



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO e GÁS

APLICAÇÃO DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA PARA AVALIAÇÃO DE DESCONTINUIDADE EM REVESTIMENTOS DE CROMO

Danusa Abramchuk¹, Haroldo de Araújo Ponte² e Alexandre Michel Maul³

²Universidade Federal do Paraná, Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão (LESC), PRH-24, 81531-990, Curitiba/PR, Brasil. danusa@engquim.ufpr.br

¹Universidade Federal do Paraná, Departamento de Tecnologia Química, PRH-24, Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão (LESC), 81531-990, Curitiba/PR, Brasil. hponete@ufpr.br

³Universidade Federal do Paraná, Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), PRH-24, Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão (LESC), Curitiba/PR, Brasil. ammaul@engquim.ufpr.br

Resumo – Com o aumento do interesse na obtenção de revestimentos com porosidade controlada, surge a necessidade do desenvolvimento de técnicas mais confiáveis de medida de discontinuidades – poros ou trincas. A metodologia utilizada neste trabalho consiste na polarização anódica voltamétrica do sistema substrato/revestimento e registro da densidade de carga envolvida no processo de passivação do substrato. A porosidade (θ) é dada pela razão entre as densidades de carga obtidas no processo de passivação do substrato isento de eletrodepósito, Q_p^0 , e aquela envolvida na passivação do substrato revestido, Q_p .

A dissolução anódica voltamétrica (DAV) foi executada numa solução em que o substrato sofre passivação e o revestimento se mantém inerte, pelo menos na faixa de potenciais de passivação do substrato. Neste trabalho a técnica foi aplicada para o sistema cromo/aço. A eletrodeposição do cromo foi realizada de forma galvanostática com uma solução contendo 250 g.L⁻¹ de trióxido de cromo (CrO₃) e 2,5 g.L⁻¹ de radicais SO₂ que têm a função de catalisadores. O eletrólito utilizado para o processo de DAV foi uma solução 1 M KOH. Utilizando a técnica proposta, foram obtidas relações entre o nível de discontinuidades e o tempo de deposição. A taxa de decaimento da porosidade pode estar relacionada ao nível de tensões do revestimento.

Palavras chave: Descontinuidades, porosidade superficial, revestimentos metálicos, dissolução anódica voltamétrica, sistema cromo/aço.

Abstract – The interest to obtain coatings with controlled porosity had led to development of more reliable techniques for discontinuities measurement - pores or cracks. The methodology used in this work consists on the voltammetric anodic polarization of the substrate/coating system and registration of the charge density involved in the passivation process of the substrate. The porosity index (θ) is given by ratio among charges densitys obtained in the passivation process of the substrate without coating, Q_p^0 , and that involved in the passivation of the covered substrate, Q_p .

The voltammetric anodic dissolution (DAV) was accomplished in a solution were the substrate passivates and the coating was kept inert, at least in the potentials range of the substrate passivation process. In this work the technique was applied and adapted to the chromium/steel system. The chromium electrodeposition was galvanostatic from a solution containing 250 g.L⁻¹ chromium trioxide (CrO₃) and 2,5 g.L⁻¹ SO₂ radicals. These radicals act as catalysts of the deposition process. The electrolyte used for the DAV process was a 1 M KOH solution. Using the proposed technique were obtained relationships between discontinuities and deposition time. The declining rate of the porosity can be related to tensions present in the coating.

Keywords: Discontinuities, porosity, metallic coatings, voltammetric anodic dissolution, chromim/steel system.

1. Introdução

A eletrodeposição de cromo decorativo é a principal forma de transmitir as propriedades físicas e químicas do cromo a uma superfície de um material mais barato e/ou mais fácil de ser trabalhado, como aço e plásticos (Snyder, 2000). As propriedades mais desejadas do cromo como um revestimento metálico são suas características protetoras e decorativas (Snyder, 2000). É um dos poucos metais que pode ser eletrodepositado com alta dureza a partir de eletrólitos aquosos. Seu aspecto visual é branco-cinza, passível de polimento, assumindo uma coloração azulada (Snyder, 2000; CPRH, 2001).

