

CAPÍTULO 3

- TÉCNICA DAV -

3. TÉCNICA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA (DAV)

3.1. FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

Trata-se de uma técnica eletroquímica que pode ser utilizada para medida da porosidade de revestimentos, ou melhor, das discontinuidades de revestimentos (PONTE e MAUL, 1997 e 1999; PONTE et al., 2000; MAUL, 2001). Aqui se entenda discontinuidade como defeitos não preenchidos por sólidos ou líquidos, com expansão predominantemente em três dimensões (poros) ou em duas dimensões (trincas). Somente são detectados por DAV poros e trincas do tipo passantes, ou seja, que atravessam todo o revestimento desde a superfície do substrato (MAUL, 2001).

A técnica de DAV consiste na polarização anódica do sistema substrato / revestimento e posterior medida da densidade de carga envolvida no processo de dissolução e passivação do substrato revestido (q_{pass}). Realizando o mesmo procedimento com o substrato isento de revestimento, tem-se a carga de passivação padrão do substrato (q_{pass}^0), ou seja, correspondente a uma porosidade igual a um. Pode-se então calcular a porosidade do revestimento (θ) pela equação [28] (MAUL, 2001):

$$q = \frac{q_{pass}}{q_{pass}^0} \cdot 100 \quad [28]$$

Assim, amostras com revestimentos que apresentem mais discontinuidades, terão maior fração de substrato descoberta (em contato com a solução) e, portanto, apresentarão maiores densidades de carga de passivação.

3.2. EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

Quanto à aplicação da técnica até o momento, vários trabalhos já foram desenvolvidos com sucesso para a avaliação em laboratório de descontinuidades em sistemas diversos: por exemplo, em revestimentos de níquel sobre cobre (PONTE e MAUL, 1997; MAUL, 2001), cromo sobre aço e camadas de fosfato sobre aço galvanizado (PONTE et al., 2000).

Para ilustrar a utilização prática do método será apresentado a seguir um esquema resumido da metodologia que foi utilizada em um dos estudos já desenvolvidos: avaliação da porosidade de depósitos de níquel sobre cobre. Um conhecimento mais aprofundado dos trabalhos desenvolvidos utilizando este ou outro sistema, bem como uma descrição mais completa da técnica de DAV, podem ser encontrados nas referências já citadas ao longo deste texto.

Avaliação da porosidade de depósitos de níquel sobre cobre

1) Seleção da solução de trabalho e da faixa de potencial para análise

O meio selecionado para análise deste sistema foi a solução aquosa de Na_2SO_3 0,5 M, na qual se observou a verificação das condições estipuladas para aplicação da técnica. A Figura 28 mostra o comportamento eletroquímico do cobre e do níquel puros no meio. Notou-se que na região de potencial em que ocorre o processo de dissolução e passivação do cobre, entre $-0,4$ V e $0,05$ V vs. ECS, não havia reação significativa de dissolução do níquel, atestando a viabilidade da técnica na solução, ao longo desta faixa de potencial.

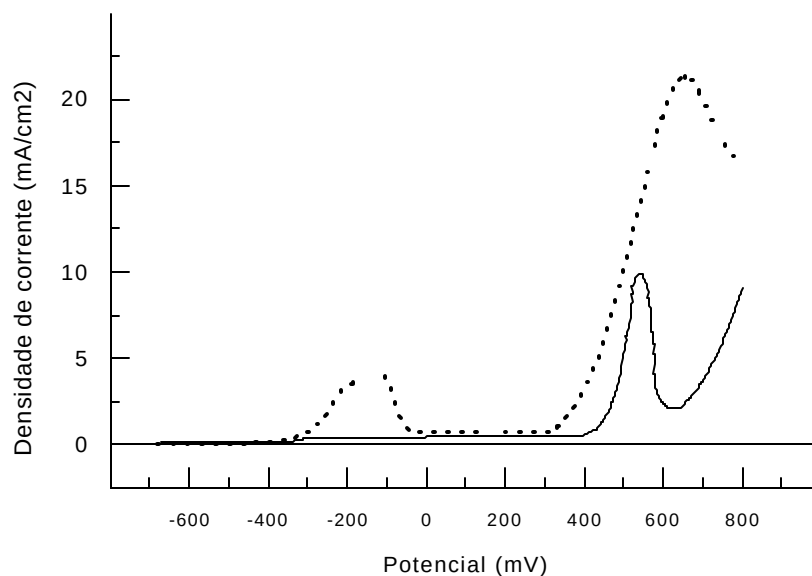


FIGURA 28 - VOLTAMOGRAMA: ELETRODOS DE COBRE E DE NÍQUEL - Na_2SO_3 0,5 M.

