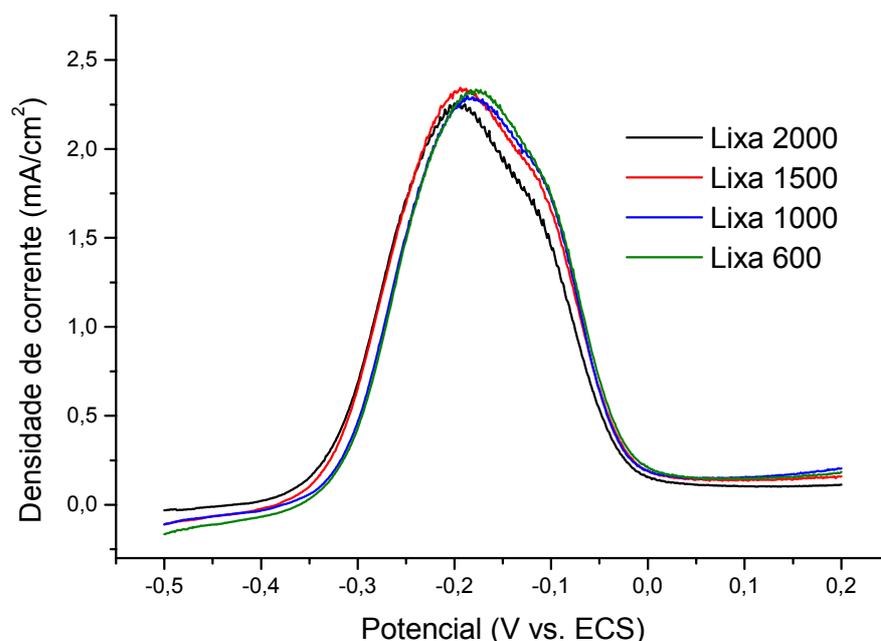


FIGURA 35 – COMPARAÇÃO ENTRE DENSIDADE DE CARGA PADRÃO DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXAS 600, 1000, 1500 E 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

6.4. INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO DO ELETRODO

Para estudar a influência do diâmetro do eletrodo de cobre sobre a curva padrão de passivação do cobre foram testados quatro eletrodos constituídos de fios de diâmetros diferentes. Uma descrição dos eletrodos utilizados – ECM, ECM2, ECM6 e ECM8, foi apresentada na seção 5.2.1, “Eletrodos de Cobre”. Neste item as curvas foram registradas pelo menos em quintuplicata. O Anexo 3 apresenta tabelas com valores de densidade de carga de passivação obtidos para os diferentes eletrodos de cobre

testados.

A Figura 36 apresenta curvas de passivação para o cobre obtidas com um diâmetro de eletrodo de 4,43 mm. As curvas obtidas para diâmetros de 2,63 mm, 1,64 mm e 1,08 mm apresentaram comportamento semelhante e, por isso, não são apresentadas.

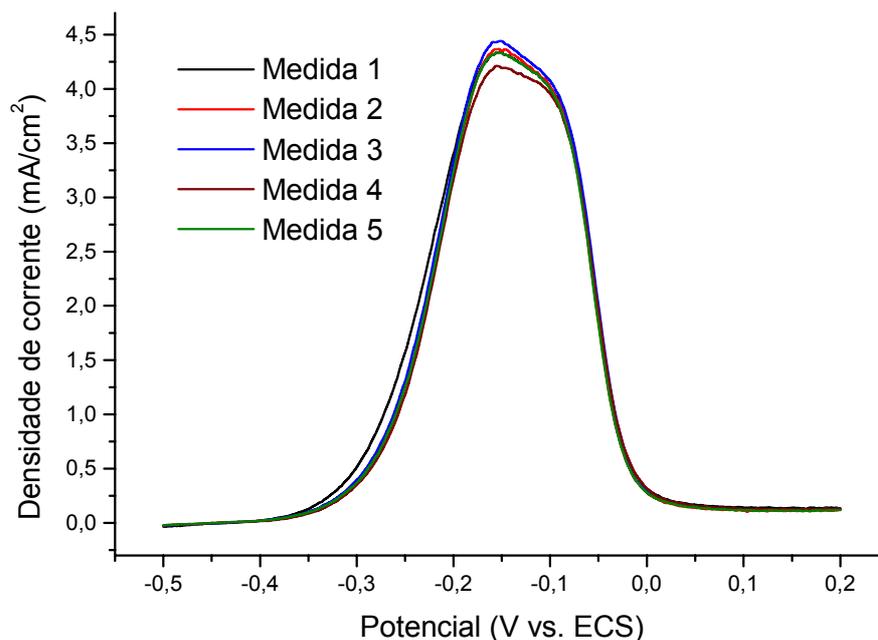


FIGURA 36 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE, DIÂMETRO: 4,43 mm, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

A Tabela 15 apresenta as densidades de carga de passivação médias para cada um dos diâmetros do eletrodo de cobre testados. Verifica-se que o diâmetro do eletrodo não interfere significativamente no valor da densidade de carga padrão de passivação. Desta fato, conclui-se que, na faixa de diâmetros testados, não existe influência das bordas ou do diâmetro dos poros sobre a densidade de carga de dissolução/passivação obtida experimentalmente. Isto poderia levar a resultados diferentes para uma mesma área de poros, formada por poros de diâmetros distintos.

A observação anterior é muito importante pois poros de diferentes diâmetros irão

contribuir proporcionalmente à sua área para a densidade de carga de passivação do substrato revestido. Ou seja, um poro com uma área “A” irá contribuir com uma carga “Q”. Já um poro com uma área “2.A” irá contribuir com uma carga “2.Q”. Esta afirmação é válida para processos controlados por difusão linear, quanto temos difusão esférica esta afirmação não é válida.

TABELA 15 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DE ACORDO COM O DIÂMETRO DO ELETRODO DE COBRE UTILIZADO

Diâmetro do eletrodo (mm)	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²) Faixa de potenciais = -400 a 100 mV	Erro (%)
4,43	79,519	-1,04
2,63	78,914	-1,79
1,64	81,676	1,65
1,08	81,295	1,24
Média	80,351	–

A Figura 37 apresenta as curvas médias obtidas para cada um dos diâmetros de cobre testados.

Esta conclusão de linearidade da carga consumida parece trivial, mas pesquisadores encontraram um comportamento não proporcional entre eletrodos de diferentes diâmetros^{(12) (22) (30) (36) (37) (38)}. Nos casos estudados por estes autores, poros de pequeno diâmetro contribuíam com uma carga desproporcionalmente grande à carga padrão de passivação e, neste caso, a curva de calibração necessitava de uma correção. A principal causa desta desproporcionalidade está relacionado à etapa controlante da reação, pois havendo influência de fenômenos difusivos, as relações deduzidas por STERN (1957, 1958) e MORRISSEY (1970) perdem a validade, pois as mesmas foram deduzidas considerando-se controle puro por ativação.

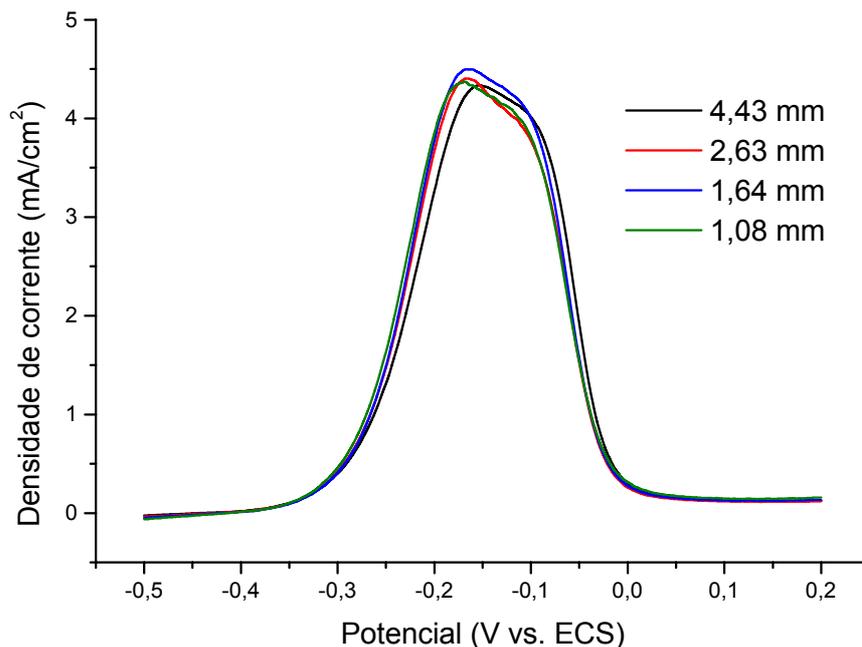


FIGURA 37 – COMPARAÇÃO ENTRE DENSIDADE DE CARGA PADRÃO DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE, DIÂMETRO DO ELETRODO 4,43 mm, 2,63 mm, 1,64 mm E 1,08 mm, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

6.5. ESTUDO DA SOLUÇÃO DE DEPOSIÇÃO

O banho de deposição foi selecionado a partir de PARTHASARADHY (1989).

Sendo um banho tipo Watts sem aditivos orgânicos com as seguintes características:

- 240 g/l sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- 45 g/l cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- 30 g/l ácido bórico (H_3BO_3);
- pH 3,5 corrigido com ácido sulfúrico (H_2SO_4).
- Temperatura de operação: 25 a 65 °C
- Densidade de corrente: 10 a 60 $\text{A}/\text{ft}^2 \approx 10$ a 65 $\text{mA}/\text{cm}^2 \approx 1$ a 6,5 A/dm^2
- Eficiência catódica: 95 a 100 %

6.5.1. Comportamento Eletroquímico do Cobre e Níquel

Inicialmente foi feito um estudo do comportamento eletroquímico do cobre e do níquel na solução tipo Watts selecionada.

Na Figura 38 tem-se voltametrias para os eletrodos de cobre e de níquel no banho selecionado. Observa-se, para o eletrodo de cobre, um primeiro pico num potencial em torno de -150 mV, correspondente à reação de redução do óxido de cobre existente na superfície do eletrodo. A reação de deposição de níquel sobre o eletrodo de cobre tem início num potencial próximo de -800 mV. A reação de deposição de níquel sobre o eletrodo de níquel também ocorre em potenciais próximos de -800 mV.

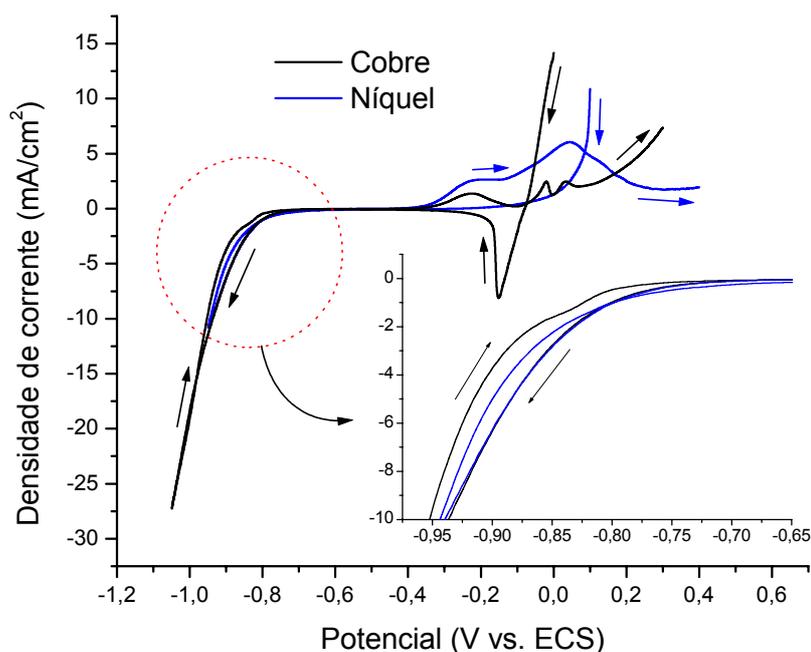


FIGURA 38 – VOLTAMETRIA PARA OS ELETRODOS DE COBRE E NÍQUEL NA SOLUÇÃO DE WATTS SEM ADITIVOS ORGÂNICOS, VV: 10 mV/s

A Figura 39 apresenta a variação do pico de redução do óxido de cobre na superfície do eletrodo vs. potencial inicial da varredura. À medida que o potencial de início da varredura catódica se desloca para valores mais positivos, avançando numa

região de dissolução do cobre, o pico de redução do óxido de cobre aumenta.

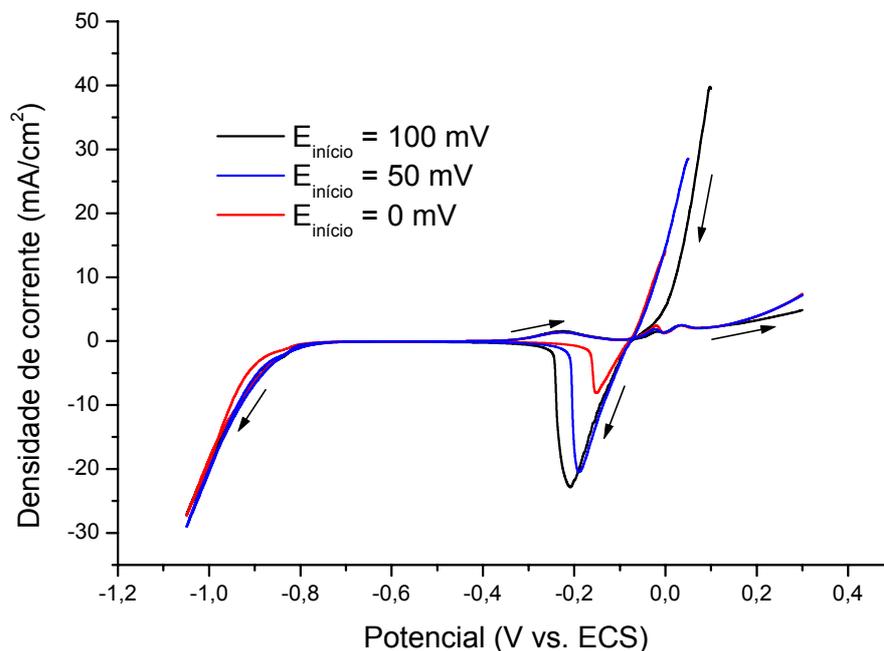


FIGURA 39 – VARIAÇÃO DO PICO DE REDUÇÃO DE COBRE COM O POTENCIAL DE INÍCIO DA VARREDURA CATÓDICA, SOLUÇÃO: BANHO WATTS, VV: 10 mV/s

As soluções de branco testadas foram:

Branco 1

Ácido bórico 30 g/l

pH = 3,80

Branco 2

Cloreto de sódio 22,2 g/l

Ácido bórico 30 g/l

pH = 3,65

Branco 3

Sulfato de sódio 130 g/l

pH = 3,50

Branco 4

Sulfato de sódio 130 g/l

Cloreto de sódio 22,2 g/l

Ácido bórico 30 g/l

pH = 3,50

A composição destas soluções foi calculada de modo a obter-se a mesma concentração dos íons em estudo. Ou seja, uma solução de 130 g/l de sulfato de sódio

(Na_2SO_4) tem a mesma concentração de íons sulfato que uma solução de 240 g/l sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) utilizado na composição do banho Watts. Da mesma forma, para os íons cloreto e borato.

A primeira solução testada foi a solução Branco 1. As voltametrias dos eletrodos de cobre e de níquel nesta solução não apresentou reação significativa, com densidades de corrente menores do que $0,2 \text{ mA/cm}^2$, valores muito menores que os encontrados na Figura 38.

A Figura 40 apresenta voltametrias para os eletrodos de cobre e níquel na solução Branco 2. Nesta solução verifica-se a existência de um pico de redução de cobre, também presente no banho tipo Watts. Verifica-se também que o potencial de início da reação de hidrogênio sobre o cobre ocorre em potenciais próximos de -1100 mV , e sobre o níquel, em potenciais próximos de -950 mV . Os ramos anódicos da voltametrias não possuem interesse no presente trabalho, uma vez que estamos interessados apenas no processo de deposição de níquel.

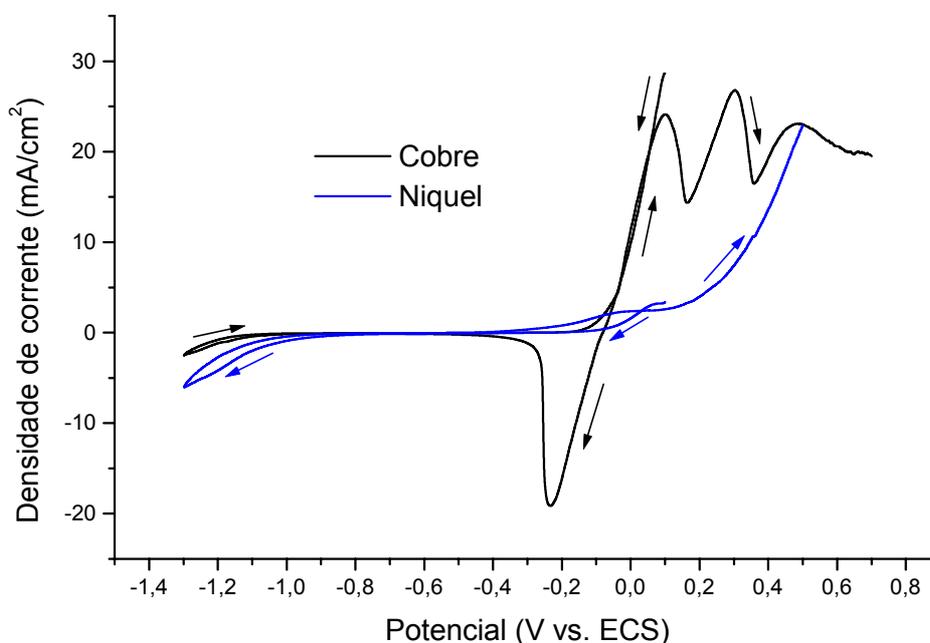


FIGURA 40 – VOLTAMETRIAS PARA OS ELETRODOS DE COBRE E NÍQUEL, SOLUÇÃO: BRANCO 2, VV: 10 mV/s

A voltametria apresentada na Figura 41 foi obtida com a solução Branco 4 e possui, de maneira geral, os mesmos picos no ramo catódico que a Figura 40. Os potenciais de início da reação de hidrogênio sobre o cobre e o níquel não sofreram alterações significativas.

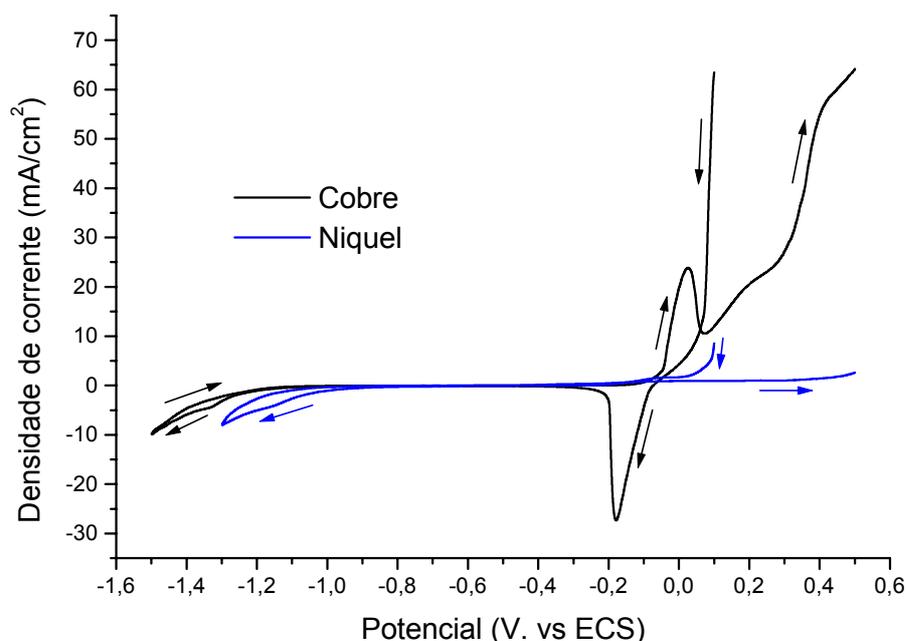


FIGURA 41 – VOLTAMETRIAS PARA OS ELETRODOS DE COBRE E NÍQUEL, SOLUÇÃO: BRANCO 4, VV: 10 mV/s

A Figura 42 apresenta as voltametrias para os eletrodos de cobre e níquel na solução Branco 3. Verifica-se uma diminuição acentuada do pico de redução do óxido de cobre na superfície do eletrodo. Novamente, os potenciais de início da reação de hidrogênio sobre o cobre e o níquel não sofreram alterações significativas.

A eletrodeposição do níquel foi feita de forma potenciostática com potenciais selecionados a partir de análise voltamétrica da deposição do níquel sobre o cobre. A partir das figuras apresentadas, foram selecionados três potenciais de deposição mais negativos que -800 mV, sendo eles: -830, -930 e -1030 mV. Nestes potenciais a reação de hidrogênio é pequena contribuindo para uma boa eficiência do processo de deposição.

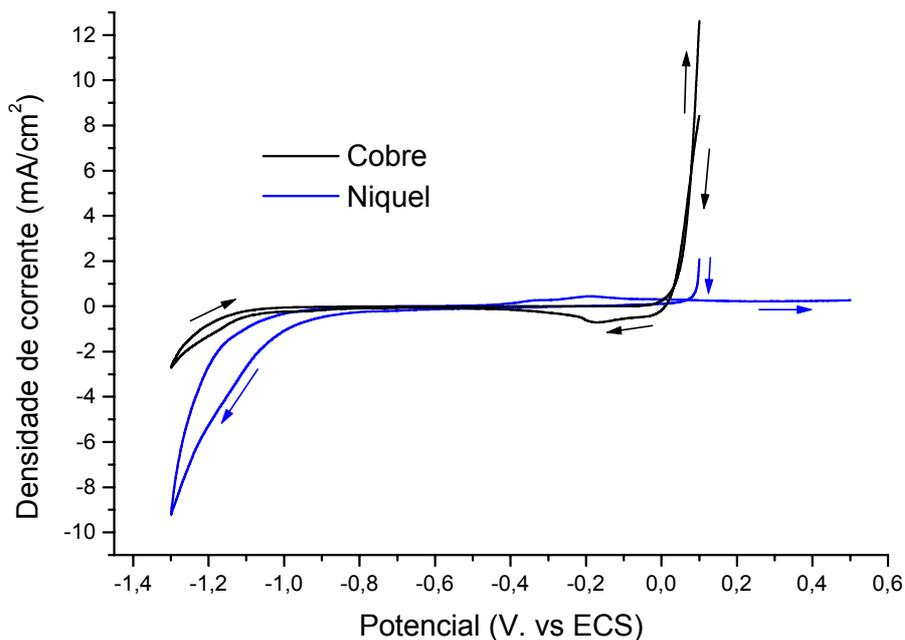


FIGURA 42 – VOLTAMETRIAS PARA OS ELETRODOS DE COBRE E NÍQUEL, SOLUÇÃO: BRANCO 3, VV: 10 mV/s

6.5.2. Corrente de Deposição

Como trata-se de um processo de deposição potencioestático, é necessário verificar a variação da taxa de reação com o tempo, expressa através da densidade de corrente resultante em cada potencial aplicado. Neste item, as curvas foram registradas pelo menos em triplicata. A Figura 43 apresenta curvas da variação da densidade de corrente de deposição (A/dm^2) vs. tempo (s) para a deposição de níquel num potencial de -830 mV. As curvas obtidas em potenciais de deposição de -930 mV e -1030 mV apresentaram um comportamento semelhante e, por isso, não são apresentadas.

A Figura 44 apresenta uma comparação entre as densidades de corrente de deposição médias para os três potenciais de deposição selecionados. As curvas apresentadas são curvas médias. As curvas de deposição foram registradas pelo menos em triplicata.

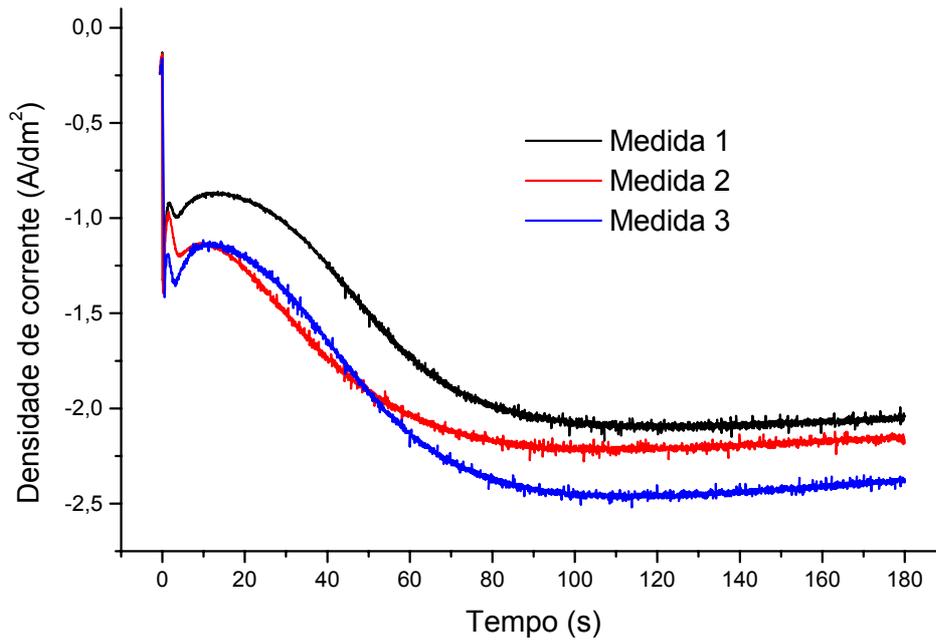


FIGURA 43 – VARIAÇÃO DA CORRENTE DE DEPOSIÇÃO COM O TEMPO PARA A DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL SOBRE COBRE, E_{DEP} : -830 mV, SOLUÇÃO: BANHO WATTS

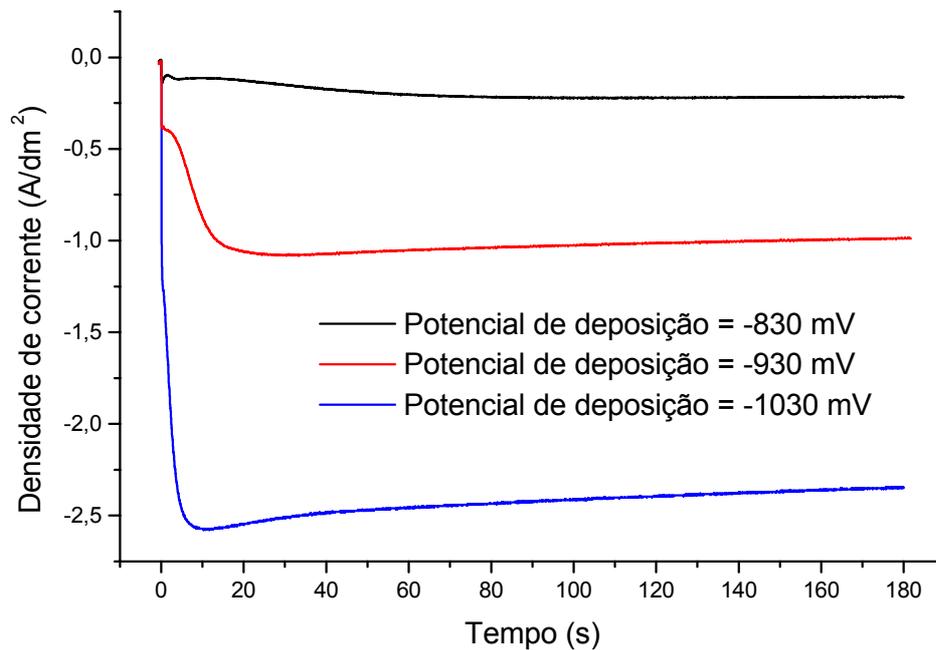


FIGURA 44 – CURVAS DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE COM TEMPO PARA O PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA DE NÍQUEL A POTENCIAIS DISTINTOS, SOLUÇÃO: BANHO WATTS

Existem duas formas de se calcular a carga de deposição (Q_{DEP}) utilizada. A primeira consiste na integração das curvas de corrente (A) vs. tempo (s). A segunda consiste em utilizar o coulômetro existente no próprio potenciostato. Sob certas condições este coulômetro pode apresentar uma pequena corrente de fuga, a qual interfere na medida da carga que é consumida no eletrodo.