Existem duas classes principais de deposição de cromo (CPRH, 2001):

- Decorativo: uma fina camada de cromo é aplicada com a finalidade de evitar manchas na superfície. Um fino depósito - 0,25 a 0,75 μm - é aplicado sobre uma camada intermediária de níquel ou cobre-níquel (Snyder, 2000; CPRH, 2001) – Ver Figura 1.(A).

- Cromo Duro: também chamado cromo industrial ou de engenharia, envolve a deposição de uma camada grossa de cromo diretamente sobre o substrato. O depósito de cromo duro confere à peça uma combinação de propriedades físicas e mecânicas, resistência à abrasão, baixo coeficiente de fricção, boa resistência à corrosão, alta resistência ao calor (maior que 400 °C) e não aderência (Snyder, 2000; CPRH, 2001) - Ver Figura 1.(B).

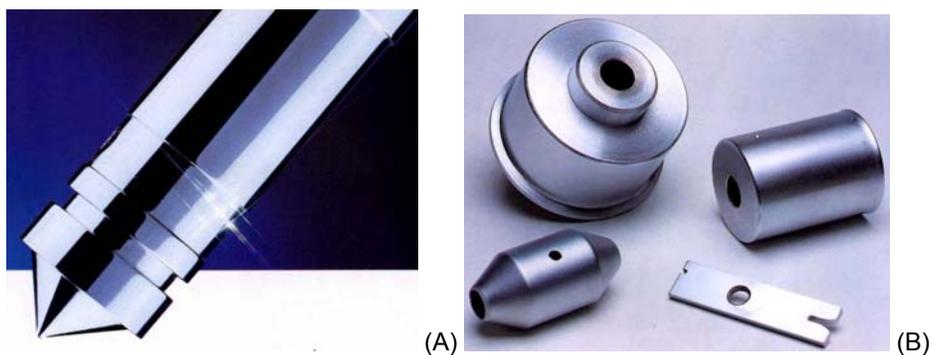


Figura 1 – Peças depositadas com cromo, (A) cromo brilhante, (B) cromo duro

Para garantir as propriedades protetoras dos revestimentos de cromo brilhante, é necessário garantir a qualidade dos revestimentos aplicados. Assim, freqüentemente os revestimentos metálicos são testados para se detectar a existência de poros. Fundamentalmente, admite-se, que poros e trincas em revestimentos metálicos são interrupções restritas e localizadas do material do revestimento (Jelinek, 1997).

Com o aumento do interesse nas tecnologias de obtenção de filmes finos, surge a necessidade de desenvolvimento de técnicas mais confiáveis de medida da porosidade. Basicamente pode-se dividir as técnicas de medida de discontinuidades em duas categorias: 1) técnicas em que os poros ou trincas individuais são detectados por métodos de observação física, química ou eletroquímica (Maul, 2001), geralmente pouco sensíveis a poros e trincas de pequenas dimensões; e 2) técnicas em que a discontinuidade total é obtida através de medidas de permeação de gases, análises químicas ou eletroquímicas (Maul, 2001). Técnicas baseadas em medidas eletroquímicas possibilitam uma medida das discontinuidades efetivas dos revestimentos, incluindo poros e trincas passantes e pode ser dividida em quatro categorias: medidas de potencial de circuito aberto (Hoar, 1938; Morrissey, 1970), medidas de corrente anódica (Evans e Shome, 1950; Freitag, 1970), medidas de resistência de polarização (Clarke e Chakrabarty, 1970) e medida da carga obtidas durante processo de polarização anódica potenciodinâmica (Roos, Celis e Chonglun, 1990).

