

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS COM RESOLUÇÃO ESPACIAL PARA O ESTUDO DA CORROSÃO

A. C. Bastos¹⁾, A. M. Simões²⁾ e M. G. Ferreira³⁾

RESUMO

Ilustram-se alguns casos de corrosão estudados através de duas técnicas electroquímicas com resolução espacial: a sonda Kelvin de varrimento (*Scanning Kelvin Probe*, SKP) e a técnica de varrimento do eléctrodo vibrante (*Scanning Vibrating Electrode Technique*, SVET). Apresentam-se exemplos de corrosão galvânica e de protecção anticorrosiva através de revestimentos metálicos, revestimentos orgânicos e inibidores solúveis. Resume-se a base teórica de cada técnica, comparam-se as suas vantagens e limitações e discute-se as potencialidades destas novas técnicas para estudos no domínio da corrosão.

Palavras-chave: Corrosão, Corrosão Localizada, Sonda Kelvin de Varrimento, SVET

ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES WITH SPATIAL RESOLUTION FOR THE STUDY OF CORROSION

ABSTRACT

Several aspects of corrosion are illustrated by means of two electrochemical techniques with spatial resolution capability: the *Scanning Kelvin Probe* (SKP) and the *Scanning Vibrating Electrode Technique* (SVET). Examples of galvanic corrosion and corrosion protection by metallic coatings, by organic coatings and by soluble inhibitors are presented. A brief theoretical background of each technique is presented, their advantages and limitations are compared and the potentialities of both techniques for studies in the corrosion field are discussed.

Key-words: Corrosion, Localized Corrosion, Kelvin Probe, SVET

TÉCHNIQUES ELECTROCHIMIQUES AVEC RESOLUTION SPATIALE POUR L'ÉTUDE DE LA CORROSION

RÉSUMÉ

Quelques aspects de la corrosion son étudiés par deux techniques électrochimiques avec résolution spatiale: la sonde Kelvin à balayage (*Scanning Kelvin Probe*, SKP) et la technique de l'électrode vibrante à balayage (*Scanning Vibrating Electrode Technique*, SVET). Exemples de corrosion galvanique et protection de corrosion par revêtements métalliques, revêtements organiques et inhibiteurs solubles son présentés. On résume la base théorique de chaque technique, compare les avantages et limitations et discute la potentialité des cette techniques pour études dans le domaine de la corrosion.

Mots Clés: Corrosion, Corrosion Localisé, Kelvin Probe, SVET

1. INTRODUÇÃO

O estudo da corrosão socorre-se de inúmeras técnicas com o objectivo de compreender e controlar esse fenómeno que é responsável por perdas económicas elevadas mas muitas vezes evitáveis e por falhas de material tantas vezes inesperadas e trágicas. Das primeiras técnicas utilizadas, como a inspecção visual e as medições gravimétricas, evoluiu-se para técnicas sofisticadas que nos dão a conhecer com rigor inúmeros parâmetros relativos às condições em que os materiais se encontram em cada momento. Dois grandes grupos de técnicas são de destacar: técnicas espectroscópicas e de análise de superfícies e técnicas electroquímicas. As técnicas espec-

troscópicas e de análise de superfícies, como as microscopias óptica e electrónica de varrimento, a espectroscopia de electrões Auger, a espectroscopia foto-electrónica de raios X (XPS), a microscopia de força atómica (AFM) e as espectroscopias de infravermelho e Raman, só para nomear algumas, permitem obter informação sobre a morfologia, estrutura e composição dos materiais e dos seus produtos de corrosão. As técnicas electroquímicas, por seu lado, possibilitam conhecer a carga, a corrente e o potencial característicos do eléctrodo de trabalho da célula electroquímica em condições seleccionadas. Os valores medidos são de extrema utilidade mas referem-se a toda a área exposta da amostra. Nos últimos anos têm sido desenvolvidas técnicas, algumas já disponíveis comercialmente, que medem com

¹⁾ Instituto Superior Técnico, Departamento de Engenharia Química, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa Codex, Portugal.

²⁾ Departamento de Engenharia de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

³⁾ A quem a correspondência deve ser dirigida (e-mail: pcsimoes@alfa.ist.utl.pt)

resolução espacial ao longo da superfície da amostra grandezas como a diferença do potencial de Volta (sonda Kelvin de varrimento, Scanning Kelvin Probe, SKP), densidades de corrente (técnica de varrimento do eléctrodo vibrante, Scanning Vibrating Electrode Technique, SVET), e gradientes de concentração de espécies importantes para o processo em estudo como $H^+_{(aq)}$ ou O_2 dissolvido. Estas novas técnicas têm particular aplicação nos casos de corrosão localizada, como por exemplo corrosão galvânica, por picada, intergranular e outras.

Neste trabalho apresentam-se duas dessas técnicas, SKP e SVET, mostrando exemplos da sua aplicação a casos de corrosão galvânica, passivação com inibidores solúveis e protecção por revestimentos metálicos e orgânicos.

2. TEORIA

2.1. Sonda Kelvin de Varrimento

Esta técnica permite determinar a variação do potencial na superfície de um material através da medição da diferença de potencial de Volta entre a superfície do material e o metal de uma sonda que vibra sobre ela. Como é muito sensível a variações superficiais em metais ou semicondutores, tem sido usada em áreas tão diversas como estudos de adsorção, evaporação de camadas, rugosidade, contaminação, imperfeições em camadas de óxidos, catálise e propriedades ópticas e electrónicas de superfícies [1].

O método utilizado, método do condensador ou placa vibrante, baseia-se num procedimento apresentado por Lord Kelvin [2] e modificado por Zisman [3]. Existem outros métodos [4] embora este seja aquele com utilização mais ampla. Esta técnica, conhecida e utilizada em várias áreas [1], só recentemente foi aplicada e adaptada ao estudo da corrosão por Stratmann [5]. A figura 1 ilustra a ideia original de Lord Kelvin.