Com a finalidade de verificar a precisão do coulômetro existente no potenciostato, foram realizados depósitos num potencial de -830 mV. Simultaneamente ao registro das curvas densidade de corrente vs. tempo, o coulômetro do potenciostato calculava a carga que era consumida na célula. Com estes dois valores construiu-se a Tabela 16, a qual apresenta uma comparação entre os valores de carga de deposição medidos através da integração das curvas de variação de densidade de corrente vs. tempo, obtida no registrador, e a carga medida no coulômetro.

TABELA 16 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO OBTIDA PELA INTEGRAÇÃO DAS CURVAS DE DENSIDADE DE CORRENTE VS. TEMPO E MEDIDOS NO COULÔMETRO DO POTENCIOSTATO, E_{DEP} : -830 mV

Carga de deposição, Registrador (mC)	Carga de deposição, Coulômetro (mC)	Diferença (%)
-5184	-4973,92	4,0
-15610	-16136,95	-3,4
-25210	-26086,1	-3,5
-25350	-26014,6	-2,6
-35290	-36634,5	-3,8
-35920	-35473,9	1,3
-50320	-50092,2	0,5
-50790	-50376,7	0,8
-80350	-80839,0	-0,6

Como pode ser observado na Tabela 16 os valores de carga obtidos no coulômetro concordam com os valores obtidos pela integração das curvas de densidade de corrente vs. tempo, com um erro médio da ordem de 2,3 %. Em vista disso e visando

diminuir o erro com a construção, digitalização e integração das curvas, optou-se por utilizar apenas o valor de carga de deposição obtido diretamente do coulômetro.

6.6. CÁLCULO DA ESPESSURA DO REVESTIMENTO

O procedimento utilizado para o cálculo da espessura dos revestimentos é descrito a seguir.

Material depositado: níquel

Densidade (d) = 8,9 g/cm³ Peso atômico (M) = 58,70 g/mol

Número de elétrons envolvidos na reação de deposição (n) = 2

Área geométrica do eletrodo de trabalho (A) = 0,119 cm²

Eficiência de deposição: considerada 100%, da mesma forma que utilizado por outros autores⁽¹¹⁾

A quantidade de material depositado está relacionado com a constante de Faraday e pode ser calculada por relações simples. Por definição 1 Faraday (96500 C.mol⁻¹) é a carga necessária para depositar 1 equivalente-grama de qualquer material. A partir disso, e para o caso do níquel, temos:

$$1 \text{ Faraday} \rightarrow 96500 \text{ C.mol}^{-1} \rightarrow \frac{M}{n} \rightarrow \frac{58,70}{2} \text{ g de níquel}$$

$$1 \text{ Faraday} \rightarrow 96500 \text{ C.mol}^{-1} \rightarrow 29,35 \text{ g de níquel}$$

Para uma carga de deposição conhecida, Q_{DEP} , teríamos:

$$96500 \text{ C.mol}^{-1} \rightarrow 29,35 \text{ g de níquel}$$

$$Q_{\text{DEP}} \rightarrow m_{\text{Ni}} \text{ g}$$

$$m_{\text{ni}} = \frac{29,35}{96500} \cdot Q_{\text{DEP}}$$

Utilizando a definição de densidade:

$$d = \frac{m_{Ni}}{V} \qquad d = \frac{29,35.Q_{DEP}}{96500.A.e} \qquad e = \frac{29,35.Q_{DEP}}{96500.0,119.8,9}$$

EQUAÇÃO 31

$$e = 2,8717.10^{-7}.Q_{dep}$$

Onde e = espessura do revestimento, cm; Q_{DEP} = carga de deposição, mC.

EQUAÇÃO 32

$$e = 2,8717.10^{-7}.Q_{DEP}$$

Onde e = espessura do revestimento, μm ;

6.7. ESTUDO DE SOLUÇÃO PARA POLIMENTO QUÍMICO

Para a determinação da solução ideal/adequada para realização de polimento químico para o eletrodo de cobre foram testadas três soluções. A composição das soluções testadas foi obtida de PARTHASARADHY (1989) e PETZOW (1978).

Foram testadas também combinações entre estas três soluções, totalizando 18 procedimentos de polimento químico diferentes. As ponteiros de cobre foram inicialmente lixadas com lixa 600, submetidas ao polimento químico e, finalmente, imersas em 30 g/l cianeto de sódio (NaCN) por 30 s para a redução de algum filme de óxido presente na superfície. Todas as soluções foram mantidas à temperatura ambiente.

Após o polimento foi realizada uma análise visual da superfície dos eletrodos. A partir desta análise os eletrodos foram classificados em “opacos”, os quais apresentavam a superfície sem brilho e com irregularidades visíveis, e “bons”, superfície com brilho e sem irregularidades visíveis. Dentre os eletrodos avaliados como “bons”, sete foram selecionados e analisados por MEV.

As soluções testadas foram:

Solução A		Solução C⁽⁷⁴⁾	
Ácido nítrico	225 ml	Ácido nítrico	30 ml
Ácido clorídrico	1 ml	Ácido clorídrico	10 ml
Ácido fosfórico	450 ml	Ácido fosfórico	10 ml
Ácido acético glacial	325 ml	Ácido acético glacial	50 ml
Solução B		Tempo de imersão: 1 a 2 min	
Ácido nítrico	200 ml	Temperatura: até 80 °C	
Ácido clorídrico	5 ml		
Ácido fosfórico	540 ml		
Ácido acético glacial	260 ml		

As ponteiros marcadas em negrito na Tabela 17 foram analisadas por MEV.

6.7.1. Análise por MEV

As micrografias obtidas por MEV para as amostras selecionadas são apresentadas no Anexo 4.

Através das micrografias obtidas verifica-se que as condições 3 e 5 (**Ver** Tabela 17) apresentaram um ataque muito acentuado da superfície do eletrodo. A condição 15 não removeu totalmente as marcas do lixamento. As condições 4, 6 e 18, apresentaram um acabamento superficial razoável, com remoção das marcas de lixamento e sem causar um ataque acentuado à superfície, porém, houve a formação de ondulações na superfície do eletrodo.

TABELA 17 – POLIMENTO QUÍMICO DAS PONTEIRAS DE COBRE

	Condição de polimento	Solução utilizada	Tempo (min)	Solução utilizada	Tempo (min)	Aspecto superficial
Ponteira 1	Condição 1	A	2	–	–	Opaco
Ponteira 2	Condição 2	C	2	–	–	Opaco
Ponteira 3	Condição 3	C	3	–	–	Opaco
Ponteira 4	Condição 4	A	2	B	2	Opaco
Ponteira 5	Condição 5	A	3	–	–	Opaco
Ponteira 6	Condição 6	C	3	B	2	<i>Bom</i>
Ponteira 7	Condição 7	C	1	–	–	Bom
Ponteira 8	Condição 8	A	1	–	–	Opaco
Ponteira 9	Condição 9	C	1	B	1	Opaco
Ponteira 10	Condição 10	C	3	B	3	Opaco
Ponteira 11	Condição 11	A	1	B	1	Opaco
Ponteira 12	Condição 12	A	3	B	3	Opaco
Ponteira 13	Condição 13	B	2	–	–	Opaco
Ponteira 14	Condição 14	B	3	–	–	Opaco
Ponteira 15	Condição 15	B	1	–	–	<i>Bom</i>
Ponteira 16	Condição 16	C	2	B	1	<i>Bom</i>
Ponteira 17	Condição 17	A	2	B	1	Opaco
Ponteira 18	Condição 18	B	3	–	–	<i>Bom</i>

Desta forma, a condição escolhida para o polimento químico foi a condição 16. O procedimento utilizado nesta condição foi: lixamento com lixa 600, imersão na solução "C" por 2 min e imersão na solução "B" por 1 min. Com lavagem com água destilada entre cada uma das etapas e imersão final por 30 s em 30 g/l cianeto de sódio (NaCN).

CAPÍTULO 7

“Os homens nascem ignorantes, mas são necessários anos de
estudo para torná-los estúpidos.”

George Bernard Shaw (1856 – 1950), dramaturgo irlandês

“Experiência é o nome que damos aos nossos próprios erros.”

Oscar Wilde (1854 – 1900), escritor irlandês

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas seções a seguir são apresentados os resultados obtidos para a determinação da porosidade de revestimentos com a aplicação da técnica de polarização anódica. A técnica foi utilizada para comparar a porosidade de revestimentos de níquel obtidos em três potenciais de deposição diferentes e para cinco condições acabamento superficial diferentes (quatro condições de polimento mecânico e uma condição de polimento químico). As condições testadas foram:

- Para densidades de carga de deposição variável:
 - Acabamento mecânico, lixa 2000, $E_{\text{DEP}} = -930$ mV (**Ver** Item 7.1);
 - Acabamento mecânico, lixa 600, $E_{\text{DEP}} = -830$ mV (**Ver** Item 7.2.1);
 - Acabamento mecânico, lixa 600, $E_{\text{DEP}} = -930$ mV (**Ver** Item 7.2.2);
 - Acabamento mecânico, lixa 600, $E_{\text{DEP}} = -1030$ mV (**Ver** Item 7.2.3);
 - Polimento químico, lixa 600 seguida de polimento químico, $E_{\text{DEP}} = -930$ mV (**Ver** Item 7.4);
- Para uma densidade de carga de deposição constante (**Ver** Item 7.5.2):
 - Acabamento mecânico, lixa 600, $E_{\text{DEP}} = -930$ mV;
 - Acabamento mecânico, lixa 1000, $E_{\text{DEP}} = -930$ mV;
 - Acabamento mecânico, lixa 1500, $E_{\text{DEP}} = -930$ mV;
 - Acabamento mecânico, lixa 2000, $E_{\text{DEP}} = -930$ mV;

7.1. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE – POLIMENTO MECÂNICO DO ELETRODO DE TRABALHO (LIXA 2000)

Conhecidos os seguintes parâmetros: solução de passivação, faixa de potenciais em que a passivação ocorre, carga padrão de dissolução/passivação para o cobre, carga padrão de dissolução/passivação para o níquel e potenciais de deposição (selecionados

a partir da Figura 38); pôde-se dar início às medidas de determinação da porosidade.

Foi selecionado um potencial de deposição (E_{DEP}) de -930 mV e foram realizados diversos depósitos de níquel sobre o substrato de cobre, ou seja, diferentes valores para a carga de deposição, Q_{DEP} , e para cada um destes depósitos, foi calculado o valor da densidade de carga de dissolução/passivação do substrato revestido, q_{PASS} . Conhecido q_{PASS} e utilizando-se a Equação 28 e/ou a Equação 29, determinou-se a porosidade do revestimento relacionada com a carga ou densidade de carga depositada.

As cargas de deposição utilizadas no processo de deposição, medidas utilizando-se o coulômetro do potenciostato, variaram de 5 até 80 mC, correspondendo a densidades de carga de deposição da ordem de 40 a 670 mC/cm², respectivamente.

Neste item o eletrodo foi polido mecanicamente utilizando-se lixa 2000. Após o lixamento, o eletrodo era introduzido no banho tipo Watts para a deposição de níquel. Uma vez depositada a carga desejada, o eletrodo era analisado visualmente para se detectar a presença de falhas grosseiras no revestimento e, depois, rapidamente colocado na solução de dissolução/passivação. Nesta solução, o eletrodo era polarizado anodicamente a uma velocidade de varredura (VV) de 10 mV/s, numa faixa de potenciais de -500 a 200 mV e as curvas de densidade de corrente vs. potencial registradas.

7.1.1. Potencial de Deposição = -930 mV

A Tabela 18 apresenta os valores das densidades de carga de passivação e os índices de porosidade para o potencial de deposição de -930 mV. Para o cálculo dos índices de porosidade foram utilizadas a Equação 28 e a Equação 29.

TABELA 18 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000

Densidade de carga de deposição (mC/cm ²)	Espessura (μm) Equação 32	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²)		Porosidade (θ)		
		Substrato (cobre)	Revestimento (níquel) (Ver 7.1.1.1)	Iteração 1 Equação 27	Iteração 4 Equação 28	Equação 29
0	0	50,442	0	1	1	1
43,88	0,015	19,157	3,543	0,3798	0,3221	0,3095
53,32	0,0182	23,976	3,415	0,4753	0,4265	0,4076
47,98	0,0164	13,821	5,075	0,2740	0,2064	0,1734
59,15	0,0202	22,549	5,498	0,5714	0,5316	0,4625
127,8	0,0437	16,377	3,018	0,3247	0,2618	0,2648
129,1	0,0441	17,273	3,078	0,3424	0,2812	0,2814
132,0	0,0451	18,362	2,767	0,3640	0,3048	0,3092
133,4	0,0456	15,282	2,861	0,3030	0,2381	0,2462
140,1	0,0479	14,018	3,096	0,2779	0,2107	0,2165
210,9	0,0721	14,056	3,246	0,2787	0,2115	0,2143
217,6	0,0742	10,496	3,076	0,2081	0,1344	0,1471
215,4	0,0736	16,713	4,049	0,3313	0,2691	0,2511
208,6	0,0713	9,919	3,454	0,1966	0,1219	0,1282
299,6	0,1024	5,471	2,292	0,1085	0,0255	0,0630
300,0	0,1025	3,880	1,936	0,0769	0	0,0385
424,4	0,145	6,172	1,540	0,1224	0,0407	0,0918
426,1	0,1456	7,356	3,719	0,1458	0,0663	0,0721
679,9	0,2323	2,303	1,439	0,0457	0	0,0171
682,4	0,2332	4,579	2,09	0,0908	0,0062	0,0493

A Figura 45 apresenta as curvas de dissolução/passivação para um potencial de deposição (E_{DEP}) de -930 mV. Pode ser observado nesta figura que à medida que a carga de deposição de níquel aumenta, a densidade de carga de dissolução/passivação diminui, indicando uma diminuição da área de cobre exposta ao eletrólito.

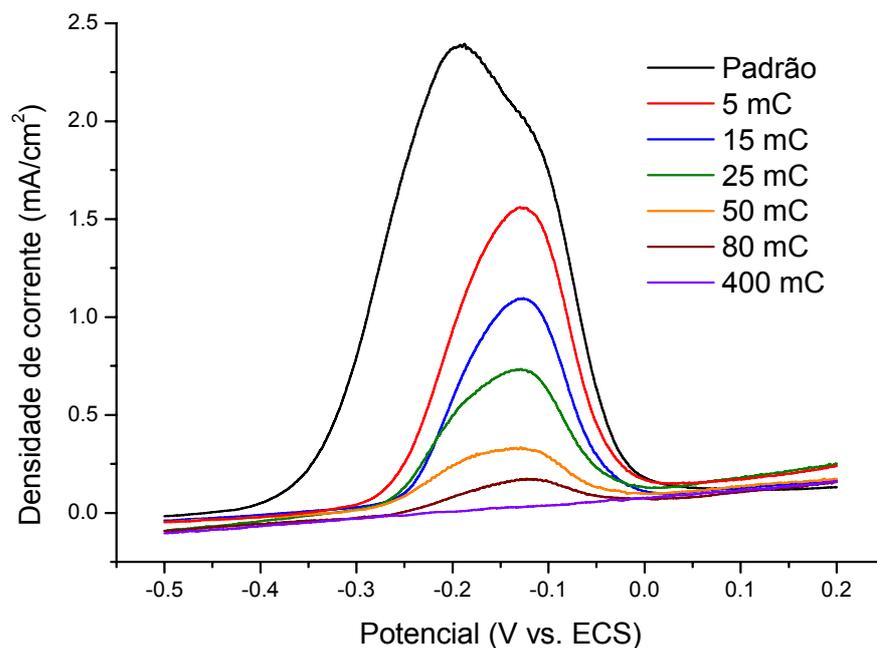


FIGURA 45 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Também verifica-se na Figura 45 que quando existe a presença do revestimento de níquel o potencial de início do processo de passivação do cobre desloca-se para valores mais positivos. No cobre sem revestimento o processo tem início em potenciais próximos de -350 mV. No caso do cobre revestido com níquel este potencial desloca-se para valores próximos de -250 mV. Isto deve-se, provavelmente, a algum efeito sinérgico que o níquel causa sobre o cobre⁽⁷⁵⁾ ou a efeitos de queda ôhmica provocados pela presença do níquel sobre a superfície do cobre que dificulta a formação do filme passivante.

7.1.1.1. Densidade de Carga de Passivação do Níquel

Para a aplicação da Equação 29 é necessário conhecer a densidade de carga de passivação do níquel a partir de cada uma das voltametrias de passivação do cobre. Esta densidade de carga foi calculada de acordo com a seção 4.2, na página 95. Os resultados obtidos são apresentados na coluna 4 da Tabela 18.

A hipótese testada para a curva de decaimento da densidade de carga de passivação do níquel foi a hipótese de um decaimento linear. Uma regressão linear é escrita geralmente da seguinte forma:

EQUAÇÃO 33

$$y = A.x + B$$

O ajuste linear foi proposto para diminuir o tempo gasto no cálculo da densidade de carga de passivação do níquel. Na condição atual, a carga de passivação do níquel é calculada a partir da curva de passivação do cobre revestido, integrando-se a base da curva (**Ver** item 4.2) numa faixa adequada de potenciais. Mas, uma vez conhecida a expressão que relaciona a densidade de carga de deposição de níquel com a densidade de carga de passivação do níquel, esta integração poderia ser eliminada e substituída por um cálculo simples utilizando a equação ajustada, de modo que seria necessário apenas uma voltametria do eletrodo revestido e uma integração para o cálculo da densidade de carga de passivação do cobre para o cálculo da porosidade de uma amostra de cobre revestida com níquel.

Os valores para os parâmetros da Equação 33, ajustados a partir dos dados da Figura 46, que foi construída com os valores da coluna 4 da Tabela 18, são apresentados na Tabela 19.

TABELA 19 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO LINEAR DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 2000

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
A	4,4243	0,3162
B	-0,0069	0,0016

A curva que melhor se ajusta aos dados é apresentada na Figura 46. Esta expressão linear relaciona a densidade de carga de passivação do níquel, $q_{PASS_{Ni}}$, medida em mC/cm^2 , à densidade de carga de deposição, q_{DEP} em mC/cm^2 . Esta relação é válida para densidades de carga de deposição de até $450 mC/cm^2$.

Para $E_{DEP} = -930 mV$, polimento mecânico com lixa 2000, temos:

EQUAÇÃO 34

$$q_{PASS_{Ni}} = 4,4243 - 0,0069 \cdot q_{DEP}$$

Coefficiente de correlação, R: -0,7375

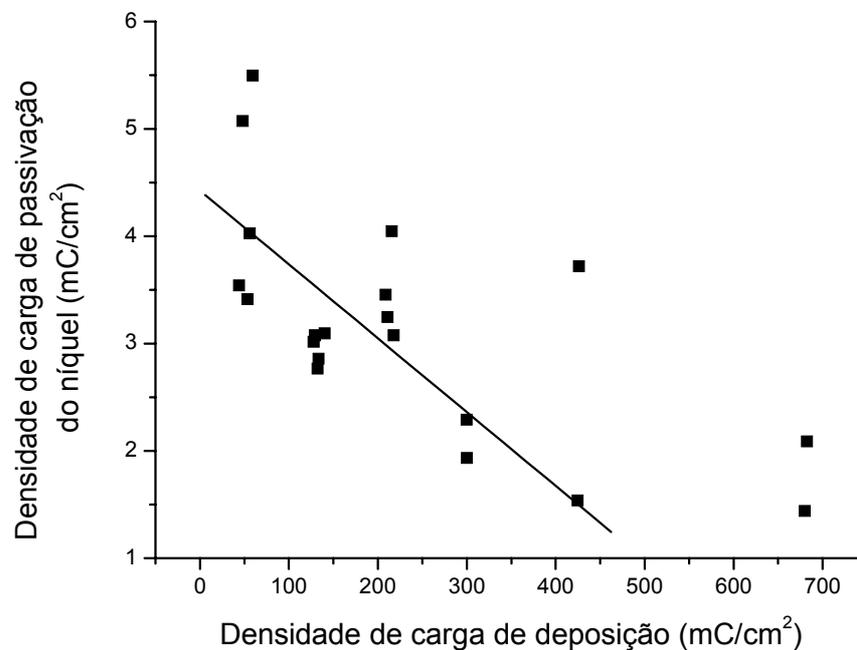


FIGURA 46 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s

Através do coeficiente de correlação verifica-se que o ajuste linear não se ajusta adequadamente aos resultados. Em vista disso podemos apenas sugerir que existe uma tendência de diminuição da densidade de carga de passivação do níquel com o aumento da densidade de carga de deposição.

7.1.1.2. Curvas de Decaimento da Porosidade

A hipótese testada para a curva de decaimento da porosidade foi a hipótese de um decaimento exponencial de primeira ordem. Uma exponencial de primeira ordem é geralmente escrita da seguinte forma:

EQUAÇÃO 35

$$y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right)$$

7.1.1.2.1. Utilização da Equação 29

Os valores para os parâmetros da Equação 35, ajustados a partir dos dados de porosidade obtidos da Figura 47, construída com os valores da coluna 7 na Tabela 18, são apresentados na Tabela 20.

TABELA 20 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE (EQUAÇÃO 29), E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 2000

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
A_1	0,9242	0,0532
t_1	92,5671	10,2536

A curva que melhor se ajusta aos dados é apresentada na Figura 47. Esta expressão exponencial relaciona a porosidade, θ , medida como fração de área de cobre exposto, à densidade de carga de deposição, q_{DEP} em mC/cm^2 .

Para $E_{DEP} = -930$ mV, polimento mecânico com lixa 2000, temos:

EQUAÇÃO 36

$$\theta = 0,9242 \cdot \exp\left(\frac{-q_{DEP}}{92,56}\right)$$

Coefficiente de correlação, R-quadrado: 0,9014

A Figura 47 apresenta o decaimento da porosidade vs. a densidade de carga de deposição de níquel e uma regressão exponencial dos dados experimentais para depósitos obtidos a -930 mV, para o eletrodo polido com lixa 2000. Esta figura foi obtida utilizando-se a Equação 29 (coluna 7 na Tabela 18).

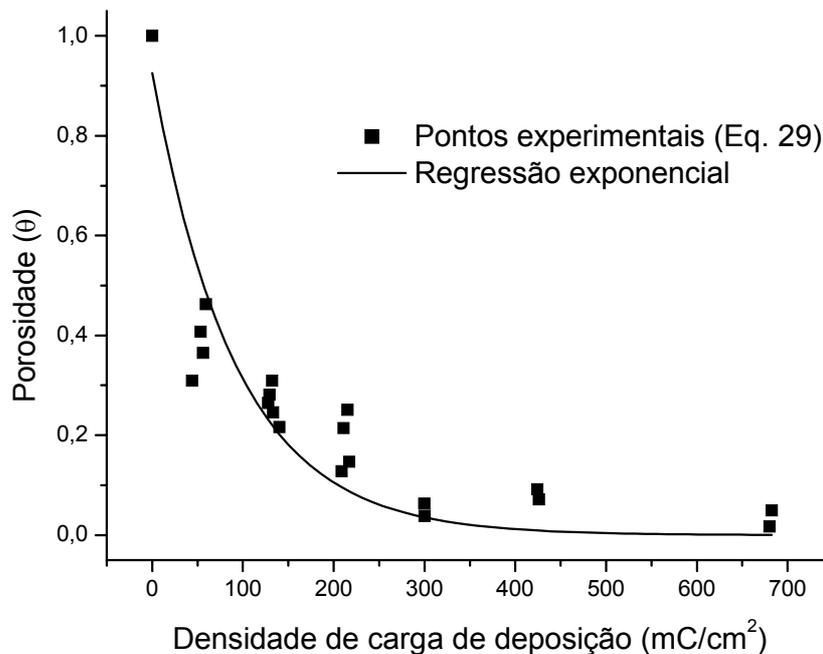


FIGURA 47 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO (EQUAÇÃO 29), E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Através da Figura 47 e do coeficiente de correlação R-quadrado, verifica-se que a hipótese de decaimento exponencial se ajusta adequadamente aos resultados.

7.1.1.2.2. Utilização da Equação 28

Os valores para os parâmetros da Equação 35, ajustados a partir dos dados de porosidade obtidos da Figura 48, construída com os valores da coluna 6 na Tabela 18, são apresentados na Tabela 21.

TABELA 21 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE (EQUAÇÃO 28), E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 2000

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
A_1	0,9356	0,04983
t_1	93,2494	9,5474

Para o $E_{DEP} = -930$ mV, polimento mecânico com lixa 2000, temos:

EQUAÇÃO 37

$$\theta = 0,9356 \cdot \exp\left(\frac{-q_{DEP}}{93,25}\right)$$

Coefficiente de correlação, R-quadrado: 0,9194

A Figura 48 apresenta o decaimento da porosidade vs. a densidade de carga de deposição e uma regressão exponencial dos dados experimentais para depósitos obtidos a -930 mV, para o eletrodo polido com lixa 2000 (coluna 6 na Tabela 18).

Novamente, verifica-se que a hipótese de decaimento exponencial se ajusta adequadamente aos resultados experimentais. Entretanto, verifica-se na Figura 47 e na Figura 48 a existência de uma porosidade residual mesmo para densidades de carga de deposição da ordem de 670 mC/cm^2 , correspondente a mais de 1600 monocamadas (considerando uma densidade de carga de deposição de $0,4 \text{ mC/cm}^2/\text{camada}$). A porosidade residual detectada pela técnica foi da ordem de 1,5 a 5 %. Esta porosidade pode estar relacionada ao fato das tensões internas e defeitos serem um fenômeno

presente em todos os metais eletrodepositados, sendo que apenas sob condições especiais obtêm-se depósitos livres de defeitos.