Neste trabalho será utilizada uma técnica eletroquímica de dissolução anódica voltamétrica (DAV) em que são medidas as cargas do processo de dissolução/passivação do substrato (Maul, 2001) para a determinação da discontinuidade de revestimentos de cromo sobre substrato de aço. Um dos aspectos positivos da aplicação desta técnica é o baixo tempo de análise na determinação das discontinuidades.

2. Materiais e Métodos

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 ou discontinuidade, conforme a expressão a seguir:

$$\theta = \frac{Q_p}{Q_p^0} \quad (1)$$

Onde: θ = porosidade/descontinuidade, fração da área do substrato exposto ao meio;
 Q_p^0 = carga de dissolução/passivação do substrato sem revestimento;
 Q_p = carga de dissolução/passivação do substrato revestido.

As condições necessárias para a aplicação desta técnica são:

- que o substrato não sofra ataque químico na solução de dissolução/passivação;
- que o substrato passive quando polarizado anodicamente;
- que o revestimento permaneça inerte na faixa de potencial em que ocorre a passivação do substrato (Maul, 2001; Ponte e Maul, 2001).

Devido a 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 (1) deve ser modificada para:

$$\theta_i = \frac{Q_p - (1 - \theta_{i-1})Q_{REV}}{Q_p^0} \quad (2)$$

Onde: θ_i = porosidade na i-ésima iteração;
 θ_{i-1} = porosidade na iteração anterior;
 Q_{REV} = densidade de carga de dissolução/passivação do revestimento puro.

A partir da equação (2), 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 da segunda iteração, e assim sucessivamente. Para iniciar o processo iterativo, utiliza-se a equação (1) ou $\theta_1 = 0,5$.

O eletrodo de aço utilizado na definição das condições iniciais e durante todos os experimentos foi um eletrodo de aço 1020. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico. A solução de deposição foi mantida a 50 °C e a solução de passivação mantida à 22 °C (± 3 °C) através da climatização do laboratório. A água utilizada para a preparação de soluções, lavagem de material, lavagem dos eletrodos e durante todo o experimento foi água destilada (condutividade de 2,4 $\mu\text{s/cm}$). Para a preparação dos eletrodos foi utilizado lixamento manual com lixa gramatura 600.

Os eletrodos de trabalho utilizados foram aço e cobre (pureza 99,9 % obtido a partir de um condutor elétrico). Estes consistiam de pequenos cilindros de aço e de cobre embutidos com resina epóxi, tipo Araldite™, em um tubo de vidro, tipo Pirex, e soldado a um fio de cobre, o qual servia de contato elétrico. A área exposta do eletrodo de aço foi de 0,196 cm², e do eletrodo de cobre foi de 0,154 cm².

Os equipamentos principais utilizados para a execução deste trabalho foram potenciostato/galvanostato Voltalab 40; acoplado a um microcomputador para controle dos experimentos, registro e aquisição de dados através do software VoltaMaster 4, um banho termostático para controle da temperatura da solução de deposição e uma fonte de corrente contínua Instek GPS-3030D para a deposição de cromo.

O eletrólito utilizado para a deposição foi uma solução contendo 250 g.L⁻¹ de trióxido de cromo (CrO₃) que juntamente com a água forma uma solução contendo principalmente ácido crômico (H₂Cr₂O₇), e 2,5 g.L⁻¹ de radicais catalisadores, como por exemplo o sulfato, na forma de ácido sulfúrico (Snyder, 2000) – relação de 100:1. Nesta solução, a deposição de cromo ocorre preferencialmente a partir de Cr(VI) (CPRH, 2001; Snyder, 2000).

A eletrodeposição do cromo foi feita de forma galvanostática, sem eletrodo de referência e sem agitação, com densidade de corrente e temperatura de, respectivamente, 7,65 A.dm⁻² (0,5 A.in⁻²) e 50 °C. Nesta condição o depósito pode ser caracterizado como brilhante. A deposição de cromo foi realizada em um Bécker, mantido a temperatura constante com a utilização de um banho termostático. O contra eletrodo utilizado para a deposição foi uma placa de chumbo, medindo aproximadamente 3 cm x 12 cm, dobrada em forma de “U” e colocada no interior do Béquer.