ELETRODO DE COBRE (.....), ELETRODO DE NÍQUEL (_____)

(PONTE e MAUL, 1997)

2) *Determinação da densidade de carga de passivação padrão do cobre (q_{pass}^0)*

Este valor foi obtido por meio da integração da área correspondente ao processo de dissolução e passivação do cobre isento de revestimento na solução-trabalho entre os potenciais de -0,4 e 0,05 V.

3) *Obtenção de revestimentos de níquel a diversas condições*

Diversas amostras de níquel eletrodepositado sobre cobre foram preparadas, variando-se as condições de deposição (mais especificamente, potencial e carga de deposição).

4) *Determinação da densidade de carga de passivação (q_{pass}) do substrato revestido a diferentes condições*

Os valores de q_{pass} para cada condição de deposição foram determinados da

mesma maneira que q_{pass}^0 , por meio da integração da área das curvas de voltametria obtidas com cada amostra. A Figura 29 mostra como exemplo um conjunto de curvas obtidas para amostras depositadas a um mesmo potencial e diferentes cargas de deposição.

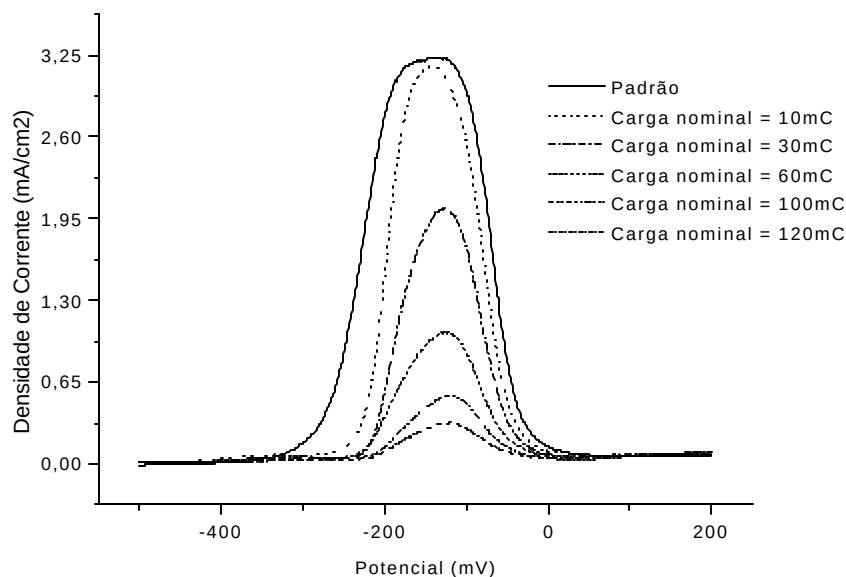


FIGURA 29- CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS DENSIDADES DE CARGA NOMINAIS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL. POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO = $-0,835$ V (VERSUS ECS) (PONTE e MAUL, 1997)

5) Determinação da porosidade das amostras

Dispondo-se do valor fixo de q_{pass}^0 e dos valores de q_{pass} para cada tipo de depósito, as porosidades foram facilmente obtidas pela relação [28]. Foi possível então obter gráficos e expressões relacionando o nível de porosidade às condições de deposição (vide Figura 30), o que possibilitaria, por exemplo, a obtenção de revestimentos de níquel sobre cobre com porosidades controladas (PONTE e MAUL, 1997; MAUL, 2001).