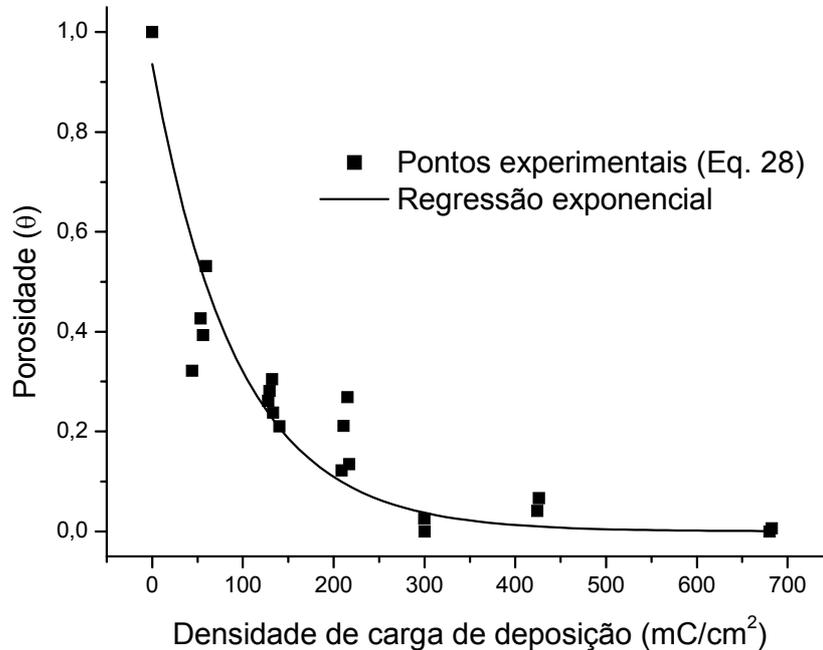


FIGURA 48 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO (EQUAÇÃO 28), E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Comparando-se as equações exponenciais ajustadas (Equação 36 e Equação 37) obtidas a partir das duas técnicas utilizadas (Equação 29 e Equação 28, respectivamente) verifica-se uma pequena diferença entre as curvas de decaimento. Esta diferença é da ordem de 3 %, valor que está dentro do erro experimental geralmente encontrado em medidas eletroquímicas utilizando eletrodos sólidos e polimento mecânico com lixas comerciais.

Os índices de porosidade calculados utilizando-se a Técnica 2 (Equação 29) foram, de maneira geral, menores do que os índices calculados utilizando-se a Técnica 1 (Equação 28). Por isso e pelo apresentado no parágrafo anterior, a Técnica 2 foi considerada mais eficiente, pois não necessita da curva padrão de passivação do níquel puro e não é necessário um procedimento iterativo para cálculo do índice de porosidade.

7.1.2. Análise por MEV

Para verificar a condição da superfície do eletrodo após a utilização da técnica proposta foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a aplicação da técnica de determinação da porosidade as ponteiros foram armazenadas em dessecador, sob vácuo e com sílica gel para diminuir a presença de umidade e evitar a deterioração das amostras. O tempo de armazenagem foi de cerca de 48 a 72 horas. As micrografias obtidas são apresentadas no Anexo 5.

Através das micrografias verifica-se que não existe ataque superficial do eletrodo de trabalho com a aplicação da técnica de polarização anódica. O aspecto das amostras após a polarização é idêntico ao aspecto de amostras que não foram submetidas ao procedimento eletroquímico (**Ver** Anexo 6).

7.2. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE – POLIMENTO MECÂNICO DO ELETRODO DE TRABALHO (LIXA 600)

Nesta etapa, foram obtidos depósitos potencioestáticos de níquel, com diversas densidades de carga de deposição diferentes e em três potenciais de deposição diferentes (-830 mV, -930 mV e -1030 mV), selecionados na região de reação de deposição do níquel.

Para cada potencial de deposição: -830, -930 e -1030 mV, foram realizados diversos depósitos de níquel sobre o substrato de cobre, ou seja, diferentes valores para a carga de deposição, Q_{DEP} . O eletrodo foi polido mecanicamente utilizando-se lixa 600 e seguiu a mesma seqüência utilizada para o eletrodo polido com lixa 2000.

7.2.1. Potencial de Deposição = -830 mV

A Tabela 22 apresenta os valores das densidades de carga de passivação e os índices de porosidade para o potencial de deposição de -830 mV.

TABELA 22 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600

Densidade de carga de deposição (mC/cm ²)	Espessura (μm) Equação 32	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²)		Porosidade (θ)		
		Substrato (cobre)	Revestimento (níquel) (Ver 7.2.1.1)	Iteração 1 Equação 27	Iteração 4 Equação 28	Equação 29
0	0	70,40	0	1	1	1
43,56	0,0149	55,37	8,139	0,7865	0,7726	0,6709
43,61	0,0149	60,75	8,073	0,8629	0,854	0,7483
131,18	0,0448	37,18	6,829	0,5281	0,4975	0,4311
166,05	0,0567	28,83	8,035	0,4095	0,3711	0,2954
211,85	0,0724	14,46	5,257	0,2054	0,1538	0,1307
213,03	0,0728	10,46	3,509	0,1486	0,0932	0,0987
296,13	0,1012	13,62	5,596	0,1935	0,1411	0,114
296,55	0,1013	6,100	3,824	0,0866	0,0273	0,0323
301,85	0,1032	14,58	4,778	0,2071	0,1556	0,1392
422,86	0,1445	15,59	4,076	0,2214	0,1709	0,1636
426,81	0,1459	8,20	3,521	0,1165	0,0591	0,0665
675,21	0,2307	9,996	5,376	0,142	0,0862	0,0656

A Figura 49 apresentada as curvas de dissolução/passivação para um potencial de deposição de -830 mV. Pode ser observado nesta figura que à medida que a densidade de deposição de níquel aumenta, a densidade de carga de passivação diminui, indicando uma diminuição da área de cobre exposta ao eletrólito.

Da mesma forma que para os revestimentos obtidos com polimento mecânico utilizando lixa 2000 e potencial de deposição de -930 mV, a Figura 49 apresenta um deslocamento do potencial de início da reação de passivação quando existe a presença

de uma camada de níquel sobre a superfície do eletrodo.

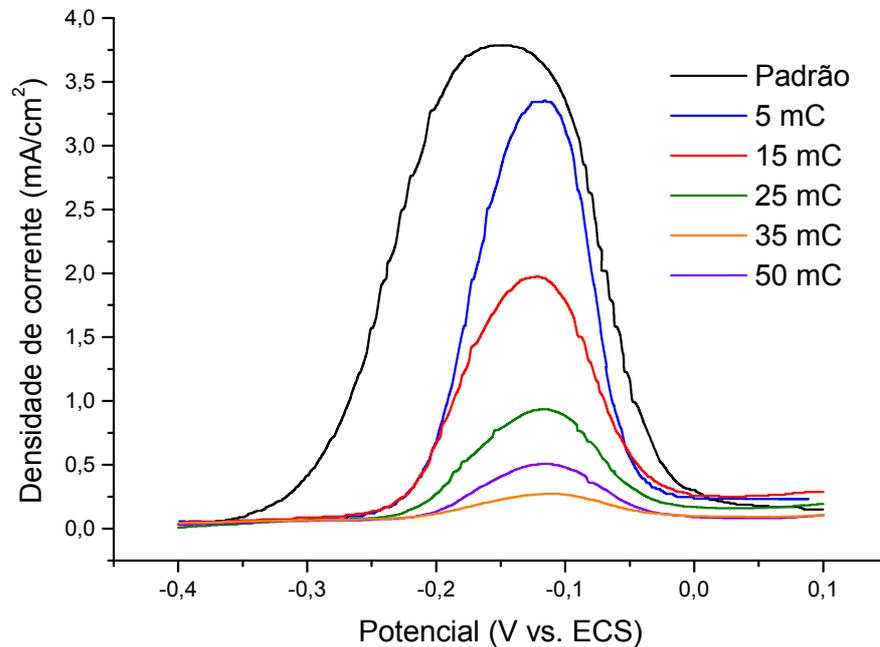


FIGURA 49 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL, E_{DEP} : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

7.2.1.1. Densidade de Carga de Passivação do Níquel

Os valores para os parâmetros da Equação 33, ajustados a partir dos dados da coluna 4 da Tabela 22 são apresentados na Tabela 23.

TABELA 23 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO LINEAR DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL, E_{DEP} : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
A	8,342	0,6929
B	-0,0118	0,0026

A curva que melhor se ajusta aos dados é apresentada na Figura 50. Esta relação é válida para densidades de carga de deposição de até 450 mC/cm².

Para $E_{\text{DEP}} = -830$ mV, polimento mecânico com lixa 600, temos:

EQUAÇÃO 38

$$q_{PASS_{Ni}} = 8,342 - 0,00118 \cdot q_{DEP}$$

Coeficiente de correlação, R: -0,8317

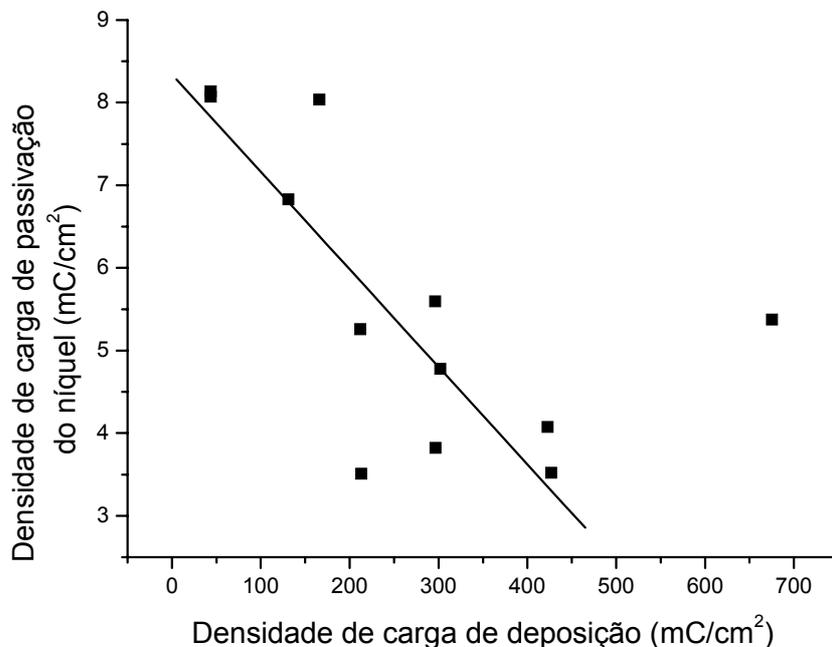


FIGURA 50 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE, E_{DEP} : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s

7.2.1.2. Curvas de Decaimento da Porosidade

A Figura 51 apresenta o decaimento da porosidade vs. a densidade de carga de deposição de níquel e uma regressão exponencial dos dados experimentais para os depósitos obtidos a -830 mV.

Os valores para os parâmetros da Equação 35, ajustados a partir dos dados da coluna 7 da Tabela 22, são apresentados na Tabela 24.

TABELA 24 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE, E_{DEP} : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
A_1	1,0003	0,0322
t_1	128,81	9,8591

A curva que melhor se ajusta aos dados é apresentada na Figura 51. Esta expressão exponencial relaciona a porosidade, θ , medida como fração da área de cobre exposto, à densidade de carga de deposição, q_{DEP} em mC/cm^2 .

Para o $E_{DEP} = -830$ mV, polimento mecânico com lixa 600, temos:

EQUAÇÃO 39

$$\theta = 1,000 \cdot \exp\left(\frac{-q_{DEP}}{128,81}\right)$$

Coefficiente de correlação, R-quadrado: 0,9762

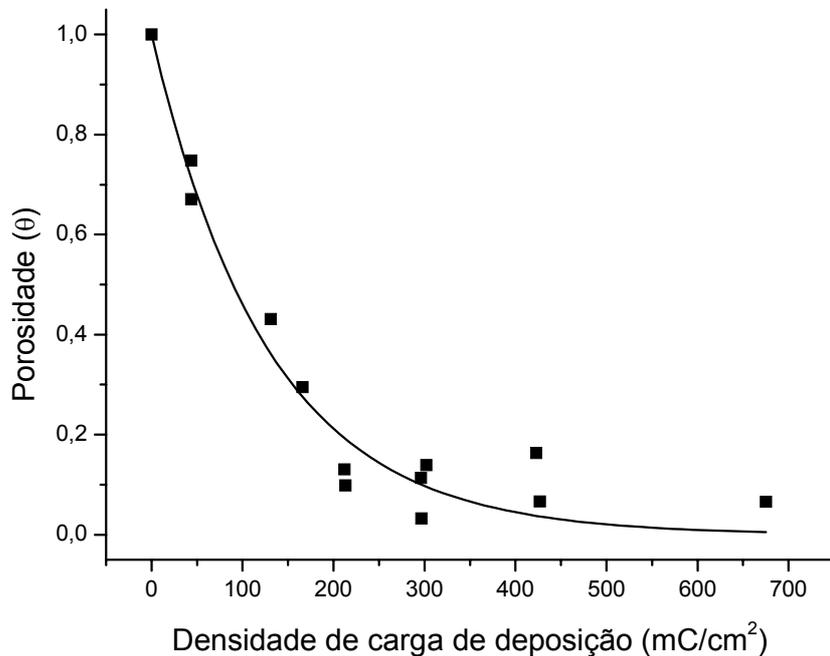


FIGURA 51 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, E_{DEP} : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

7.2.2. Potencial de Deposição = -930 mV

A Tabela 25 apresenta os valores das densidades de carga de deposição, densidades de carga de dissolução/passivação e os índices de porosidade obtidos para o potencial de deposição de -930 mV.

A Figura 52 apresenta as curvas de dissolução/passivação obtidas para o potencial de deposição de -930 mV.

TABELA 25 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600

Densidade de carga de deposição (mC/cm ²)	Espessura (μm) Equação 32	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²)		Porosidade (θ)		
		Substrato (cobre)	Revestimento (níquel) (Ver 7.2.2.1)	Iteração 1 Equação 27	Iteração 4 Equação 28	Equação 29
0	0	70,40	0	1	1	1
48,75	0,0167	31,10	7,386	0,4077	0,4055	0,3368
51,35	0,0175	27,30	5,319	0,3504	0,3480	0,3122
135,21	0,0462	9,565	4,023	0,0831	0,0797	0,0787
172,18	0,0588	12,60	4,577	0,1289	0,1256	0,1140
142,18	0,0486	11,57	5,495	0,1133	0,1100	0,0863
218,49	0,0747	9,503	6,652	0,0822	0,0788	0,0405
219,92	0,0752	8,615	4,644	0,0688	0,0653	0,0564
222,44	0,0760	10,65	6,646	0,0995	0,0961	0,0569
298,15	0,1019	7,290	4,439	0,0488	0,0453	0,0405
299,83	0,1025	7,612	3,947	0,0537	0,0502	0,0521
423,61	0,1448	4,867	2,611	0,0123	0,0086	0,0320
422,86	0,1445	7,860	2,690	0,0574	0,0539	0,0734
424,20	0,1450	4,329	3,045	0,0042	0,0005	0,0182
678,32	0,2318	6,205	4,175	0,0325	0,0289	0,0288
672,27	0,2297	7,747	5,417	0,0557	0,0522	0,0331

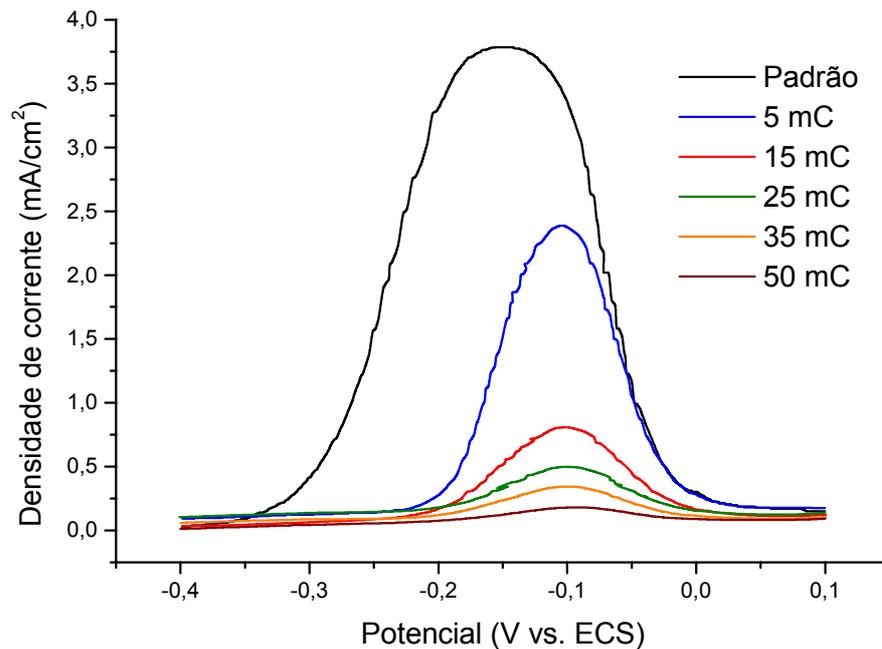


FIGURA 52 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

7.2.2.1. Densidade de Carga de Passivação do Níquel

Os valores para os parâmetros da Equação 33, ajustados a partir dos dados da coluna 4 da Tabela 25, são apresentados na Tabela 26.

TABELA 26 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO LINEAR DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
A	6,816	0,6178
B	-0,0088	0,0023

A curva que melhor se ajusta aos dados é apresentada na Figura 53. Esta relação é válida para densidades de carga de deposição de até 450 mC/cm².

Para $E_{\text{DEP}} = -930$ mV e polimento mecânico com lixa 600, temos:

EQUAÇÃO 40

$$q_{PASS_{Ni}} = 6,816 - 0,0088.q_{DEP}$$

Coeficiente de correlação, R: -0,7557

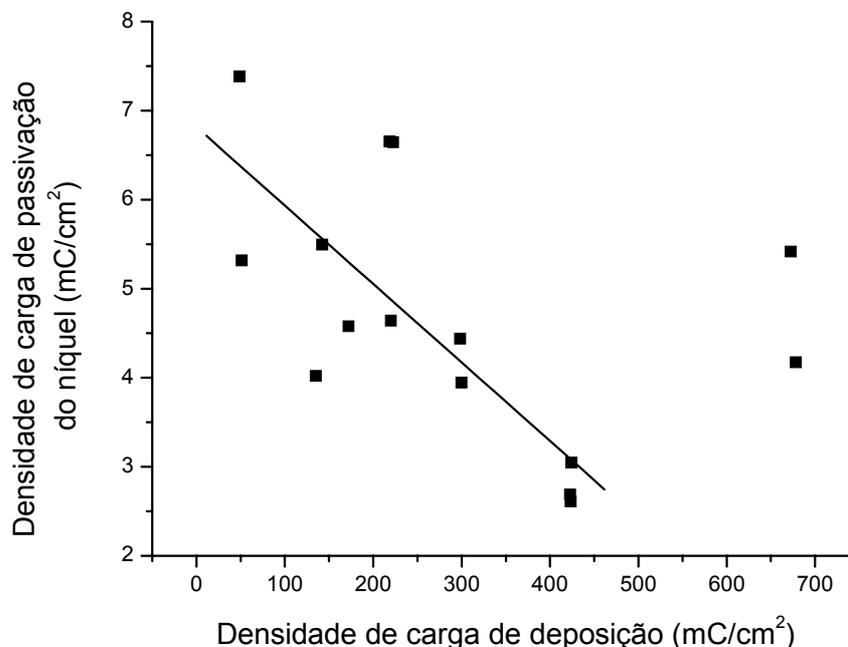


FIGURA 53 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s

7.2.2.2. Curvas de Decaimento da Porosidade

A Figura 54 apresenta o decaimento da porosidade vs. a densidade de carga de deposição de níquel e uma regressão exponencial dos dados experimentais para os depósitos obtidos a -930 mV.

Os valores para os parâmetros da Equação 35, ajustados a partir dos dados da coluna 7 da Tabela 25, são apresentados na Tabela 27.

TABELA 27 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
A_1	0,9943	0,0242
t_1	48,939	3,6766

A Equação 41 apresenta a expressão que melhor se ajusta aos dados experimentais de decaimento da porosidade para o potencial de deposição de -930 mV.

Para $E_{DEP} = -930$ mV, polimento mecânico com lixa 600, temos:

EQUAÇÃO 41

$$\theta = 0,9943 \cdot \exp\left(\frac{-q_{DEP}}{48,94}\right)$$

Coefficiente de correlação, R-quadrado: 0,9871

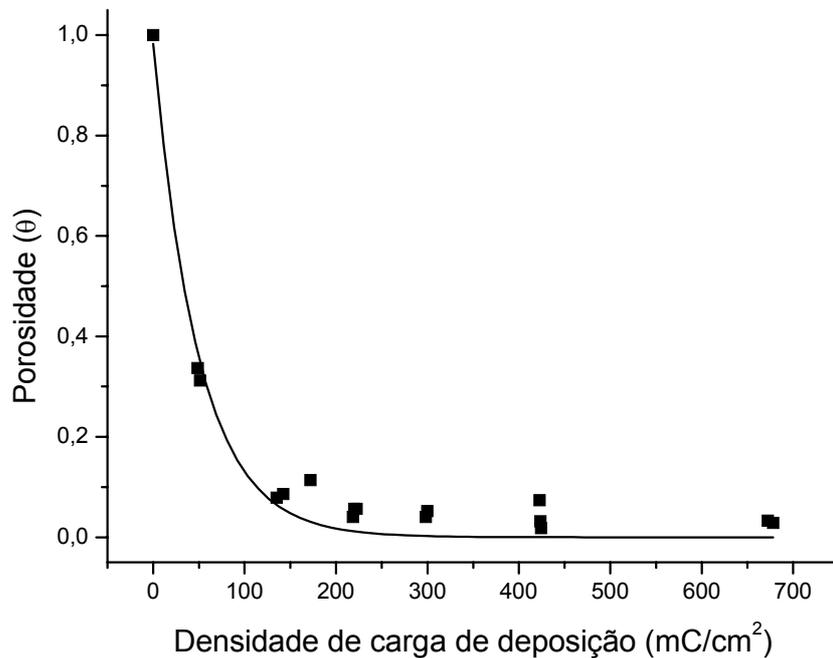


FIGURA 54 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

7.2.3. Potencial de Deposição = -1030 mV

A Tabela 28 apresenta os valores das densidades de carga de deposição, densidades de carga de dissolução/passivação e os índices de porosidade obtidos para o potencial de deposição de -1030 mV.

TABELA 28 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600

Densidade de carga de deposição (mC/cm ²)	Espessura (μm) Equação 32	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²)		Porosidade (θ)		
		Substrato (cobre)	Revestimento (níquel) (Ver 7.2.3.1)	Iteração 1 Equação 27	Iteração 4 Equação 28	Equação 29
0	0	70,40	0	1	1	1
60,18	0,0206	12,09	5,845	0,1717	0,1179	0,0887
42,45	0,0145	24,25	7,106	0,3445	0,3019	0,2435
51,77	0,0177	11,86	4,448	0,1685	0,1144	0,1053
146,97	0,0502	14,83	6,026	0,2107	0,1594	0,1251
148,82	0,0509	8,748	4,789	0,1243	0,0674	0,0562
137,90	0,0471	15,07	5,518	0,2141	0,163	0,1357
87,39	0,0299	20,61	11,085	0,2928	0,2468	0,1353
226,22	0,0773	9,298	3,949	0,1321	0,0757	0,076
249,66	0,0853	4,742	2,953	0,0674	0,0067	0,0254
228,74	0,0782	7,838	3,854	0,1113	0,0536	0,0566
312,44	0,1067	8,511	5,488	0,1209	0,0638	0,0429
286,64	0,0979	11,43	5,220	0,1624	0,1079	0,0882
318,07	0,1079	5,443	3,273	0,0773	0,0174	0,0308
439,58	0,1502	7,209	5,605	0,1024	0,0441	0,0228
440,17	0,1504	6,520	5,444	0,0926	0,0336	0,0153
420,17	0,1436	7,465	5,437	0,106	0,0479	0,0288
683,11	0,2334	5,427	4,711	0,0771	0,0171	0,0102
683,70	0,2336	7,894	6,836	0,1121	0,0544	0,015
695,63	0,2377	7,509	4,729	0,1067	0,0486	0,0395

A Figura 55 apresenta as curvas de dissolução/passivação obtidas para o

potencial de deposição de -1030 mV.

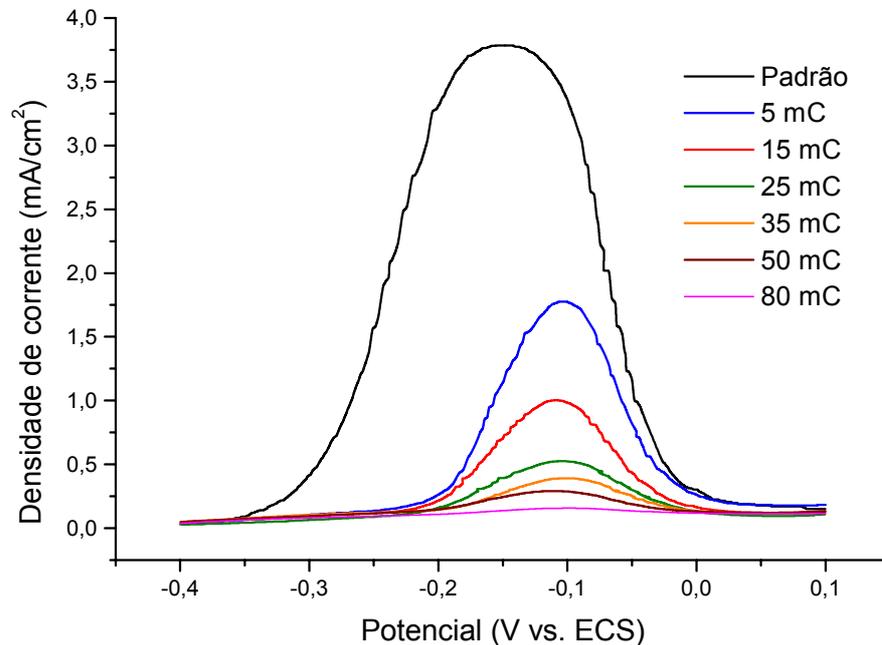


FIGURA 55 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL, E_{DEP} : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

7.2.3.1. Densidade de Carga de Passivação do Níquel

Os valores para os parâmetros da Equação 33, ajustados a partir dos dados da coluna 4 da Tabela 28, são apresentados na Tabela 29.