O eletrólito utilizado para o processo de polarização voltamétrica foi uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 1 M. A célula para a polarização foi uma célula EG&G de três eletrodos. O contra-eletrodo utilizado foi um fio de platina de 1 mm de diâmetro na forma de uma espiral. Todos os potenciais descritos neste trabalho estão relacionados a um eletrodo de referência EG&G de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), salvo indicação em contrário.

3. Resultados e Discussão

Inicialmente foi feito um estudo do comportamento eletroquímico do cromo e do aço na solução de dissolução/passivação. Na Figura 2 têm-se voltametrias para os eletrodos de cobre e cromo sobre cobre, obtidas com velocidade de varredura (VV) de 40 mV.s⁻¹. O eletrodo de cromo eletrodepositado sobre cobre foi utilizado no lugar de um eletrodo de cromo maciço. Uma camada de cromo obtida com 25 minutos de deposição – reversão por 30 s a cada 5 min de deposição (espessura do revestimento calculado igual a 14,6 μm), apresentou-se isenta de poros e defeitos e foi utilizada como padrão para o cromo.

Na Figura 2 observa-se o início do processo de dissolução do cromo em potenciais próximos de 0 V. O cromo não apresentou reação significativa na faixa de potenciais de -1,0 a -0,1 V, a qual pode ser utilizada para a

determinação da porosidade da camada de cromo. Depois de determinada a curva padrão para o cromo, foi estudado o comportamento eletroquímico do aço na solução de dissolução/passivação.

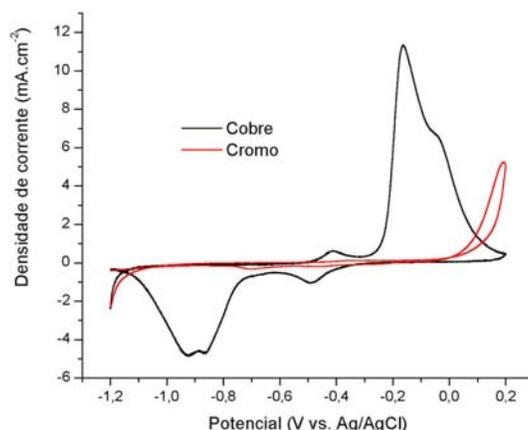


Figura 2 – Voltametrias para o processo de dissolução/passivação para os eletrodos de cobre (substrato) e cromo (25 min deposição sobre substrato de cobre), $VV = 40 \text{ mV.s}^{-1}$, $\text{KOH } 1 \text{ M}$

A Figura 3.(A) apresenta voltametrias para o eletrodo de aço obtidas a diferentes velocidades de varredura (VV). Nesta figura verifica-se que um aumento da velocidade de varredura melhora a sensibilidade da técnica e diminui o tempo de análise. Baseado nesta figura foi selecionada uma velocidade de varredura de 60 mV.s^{-1} para a realização deste trabalho.

Combinando a Figura 2 e a curva de $VV = 40 \text{ mV.s}^{-1}$ da Figura 3.(A), obtemos a Figura 3.(B). Nesta figura observa-se um pico bem definido para o aço ($-0,65 \text{ V}$) e a inexistência de reação significativa de dissolução do cromo. A partir disso, utilizou-se a faixa de -1 a $-0,2 \text{ V}$ para a realização deste trabalho. Verifica-se que as três condições necessárias para a aplicação da técnica de DAV para a análise de discontinuidades foram satisfeitas.