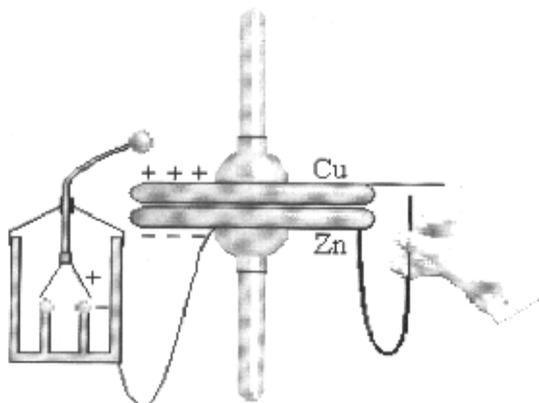


Fig. 1 – Ilustração [retirada de 6] do aparelho apresentado em 1898 à Royal Society por William Thompson, mais tarde Lord Kelvin. Dois metais diferentes e electricamente isolados mas próximos um do outro originam um campo eléctrico entre si, com deslocamento superficial de cargas, formando um condensador e a electrização pode ser detectada por um electroscópio. Quando os dois metais se ligam electricamente a electrização cessa e a carga transferida pode ser medida.

Na figura 2 encontra-se esquematizada a base teórica da técnica a partir de diagramas de níveis de energia dos electrões em dois metais diferentes, A e B. A função trabalho, W , é a energia necessária para retirar um electrão de um metal até uma distância considerada infinita. O nível de Fermi E_F num metal é o nível de energia mais elevado ocupado pelos electrões à temperatura de 0 K. À temperatura ambiente os electrões que interagem nos vários processos físicos ou químicos encontram-se a uma energia muito próxima da energia do nível de Fermi pelo que é comum continuar a nomear de nível de Fermi o nível de energia a que esses electrões se encontram.

No diagrama 2.1 os dois metais A e B encontram-se isolados e não estão carregados. Quando se estabelece uma ligação eléctrica entre eles (diagrama 2.2) as energias dos seus níveis de Fermi igualam-se e fluem electrões do metal com menor função trabalho para o metal com maior função de trabalho e origina-se entre eles uma diferença de potencial de contacto, V_c (ou diferença de função de trabalho ou ainda diferença de potencial de Volta, $\Delta\psi$). A inclusão no circuito de uma voltagem regulável V_b permite conhecer V_c pois quando $V_b = -V_c$ a corrente entre os dois metais anula-se (diagrama 2.3). Essa voltagem aplicada é igual mas de sinal oposto ao de $\Delta\psi$. Existe uma correlação entre $\Delta\psi$ e o potencial de corrosão de um metal e a demonstração pode ser encontrada nas referências [5,7-9].

Funcionamento da instrumentação

O desenho da instrumentação electrónica assenta num circuito eléctrico onde numa das extremidades se liga a amostra e na outra se encontra um micro-eléctrodo metálico (sonda). Uma vez que os dois metais estão ligados electricamente, as energias de Fermi dos seus electrões são iguais. Se a superfície da amostra está carregada relativamente ao metal do micro-eléctrodo, cria-se uma diferença no potencial de Volta, $\Delta\psi$, e uma corrente eléctrica flui entre ambos. O sistema procura a voltagem necessária para que essa corrente se anule, voltagem que é o simétrico de $\Delta\psi$. A detecção de uma corrente tão baixa é melhorada se a corrente for alternada e para isso o micro-eléctrodo é feito vibrar. As duas superfícies metálicas formam um condensador cuja capacidade, C , varia sinusoidalmente à medida que o micro-eléctrodo vibra:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d + \Delta d \sin(\omega t)}$$

onde ϵ é a constante dieléctrica do meio entre as duas superfícies, ϵ_0 é a permissividade do vazio, A é a área das placas, d a distância entre elas, Δd a amplitude da vibração e ω é a frequência da vibração. Daqui resulta uma corrente alternada (Q é carga):

$$i_{AC} = \frac{dQ}{dt} = \Delta\psi \frac{dC}{dt} = \frac{\{\Delta\psi \epsilon \epsilon_0 A \Delta d \omega\} \cos(\omega t)}{\{d + \Delta d \sin(\omega t)\}^2}$$

se $d \gg \Delta d$

$$i_{AC} = \frac{\{\Delta\psi \epsilon \epsilon_0 A \Delta d \omega\} \cos(\omega t)}{d^2}$$

com o sinal ac com uma diferença de fase $\pm 90^\circ$ em relação à oscilação.

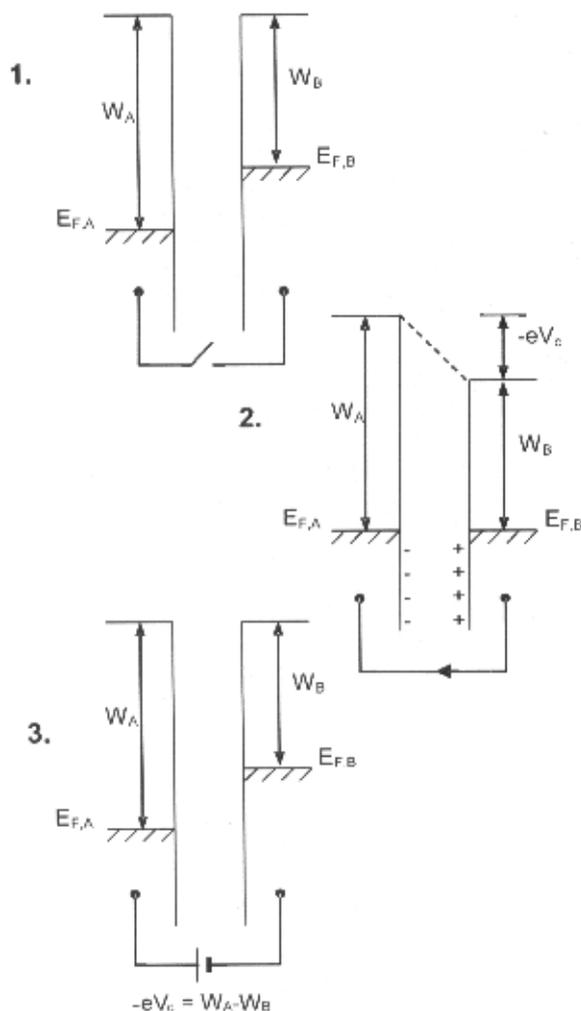


Fig. 2 – Diagramas de níveis de energia dos electrões em dois metais A e B. $E_{F,A}$, $E_{F,B}$, W_A e W_B são respectivamente as energias dos níveis de Fermi e as funções de trabalho de A e de B [1,6].