TABELA 29 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO LINEAR DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL, E_{DEP} : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
A	6,1373	0,663
B	-0,0069	0,0032

A curva que melhor se ajusta aos dados é apresentada na Figura 56. Esta relação é válida para densidades de carga de deposição de até 400 mC/cm².

Para $E_{DEP} = -1030$ mV e polimento mecânico com lixa 600, temos:

EQUAÇÃO 42

$$q_{PASS_{Ni}} = 6,1373 - 0,0069 \cdot q_{DEP}$$

Coefficiente de correlação, R: -0,5626

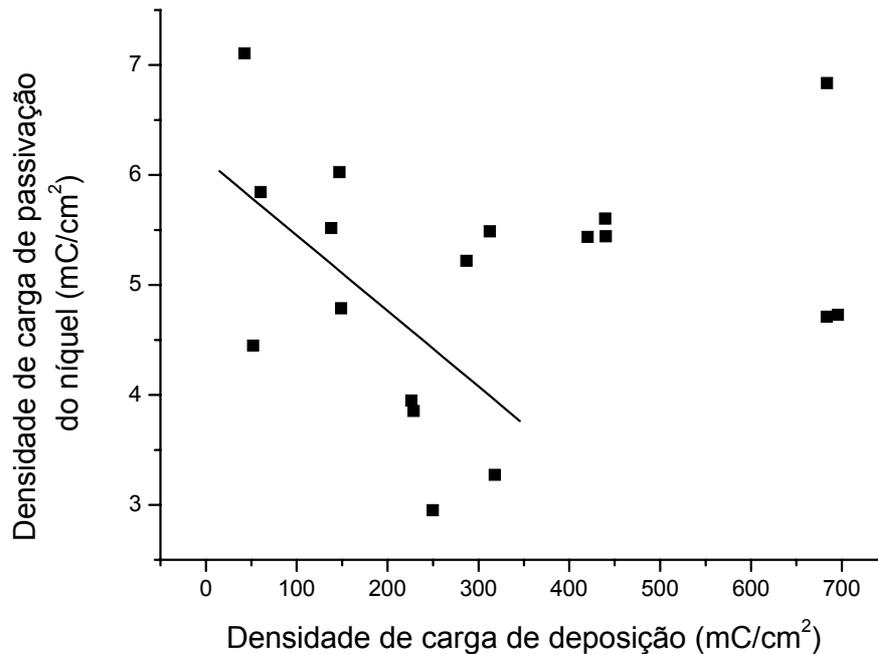


FIGURA 56 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE, E_{DEP} : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s

7.2.3.2. Curvas de Decaimento da Porosidade

A Figura 57 apresenta o decaimento da porosidade vs. a densidade de carga de deposição de níquel e uma regressão exponencial dos dados experimentais para os depósitos obtidos a -930 mV.

Os valores para os parâmetros da Equação 35, ajustados a partir dos dados da coluna 7 da Tabela 28, são apresentados na Tabela 30.

TABELA 30 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE, E_{DEP} : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
A_1	0,9982	0,0339
t_1	29,0402	3,1858

Para $E_{DEP} = -1030$ mV, polimento mecânico com lixa 600, temos:

EQUAÇÃO 43

$$\theta = 0,9982 \cdot \exp\left(\frac{-q_{DEP}}{29,04}\right)$$

Coefficiente de correlação, R-quadrado: 0,9699

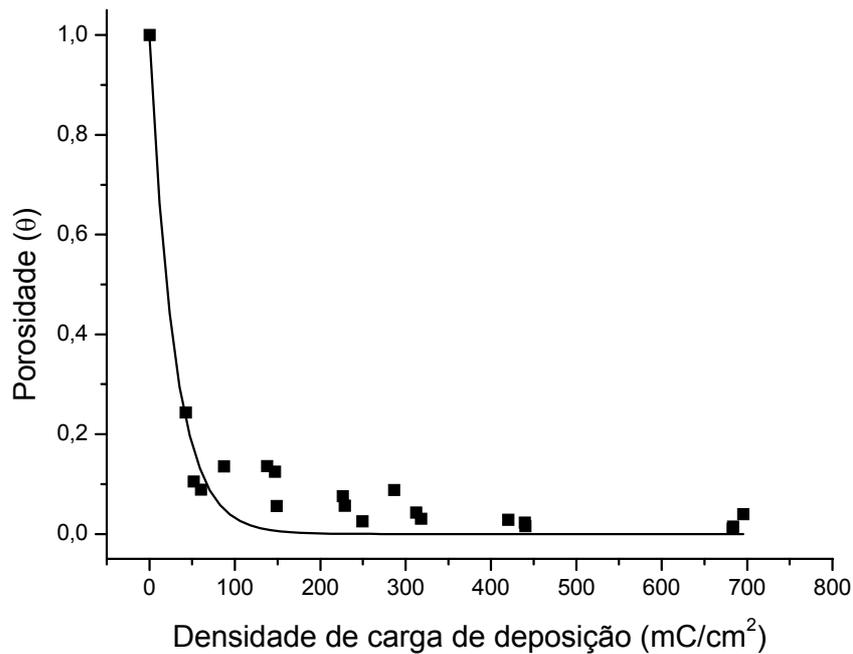


FIGURA 57 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, E_{DEP} : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

7.2.4. Análise por MEV

Para verificar a condição da superfície do eletrodo após a utilização da técnica proposta, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a aplicação da técnica de determinação da porosidade as ponteiros foram armazenadas em dessecador, sob vácuo e com sílica gel para diminuir a presença de umidade e evitar a deterioração das amostras. O tempo de armazenagem foi de cerca de 48 a 72 horas.

As micrografias obtidas são apresentadas no Anexo 7. Para todas as condições analisadas não houve um ataque das amostras durante a realização dos procedimentos eletroquímicos para a determinação da porosidade. Verifica-se que o aspecto superficial das amostras foi mantido, sem ataque, nem descolamento do revestimento.

7.3. INFLUÊNCIA DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO

Esta seção apresenta uma comparação dos resultados obtidos na seção 7.2. Foram selecionados os resultados referentes ao polimento mecânico do eletrodo com lixa 600 e comparados os efeitos do potencial de deposição sobre as curvas de decaimento da porosidade.

A Figura 58 apresenta os índices de porosidade e as curva de decaimento ajustadas para revestimentos obtidos com polimento mecânico (lixa 600) e nos três potenciais de deposição testados.

Observa-se na Figura 58 que para uma mesma densidade de carga de deposição o revestimento obtido a potencial mais negativo apresenta menor índice de porosidade. Esta menor porosidade está associada ao tamanho de grão do revestimento.

Foram obtidas imagens por MEV das amostras analisadas (**Ver Anexo 7**), no entanto, não foi possível avaliar o tamanho de grão em cada um dos potenciais de deposição utilizados. Mas, segundo FAN et al. (1991), o aumento do sobrepotencial de

deposição favorece uma maior taxa de nucleação e de crescimento, gerando grãos mais finos⁽⁶⁾. Comparado com um revestimento formado por grãos grandes, o revestimento formado por grãos finos é densamente empacotado, de modo que os poros formados nos contornos de grãos acontecerão em menor número⁽⁶⁾.

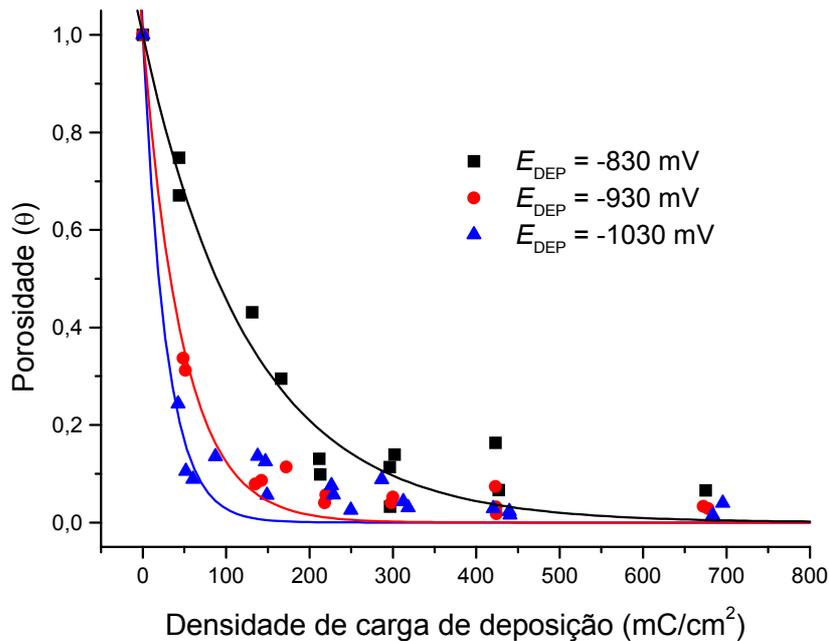


FIGURA 58 – CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Esta afirmação somente é válida para revestimentos obtidos a densidades de corrente situadas bem abaixo da densidade de corrente limite de deposição. De maneira geral, para revestimentos de níquel eletroquímico sobre bronze, temos: $i/i_L < 0,6$ – para revestimentos sobre substrato polido mecanicamente, e $i/i_L < 0,9$ – para revestimentos sobre substrato eletropolido⁽⁶⁾. Entretanto, à medida que a densidade de corrente de deposição se aproxima da densidade de corrente limite de deposição, a porosidade tende a aumentar, isto está associado ao efeito do transporte de massa sobre a distribuição da espessura do revestimento na superfície do substrato⁽⁶⁾.

7.4. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE – POLIMENTO QUÍMICO

7.4.1. Densidade de carga padrão de passivação

Da mesma forma que para o eletrodo preparado mecanicamente com lixa 600, foi determinada a densidade de carga padrão de passivação do eletrodo de cobre preparado com a utilização de lixa 600 e seguido de polimento químico.

Para o caso do eletrodo polido quimicamente, foi necessário alterar a faixa de potenciais na qual a integração da curva era realizada, pois, neste caso, houve um deslocamento do potencial de início da reação de dissolução do cobre. Este deslocamento no sentido anódico está, provavelmente, associado à existência de um filme de óxido residual sobre a superfície do eletrodo após o polimento químico⁽¹⁾. Assim, de modo a integrar apenas valores de densidade de corrente anódicas, a integração foi iniciada no ponto de densidade de corrente igual a zero, correspondendo a um potencial em torno de -300 mV. O valor da densidade de carga padrão de passivação obtida, na faixa de potenciais de -300 a 100 mV, apresentada na Figura 59, foi de 63,50 mC/cm². Os valores individuais são apresentados na Tabela 31.

TABELA 31 – DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO PARA O ELETRODO DE COBRE, PREPARADO COM LIXA 600 E SEGUIDO DE POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Polimento químico	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²)	Erro (%)
Medida 1	66,471	4,69
Medida 2	64,176	1,07
Medida 3	62,736	-1,20
Medida 4	59,652	-6,05
Medida 5	64,444	1,49
Média	63,496	–

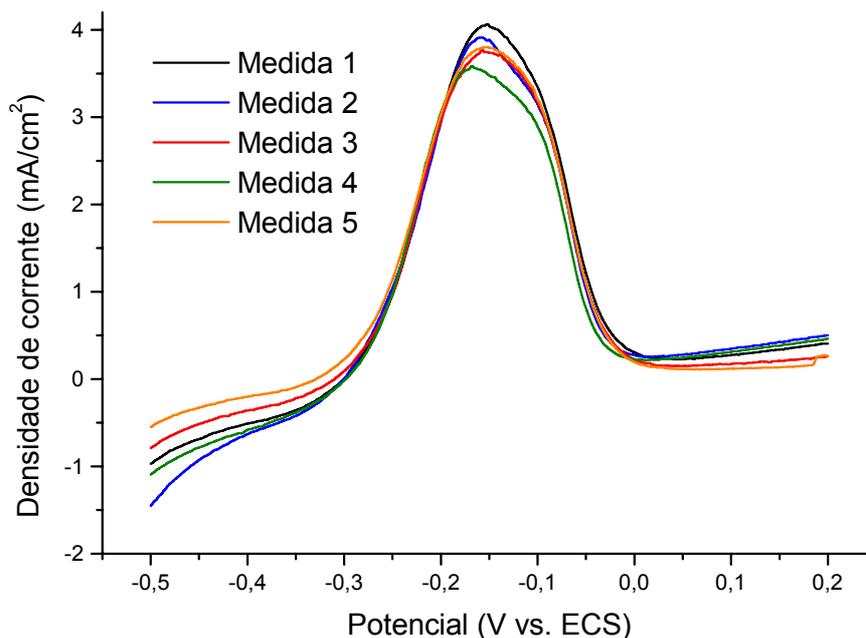


FIGURA 59 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE, POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

A Figura 60 apresenta uma comparação entre as curvas de passivação para o eletrodo de cobre com e sem polimento químico. Verifica-se o deslocamento no potencial de início da reação de dissolução do cobre. Este deslocamento indica um aumento da resistência à dissolução da superfície devido à formação de um filme protetor superficial. Este filme residual é resultante do polimento químico da superfície do eletrodo, fenômeno identificado por KERR et al. (1997) ⁽¹⁰⁾.

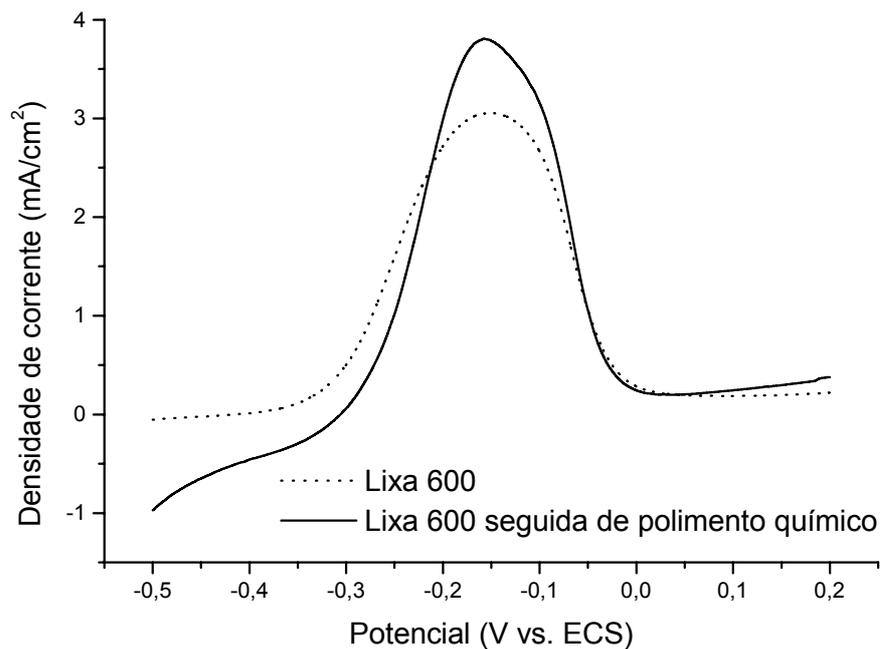


FIGURA 60 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE POLIDO COM LIXA 600 E SEGUIDO OU NÃO DE POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

7.4.2. Potencial de Deposição = -930 mV

A Tabela 32 apresenta os valores de densidades de carga de deposição, densidades de carga de dissolução/passivação e os índices de porosidade obtidos para o potencial de deposição de -930 mV.

TABELA 32 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO

Densidade de carga de deposição (mC/cm ²)	Espessura (μm) Equação 32	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²)		Porosidade (θ)		
		Substrato (cobre)	Revestimento (níquel) (Ver 7.4.2.1)	Iteração 1 Equação 27	Iteração 4 Equação 28	Equação 29
0	0	63,50	0	1	1	1
45,479	0,0155	23,35	2,531	0,3677	0,3219	0,3279
48,8655	0,0167	39,53	2,977	0,6226	0,5952	0,5757
47,9244	0,0164	34,30	3,650	0,5402	0,5068	0,4827
44,5714	0,0152	38,22	3,315	0,6019	0,573	0,5497
130,084	0,0445	21,95	5,753	0,3457	0,2982	0,2551
127,7311	0,0437	18,88	5,766	0,2973	0,2464	0,2065
130,084	0,0445	16,42	6,981	0,2586	0,2048	0,1487
127,8151	0,0437	13,84	4,473	0,218	0,1612	0,1475
204,1176	0,0698	15,17	2,713	0,2389	0,1837	0,1962
211,2605	0,0722	21,56	6,891	0,3395	0,2916	0,231
212,3529	0,0726	16,30	4,456	0,2567	0,2028	0,1865
419,8319	0,1435	3,853	2,008	0,0607	0	0,0291
421,1765	0,1439	6,286	2,033	0,099	0,0336	0,067
676,3866	0,2311	4,780	2,098	0,0753	0,0082	0,0422
678,7395	0,2320	8,614	4,360	0,1357	0,0729	0,067

A Figura 61 apresenta as curvas de dissolução/passivação obtidas para o potencial de deposição de -930 mV. Verifica-se nesta figura, que entre a curva padrão e a curva de 5 mC existe um deslocamento para potenciais mais anódicos devido ao efeito de queda ôhmica provocado pelo revestimento. Para as demais curvas verifica-se que o filme atinge uma condição estacionária com relação a queda ôhmica, pois os valores de potenciais de pico se mantêm constantes.

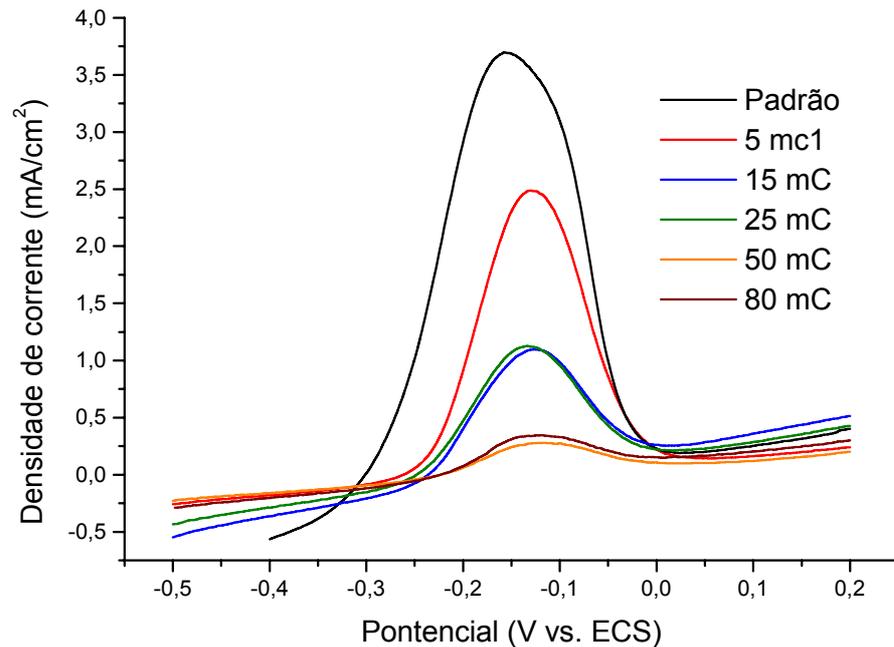


FIGURA 61 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

7.4.2.1. Densidade de Carga de Passivação do Níquel

Os valores da coluna 4 da Tabela 32 são apresentados na Figura 62. Uma característica desta figura foi a dispersão dos valores para a densidade de carga de passivação do níquel. Este comportamento é diferente do apresentado para as outras condições estudadas (polimento mecânico), nas quais a densidade de carga de passivação do níquel apresentou uma tendência de queda com o aumento da densidade de carga de deposição. Em virtude da dispersão dos resultados não foi efetuado o ajuste linear, como apresentado para os casos anteriores.

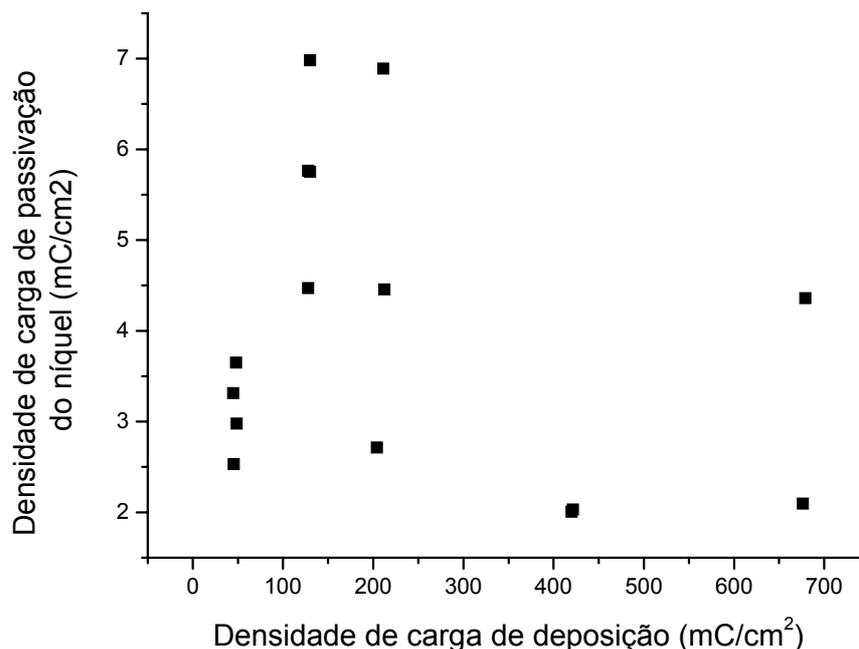


FIGURA 62 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s

7.4.2.2. Curvas de Decaimento da Porosidade

A Tabela 33 apresenta os valores dos parâmetros ajustados para os pontos experimentais de decaimento da porosidade para o potencial de deposição de -930 mV com polimento químico.

A Figura 63 apresenta o decaimento da porosidade vs. a densidade de carga de deposição de níquel e uma regressão exponencial dos dados experimentais para os depósitos obtidos a -930 mV e com polimento químico.

TABELA 33 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
A_1	0,9657	0,0496
t_1	80,6631	8,0638

Para $E_{DEP} = -930$ mV, polimento químico, temos:

EQUAÇÃO 44

$$\theta = 0,9657 \cdot \exp\left(\frac{-q_{DEP}}{80,66}\right)$$

Coefficiente de correlação, R-quadrado: 0,9316

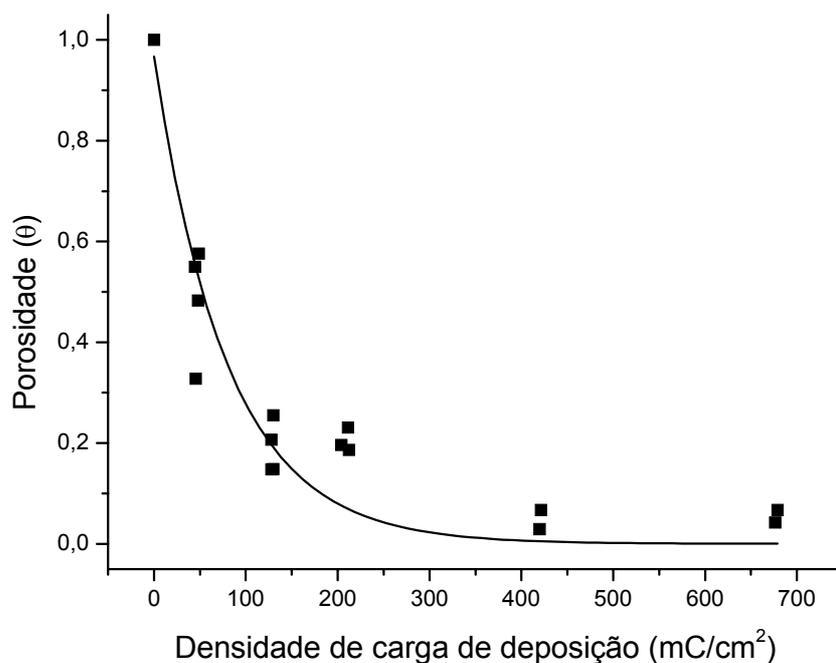


FIGURA 63 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

7.4.3. Análise por MEV

Para verificar a condição da superfície do eletrodo após a utilização da técnica proposta foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a aplicação da técnica de determinação da porosidade as ponteiras foram armazenadas em dessecador, sob vácuo e com sílica gel para diminuir a presença de umidade e evitar a deterioração das amostras. O tempo de armazenagem foi de cerca de 48 a 72 horas.

As micrografias obtidas são apresentadas no Anexo 8. Da mesma forma que para os eletrodos preparados apenas com polimento mecânico, neste caso também não houve um ataque do revestimento com a aplicação da técnica voltamétrica. Um fato que chama a atenção, é a presença de pequenos cristais, provavelmente hidróxidos, sobre a superfície do eletrodo, formados durante o processo de deposição, para a condição de carga de deposição igual a 50 mC. Verifica-se na Figura 84 que o polimento químico atacou acentuadamente a borda do eletrodo de cobre, gerando problemas para o processo de deposição na regiões atacadas. Nestas regiões, em alguns casos, o cobre permaneceu exposto, mesma com altas densidades de carga de deposição.

7.5. INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL

7.5.1. Comparação das Curvas de Decaimento da Porosidade

Esta seção apresenta uma comparação de dados obtidos a partir das seções 7.1, 7.2 e 7.4. Foram compilados os dados referentes ao potencial de deposição de -930 mV e comparados os efeitos do acabamento superficial sobre as curvas de decaimento da porosidade.

A Figura 64 apresenta uma comparação entre as curvas de decaimento da porosidade para revestimentos obtidos sobre o eletrodo preparado com lixa 2000 e com lixa 600. Verifica-se que revestimentos obtidos sobre substrato com maior rugosidade superficial apresentam porosidade menor para uma mesma densidade de carga de deposição. Esta porosidade menor pode estar associada ao mecanismo de deposição ou, os resultados podem ser influenciados pelo mecanismo de formação da camada de óxido, uma vez que segundo alguns autores, este mecanismo segue princípios semelhantes aos de deposição de metais, sendo necessário que existam defeitos superficiais para a formação de núcleos de Cu_2O e crescimento posterior dos cristais que irão formar a camada passivante.