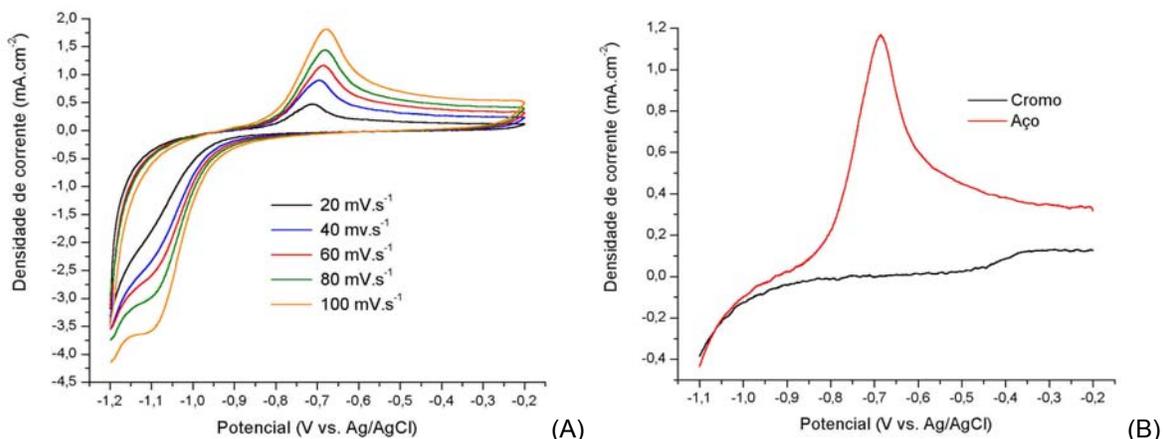


Figura 3 - (A) Eletrodo de aço, 1 M KOH , (B) Faixa de potencial selecionada para a determinação da porosidade

Depois de determinada a faixa de potenciais adequada, foi determinada a carga padrão de passivação do aço, Q_p^0 , ou seja, carga envolvida no processo de passivação do eletrodo isento de revestimento. O valor desta carga máxima de passivação foi relacionado a um depósito com porosidade unitária, 100 % de aço exposto. O valor da carga padrão obtida, a qual corresponde a área sob a curva de dissolução/passivação do aço até o pico (-1 a $-0,65 \text{ V}$) dividida pela velocidade de varredura, apresentada na Figura 3.(B), foi de $1,492 \text{ mC.cm}^{-2}$.

Da mesma forma, determinou-se da densidade de carga padrão de passivação do revestimento, Q_{REV} , ou seja, a densidade de carga envolvida no processo de passivação do eletrodo de cromo. O valor da densidade de carga padrão obtida, correspondente à área sob a curva de reação de dissolução/passivação do cromo dividida pela velocidade de varredura, para a faixa de potenciais de -1 a $-0,65 \text{ V}$, apresentada na Figura 3.(B), foi de $0,0006 \text{ mC.cm}^{-2}$, aproximadamente 2500 vezes menor que a densidade de carga de passivação para o aço, permitindo o cálculo da porosidade através da equação (1), sem necessidade de correção da densidade de carga de dissolução/passivação do revestimento.

Para a condição de deposição selecionada, foram realizados diversos depósitos de cromo sobre o substrato de aço, ou seja, diferentes valores para Q_{DEP} , e para cada depósito, foi calculado o valor da densidade de carga de passivação do substrato revestido, Q_P . Conhecido Q_P e utilizando-se a equação (1), pôde-se determinar a porosidade do revestimento para cada Q_{DEP} .

As cargas de deposição utilizadas no processo de deposição variaram de 34,4 a 5734 mC.cm⁻², considerando uma eficiência do processo de deposição de 15 % (CPRH, 2001). Estes valores correspondem a espessuras da ordem de 0,03 a 4,8 µm, respectivamente. Para tempos de deposição maiores do que 32 s foi difícil a identificação do pico de passivação do aço (Ver Figura 4.(A)). Por este motivo, para tempos maiores que 32 s, o cálculo da densidade de carga de passivação foi realizado no intervalo de -1,0 a -0,68 V. Este valor de potencial foi obtido através da média dos potenciais de pico das voltametrias realizadas para tempos de deposição menores que 32 s.