1. Metais A e B sem contacto eléctrico, com distintos níveis de Fermi. 2. Quando se estabelece o contacto eléctrico entre A e B, ocorre um deslocamento de carga que iguala os níveis de Fermi. As superfícies dos dois metais ficam carregadas e essa carga superficial está relacionada com o potencial de contacto V_c de acordo com a expressão $-eV_c = W_A - W_B$ onde e é a carga do electrão. 3. A interposição no circuito entre os dois metais de um potencial que se pode controlar, V_b , permite encontrar o valor de V_b para o qual a corrente se anula, $V_b = -eV_c$. Este está relacionado com o potencial de corrosão segundo $E_{corr} = const + (W_A - W_B)$.

Se se colocar uma voltagem adicional no circuito, V_b , o nível de Fermi de ambos os metais difere no valor da voltagem usada e $\Delta\psi$ é alterado exactamente por esse valor:

$$i = (\Delta\psi - V_b) \frac{dC}{dt}$$

$$i = \frac{I}{4\pi r^2}$$

A corrente anula-se quando a voltagem que se controla igualar $\Delta\psi$, que é o que se pretende medir.

O micro-eléctrodo percorre a superfície da amostra medindo $\Delta\psi$ entre ele e o metal imediatamente abaixo resultando um mapa de distribuição de $\Delta\psi$.

2.2. A Técnica SVET

SVET é um acrónimo para *Scanning Vibrating Electrode Technique* que em português pode ser traduzido por Técnica de Varrimento do Eléctrodo Vibrante (ou em vibração). Por vezes também se lhe dá o nome de CDP (*Current Density Probe*) ou sonda de densidades de corrente. Uma técnica relacionada e que tem sido utilizada ao longo dos últimos anos é a SRET (*Scanning Reference Electrode Technique*) técnica de varrimento do eléctrodo de referência.

Como nota histórica pode dizer-se que estas técnicas começaram a ser utilizadas pelos biólogos nas décadas de 50 e 60 e os primeiros trabalhos no domínio da corrosão devem-se a Isaacs [10].

O fundamento da SVET ou da SRET é o mesmo, apenas varia a forma como cada sistema é desenhado para adquirir os valores experimentais. O objectivo é detectar o campo eléctrico que se estabelece em solução como resultado da distribuição não homogénea das cargas eléctricas (iões) aí existentes. Numa solução em repouso e equilíbrio não é de esperar diferenças significativas de potencial entre qualquer posição pois essas diferenças são geralmente desprezáveis e o campo eléctrico será nulo. No entanto, se existirem gradientes de concentração resultantes de "fontes" de iões (como uma superfície em corrosão por exemplo, Fig. 3) a variação do potencial ao longo da solução será significativa, não obstante os valores serem bastante pequenos para poderem ser convenientemente medidos por técnicas convencionais. A forma mais simples para detectar tais sinais é usar dois eléctrodos de referência, um que se mantém fixo e um outro que é feito mover ao longo da amostra, medindo-se a diferença de potencial entre ambos os eléctrodos para cada ponto da amostra. Este potencial que se mede não deve ser confundido com o potencial de eléctrodo pois está relacionado com as correntes iónicas em solução, I , pela lei de ohm, $V=RI$, onde R é dado pela resistividade da solução e pela geometria dos eléctrodos. Para melhorar a resolução da técnica os eléctrodos podem ser reduzidos ao tamanho de micro-eléctrodos (na ordem do micron ou das dezenas de micron). Dois arranjos têm sido utilizadas na prática (Fig. 4): os dois eléctrodos encontram-se a uma distância fixa e movem-se ao longo da amostra (SRET) ou um eléctrodo é mantido fixo enquanto o outro varre a superfície da amostra enquanto vibra (SVET). A vibração tem por objectivo criar um sinal de corrente alternada por forma a ser analisado por um amplificador *lock-in* e assim aumentar a sensibilidade. Neste trabalho foi esta última solução instrumental que foi utilizada.

A fim de relacionar o potencial medido em cada ponto com a corrente que na superfície da amostra o origina, é necessário proceder a uma calibração. Esta é feita usando uma fonte pontual de corrente (outro micro-eléctrodo) que debita uma corrente conhecida e que se posiciona a uma distância igualmente conhecida. A corrente que aí deve ser medida é dada por

onde i é a densidade de corrente que se mede à distância r da fonte pontual que debita uma corrente I .

Esta calibração é válida para a solução usada e enquanto não mudarem os eléctrodos, a frequência e a amplitude da vibração.

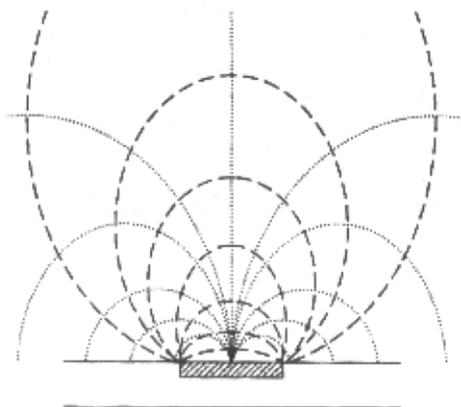


Fig. 3 – Esquema de linhas de corrente (.....) e de linhas equipotenciais (- - -) que se desenvolvem a partir de um centro anódico com a restante área actuando como cátodo [11-13].