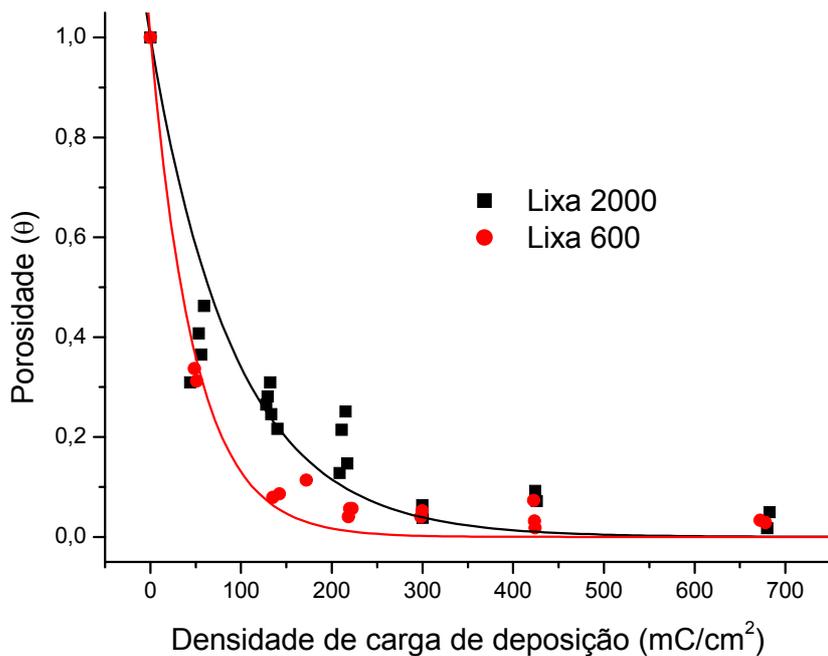


FIGURA 64 – CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, COMPARAÇÃO ENTRE POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000 E LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Na Figura 65 verifica-se que revestimentos obtidos sobre substrato polido mecanicamente com lixa 2000 e polido quimicamente apresentaram uma pequena

diferença com relação à curva de decaimento da porosidade. Verifica-se também que para uma mesma densidade de carga de deposição a porosidade de revestimentos obtidos sobre substrato polido com lixa 2000 é um pouco menor que a porosidade de revestimentos obtidos sobre substrato polido com lixa 600 e seguido de polimento químico. Esta conclusão está de acordo com o observado na Figura 64, onde a rugosidade aumenta à medida que a rugosidade do substrato diminui.

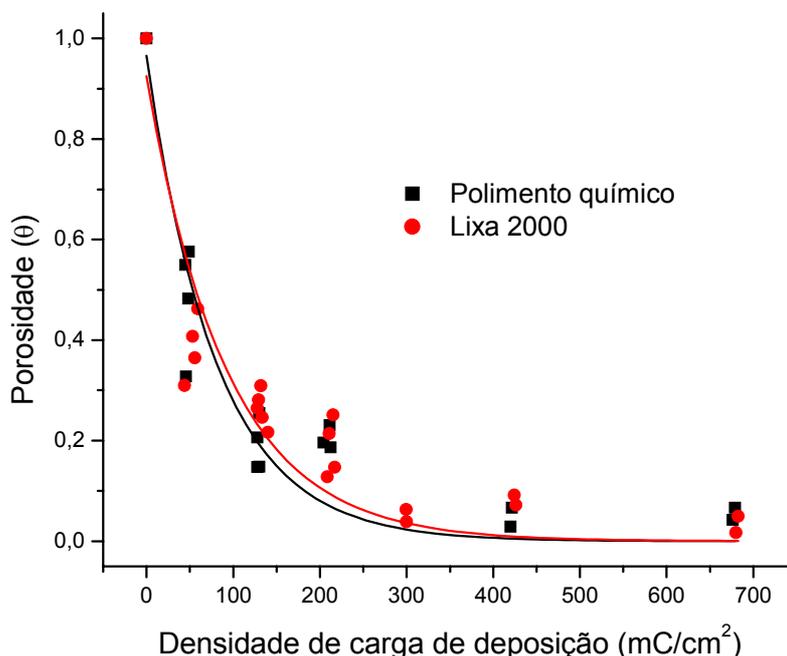


FIGURA 65 – CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, COMPARAÇÃO ENTRE POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000 E POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

7.5.2. Densidade de Carga de Deposição $\approx 130 \text{ mC/cm}^2$

Nesta etapa foram realizados depósitos com uma densidade de carga pré-determinada sobre o eletrodo de cobre preparado com condições de acabamento superficial diferentes. Foram estudadas quatro condições de polimento mecânico: lixas 600, 1000, 1500 e 2000.

Neste item as curvas foram registradas pelo menos em triplicata. O Anexo 9 apresenta tabelas com valores de densidades de carga de passivação e porosidade para o eletrodo de cobre preparado com condições de polimento mecânico distintas: lixas 600, 1000, 1500 e 2000.

A Figura 66 apresenta curvas de passivação para o cobre, obtidas para um polimento mecânico utilizando lixa 600. As curvas obtidas utilizando-se polimento mecânico com lixas 1000, 1500 e 2000 apresentaram comportamento semelhante e, por isso, não são apresentadas.

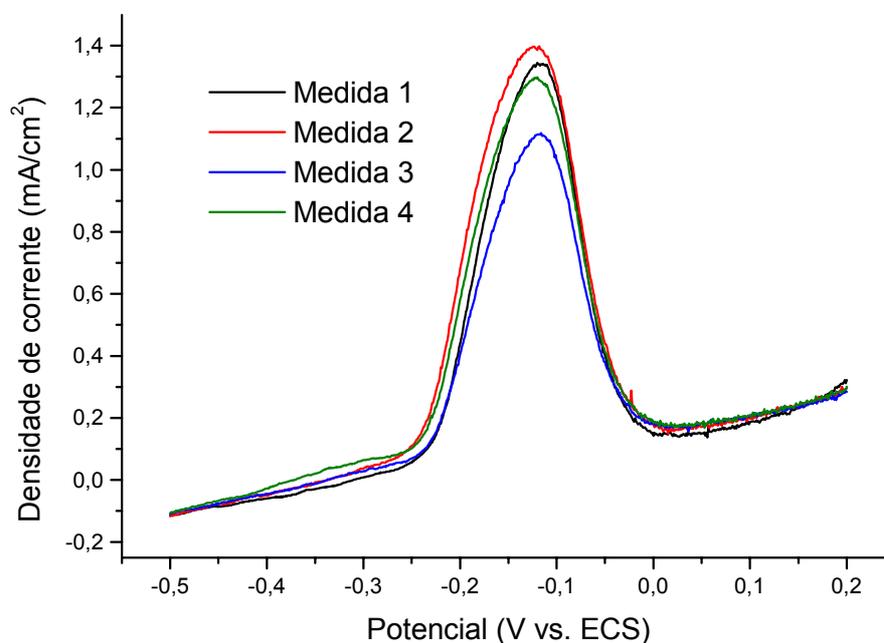


FIGURA 66 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE, DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO 132,8 mC/cm², E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

O valor da densidade de carga de passivação para um depósito de 132,8 mC/cm² (equivalente a um depósito de 15,8 mC) para o eletrodo polido utilizando lixa 600, foi obtido através da interpolação desta carga de deposição entre os pontos obtidos experimentalmente (**Ver** Figura 67). As curvas utilizadas para a interpolação dos valores correspondentes às outras condições de acabamento superficial não são apresentadas.

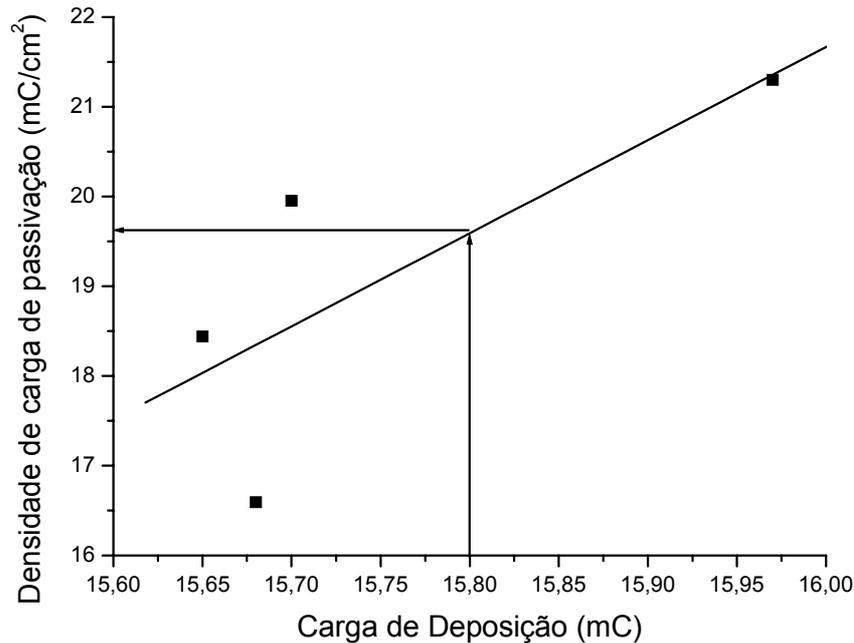


FIGURA 67 – DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO VS. CARGA DE DEPOSIÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

A Tabela 34 apresenta valores de R_a obtidos para o eletrodo de cobre polido mecanicamente com lixas variando de 600 a 2000.

TABELA 34 – VARIAÇÃO DE R_a COM A GRAMATURA DA LIXA UTILIZADA

Gramatura da lixa	R_a (μm)			
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
600	0,647	0,525	0,524	0,5653
1000	0,094	0,113	0,096	0,1010
1500	0,182	0,209	0,196	0,1957
2000	0,194	0,22	0,184	0,1993

Os perfis de rugosidade obtidos para cada uma das condições de lixamento testadas são apresentadas no Anexo 10. De acordo com os resultados da Tabela 34 e do Anexo 10, verifica-se que a rugosidade superficial aumenta na seguinte ordem: 1000 < 1500 < 2000 << 600. Este comportamento inesperado pode ser atribuído ao tipo de lixa

empregada. Embora todas fossem da marca Norton, algumas granulometrias eram de produção nacional e outras importadas.

Compilando dados da Tabela 32 e das tabelas do Anexo 9 e combinando com a Tabela 34 e admitindo que Ra para o eletrodo polido quimicamente possui superfície especular, isto é Ra próximo de zero, podemos construir a Tabela 35.

TABELA 35 – VARIAÇÃO DA POROSIDADE (EQUAÇÃO 29) COM A RUGOSIDADE SUPERFICIAL, DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO $132,8 \text{ mC/cm}^2$, E_{DEP} : -930 mV , SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l , VV : 10 mV/s

Acabamento superficial	Ra (μm)	Porosidade (θ)
Lixa 600	0,56533	0,3096
Lixa 1000	0,101	0,3370
Lixa 1500	0,19567	0,3396
Lixa 2000	0,19933	0,3899
Polimento químico	≈ 0	0,1850*

* Valor interpolado a partir da Equação 44.

A Figura 68 foi construída utilizando os valores da Tabela 35. A Figura 68 apresenta a variação da porosidade com a rugosidade superficial do substrato para uma densidade de carga de deposição de $132,8 \text{ mC/cm}^2$. Verifica-se que para os extremos de rugosidade estudados (eletrodo polido quimicamente e eletrodo polido com lixa 600) os resultados indicam índices de porosidade mais baixos. Para rugosidade superficiais intermediárias (Ra da ordem de 0,1 a 0,2) verifica-se um aumento do índice de porosidade medido.

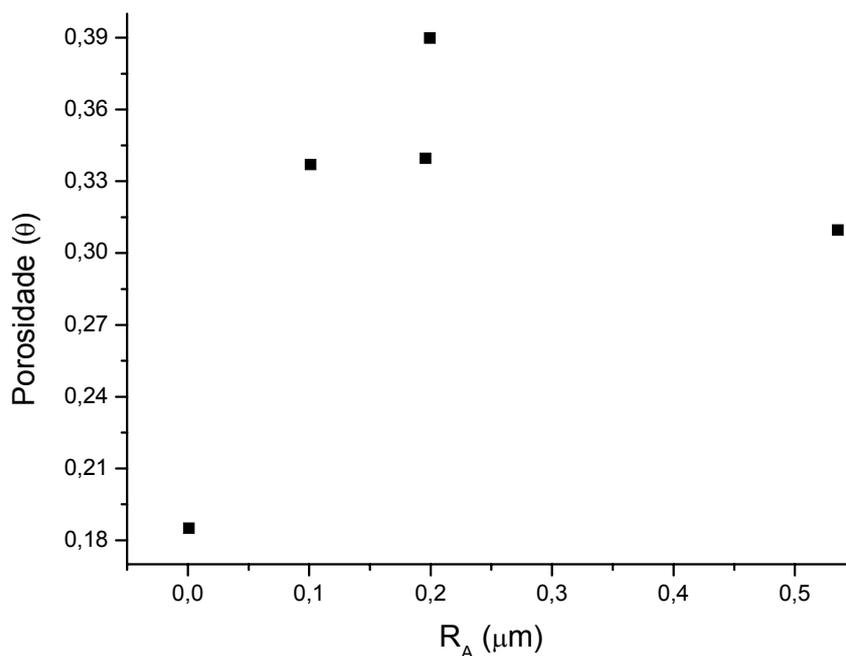


FIGURA 68 – VARIAÇÃO DA POROSIDADE (EQUAÇÃO 29) COM A RUGOSIDADE SUPERFICIAL, q_{DEP} : 132,8 mC/cm², E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO E POLIMENTO MECÂNICO COM LIXAS 600, 1000, 1500 E 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Os trabalhos encontrados na literatura sugerem uma diminuição da porosidade à medida que a rugosidade superficial diminui^{(9) (12) (53) (54)}. Os resultados obtidos concordam parcialmente com essa afirmação. Observando apenas os quatro primeiros pontos na Figura 68, verifica-se um crescimento da porosidade com o aumento da rugosidade superficial, apenas o resultado obtido com o eletrodo polido com lixa 600 não segue esta tendência.

CAPÍTULO 8

“Trabalhando arduamente 8 horas por dia você poderá se tornar chefe, e
trabalhar 12 horas por dia”.

Robert Frost (1875 – 1963), poeta americano

”E melhor ser pessimista do que otimista. O pessimista fica
feliz quando acerta e quando erra.”

Millôr Fernandes (76 anos), humorista brasileiro

8. CONCLUSÕES

8.1. SOBRE A TÉCNICA

A técnica de polarização anódica voltamétrica proposta para a avaliação da porosidade de superfícies metálicas é adequada para a determinação da porosidade de revestimentos de níquel sobre substrato de cobre. A técnica apresentou sensibilidade permitindo uma avaliação precisa da porosidade e também possibilita a obtenção de revestimentos com porosidade controlada uma vez que define uma relação entre a densidade de carga de deposição e a fração de porosidade.

A técnica pode ser aplicada sem a necessidade de um procedimento de preparação superficial muito sofisticado. De acordo com as micrografias apresentadas, mesmo para um substrato bastante irregular e para um revestimento obtido sem niveladores ou outros agentes orgânicos, a técnica foi sensível à níveis de porosidade baixos, em torno de 1 %.

A solução que apresentou os melhores resultados, para o sistema em estudo – níquel eletroquímico sobre cobre, foi uma solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3). Esta solução apresentou o comportamento desejado, com um pico de passivação bem definido para o cobre e uma pequena taxa de dissolução para o níquel. Análises de EAA indicaram a presença de níquel na solução após a passivação do eletrodo revestido em quantidades abaixo do limite de detecção do equipamento.

A concentração da solução de sulfito selecionada foi de 50 g/l, pH \approx 10. Concentrações maiores melhoram a sensibilidade da técnica pois aumentam a razão entre a densidade de carga de passivação do cobre e do níquel, mas foram descartadas devido ao custo de aquisição dos reagentes, uma vez que a solução não era reutilizada.

A velocidade de varredura selecionada foi de 10 mV/s. Velocidades menores

melhoram a sensibilidade da técnica pois aumentam a razão entre a densidade de carga de passivação do cobre e do níquel, mas foram descartadas pois também aumentam o tempo de análise e as voltametrias apresentavam um ruído mais intenso do que nas outras condições.

Utilizando-se eletrodos preparados com diferentes granulometrias de lixas comerciais e com polimento químico, verificou-se que a densidade de carga padrão de passivação do cobre independe da rugosidade superficial do eletrodo.

Utilizando-se eletrodos de cobre de diferentes diâmetros, verificou-se que a densidade de carga padrão de passivação do cobre independe do diâmetro do eletrodo de cobre. De onde conclui-se que, para a faixa de diâmetros testadas não existe influência das bordas para o caso de um eletrodo revestido, sobre a densidade de carga de dissolução/passivação calculada.

A solução de polimento químico selecionada não apresentou os resultados esperados, pois houve um ataque preferencial da borda dos eletrodos, gerando problemas para a deposição posterior de níquel. Verificou-se que o polimento químico desloca o potencial de início da reação de dissolução do cobre para valores mais anódicos. Este deslocamento está associado à existência de um filme de óxido residual sobre a superfície do eletrodo após o polimento químico⁽¹⁾.

Comparando-se as equações exponenciais ajustadas (Equação 36 e Equação 37) obtidas a partir das duas técnicas utilizadas (Equação 29 e Equação 28, respectivamente) verifica-se uma pequena diferença entre as curvas de decaimento. Esta diferença é da ordem de 3 %, valor que está dentro do erro experimental geralmente encontrado em medidas eletroquímicas utilizando eletrodos sólidos e polimento mecânico com lixas comerciais.

Os índices de porosidade calculados utilizando-se a Técnica 2 (Equação 29) foram, de maneira geral, menores do que os índices calculados utilizando-se a Técnica 1 (Equação 28). Por isso e pelo apresentado no parágrafo anterior, a Técnica 2 foi

considerada mais eficiente, pois não necessita da curva padrão de passivação do níquel puro e não é necessário um procedimento iterativo para cálculo do índice de porosidade.

8.2. SOBRE A POROSIDADE

A curvas de decaimento da porosidade para todos os casos testados apresentaram um decaimento exponencial com relação à carga depositada e, conseqüentemente, com relação à espessura do revestimento. Em todos os casos testados o coeficiente de correlação R^2 (R-quadrado) apresentou valores superiores a 90 %, indicando uma boa correlação entre os resultados experimentais e o modelo proposto.

Pode-se observar que a porosidade quando calculada pelas equações obtidas a partir dos dados experimentais (Equação 39, Equação 41 e Equação 43) tende a zero (0,1 %) para densidades de carga de deposição da ordem de 900 mC/cm², 350 mC/cm² e 200 mC/cm² para os potenciais de deposição de -830 mV, -930 mV e -1030 mV, respectivamente, para o eletrodo polido com lixa 600.

A técnica detectou a existência de uma porosidade residual para densidades de carga da ordem de 670 mC/cm², correspondente a mais de 1600 monocamadas (considerando 0,4 mC/cm²/camada). A porosidade residual detectada pela técnica foi da ordem de 1,5 a 5 %. Esta porosidade pode estar relacionada ao fato das tensões internas e defeitos serem um fenômeno presente em todos os metais eletrodepositados, sendo que apenas sob condições especiais obtêm-se depósitos livres de defeitos.

Quando existe a presença do revestimento de níquel, o potencial de início do processo de passivação do cobre desloca-se para valores mais positivos. No cobre sem revestimento o processo tem início em potenciais próximos de -350 mV. No caso do cobre revestido com níquel este potencial desloca-se para valores próximos de -250 mV. Isto deve-se, provavelmente, a algum efeito sinérgico que o níquel causa sobre o

cobre⁽⁷⁵⁾ ou a efeitos de queda ôhmica provocados pela presença do níquel sobre a superfície do cobre que dificulta a formação do filme passivante.

Observando os resultados, verifica-se que revestimentos obtidos a potenciais mais negativos apresentaram porosidade menor para uma mesma densidade de carga de deposição. Esta porosidade menor está associada ao sobrepotencial de deposição aplicado que favorece uma maior taxa de nucleação, gerando grãos mais finos e densamente empacotados. Segundo FAN et al. (1991) esta afirmação é válida para revestimentos obtidos a densidades de corrente situadas bem abaixo da densidade de corrente limite de deposição. De maneira geral, para revestimentos de níquel eletroquímico sobre bronze, temos: $i/i_L < 0,6$ – para revestimentos sobre substrato polido mecanicamente⁽⁶⁾.

Observando os resultados verifica-se que revestimentos obtidos sobre substrato com maior rugosidade superficial apresentam porosidade menor para uma mesma densidade de carga de deposição. Esta porosidade menor pode estar associada ao mecanismo de deposição ou, os resultados podem ser influenciados pelo mecanismo de formação da camada de óxido, uma vez que segundo alguns autores, este mecanismo segue princípios semelhantes aos de deposição de metais, sendo necessário que existam defeitos superficiais para a formação de núcleos de Cu_2O e crescimento posterior dos cristais que irão formar a camada passivante.

8.3. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar estudos utilizando microeletrodos, simulando poros com diâmetros da mesma ordem de grandeza dos encontrados nos eletrodos revestidos, visando verificar a influência de fenômenos de difusão esférica sobre a densidade de carga de passivação do cobre.

Realizar estudos utilizando eletrodo rotatório, visando eliminar influência de fenômenos difusivos sobre o mecanismo de passivação e garantindo controle por ativação (transferência de carga).

Realizar estudos com velocidades de varredura de 5 mV/s ou menores, pois nestas condições é possível aumentar a sensibilidade da técnica, além de nos aproximarmos de condições estacionárias.

Comparar a técnica com outras técnicas de determinação quantitativa da porosidade, visando conhecer o limite de sensibilidade e a precisão da técnica.

Estudar o efeito do sulfito de sódio sobre as curvas anódicas e catódica do cobre se comparado às curvas obtidas em meio aquoso sem sulfito de sódio. Determinar o potencial de corrosão do cobre na solução de sulfito de sódio.

Adaptar a aplicação da técnica de dissolução anódica voltamétrica a outros sistemas substrato/revestimento, verificando a possibilidade de utilização da mesma para a determinação quantitativa da porosidade de filmes não-metálicos sobre substrato metálico.

ANEXOS

ANEXO 1 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO PARA OS ELETRODOS DE COBRE (ECM) E NÍQUEL (EN), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VELOCIDADES DE VARREDURA: 5, 10, 20 E 40 mV/s.....	197
ANEXO 2 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO E DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO PARA O ELETRODO DE COBRE (EDR), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s, VR: 0, 100, 200 E 300 rpm.....	198
ANEXO 3 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO E DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO PARA O ELETRODO DE COBRE MACIÇO (ECM), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s, DIÂMETROS DE 4,43 mm, 2,63 mm, 1,64 mm E 1,08 mm.....	199
ANEXO 4 – MICROGRAFIAS DOS ELETRODOS DE COBRE POLIDOS QUIMICAMENTE	200
ANEXO 5 – MICROGRAFIAS DOS ELETRODOS POLIDOS MECANICAMENTE COM LIXA 2000 E SUBMETIDOS À TÉCNICA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA.....	202
ANEXO 6 – MICROGRAFIAS DOS ELETRODOS DE COBRE PREPARADOS COM POLIMENTO MECÂNICO UTILIZANDO LIXAS: 600, 1000, 1500 E 2000	204
ANEXO 7 – MICROGRAFIAS DOS ELETRODOS POLIDOS MECANICAMENTE COM LIXA 600 E SUBMETIDOS À TÉCNICA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA.....	206
ANEXO 8 – MICROGRAFIAS DOS ELETRODOS PREPARADAS COM POLIMENTO QUÍMICO E SUBMETIDAS À TÉCNICA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA.....	210
ANEXO 9 – VALORES DE DENSIDADES DE CARGA DE PASSIVAÇÃO E POROSIDADE PARA O ELETRODO DE COBRE, E_{DEP} : -930 mV, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXAS: 600, 1000, 1500 E 2000	213
ANEXO 10 – PERFIS DE RUGOSIDADE PARA OS ELETRODOS POLIDOS MECANICAMENTE COM LIXAS 600, 1000, 1500 E 2000	215

ANEXO 1 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO PARA OS ELETRODOS DE COBRE (ECM) E NÍQUEL (EN), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VELOCIDADES DE VARREDURA: 5, 10, 20 E 40 mV/s

TABELA 36 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO PARA OS ELETRODOS DE COBRE (ECM) E NÍQUEL (EN), VV: 5 E 10 mV/s

	VV: 5 mV/s		$\frac{q^0_{PASS}}{q^0_{REV}}$	VV: 10 mV/s		$\frac{q^0_{PASS}}{q^0_{REV}}$
	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²) Faixa = -400 a 100 mV			Densidade de carga de passivação (mC/cm ²) Faixa = -400 a 100 mV		
	Cobre	Níquel		Cobre	Níquel	
Medida 1	90,362	3,768	–	54,470	3,281	–
Medida 2	90,658	3,876	–	54,318	3,580	–
Medida 3	85,650	3,856	–	56,766	3,584	–
Média	88,890	3,833	23,19	55,185	3,482	15,85

TABELA 37 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO PARA OS ELETRODOS DE COBRE (ECM) E NÍQUEL (EN), VV: 20 E 40 mV/s

	VV: 20 mV/s		$\frac{q^0_{PASS}}{q^0_{REV}}$	VV: 40 mV/s		$\frac{q^0_{PASS}}{q^0_{REV}}$
	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²) Faixa = -400 a 100 mV			Densidade de carga de passivação (mC/cm ²) Faixa = -400 a 100 mV		
	Cobre	Níquel		Cobre	Níquel	
Medida 1	38,156	2,635	–	21,198	2,290	–
Medida 2	36,651	2,201	–	23,647	3,015	–
Medida 3	36,129	2,960	–	20,674	3,195	–
Medida 4	–	–	–	24,758	–	–
Média	36,979	2,599	14,23	22,569	2,833	7,97

ANEXO 2 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO E DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO PARA O ELETRODO DE COBRE (EDR), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s, VR: 0, 100, 200 E 300 rpm

TABELA 38 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO E DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO PARA O COBRE (EDR), VR: 0 E 100 rpm, VV: 10 mV/s

	VR: 0 rpm			VR: 100 rpm		
	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²) Faixa = -400 a 100 mV	Erro (%)	Densidade de corrente de pico, i_{PICO} (mA/cm ²)	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²) Faixa = -400 a 100 mV	Erro (%)	Densidade de corrente de pico, i_{PICO} (mA/cm ²)
Medida 1	72,67	-7,12	3,343	110,65	-14,98	5,540
Medida 2	85,44	9,20	3,759	120,47	-7,43	5,995
Medida 3	68,90	-11,94	3,172	130,04	-0,08	6,056
Medida 4	84,23	7,65	3,670	137,74	5,84	6,661
Medida 5	79,97	2,21	3,428	141,80	8,96	6,739
Medida 6	–	–	–	140,16	7,70	6,714
Media	78,242	–	3,474	130,14	–	6,284

TABELA 39 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO E DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO PARA O COBRE (EDR), VR: 200 E 300 rpm, VV: 10 mV/s

	VR: 0 rpm			VR: 100 rpm		
	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²) Faixa = -400 a 100 mV	Erro (%)	Densidade de corrente de pico, i_{PICO} (mA/cm ²)	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²) Faixa = -400 a 100 mV	Erro (%)	Densidade de corrente de pico, i_{PICO} (mA/cm ²)
Medida 1	209,45	4,90	11,283	214,08	9,59	11,843
Medida 2	198,07	-0,80	11,175	199,99	2,38	11,030
Medida 3	191,50	-4,09	10,254	171,96	-11,97	10,165
Média	199,67	–	10,904	195,34	–	11,013