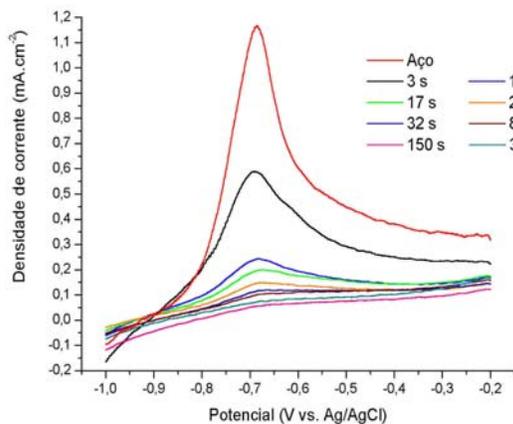
Os valores médios (experimentos realizados em duplicata) de densidades de carga de deposição, espessura, densidades de carga de passivação e porosidade podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de potencial, espessura, densidade de carga de passivação e porosidade para diversas densidades de carga de deposição

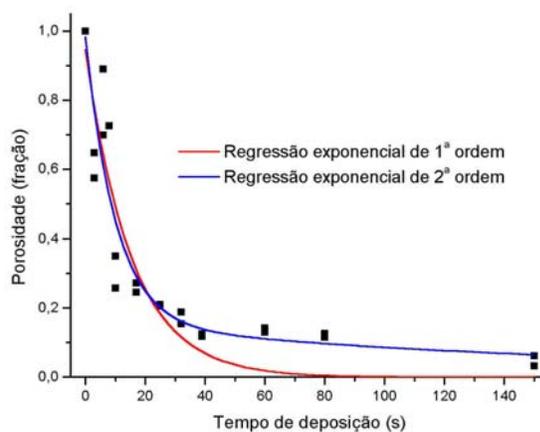
Tempo (s)	Deposição			Passivação		Porosidade
	Densidade carga na fonte (mC.cm ⁻²)	Densidade carga* (mC.cm ⁻²)	Espessura (µm)	Área (V.mA.cm ⁻²)	Densidade carga (mC.cm ⁻²)	Fração
0	0	0	0	0,0895	1,492	1,000
3	229,35	34,40	0,028	0,055	0,911	0,611
6	458,7	68,81	0,057	0,071	1,185	0,795
8	611,6	91,74	0,076	0,065	1,082	0,725
10	764,5	114,68	0,095	0,027	0,453	0,304
17	1299,6	194,94	0,162	0,023	0,386	0,259
25	1911,3	286,70	0,238	0,019	0,309	0,207
32	2446,4	366,96	0,305	0,015	0,255	0,171
39	2981,6	447,24	0,372	0,011	0,181	0,121
60	4587,0	688,05	0,572	0,012	0,203	0,136
80	6116,0	917,4	0,764	0,011	0,180	0,121
150	11467,5	1720,1	1,432	0,004	0,070	0,047
300	22935,0	3440,3	2,864	0,007	0,134	0,084
500	38225,0	5733,8	4,773	0,007	0,117	0,078

* Considerando uma eficiência de 15 % para o processo de deposição.

A Figura 4.(A), apresenta as curvas de dissolução/passivação do aço. Pode ser observado nesta figura que à medida que Q_{DEP} aumenta, a densidade de carga de passivação diminui, indicando uma diminuição da área de aço exposta ao eletrólito. Utilizando os dados da Tabela 1, foi construída uma curva que relaciona o decaimento da porosidade com a o tempo de deposição (Ver Figura 4.(B)).