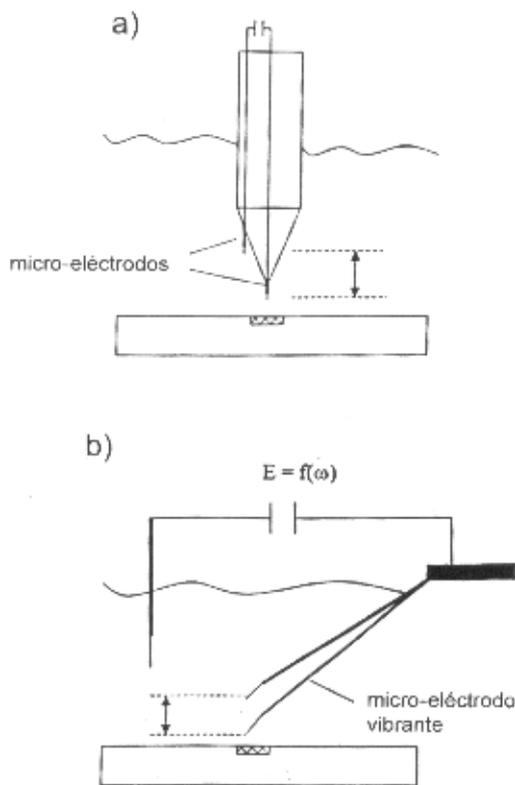


Fig. 4 – Representações esquemáticas da SRET (a) e da SVET (b) [Reproduzido da referência 14 com autorização].

3. EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

SKP

A instrumentação utilizada foi fabricada pela empresa UBM. Em cada medição a sonda percorre a superfície a uma distância a $50\mu\text{m}$ (o diâmetro da ponta da sonda é de $100\mu\text{m}$). A distância da medição pode ser mantida constante porque o sistema mede previamente o relevo da amostra.

Durante as medições as amostras foram mantidas numa câmara com humidade relativa superior a 95%.

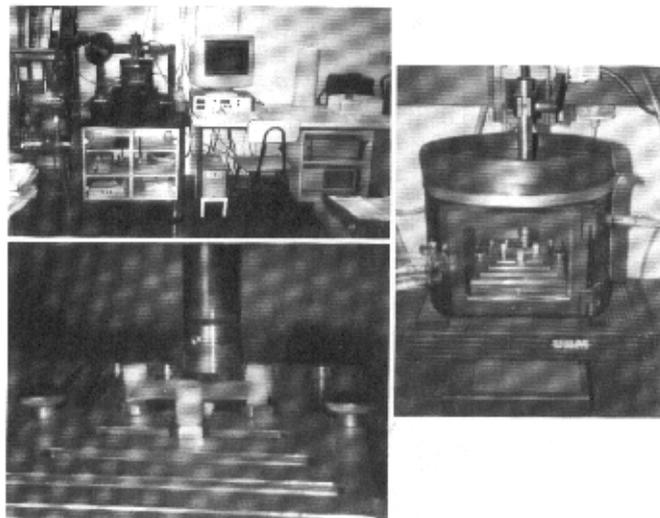


Fig. 5 – Fotografias mostrando o conjunto SKP e pormenores da câmara de ensaio e do porta-amostras.

SVET

O sistema SVET usado foi fabricado pela empresa Applicable Electronics, Inc. sendo controlado pelo programa ASET desenvolvido pela empresa Sciencewares. Os eléctrodos foram fabricados no laboratório a partir de eléctrodos da MicroProbe Inc.

As medições foram executadas com o eléctrodo vibrando a $200\mu\text{m}$ da superfície da amostra, com varrimentos de 20×20 pontos para uma área geralmente de $2 \times 2 \text{mm}^2$. A solução de ensaio foi em todos os casos NaCl 0,1M.

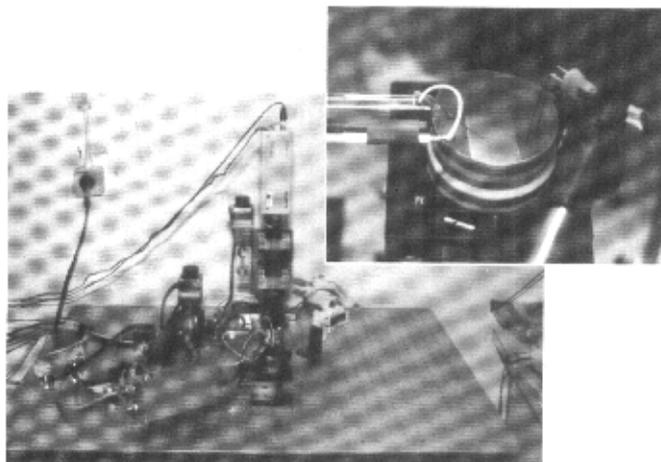


Fig. 6 – Fotografias do sistema SVET e detalhe da célula.

Tratamento e Forma de Apresentação dos Resultados Experimentais

Para ambas as técnicas há várias formas de tratar os resultados experimentais. A forma mais simples é utilizar os meios do próprio software fornecido com cada instrumento. Alternativamente cada programa cria ficheiros de resultados que podem ser utilizados por programas de edição de gráfi-

cos aproveitando as potencialidades de apresentação e tratamento de dados que eles oferecem.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Apresenta-se nesta secção alguns exemplos de casos de corrosão com o objectivo de ilustrar as potencialidades destas técnicas.

4.1. Aço Electrozincado Riscado Expondo o Aço

As figuras 7 e 8 mostram o caso da corrosão de um aço electrozincado riscado até ao substrato ferroso estudada respectivamente pela sonda Kelvin e pela SVET.