ANEXO 3 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO E DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO PARA O ELETRODO DE COBRE MACIÇO (ECM), SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s, DIÂMETROS DE 4,43 mm, 2,63 mm, 1,64 mm E 1,08 mm

TABELA 40 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO PARA O ELETRODO DE COBRE, DIÂMETRO: 4,43 mm (ECM) E 2,63 mm (ECM2), VV: 10 mV/s

	Diâmetro: 4,43 mm			Diâmetro: 2,63 mm		
	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²) Faixa = -400 a 100 mV	Erro (%)	Densidade de corrente de pico, i_{PICO} (mA/cm ²)	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²) Faixa = -400 a 100 mV	Erro (%)	Densidade de corrente de pico, i_{PICO} (mA/cm ²)
Medida 1	82,489	3,73	4,33	78,391	-0,66	4,39
Medida 2	78,490	-1,29	4,37	77,731	-1,50	4,39
Medida 3	81,082	1,97	4,44	80,257	1,70	4,48
Medida 4	77,280	-2,82	4,21	78,749	-0,21	4,41
Medida 5	78,255	-1,59	4,34	79,443	0,67	4,40
Média	79,519	–	4,34	78,914	–	4,41

TABELA 41 – VALORES DE DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO PARA O ELETRODO DE COBRE, DIÂMETRO: 1,64 mm (ECM6) E 1,08 mm (ECM8), VV: 10 mV/s

	Diâmetro: 1,64 mm			Diâmetro: 1,08 mm		
	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²) Faixa = -400 a 100 mV	Erro (%)	Densidade de corrente de pico, i_{PICO} (mA/cm ²)	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²) Faixa = -400 a 100 mV	Erro (%)	Densidade de corrente de pico, i_{PICO} (mA/cm ²)
Medida 1	76,367	-6,50	4,36	81,628	0,41	4,44
Medida 2	84,084	2,95	4,60	79,303	-2,45	4,30
Medida 3	82,539	1,06	4,54	81,029	-0,33	4,39
Medida 4	83,111	1,76	4,54	83,262	2,42	4,45
Medida 5	82,280	0,74	4,50	81,253	-0,05	4,37
Média	81,676	–	4,51	81,295	–	4,39

ANEXO 4 – MICROGRAFIAS DOS ELETRODOS DE COBRE POLIDOS QUIMICAMENTE

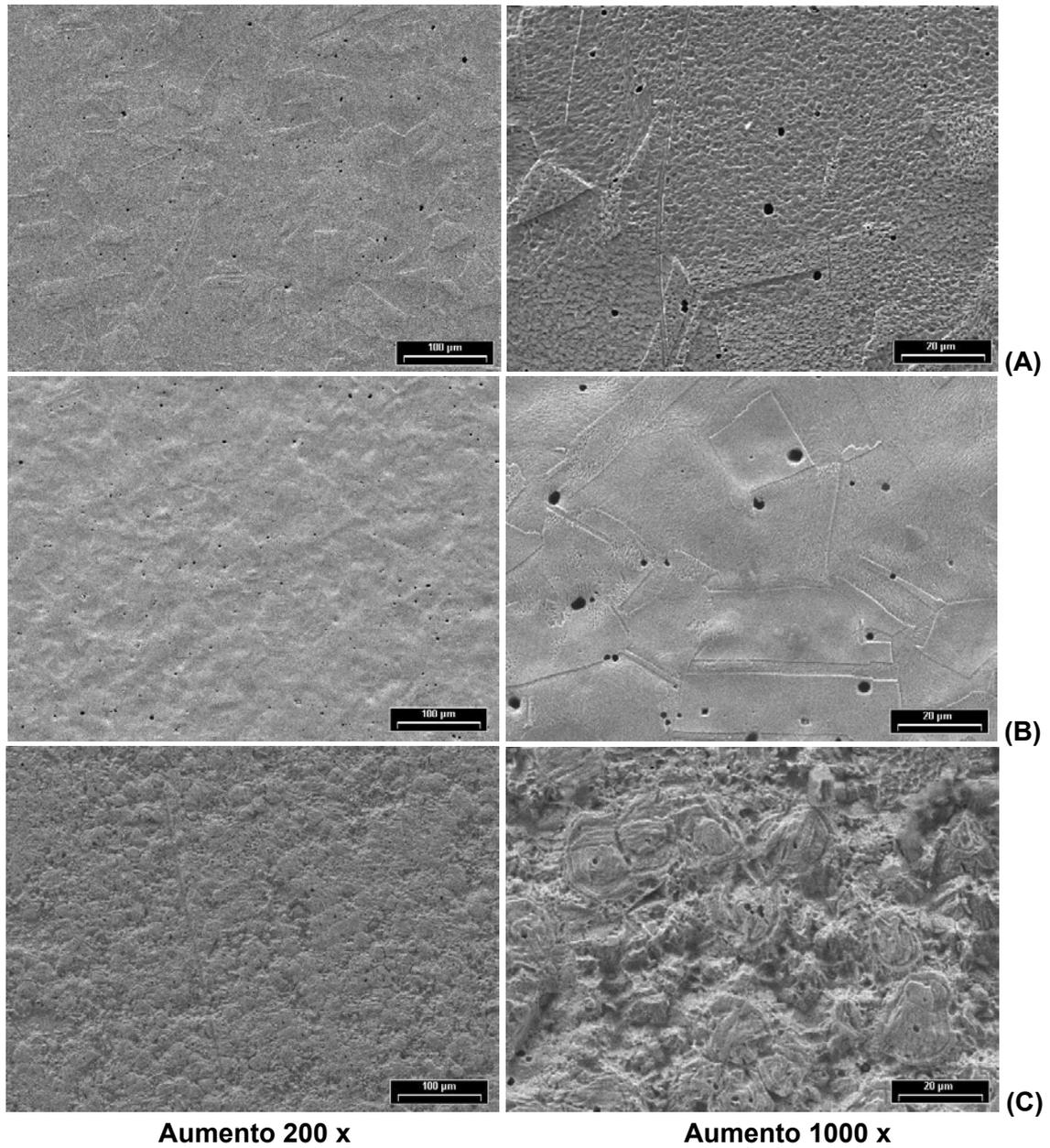


FIGURA 69 – ASPECTO SUPERFICIAL DO COBRE APÓS POLIMENTO QUÍMICO (VER SEÇÃO 6.7),
(A) CONDIÇÃO 3, (B) CONDIÇÃO 4, (C) CONDIÇÃO 5

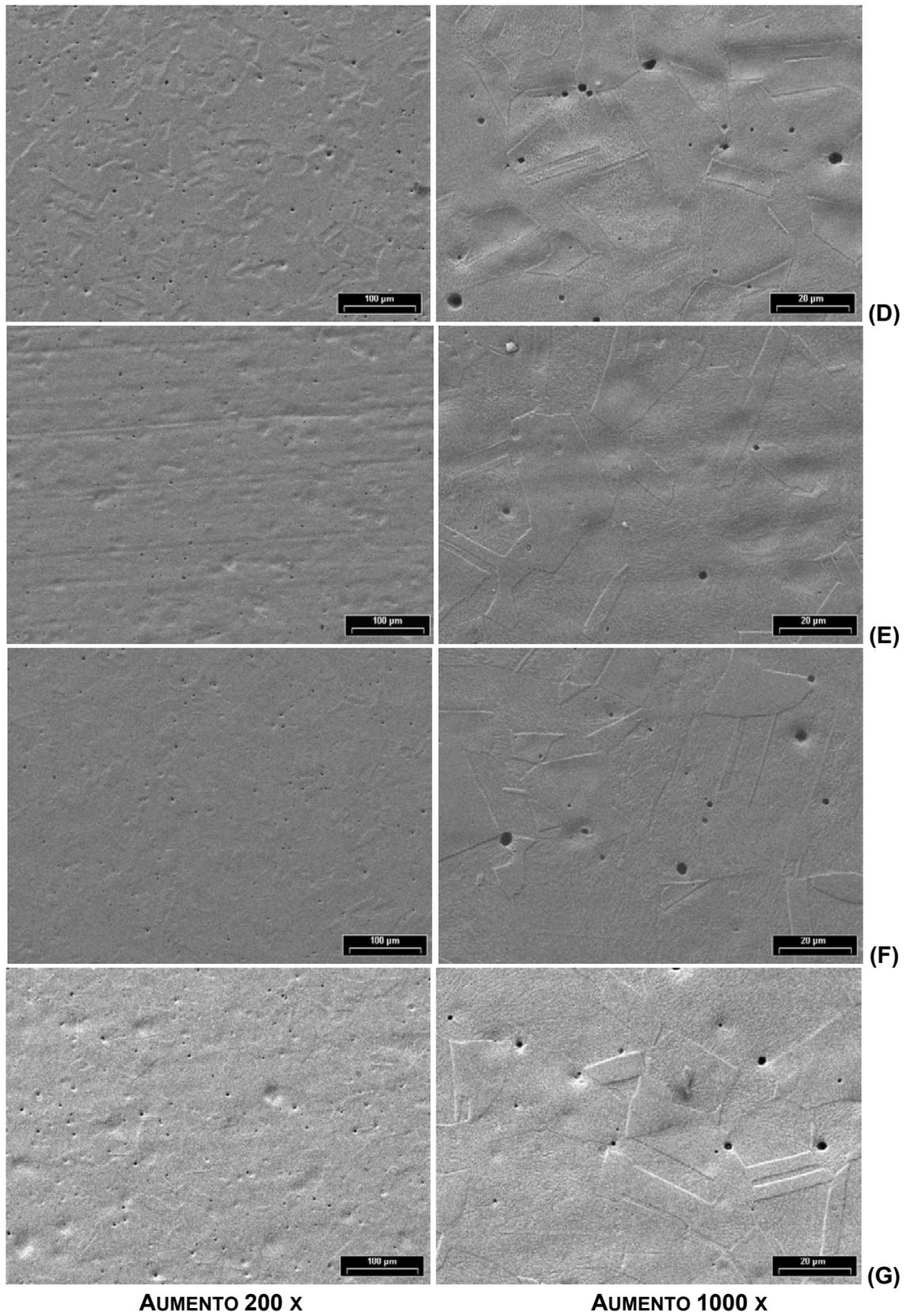


FIGURA 70 – ASPECTO SUPERFICIAL DO COBRE APÓS POLIMENTO QUÍMICO (VER SEÇÃO 6.7),
(D) CONDIÇÃO 6, (E) CONDIÇÃO 15, (F) CONDIÇÃO 16 E (G) CONDIÇÃO 18

ANEXO 5 – MICROGRAFIAS DOS ELETRODOS POLIDOS MECANICAMENTE COM LIXA 2000 E
SUBMETIDOS À TÉCNICA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA

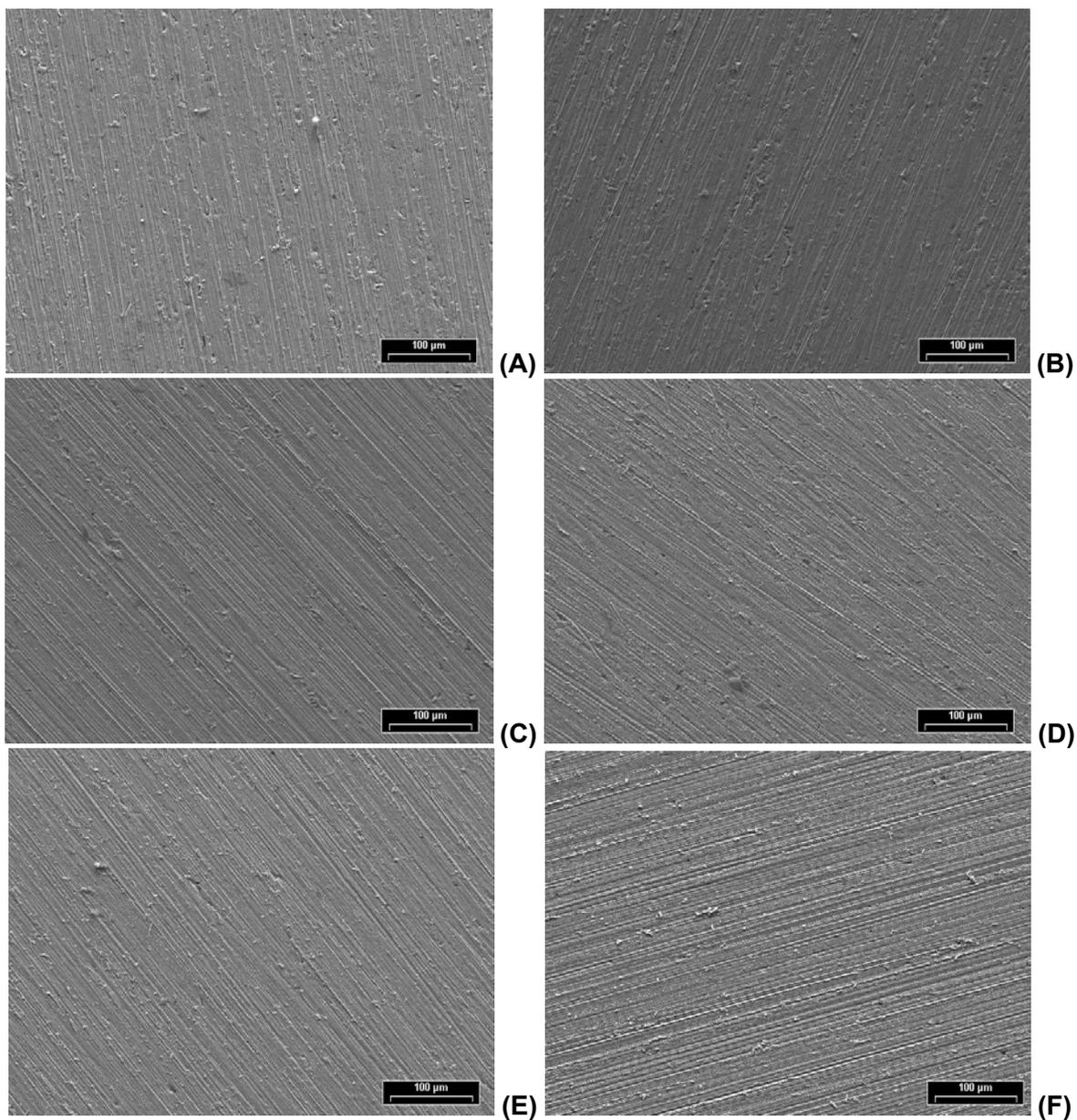


FIGURA 71 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, $E_{\text{DEP}}: -930$ mV, LIXA 2000, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 25 mC, (D) 35 mC, (E) 50 mC E (F) 80 mC
– VISTA GERAL (AUMENTO 200 X)

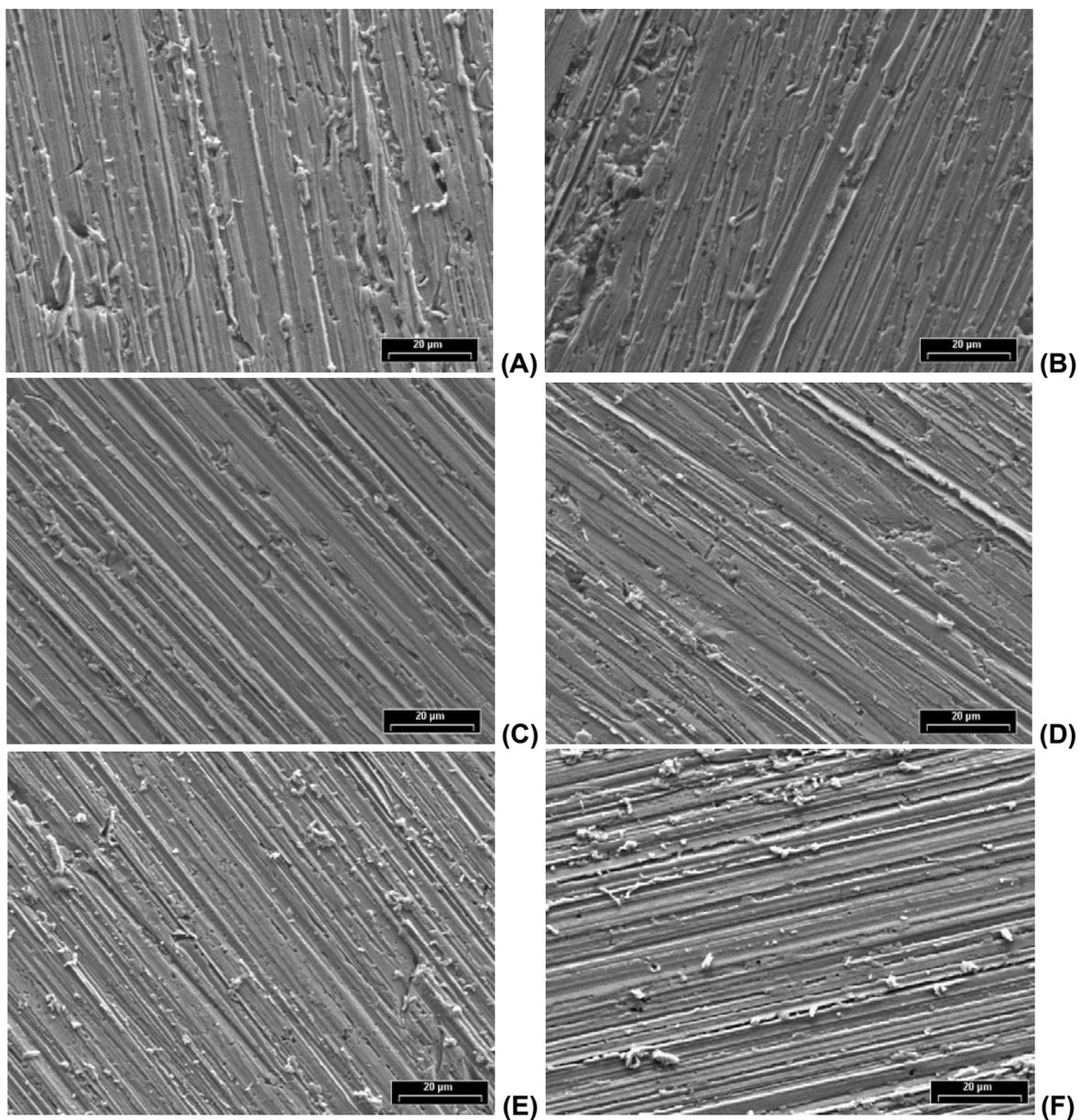


FIGURA 72 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, LIXA 2000, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 25 mC, (D) 35 mC, (E) 50 mC E (F) 80 mC – DETALHE DO CENTRO (AUMENTO 1000 X)

ANEXO 6 – MICROGRAFIAS DOS ELETRODOS DE COBRE PREPARADOS COM POLIMENTO MECÂNICO UTILIZANDO LIXAS: 600, 1000, 1500 E 2000

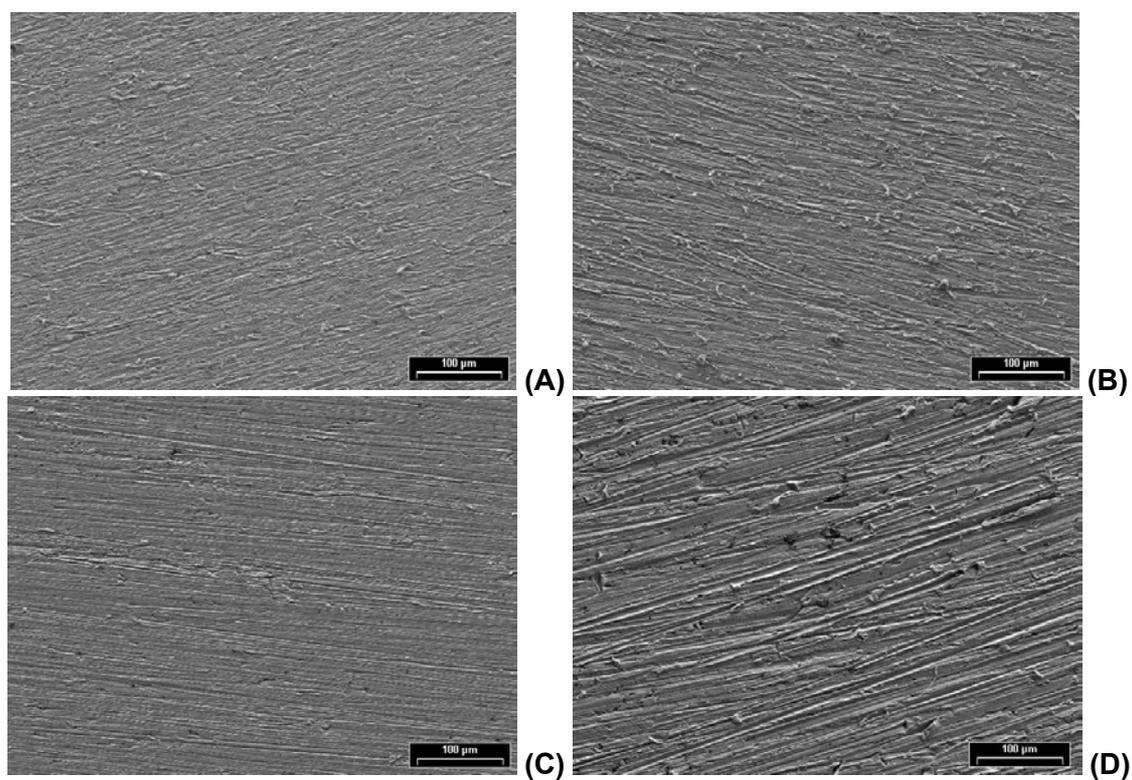


FIGURA 73 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE, POLIMENTO MECÂNICO: (A) LIXA 2000, (B) LIXA 1500, (C) LIXA 1000 E (D) LIXA 600 – VISTA GERAL (AUMENTO 200 X)

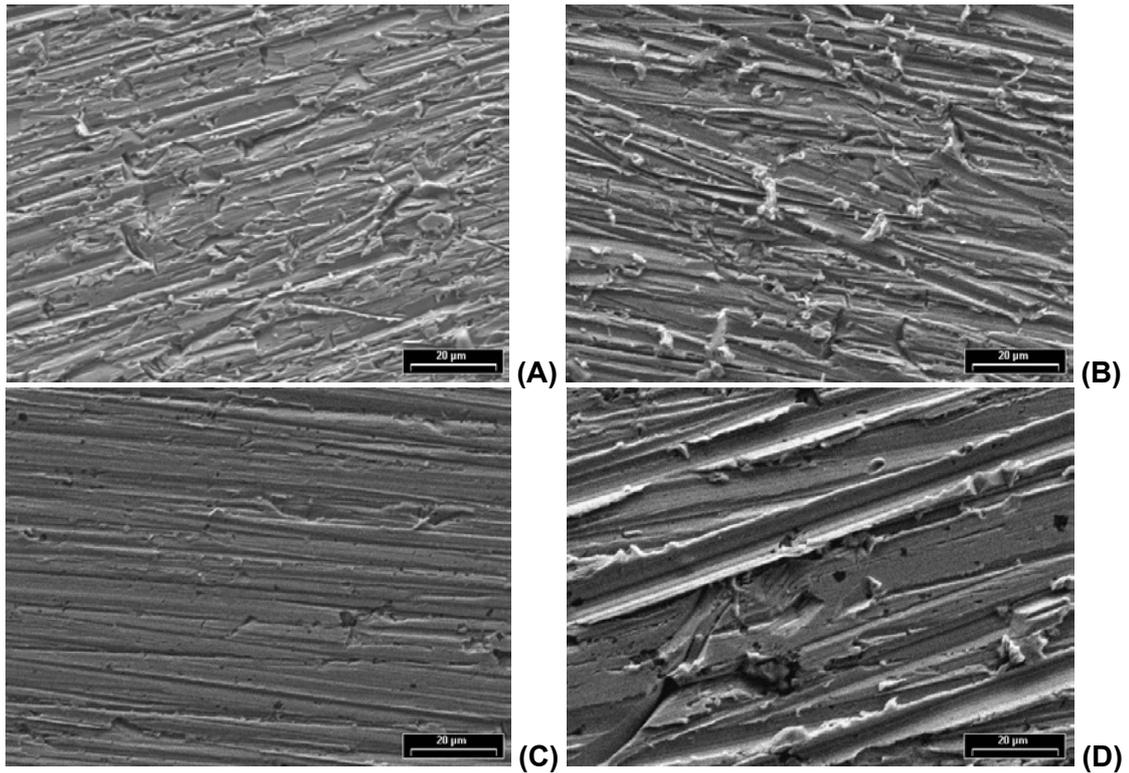


FIGURA 74 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE, POLIMENTO MECÂNICO: (A) LIXA 2000, (B) LIXA 1500, (C) LIXA 1000 E (D) LIXA 600 – DETALHE DO CENTRO (AUMENTO 1000 X)

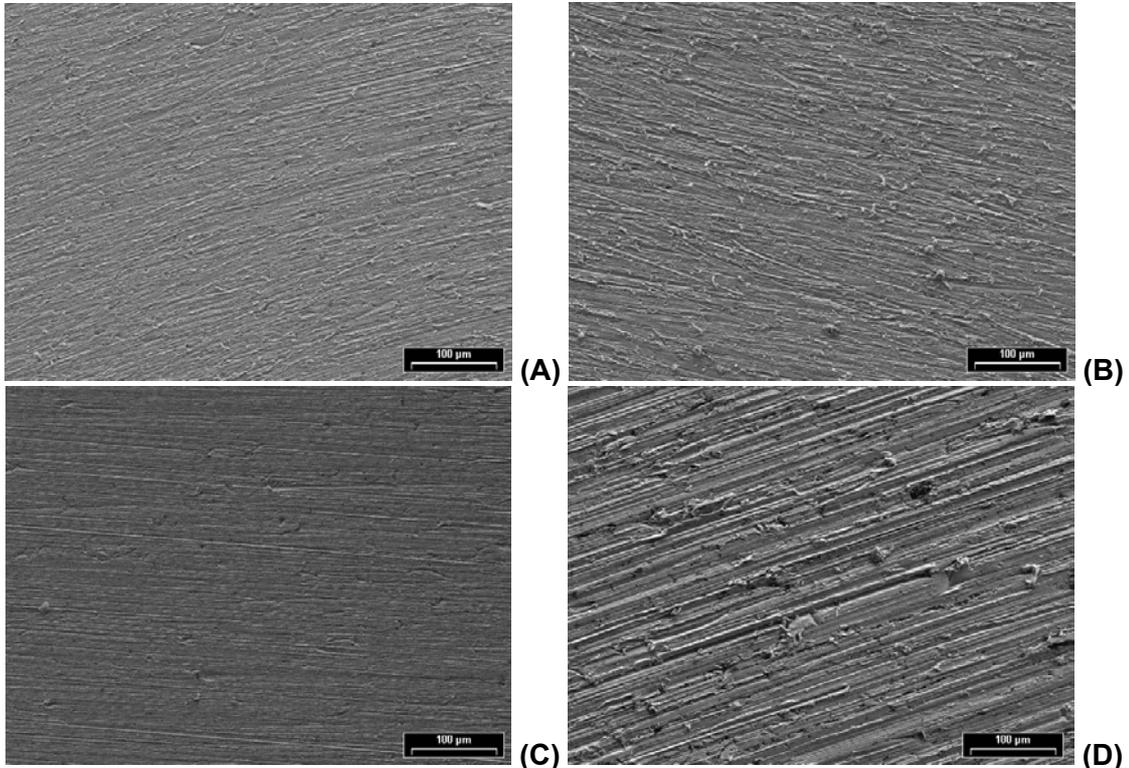


FIGURA 75 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE, POLIMENTO MECÂNICO: (A) LIXA 2000, (B) LIXA 1500, (C) LIXA 1000 E (D) LIXA 600 – DETALHE DA BORDA (AUMENTO 200 X)