(A)



(B)

Figura 4 – (A) Curvas de passivação do aço para várias densidades de carga nominais de deposição de cromo, (B) Curva de decaimento da porosidade

Através do tratamento estatístico dos dados, foram obtidas duas expressões exponenciais que relacionam o índice de porosidade, θ , ao tempo de deposição. Sendo:

Decaimento exponencial de 1ª ordem:

$$\theta = 0,9465 \cdot \exp\left(\frac{-t_{DEP}}{15,26}\right) \quad R^2 = 0,8769 \quad (1)$$

Decaimento exponencial de 2ª ordem:

$$\theta = 0,8293 \exp\left(\frac{-t_{DEP}}{10,05}\right) + 0,1535 \left(\frac{-t_{DEP}}{175,15}\right) \quad R^2 = 0,9057 \quad (2)$$

4. Conclusões

A técnica de dissolução anódica voltamétrica, utilizada neste trabalho apresentou sensibilidade, permitindo uma quantificação rápida da porosidade. O tempo gasto para a realização da voltametria é de aproximadamente 20 s. Este tempo pode ser considerado muito pequeno se comparado com as técnicas tradicionais de determinação da porosidade. Outra vantagem é que a presente técnica pode ser aplicada sem necessidade de um procedimento sofisticado de preparação superficial dos eletrodos.

A partir da Tabela 1 e da Figura 4.(B), verificamos um decaimento contínuo da porosidade para revestimentos obtidos com tempos de deposição menores do que 150 s. A partir deste valor, existe um pequeno aumento do índice de porosidade. Este crescimento pode estar relacionado a ocorrência de trincas no revestimento uma vez que revestimentos espessos de cromo tendem a produzir trincas devido a alta dureza deste material.

A técnica também possibilita a obtenção de revestimentos com porosidade controlada uma vez que define uma relação entre o tempo de deposição e a fração de porosidade. Foram obtidas duas relações, uma de primeira ordem, mais simples de ser utilizada e aplicável até tempos de deposição da ordem de 25 s, e outra, de segunda ordem, a qual se ajusta adequadamente para tempos de deposição da ordem de até 150 s. Para tempos de deposição menores que 25 s, ambas apresentam resultados semelhantes.

5. Agradecimentos

Este trabalho contou com o apoio da Agência Nacional do Petróleo (ANP) através do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás (PRH-24). Este trabalho foi realizado no Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão – LESC, maiores informações no site www.engquim.ufpr.br/~gea.

6. Referências

- Snyder, D.L. “Decorative chromium plating”, *Metal Finishing*, v. 98, p. 215-222, 2000.
- Companhia Pernambucana de Meio Ambiente, “Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização: Tipologia Galvanoplastia”, CPRH/GTZ, Recife, p. 44-45, 2001.
- Jelinek, T.W. et al. “Prüfung von funktionellen metallischen Schichten”, v. 26, Leuzeverlag, 1997.
- Maul, A.M. “Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas”, MSc. Thesis, UFPR, PIPE, pp. 258, 2001.
- Hoar, T.P. “The electrochemistry of protective metallic coatings”, *J. Electrodepositors’ Tech. Soc.*, 14 33-46. 1938.
- 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.
- Evans, U.R.; Shome, S. C. “Studies in the discontinuities in electrodeposited metallic coatings - Part I”. *J. Electrodepositors’ Tech. Soc.*, v. 26, p. 137-160, 1950.
- 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.
- Clarke, M; Chakrabarty, A M. “The effects of mechanical, thermal and electrochemical pretreatments for cooper substrate on the porosity of gold electrodeposits”, *Inst. Metal. Finishing*, 48, p. 99-108, 1970.
- Roos, J. R., Celis, J. P. e Chonglun, Fan. “Coulometric measurement of the porosity in thin nickel coatings”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 137, n. 4, p. 1096-1099, 1990.
- Ponte, H.A. (Maul, A.M.) Pedido patente depositado. “Técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas”, *Revista de propriedade industrial, RPI* no 1624, 19/02/2001, p. 163, 2001.