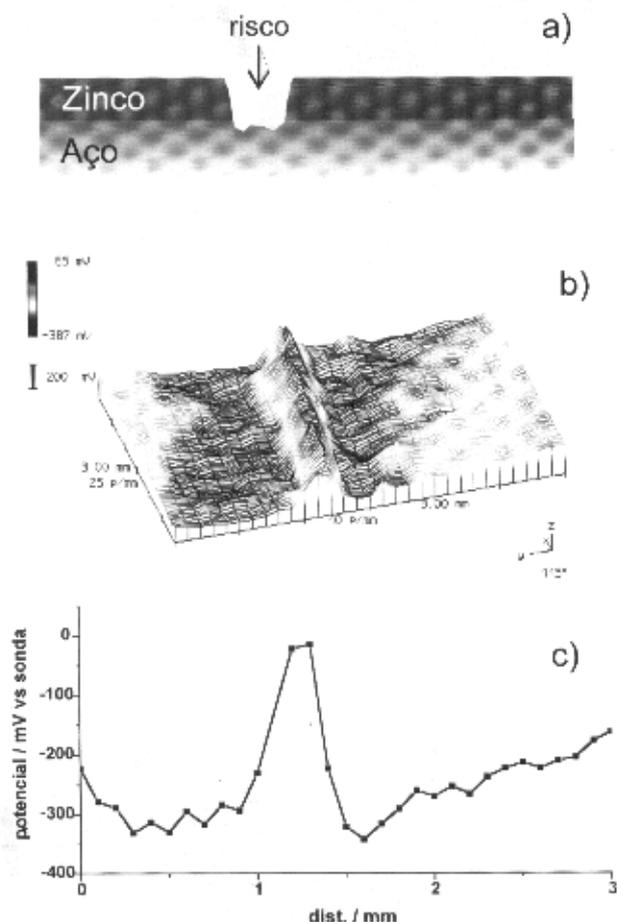


Fig. 7 – a) Esquema representando um aço zincado com um risco até ao aço; b) Mapa de potencial de uma amostra após algumas horas em humidade relativa superior a 95%; c) Variação do potencial ao longo de uma linha perpendicular ao risco

Na figura 7a) esquematiza-se em corte o tipo de amostra em estudo. A Figura 7b) é um mapa de potencial obtido para uma amostra mergulhada em NaCl 3% durante 24 horas e depois exposta algumas horas num ambiente com humidade próxima dos 100%. Distingue-se uma zona com potenciais mais positivos que corresponde ao aço que está exposto, ladeada por uma zona de potenciais mais negativos e, por fim, mais afastadas, encontram-se zonas com potencial intermédio. A variação do potencial ao longo de uma linha do mapa (Figura 7c) mostra mais claramente essa evolução. A zona central, de potencial mais elevado, corresponde a uma zona catódica onde é de esperar que

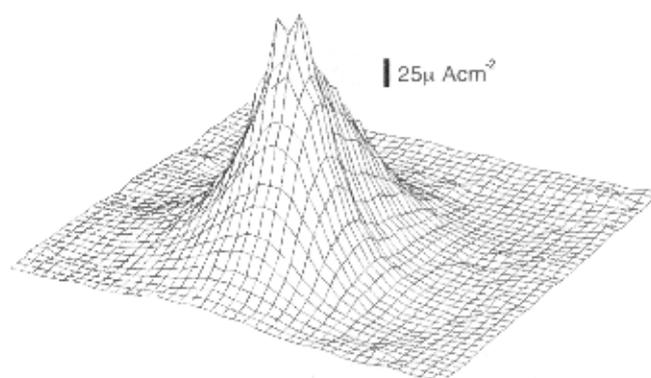
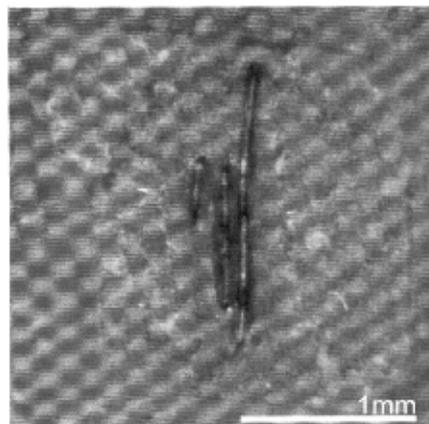
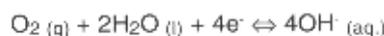


Fig 8 – Fotografia e mapa de correntes de uma amostra de aço electrozincado riscado até ao aço após 1 hora de imersão em NaCl 0,1M. As correntes devidas ao processo anódico atingem um máximo de 180 μA cm⁻² e as correntes devidas ao processo catódico apresentam valores médios de -10 μA cm⁻².

ocorra a redução do oxigénio na superfície do aço segundo a reacção



As zonas de potencial mais negativo que ocorrem junto a esta zona catódica correspondem a zonas anódicas, onde a oxidação do zinco ocorre segundo a reacção



Nas condições de humidade relativa quase saturada existentes na câmara forma-se um filme de solução sobre a superfície metálica mas com uma resistência elevada pelo que o par galvânico permanece localizado junto ao risco e menos de 1 milímetro para além dele o potencial medido apresenta valores intermédios, no que é interpretado como zonas de reduzida actividade e sem relação com as duas zonas criadas em torno do defeito.

A figura 8 mostra um mapa de correntes da SVET obtida para uma amostra idêntica após uma hora de imersão em NaCl 0,1M. As correntes que predominam no mapa são positivas, referentes ao fluxo de iões Zn²⁺(aq.) resultantes da dissolução de zinco que ocorre principalmente junto aos riscos e são tão fortes que dificultam a detecção das cor-

rentes negativas devidas ao fluxo de $\text{OH}_{(aq)}$ proveniente da redução do oxigênio que ocorre na restante área mas com uma intensidade menor. Nas horas subsequentes a actividade reparte-se por zonas anódicas e catódicas abrangendo toda a área.

4.2. Defeito num Metal Pintado com um Verniz

Um segundo exemplo é ainda o de uma amostra com um risco mas aqui feito num verniz que protege uma superfície metálica. Na figura 9 apresenta-se uma sucessão de mapas de potencial obtidos em diferentes instantes da exposição em humidade saturada. Facilmente se observa a formação e crescimento de uma zona activa em redor do defeito, actividade que corresponde à delaminação do revestimento a partir do defeito.