ANEXO 7 – MICROGRAFIAS DOS ELETRODOS POLIDOS MECANICAMENTE COM LIXA 600 E
SUBMETIDOS À TÉCNICA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA

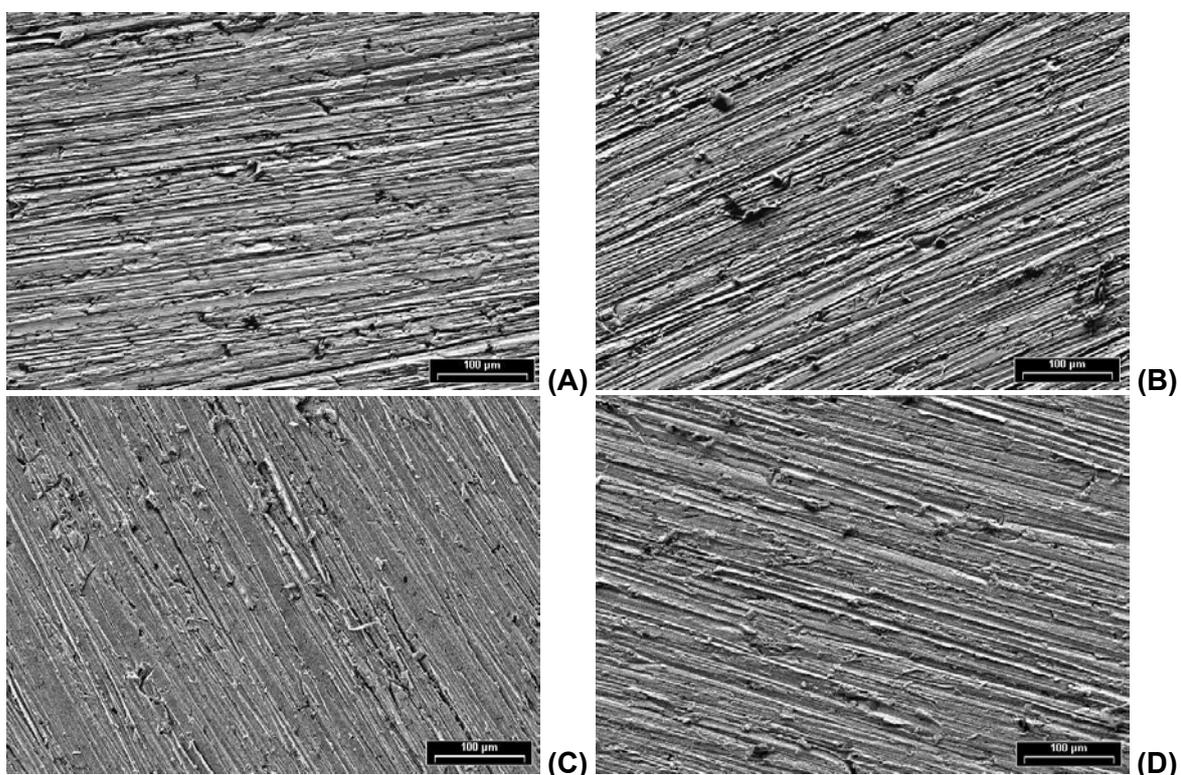


FIGURA 76 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : -830 mV, LIXA 600, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 35 mC E (D) 80 mC – VISTA GERAL (AUMENTO 200 X)

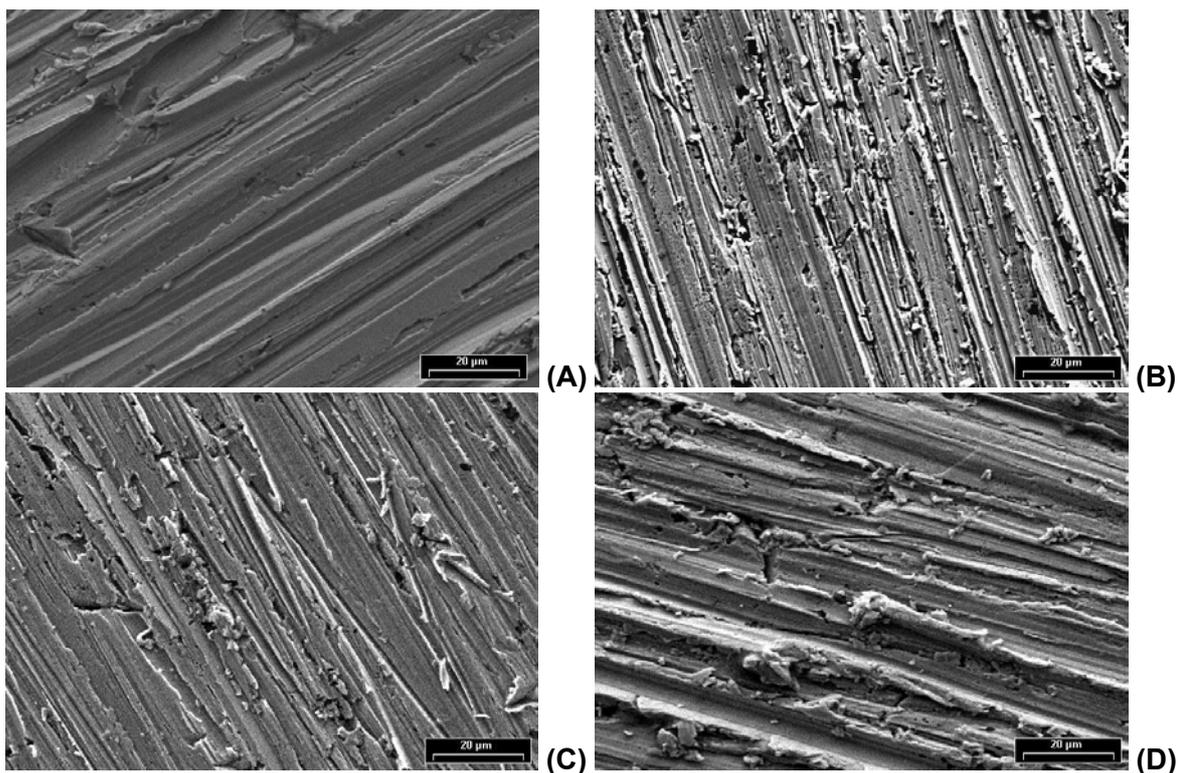


FIGURA 77 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : -830 mV, LIXA 600, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 35 mC E (D) 80 mC – DETALHE DO CENTRO (AUMENTO 1000 X)

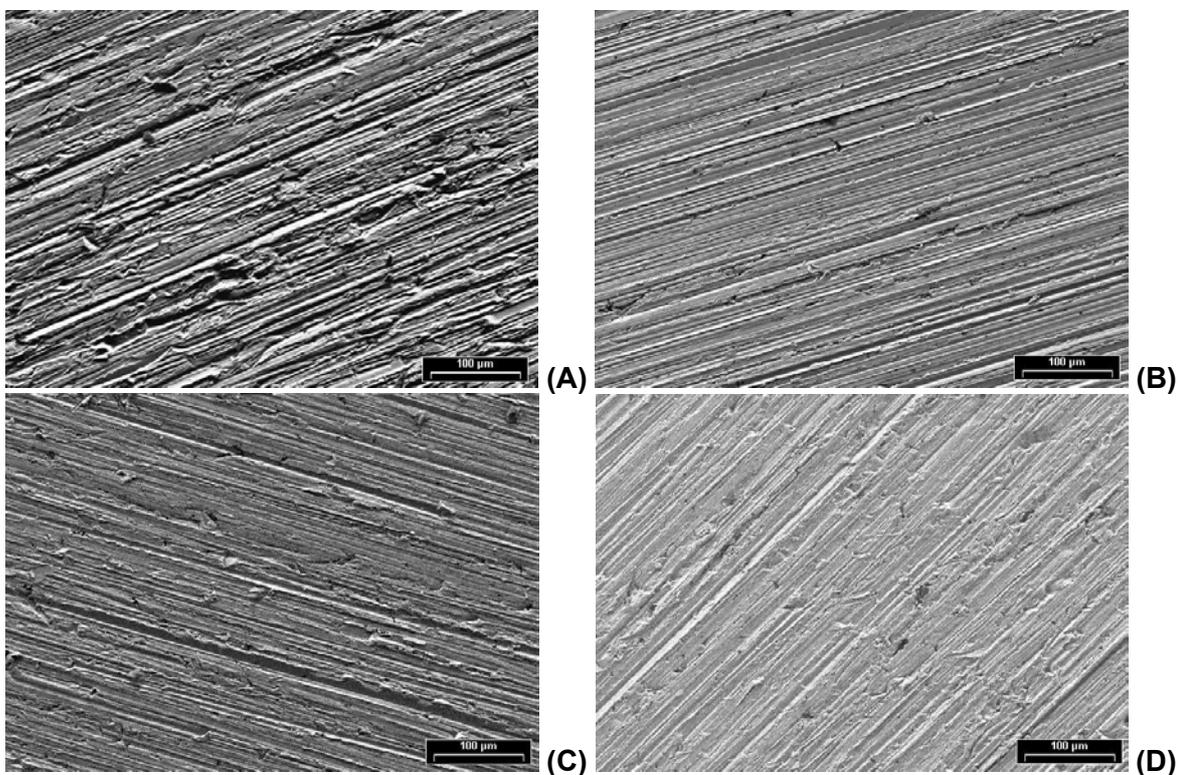


FIGURA 78 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, LIXA 600, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 35 mC E (D) 80 mC – VISTA GERAL (AUMENTO 200 X)

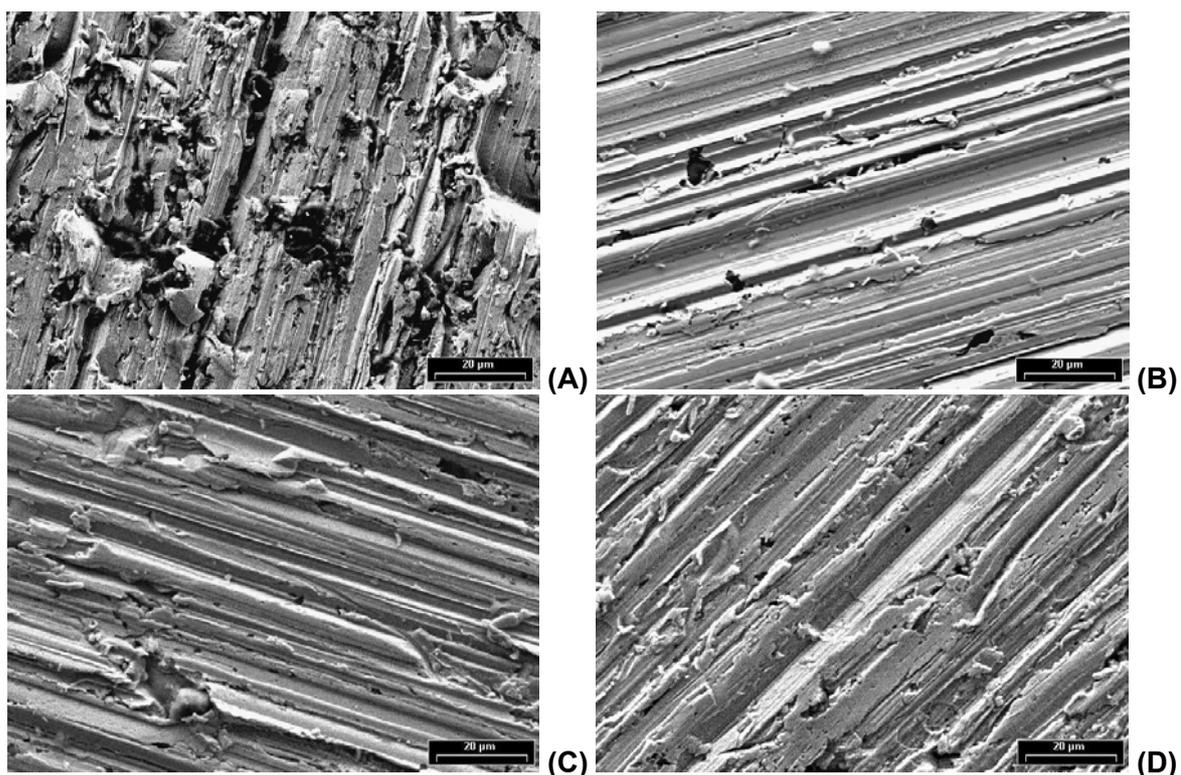


FIGURA 79 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, LIXA 600, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 35 mC E (D) 80 mC – DETALHE DA BORDA (AUMENTO 1000 X)

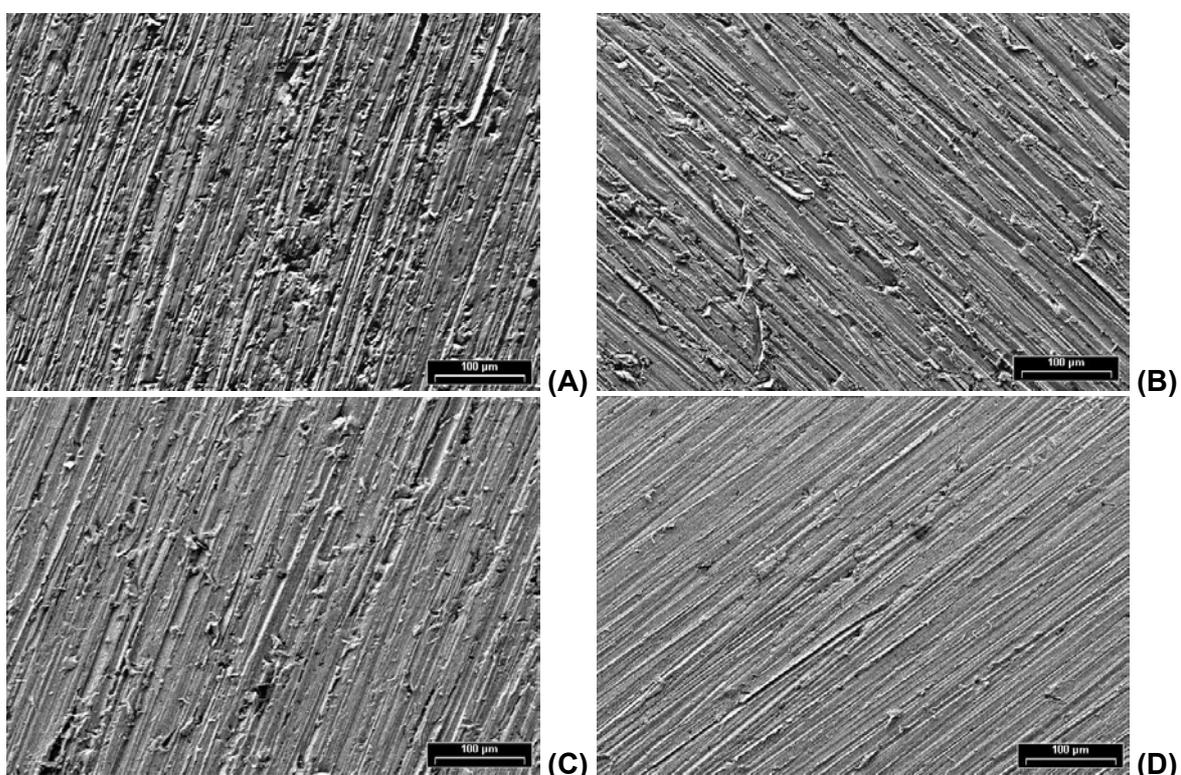


FIGURA 80 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : -1030 mV, LIXA 600, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 35 mC E (D) 80 mC – VISTA GERAL (AUMENTO 200 X)

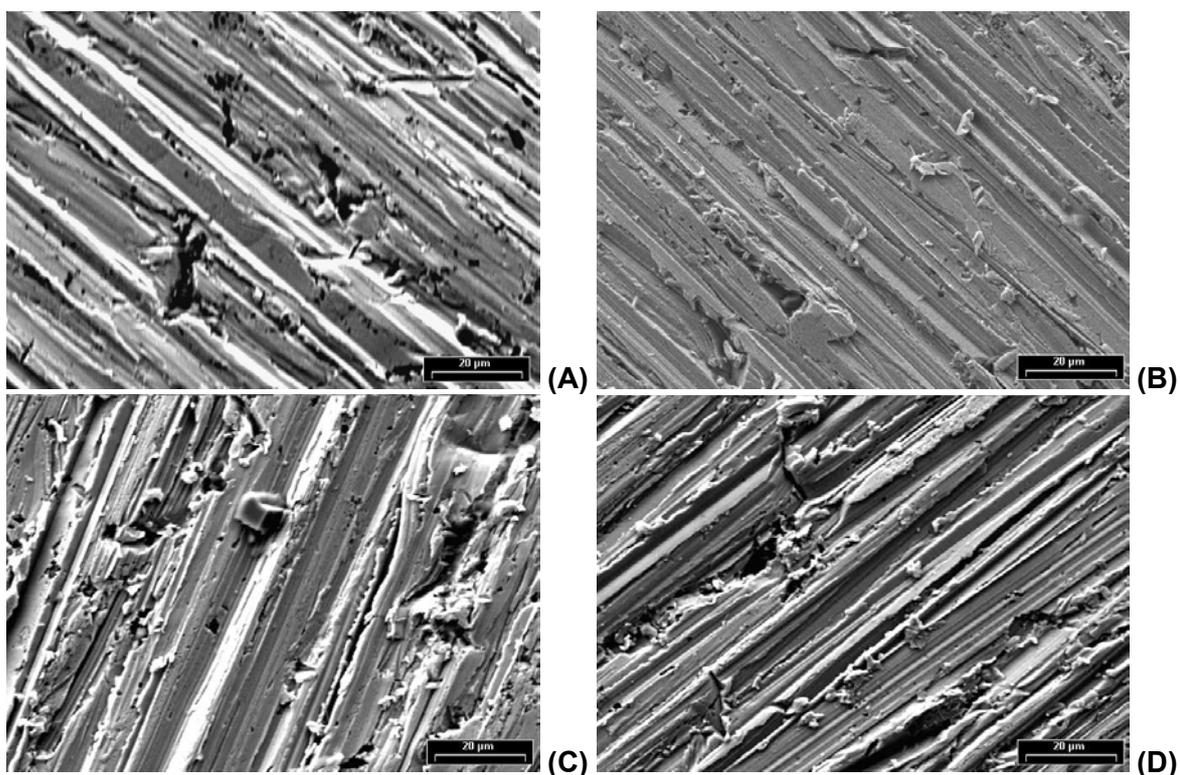


FIGURA 81 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : -1030 mV, LIXA 600, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 35 mC E (D) 80 mC – DETALHE DO CENTRO (AUMENTO 1000 X)

ANEXO 8 – MICROGRAFIAS DOS ELETRODOS PREPARADAS COM POLIMENTO QUÍMICO E
SUBMETIDAS À TÉCNICA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA

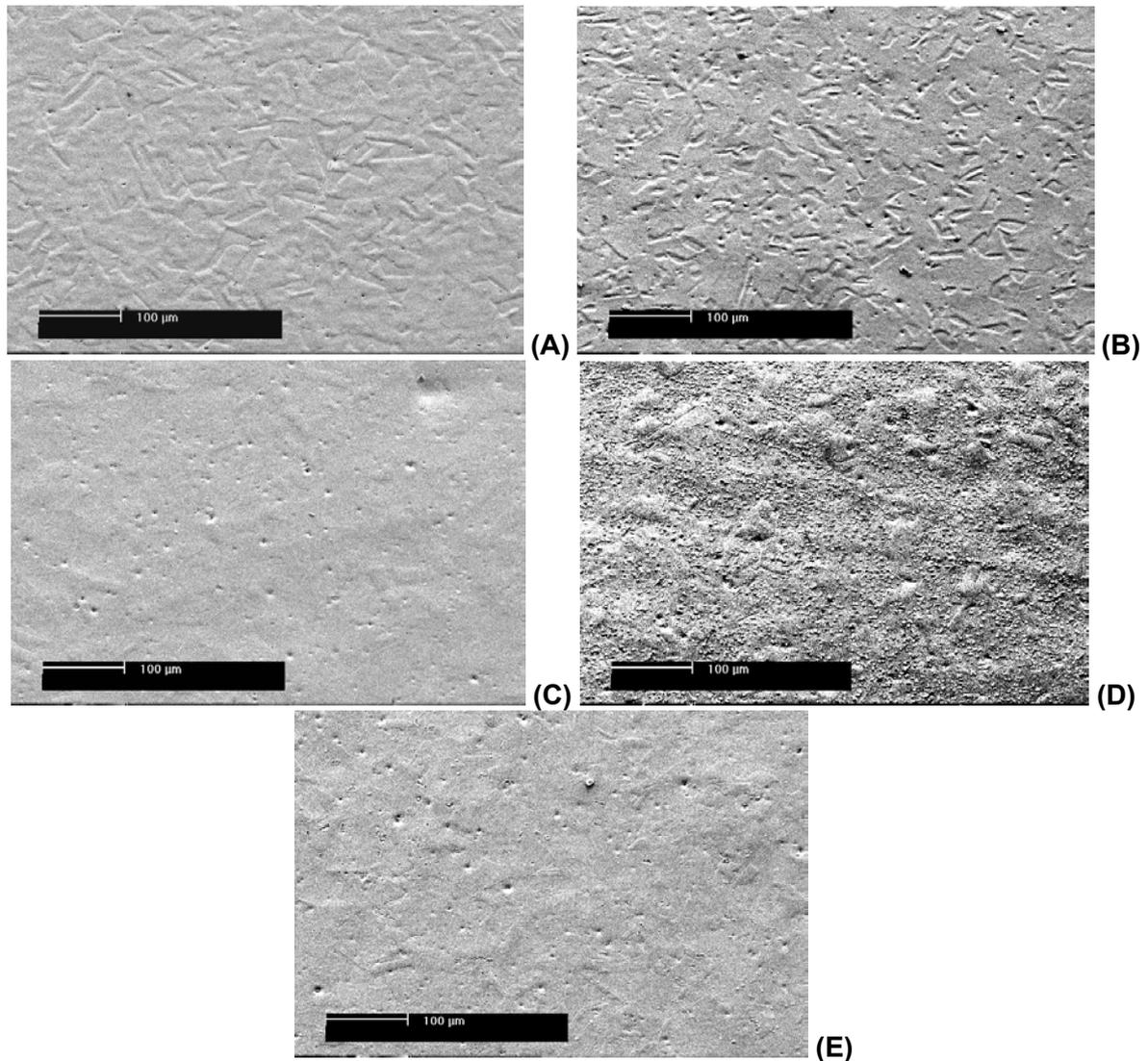


FIGURA 82 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 25 mC, (D) 50 mC E (E) 80 mC – VISTA GERAL (AUMENTO 200 X)

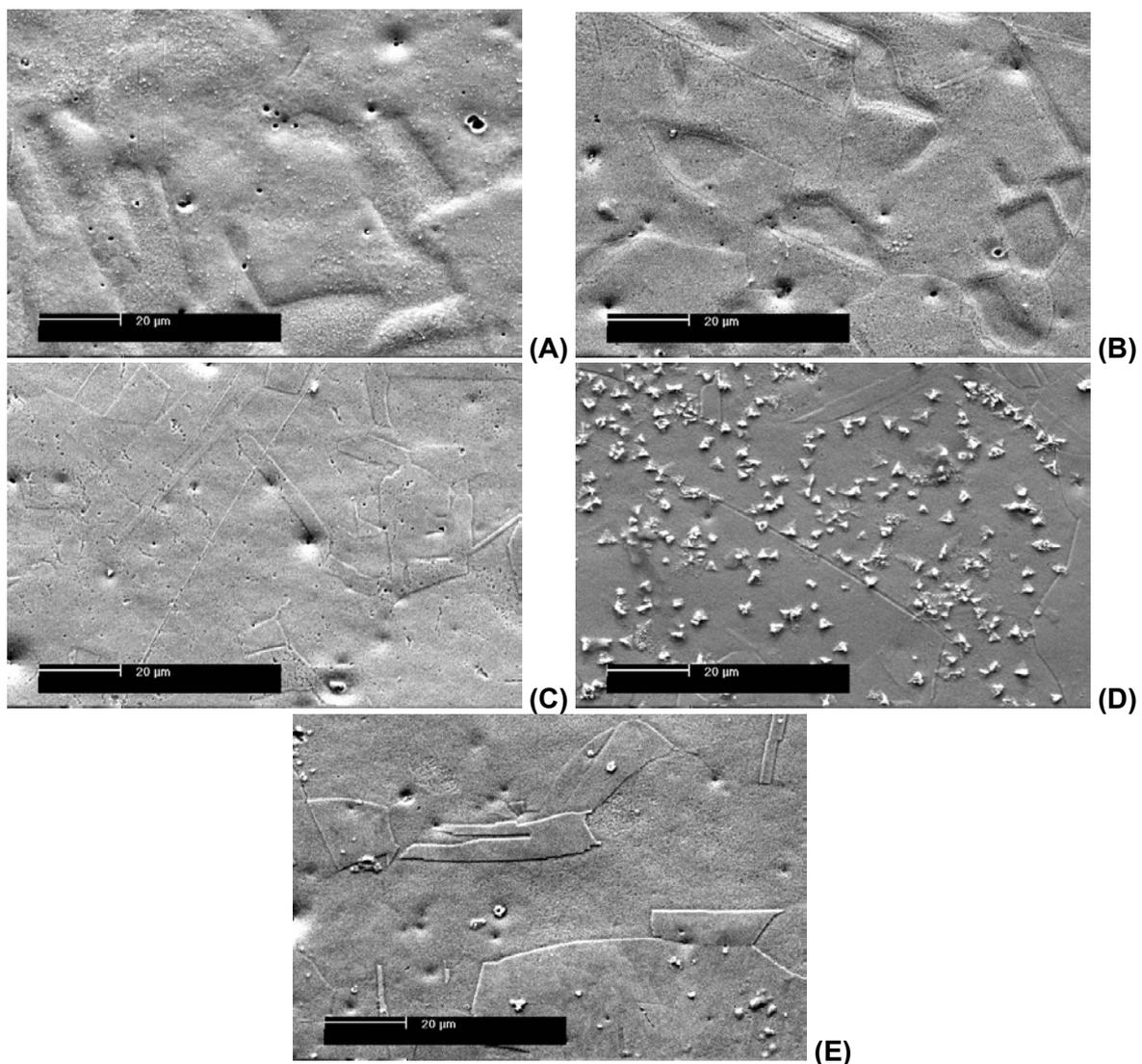


FIGURA 83 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 25 mC, (D) 35 mC E (E) 80 mC – DETALHE DO CENTRO (AUMENTO 1000 X)