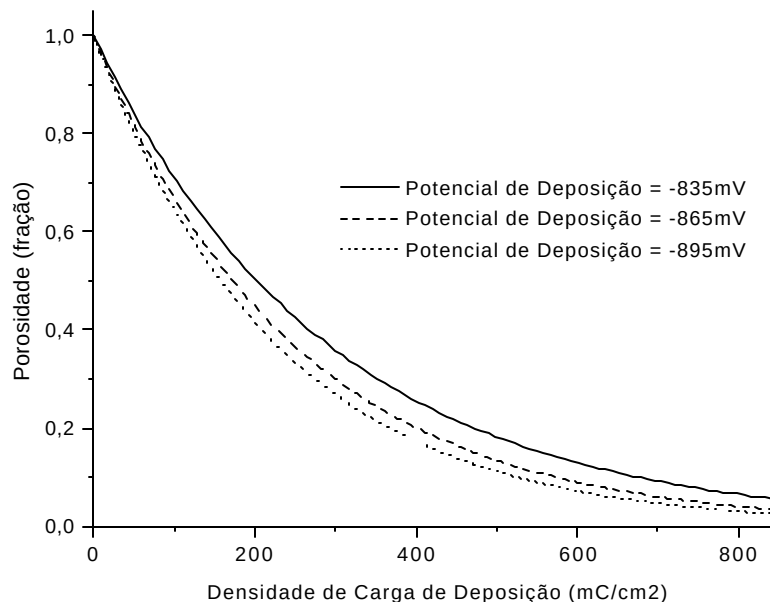


FIGURA 30 - VARIAÇÃO DA POROSIDADE COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO PARA VÁRIOS POTENCIAIS DE DEPOSIÇÃO DIFERENTES (PONTE e MAUL, 1997)

As principais características desta técnica para determinação de descontinuidades em laboratório são o baixo tempo de resposta (cerca de um minuto), com baixo nível de dano induzido à amostra. Por ser eletroquímica, a técnica permite a detecção de poros/trincas de pequena dimensão (MAUL, 2001) e, o que é mais importante, torna possível sua utilização para monitoramento on-line.

Voltando agora ao problema de degradação da camada de sulfeto de ferro sugere-se a utilização da técnica DAV para avaliação da integridade de filmes superficiais de sulfeto de ferro formados sobre o aço. Este último seria o substrato e o sulfeto de ferro, o revestimento.

Se for considerado que o ataque do cianeto induz maior nível de descontinuidades na película de sulfeto de ferro que protege a superfície do metal, deveria ser possível então a utilização da técnica de DAV para detectar a destruição do

filme de sulfeto pelo cianeto. Esperar-se-ia que a ação do cianeto provocasse um aumento da “porosidade” e, conseqüentemente, um aumento na carga de dissolução-passivação registrada pela voltametria. Esta é exatamente a motivação da presente dissertação: avaliar a viabilidade de aplicação desta técnica para quantificar a intensidade do ataque do cianeto ao filme.

Obviamente, existem diferenças entre os sistemas já utilizados e o que se pretende estudar agora (sulfeto de ferro sobre aço), a começar pelo fato de não se tratar de um revestimento eletrodepositado, mas sim de um produto da corrosão do substrato. Por conseguinte, algumas adaptações à técnica serão necessárias. Por exemplo, o ideal seria que fosse possível aplicar a técnica na própria solução de processo (meio corrosivo), sem ter que selecionar outra solução. Relações de porosidade *versus* condições de obtenção, similares às que foram obtidas para o sistema níquel/cobre, poderiam ser encontradas também para sulfeto de ferro sobre aço, verificando o comportamento da porosidade com o teor de cianeto em solução, por exemplo, ou com o valor da corrente de permeação de hidrogênio (verificada por um sensor de hidrogênio). Dispondo deste tipo de relação poder-se-ia identificar um valor de porosidade crítica, que estaria associada a um valor crítico de teor de cianeto ou de corrente de permeação de hidrogênio a partir do qual poderia haver danos ao aço. Finalmente, tal valor poderia ser adotado como *set-point* para o sistema de monitoramento da corrosão pela técnica DAV ou similar.