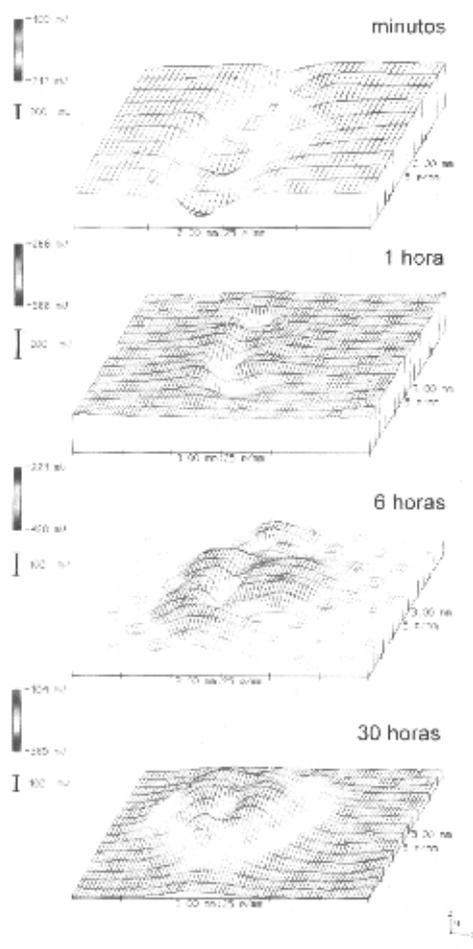


Fig. 9 – Mapas de potencial de um risco feito num verniz que reveste um metal obtidos em diferentes momentos da exposição a um ambiente com humidade relativa superior a 95%.

A delaminação dá-se mais fortemente num regime de imersão como é o caso apresentado da Figura 10, onde uma amostra idêntica foi imersa em NaCl 0,1M e estudada com o recurso da SVET. Estabelece-se desde o início da imersão uma rápida e intensa dissolução da camada de zinco, iniciada a partir do risco e progredindo lateralmente. Simultaneamente um empolamento vai sendo formado na região delaminada. É possível observar a região da amostra

onde o zinco se dissolveu deixando exposto o substrato ferroso embora ainda não se detecte qualquer produto de corrosão do ferro, o que mostra que este continua a ser galvanicamente protegido pelo zinco ainda existente. Entre o aço e o verniz existe um espaço deixado vazio pelo zinco dissolvido que é preenchido pela solução. A detecção dos sinais de corrente pela SVET só se faz pelo risco pois toda a área restante está isolada pelo verniz.

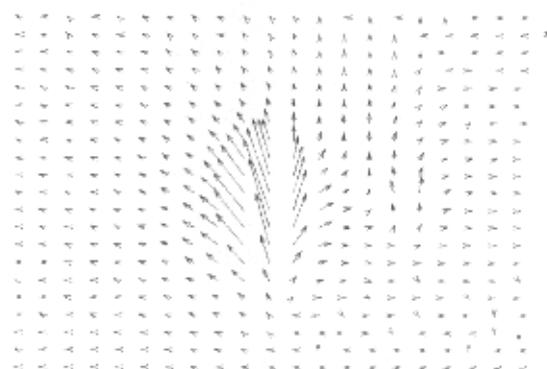
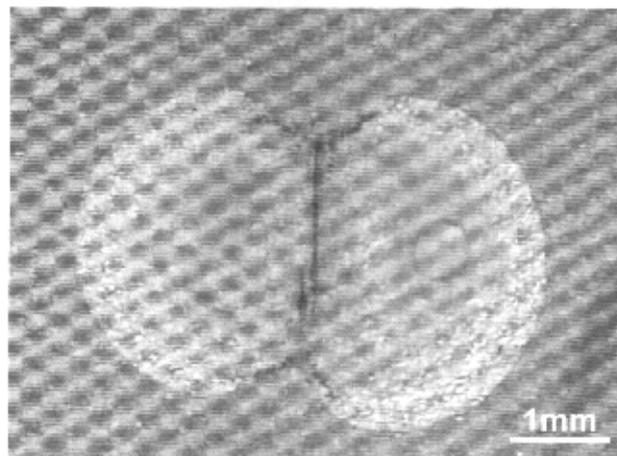


Fig. 10 – Fotografia de um aço electrolgalvanizado protegido por um verniz com um risco até ao metal após 30 dias de imersão em NaCl 0,1M e respectivo mapa de densidades de corrente. Neste mapa cada vector (2D) corresponde a um ponto de medição. A direcção dos vectores indica o sentido das correntes iónicas; vectores para cima significa correntes positivas (fluxo emergente de cations, p. ex.) e vectores para baixo significa correntes negativas (fluxo emergente de anions, p. ex.). O tamanho de cada vector é proporcional à intensidade da corrente (a escala encontra-se no canto superior direito onde dois vectores com direcções ortogonais têm uma intensidade de $10\mu\text{Acm}^{-2}$).

4.3. Células de Arejamento Diferencial

A figura 11 apresenta o mapa de potencial obtido numa placa de cobre onde foi colada fita adesiva com uma janela de $2\times 2\text{mm}^2$ de tal modo que toda a superfície estava isolada da humidade excepto a janela. A área exposta à atmosfera apresenta uma actividade superior à da área protegida. Existe, contudo, uma actividade adicional na região dos limites da fita adesiva, devida ao estabelecimento de uma célula de arejamento diferencial entre a região sob a fita adesiva (ânodo) e a região da janela imediatamente junto do limite (cátodo).

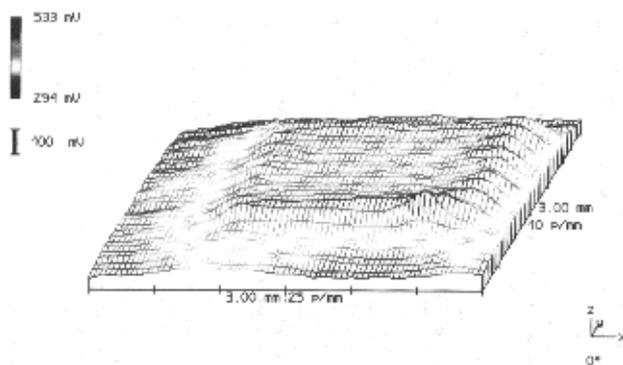


Fig. 11 – Mapa de potencial para uma placa de cobre exposta directamente a atmosfera húmida. O mapa foi obtido após 18 horas no interior da câmara e a zona exposta é o quadrado central com 2x2mm².