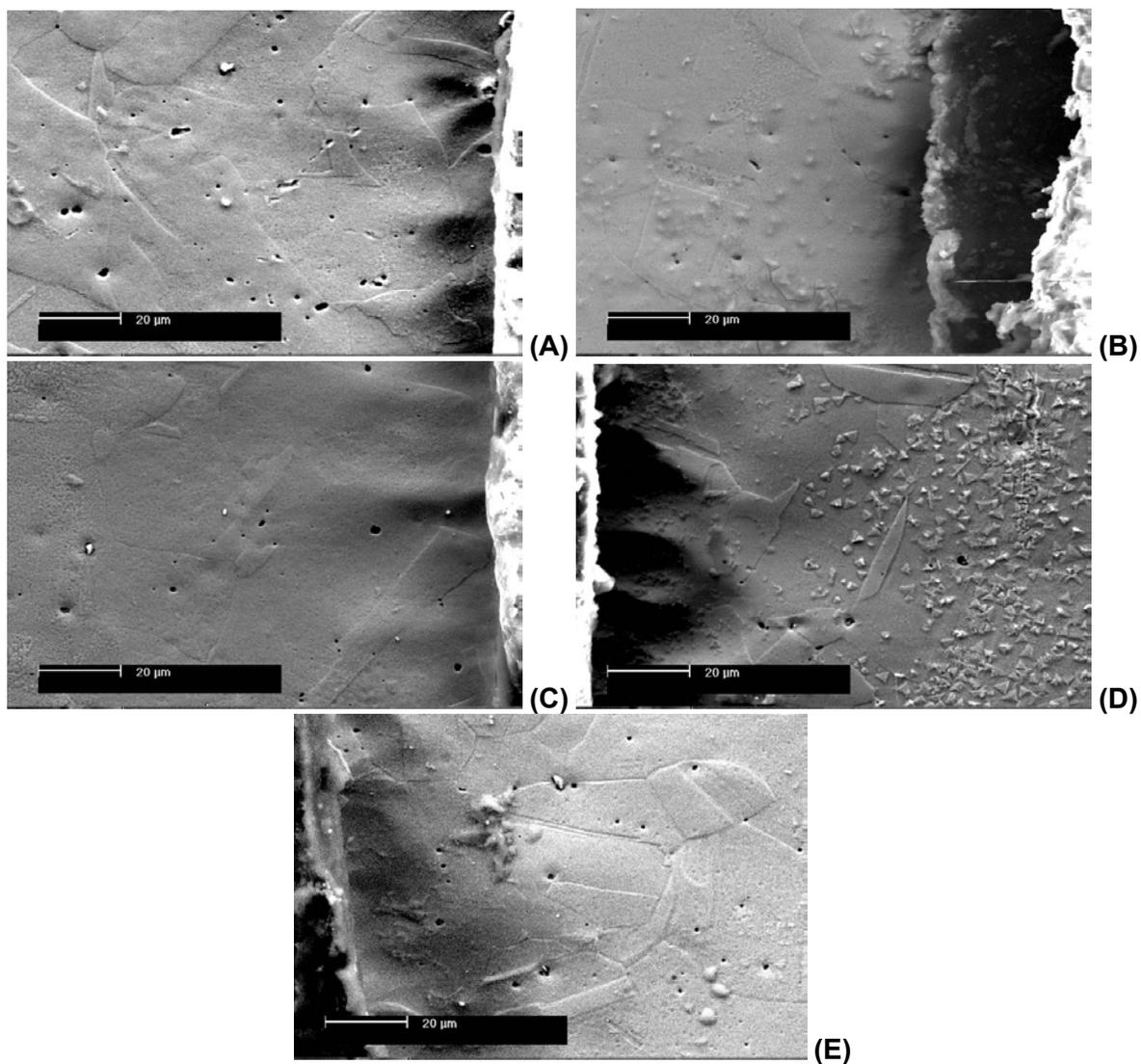


FIGURA 84 – ASPECTO SUPERFICIAL DAS PONTEIRAS DE COBRE APÓS PASSIVAÇÃO, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, Q_{DEP} : (A) 5 mC, (B) 15 mC, (C) 35 mC E (D) 50 mC E (E) 80 mC – DETALHE DA BORDA/TEFLON (AUMENTO 1000 X)

ANEXO 9 – VALORES DE DENSIDADES DE CARGA DE PASSIVAÇÃO E POROSIDADE PARA O ELETRODO DE COBRE, E_{DEP} : -930 mV, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXAS: 600, 1000, 1500 E 2000

TABELA 42 – DENSIDADES DE CARGA DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600

Número da medida	Carga de deposição (mC)	Densidade de carga de deposição (mC/cm ²)	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²)		Porosidade	
			Substrato (cobre)	Revestimento (níquel)	Iteração 4 Equação 28	Equação 29
Medida 1	15,65	131,5	18,440	3,587	0,3447	0,3276
Medida 2	15,97	134,2	21,300	4,500	0,4144	0,3706
Medida 3	15,68	131,8	16,594	4,695	0,2997	0,2625
Medida 4	15,70	131,9	19,953	5,433	0,3816	0,3203
Interpolação	15,80	132,8	19,590*	4,554**	0,3727	0,3096

* Valor interpolado: Obtido utilizando-se uma regressão linear dos pontos experimentais (**Ver** Figura 67).

** Média dos valores experimentais (Medida 1 a medida 4).

TABELA 43 – DENSIDADES DE CARGA DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 1000

Número da medida	Carga de deposição (mC)	Densidade de carga de deposição (mC/cm ²)	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²)		Porosidade	
			Substrato (cobre)	Revestimento (níquel)	Iteração 4 Equação 28	Equação 29
Medida 1	15,76	132,4	19,939	3,310	0,381	0,3471
Medida 2	15,98	134,3	19,142	3,800	0,3616	0,3202
Medida 3	15,84	133,1	19,814	4,035	0,378	0,3294
Interpolação	15,80	132,8	19,858*	3,715**	0,379	0,337

* Valor interpolado.

** Média dos valores experimentais (Medida 1 a medida 3).

TABELA 44 – DENSIDADES DE CARGAS DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : -
930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 1500

Número da Medida	Carga de deposição (mC)	Densidade de carga de deposição (mC/cm ²)	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²)		Porosidade	
			Substrato (cobre)	Revestimento (níquel)	Iteração 4 Equação 28	Equação 29
Medida 1	15,48	130,1	21,314	6,408	0,4083	0,3242
Medida 2	15,54	130,6	20,615	4,479	0,3916	0,3510
Medida 3	16,61	139,6	24,706	8,134	0,4897	0,3604
Interpolação	15,80*	132,8	21,954*	6,340**	0,4237	0,3396

* Valor interpolado.

** Média dos valores experimentais (Medida 1 a medida 3).

TABELA 45 – DENSIDADES DE CARGAS DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE, E_{DEP} : -
930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000

Número da medida	Carga de deposição (mC)	Densidade de carga de deposição (mC/cm ²)	Densidade de carga de passivação (mC/cm ²)		Porosidade	
			Substrato (cobre)	Revestimento (níquel)	Iteração 4 Equação 28	Equação 29
Medida 1	14,95	125,6303	18,055	2,106	0,327	0,3439
Medida 2	16,08	135,1261	20,678	2,476	0,3894	0,3925
Medida 3	15,09	126,8067	20,705	2,473	0,39	0,3932
Interpolação	15,80*	132,7731	20,433	2,352	0,3835	0,3899

* Valor interpolado.

** Média dos valores experimentais (Medida 1 a medida 3)

ANEXO 10 – PERFIS DE RUGOSIDADE PARA OS ELETRODOS POLIDOS MECANICAMENTE COM LIXAS 600, 1000, 1500 E 2000

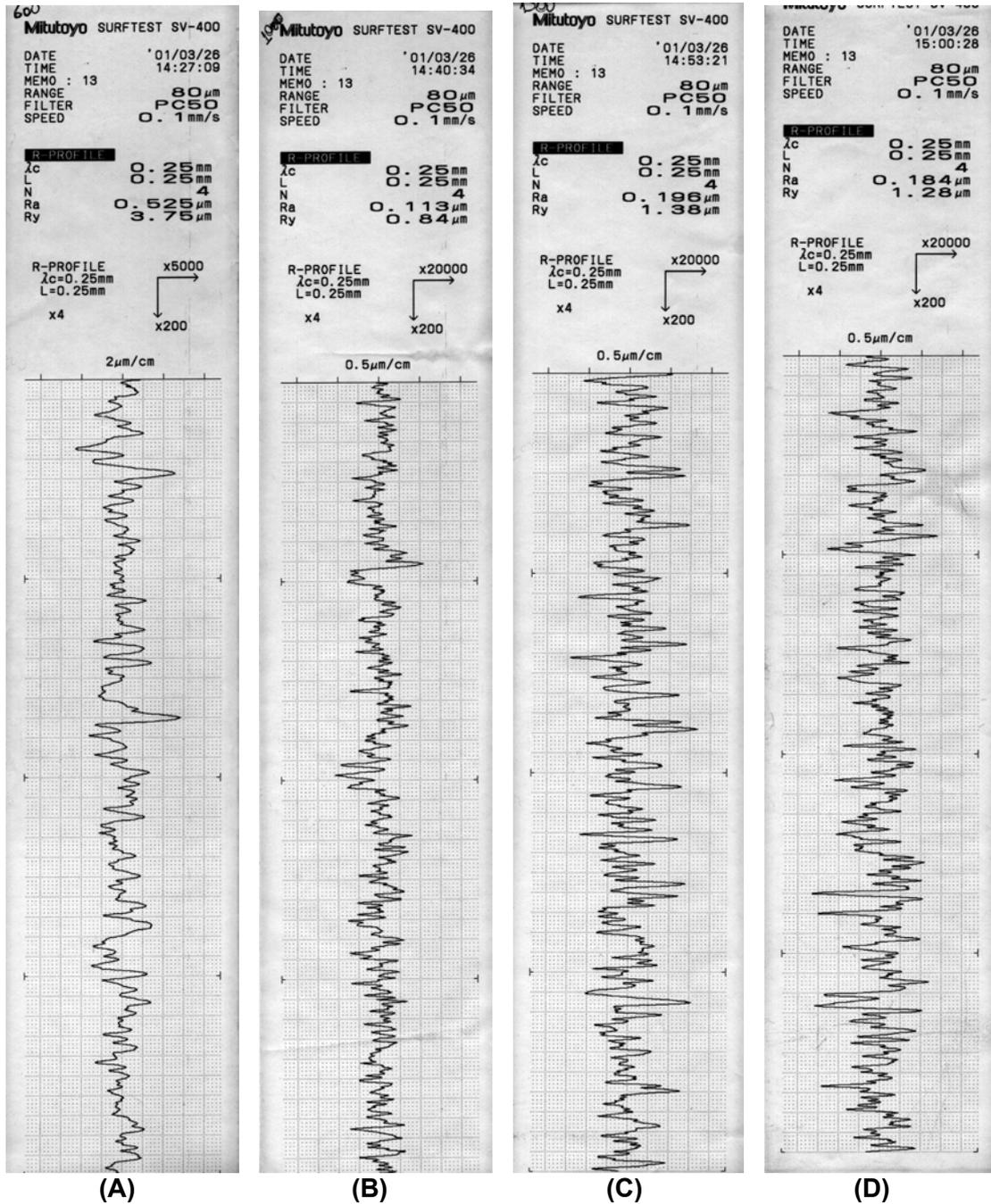


FIGURA 85 – PERFIL DE RUGOSIDADE PARA AS PONTES DE COBRE, POLIMENTO MECÂNICO:

(A) LIXA 600, (B) LIXA 1000, (C) LIXA 1500 E (D) LIXA 2000

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) KERR, C.; BARKER, B. Des e WALSH, F.C. Studies of porosity in electroless nickel deposits on ferrous substrates. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 74, n. 6, p. 214-220. 1996.
- (2) LEISNER, P. e BENZON, M.E. Porosity measurements on coatings. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 75, n. 2, p. 88-92. 1997.
- (3) WENG, D.; Jokiel, P., UEBLEIS, A. e BOHEMI, H. Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 88, p. 147-156. 1996.
- (4) VASANTHA, V.S.; PUSHPAVANAM, M. e MURALIDHARAN, V.S. Corrosion resistant of tin electro deposit. **Bulletin of Electrochemistry**, v. 15, n. 5-6, p. 215-218. 1999.
- (5) FRANT, M.S. Porosity measurements on gold plated copper. **J. Electrochemical Soc.**, v. 108, n. 8, p. 774-778. 1961.
- (6) FAN, C.; CELIS, J.P. e ROOS, J.R. Relation between plating potential and porosity of thin nickel electrolytic coatings. **J. Electrochem. Soc.**, v. 138, n. 10, p. 2917-2920. 1991.
- (7) EVANS, U.R. e SHOME, S.C. Studies in the discontinuities in electrodeposited metallic coatings - Part II. **J. Electrodepositors' Tech. Soc.**, v. 27, p. 45-64. 1951.
- (8) JELINEK, T.W. et al. **Prüfung von funktionellen metallischen schichten**, Leuzeverlag, 1997. v. 26.
- (9) ERNST, P.; WADSWORTH, I.P. e MARSHALL, G.W. Porosity of electroless

- nickel coatings investigated using different porosity tests and their application. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 75, n. 5, p. 81-87. 1997.
- (10) KERR, C.; BARKER, B. Des e WALSH, F.C. Porosity and corrosion rate measurements for electroless nickel deposits on steel using electrochemical techniques. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 75, n. 2, p. 81-87. 1997.
- (11) CELIS, J.P.; ROOS, J.R. e FAN, C. Porosity of electrolytic nickel-phosphorous coatings. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 69, p. 15-19. 1991.
- (12) CLARKE, M. e CHAKRABARTY, A.M. The effects of mechanical, thermal and electrochemical pretreatments for copper substrate on the porosity of gold electrodeposits. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 48, p. 99-108. 1970.
- (13) EVANS, U.R. e SHOME, S.C. Studies in the discontinuities in electrodeposited metallic coatings - Part I. **J. Electrodepositors' Tech. Soc.**, v. 26, p. 137-160. 1950.
- (14) NAHLE, A.H.; KERR, C.; BARKER, B. Des e WALSH, FC. A rapid electrochemical test for porosity in electroless nickel coatings on carbon steel. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 76, n. 1, p. 29-34. 1998.
- (15) NOTTER, I.M. e GABE, D.R. The electrochemical thiocyanate porosity test for tinfoil. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 68, p. 59-94. 1990.
- (16) JULVE, E. Determinación de la porosidad de los recubrimientos metálicos obtenidos por vía electrolítica: 1. Métodos utilizados en talleres galvanotécnicos. **Pintura y Acabados**, p. 80-86. 1986.
- (17) ROOS, J.R.; CELIS, J.P. e FAN, C. Coulometric measurement of the porosity in thin nickel coatings. **J. Electrochem. Soc.**, v. 137, n. 04, p.

- 1096-1099. 1990.
- (18) KONYASHIN, I. Yu e CHUKALOWSKAYA, T.V. A technique for measurement of porosity in protective coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 88, p. 5-11. 1996.
- (19) WEIRICK, L.J. Electrochemical determination of porosity in nickel electroplates on a uranium alloy. **J. Electrochemical Soc.**, v. 122, n. 7, p. 937-940. 1975.
- (20) MORRISSEY, R.J. Electrolytic determination of porosity in gold electroplates. I – Corrosion potential measurements, **J. Electrochem. Soc.**, v. 117, n. 6, p. 742-747. 1970.
- (21) HOAR, T.P. The electrochemistry of protective metallic coatings, **J. Electrodepositors' Tech. Soc.**, v. 14, p. 33-46. 1938.
- (22) NOTTER, I.M. e GABE, D.R. Polarization resistance methods for measurement of the porosity of thin metal coatings. **Corrosion Science**, v. 34, n. 5, p. 851-870. 1993.
- (23) PONTE, H.A. **Eletroquímica aplicada**. Notas de aula, Curitiba. 2000.
- (24) MITUTOYO DO BRASIL IND. COM. LTDA. **Rugosidade Superficial - Uma abordagem prática**. São Paulo. p. 33.
- (25) EVANS, U.R. e SHOME, S.C. Studies in the discontinuities in electrodeposited metallic coatings - Part III. **J. Electrodepositors' Tech. Soc.**, v. 27, p. 65-74. 1951.
- (26) STERN, M. Electrochemical polarization. III - Further aspects of the shape of polarization curves. **J. Electrochemical Soc.**, v. 104, n. 11, p. 645-650. 1957.
- (27) _____. Electrochemical polarization. II - Ferrous-ferric electrode kinetics on

- stainless steel. **J. Electrochemical Soc.**, v. 104, n. 9, p. 559-563. 1957.
- (28) STERN, M. e GEARY, A.L. Electrochemical polarization. I - A theoretical analysis of the shape of polarization curves. **J. Electrochemical Soc.**, v. 104, n. 1, p. 56-63. 1957.
- (29) STERN, M. Surface area relationships in polarization and corrosion. **Corrosion**. v. 14, n. 7, p. 329t-330t. 1958.
- (30) FREITAG, W.O. A Rapid anodic porosity test for Ni-Fe electrodeposits on copper wire. **J. Electrochem. Soc.**, v. 117, n. 10, p. 1239-1242. 1970.
- (31) KATSER, I.M.; GALKIN, D.P.; ROZENFELD, I.L. e FROLOVA, L.V. Electrochemical method for evaluation of the porosity of tinplate. **Protection of Metals**, v. 11, n. 1, p. 109-110. 1975.
- (32) KAMM, G.G.; WILLEY, A.R.; BEESE, R.E. e KRICKL, J.L. Part 2 – The alloy-tin couple test – A new research tool. **Corrosion**, v. 17, n. 2, p. 84t-92t. 1961.
- (33) CIAMBRONE, D.F. Determining gold plate porosity – Use of silver ion. **Metal Finishing**, n. 3, p. 60-61. 1969.
- (34) MORRISSEY, R.J. Electrolytic determination of porosity in gold electroplates. **J. Electrochem. Soc.**, abstract n° 100, v. 114, n. 8, p. 204C. 1967.
- (35) MANSFELD, F. e PARRY, E.P. Technical Note – A quantitative electrochemical test for porosity in permalloy plated memory wire. **Corrosion**, v. 26, n. 12, p. 542-544. 1970.
- (36) LUBORSKY, F.E.; BREITER, M.W. e DRUMMOND, B.J. Characterization of a gold-copper composite surface for plated wire memory. **J.**

Electrochem. Soc., v. 119, n. 1, p. 92-96. 1972.

- (37) SHERLOCK, J.C.; HANCOX, J.H. e BRITTON, S.C. Rate of dissolution of tin from tinplate in oxygen-free citrate solutions. I - Assessment by polarization measurements. **Br. Corrosion J.**, v. 7, p. 222-226. 1972.
- (38) _____. Rate of dissolution of tin from tinplate in oxygen-free citrate solutions. II - Effect of coating porosity. **Br. Corrosion J.**, v. 7, p. 227-231. 1972.
- (39) SLEPUSHKIN, V.V.; KOL'TSOV, L.V.; KUZ'MINA, N.N. e YARTSEV, M.G. Electrochemical method of assessing the protective properties of silver plating. **Traduzido de Zashchita Metalov.**, v. 15, n. 2, p. 243-244. 1979.
- (40) SPASSKAYA, M.T. Feasibility of electrochemical determination of the porosity of nickel coatings on steel. **Traduzido de Zashchita Metalov.**, v. 16, n. 1, p. 90-91. 1980.
- (41) MORRISSEY, R.J. Some properties of palladium electrodeposits for engineering applications. **Plating & Surface Finishing**, December, p. 44-48. 1980.
- (42) TATO, W. e LANDOLT, D. Electrochemical determination of the porosity of single and duplex PVD coatings of titanium and titanium nitride on brass. **J. Electrochem. Soc.**, v. 145, n. 12, p. 4173-4181. 1998.
- (43) MORRISSEY, R.J. Electrochemical determination of porosity in gold electroplates II. Controlled-potential techniques. **J. Electrochem. Soc.**, v.119, n. 4, p.446-450. 1972.
- (44) LOSCH, A.; SCHULTZE, J.W. e SPECKMANN, H.D. 1991. A new electrochemical method for the determination of free surface of phosphate layers. **EUROCORR'91** (1991 : Budapest). Anals. p. 413-418.

- (45) BLUNDEN, S.J.; HARRIS, P.G. e NOTTER, I.M. A re-evaluation of the surface composition and morphology of the tinplate D&I cans: the limitations of the electrochemical tests. **Corrosion Science**, v. 32, n. 8, p. 827-839. 1991.
- (46) AROYO, M. e PARISHEVA, ZI. An electrochemical method for determining the porosity of brass coatings on low carbon steel. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 70, n. 4, p. 168-170. 1992.
- (47) CELIS, J.P.; DREES, D.; MAESEN, E. e ROOS, J.R. Quantitative determination of trough-porosity in thin ceramic physically vapour-deposited coatings. **Thin Solid Films**, v. 224, p. 58-62. 1993.
- (48) LAKATOS-VARSANYI, M.; HANZEL, D. Cyclic voltammetry measurements of different single-, bi- and multilayer TiN and single layer CrN coatings on low-carbon-steel substrates. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1585-1598. 1999.
- (49) CREUS, J.; MAZILLE, H. e IDRISSE, H. Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques. **Surface and coatings technology**, v. 130, p. 224-232. 2000.
- (50) BELCADI, S.; ABDOUH, N. e RAMEAU, J.J. Test électrochimique de mesure de porosité des revêtements de nickel sur substrats de cuivre. **Matériaux & Techniques**, n. 8-9. 1994.
- (51) DAS, L.; CHIN, Der-Tau.; ZELLER, R.L e EVARTS, G.L. Effect of microstructure of ferrous substrate on porosity of electroless nickel coatings. **Plating & Surface Finishing**, n. 10, p. 56-60. 1995.
- (52) DAS, L. e CHIN, Der-Tau. Effect of bath stabilizers on electroless nickel deposition on ferrous substrates. **Plating & Surface Finishing**, n. 8, p. 55-61. 1996.
- (53) DAS, L.; CHIN, Der-Tau.; EVARTS, G.L. e ZELLER, R.L. Electrochemical

porosity measurement of electroless nickel coatings on ferrous substrates.

Plating & Surface Finishing, n. 7, p. 66-73. 1997.

- (54) READE, G.W.; KERR, C.; BARKER, B. Des e WALSH, F.C. The importance of substrate surface condition in controlling the porosity of electroless nickel deposits. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 76 n. 4, p. 149-155. 1998.
- (55) YING, J.; DONGBAI, S.; JINGZHI YU, C.D. e YANG, D. Effects of complexing agent on the morphology and porosity of electroless nickel coatings. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 77, n. 5, p. 181-184. 1999.
- (56) **ASTM B 117**. 1994.
- (57) ATKINSON, R.H. A review of corrosion tests for plate finishes. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 58, p. 142-144. 1980.
- (58) **BS 6670**, part 2. 1986.
- (59) ERNST, P.; EARSHAW, A.; WADSWORTH, I.P. e MARSHALL, G.W. Cementation as a method of observing defects in PVD coatings. **Corrosion Science**, v. 39, n. 7, p. 1329-1334. 1997.
- (60) CARLOS, I.A. São Carlos, 1990. **Tese (Doutoramento)**, USP-IFQSCar, DQFM, Universidade Federal de São Carlos.
- (61) PONTE, H.A. e MAUL, A.M., 1997. Análise quantitativa da porosidade de eletrodepósitos por dissolução anódica voltamétrica, I – Eletrodepósitos de níquel sobre cobre. **Interfinish Latino Americano – EBRATS 97** (1997 : São Paulo). Anais. São Paulo : ABTS. 1997. 1 CD-Rom.
- (62) _____, 1999. Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas. **Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica – XV COBEM 1999** (15 : 1999 : Águas de Lindóia). Anais. Águas de Lindóia : ABCM. 1999. 1 CD-Rom.

- (63) PONTE, H.A.; MAUL, A.M. e ALVARENGA, E.A., 2000. Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos obtidos por processo de fosfatização sobre aço galvanizado. **Congresso Brasileiro de Corrosão – XX CONBRASCOR & II SEDEMAT** (20 : 2000 : Fortaleza). Anais. Fortaleza : ABRACO. 2000. 1 CD-Rom.
- (64) BARD, A.J. e FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods. Fundamental applications**. John Wiley : Singapore, 1980. p. 718.
- (65) **STATGRAPHICS PLUS FOR WINDOWS**. Versão 2.1. Statistical Graphics Corp. 1997. 6 disquetes de 3 ½”.
- (66) BERLOUIS, L.E.A.; MAMMAN, D.A. e AZPURU, I.G. The electrochemical behavior of copper in alkaline solutions containing fluoride, studied by in situ ellipsometry. **Surface Science**, v. 408, p. 173-181. 1998.
- (67) BROTTTO, M.E. e IHA, K. O comportamento eletroquímico do cobre em soluções de hidróxidos. **Anais da Assoc. Brasileira Química**, v. 45, n. 2, p. 73-96. 1996.
- (68) GENNERO DE CHIALVO, M.R.; MARCHIANO, S.L. e ARVÍIA, A.J. The mechanism of oxidation of copper in alkaline solutions. **J. Applied Electrochem.**, v. 14, p. 165-175. 1984.
- (69) MILLET, B.; FIAUD, C.; HINNEN, C. e SUTTER, E.M.M. A correlation between electrochemical behavior, composition and semiconducting properties of naturally grow oxide film on copper. **Corrosion Science**, v. 37, n. 12, p. 1903-1918. 1995.
- (70) OPEKAR, F. e BERAN, P. **Rotating disk electrodes**. Sequoia : Lausanne, 1976. p. 14, 15.
- (71) **MICROCAL™ ORIGIN™**. Versão 6.1. Origin LabCorporation. Northampton, 2000. 1 Cd-rom.
- (72) POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous**

Solutions. NACE International : Houston. 1974. p. 333-334.

(73) PARTHASARADHY, N.V. **Practical electroplating handbook.** Prentice Hall : New York, 1989. p. 183, 94-95.

(74) PETZOW, G. **Metallographic etching - Metallographic and cheramographic methods for revealling microstructure.** American Soc. For Metals : Ohio, 1978. p. 59.

(75) RODRIGUES, R.M.B. **Estudo de eletrodepósitos de ligas cupro-níquel por técnica de dissolução eletroquímica.** São Paulo, 1991. Tese (Doutoramento), USP-IFQSCar, Universidade de São Paulo.