Um outro caso, tomado famoso por Evans, é a experiência da gota reportada por ele em 1926 [15, 16]. Uma gota sobre a superfície de um metal susceptível de se corroer, cria uma célula de arejamento diferencial pois existe uma região anelar onde o acesso do oxigénio atmosférico é mais rápido relativamente à região central, onde o caminho a percorrer pelo gás através da fase líquida é maior. Esta região central será então anódica (oxidação do metal) e a região em redor será catódica (redução do oxigénio). Na Fig. 12 mostra-se a distribuição de potencial na superfície de zinco com uma gota de água da torneira e baseia-se na experiência descrita. O primeiro mapa é referente ao relevo da gota sobre o metal e o segundo mostra a distribuição do potencial. No centro encontra-se uma região circular com potencial constante e baixo quando comparado com o potencial do anel que a rodeia, onde os potenciais são gradualmente mais elevados até atingirem um patamar correspondente aos limites da gota e ao metal sem solução onde não há actividade [17,18].

4.4. Pares Galvânicos

Descreve-se o comportamento de dois pares galvânicos: o primeiro é um par de cobre e zinco exposto num ambiente de humidade quase saturada (>95%) e estudado utilizando a SKP; o segundo é um par de zinco e ferro imerso em NaCl 0,1M e é estudado pela SVET.

Para o primeiro caso apresenta-se a figura 13 que inclui um mapa do relevo da área medida e o mapa de potencial correspondente. Este mostra dois patamares de potencial uniforme com uma diferença de cerca 400 mV. O da esquerda, mais positivo, corresponde ao cobre, o da direita, menos positivo, está localizado na zona do zinco. Neste par galvânico a oxidação ocorre onde o potencial é menor, i.e., na placa de zinco, com a formação de cationes zinco; a redução de oxigénio ocorre nos locais com potencial mais positivo, ou seja, na placa de cobre.

A extensão com que a reacção global se dá está condicionada pela quantidade de humidade depositada na superfície do conjunto a qual não passa de um reduzido filme que permite a condução iónica (mas com uma resistência elevada) e onde a solubilidade dos produtos de corrosão que se vão formando é muito pequena levando à sua rápida precipitação.

Situação diferente é a que ocorre em imersão, como no segundo caso abordado, onde o zinco puro e o ferro puro estão imersos numa solução de NaCl 0,1M, ligados electricamente pelo exterior e distanciados alguns milímetros - Fig. 14. Desde o início da imersão que é detectada actividade, com correntes positivas sobre o zinco devidas à sua oxidação, medindo-se o fluxo de iões positivos Zn²⁺(aq) que emergem da

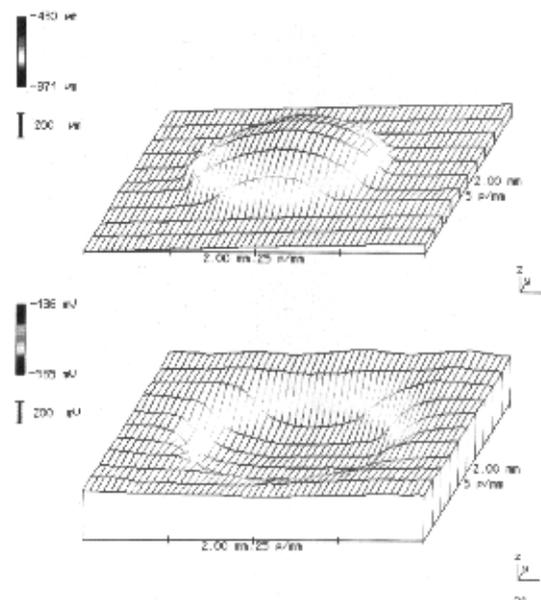


Fig. 12 – Em cima, mapa mostrando o relevo de uma gota de água sobre uma chapa de zinco puro; em baixo, mapa de potencial correspondente.

superfície. Correntes negativas são medidas na região do ferro devidas ao fluxo de iões negativos OH_(aq) que se formam na superfície deste. Este cenário permanece no tempo como nos mostra o mapa obtido ao fim de 14 horas. A adição de cromato de sódio à solução - passando esta a ter uma concentração de 0,023M de CrO₄²⁻(aq) - reduz enormemente a actividade observada. O mapa d) da figura 14 foi obtido 20 minutos após a adição do cromato e mostra uma diminuição drástica das correntes anteriormente observadas, confirmando o seu poder inibidor.

5. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Os exemplos apresentados ilustram como as duas técnicas abordadas, SKP e SVET, poderão ser usadas no estudo da corrosão e de outros sistemas electroquímicos. A primeira mede a distribuição do potencial ao longo da superfície de uma amostra em corrosão, a segunda mede correntes iónicas na solução imediatamente acima da superfície, correntes que estão directamente relacionadas com a actividade electroquímica da própria superfície metálica. As técnicas poderão ter funções complementares pois cada uma oferece vantagens e limitações em relação à outra. Desde logo o ambiente de ensaio: a SKP pode operar em condições desde humidade relativa próxima da saturação até filmes de solução finos (até 1 mm em situações favoráveis) enquanto que no caso da SVET a amostra tem que estar imersa numa solução electrolítica. Se há casos em que interessa o comportamento de um metal imerso, outros há em que se pretende simular condições de corrosão atmosférica onde alguma condensação ocorre mas não mais do que isso.

A SKP é uma técnica privilegiada para amostras metálicas pintadas, mesmo quando se trata de revestimentos do tipo barreira, pois permite medir os potenciais na superfície através dos revestimentos. Uma vez que a SVET mede correntes iónicas e uma tinta impede o fluxo de iões entre o metal em corrosão e a solução, a técnica fica limitada às situações em que a amostra esteja muito degradada ou tenha defeitos. A tabela 1 resume as considerações aqui apresentadas.

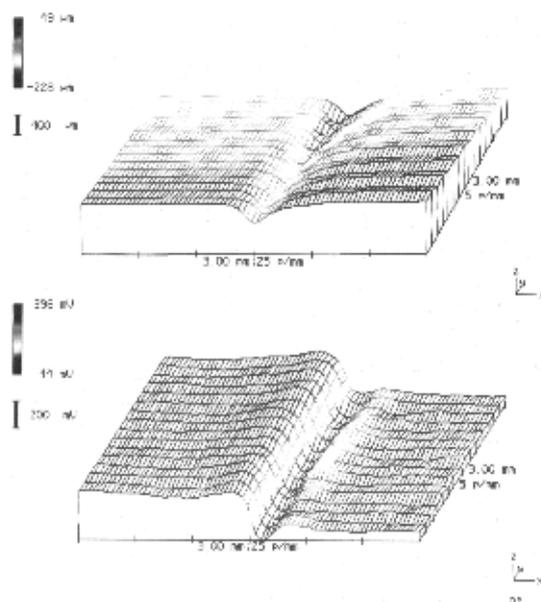


Fig. 13 – Em cima, mapa do relevo de duas chapas metálicas, uma de cobre e outra de zinco, juntas e ligadas electricamente; em baixo, o mapa de distribuição de potencial do conjunto quando exposto a humidade relativa superior a 95%.

A finalizar este texto deve ser dito que as duas técnicas abordadas, SKP e SVET, podem dar um valioso contributo ao estudo da corrosão e de outros sistemas electroquímicos, como mostram os exemplos apresentados. O seu papel não será tanto como substituto das técnicas já existentes, mas antes como seu complemento, quer em termos da confirmação de resultados quer em termos de ilustração de aspectos que de outra forma seriam apenas enunciados mas não visualizados.

Tabela 1 – Condições de aplicabilidade da SKP e da SVET

	Tipo de ambiente		Tipo de amostra	
	Imersão	HRsat	Metal	Tinta
SVET	S	N	S	N
SKP	S N	S	S	S

S sim; N não

REFERÊNCIAS

- [1] I. D. BAIKIE and P. J. ESTRUP, *Rev. Sci. Instr.*, 69, 3902 (1998).
- [2] LORD KELVIN, *Phil. Mag.*, 46, 82 (1898).
- [3] W. A. ZISMAN, *Rev. Sci. Instr.*, 3, 367 (1932).
- [4] J. LLOPIS (Surface Potential at Liquid Interfaces), in *Modern Aspects of Electrochemistry nº6* (J.O'M.Bockris, B. E. Conway, ed.), Butterworths, London, England, p. 91 (1971).
- [5] M. STRATMANN, *Corros. Sci.*, 27, 869 (1987).
- [6] <http://www.rgu.ac.uk/subj/skpg/kintro.htm>
- [7] M. STRATMANN and H. STRECKEL, *Corros. Sci.*, 30, 681 (1990).
- [8] A. LENG, H. STRECKEL and M. STRATMANN *Corros. Sci.*, 41, 547 (1999).
- [9] S. YEE, R. A. ORIANI and M. STRATMANN, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 55 (1991).
- [10] H. S. ISAACS and G. KISSEL, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1628 (1972).
- [11] H. S. ISAACS, *Corrosion*, 46, 677 (1990).
- [12] H. S. ISAACS, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 722 (1991).
- [13] H. S. ISAACS and Y. ISHIKAWA (Applications of the Vibrating Probe to Localized Current Measurements), in *Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering* (R. Baboian, ed.), NACE, Houston, USA (1986).
- [14] G. GRUNDMEIER, W. SCHMIDT and M. STRATMANN, *Electrochim. Acta*, 45, 2515 (2000).
- [15] U. R. EVANS, *Metal Ind.*, 29, 481 (1926).
- [16] U. R. EVANS (*Corrosion and Oxidation of Metals*), Edward Arnold, London, England, p.118 (1960).
- [17] C. CHEN and F. MANSFELD, *Corros. Sci.*, 39, 409 (1997).
- [18] C. CHEN, C. B. BRESLIN and F. MANSFELD, *Mat. Sci. Forum*, 289-292, 181 (1998).

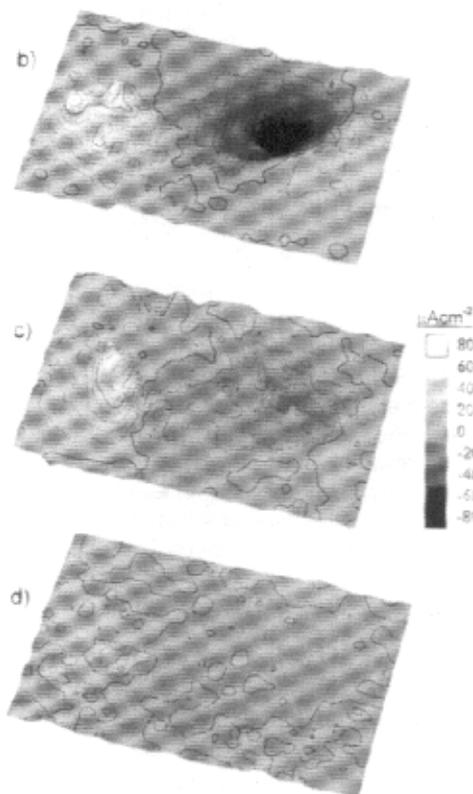
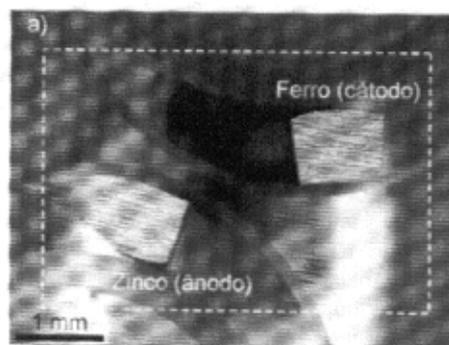


Fig. 14 – a) Fotografia de um par galvânico formado por zinco puro e ferro puro montados em resina epoxídica e ligados electricamente pelo exterior; b) Mapa de correntes obtido após minutos de imersão em NaCl 0,1M; c) Após 14 horas; d) Após adição de cromato de sódio. O tracejado na fotografia representa os limites da zona varrida durante as medições.