

EFEITOS DE CICLOS DE FORMAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES DE PASSIVAÇÃO SOBRE SUPERFÍCIES METÁLICAS. CASO DO SISTEMA Pb/PbSO₄/H₂SO₄¹

Patricia Maria Patrizi Pratta²
Carlos Ventura D'Alkaine³

Resumo

Foi avaliado o efeito do crescimento de filmes de passivação sobre superfícies metálicas. Para isto se cresciam filmes por voltametria anódica, se reduziam estes por voltametria catódica e se completava o processo esperando em potenciais com correntes catódicas, para dar tempo à dissolução redutiva de qualquer filme remanescente. A influência sobre a superfície metálica destes ciclos de crescimento/redução/dissolução redutiva foi estudada através da evolução das voltametrias e das densidades de carga envolvidas para o crescimento e redução dos filmes nos sucessivos ciclos. Os resultados do pico catódico permitiram mostrar que existe uma variação da macrorugosidade, da ordem de 1,5 vezes, com o aumento do número de ciclos. Ao mesmo tempo, os resultados do pico anódico permitiram mostrar o aumento de uma nanorugosidade que desaparece com cada novo crescimento do filme, após a eliminação total do filme prévio sobre o metal. Esta nanorugosidade, e seu aumento com o número de ciclos, são os responsáveis pelo incremento da espessura do filme nos sucessivos ciclos. O crescimento do filme elimina a nanorugosidade, mantendo somente o aumento da macrorugosidade. No entanto, a história desta nanorugosidade está presente na nova superfície metálica porque um crescimento de um novo filme leva em conta o crescimento anterior. Finalmente, dados mostraram que técnicas de detenção do potencial na varredura anódica, antes da zona de potenciais de oxidação detectável eletroquimicamente, aceleram o caminho em que o sistema tende a um estado estacionário com relação à densidade de carga dos filmes.

Palavras-chave: Superfícies metálicas; Chumbo em ácido sulfúrico.

¹ 60^o Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais-Internacional. De 25 a 28 de Julho de 2005, Minas Centro, Centro de Convenções e Feiras, Belo Horizonte (MG).

² Pesquisadora, Grupo de Eletroquímica e Polímeros DQ/UFSCar, CP 676, 13565-905 São Carlos (SP).

³ Professor Titular, Grupo de Eletroquímica e Polímeros DQ/UFSCar, CP 676, 13565-905 São Carlos (SP).

INTRODUÇÃO

O crescimento de filmes de passivação sobre superfícies metálicas pode considerar-se que poderia modificar, talvez dependendo da espessura crescida dos filmes, a estrutura das mesmas. Isto deveria poder ser observado se, após o crescimento, o filme é eliminado por algum método, e a nova superfície volta a ser estudada. Este foi o objetivo do presente trabalho.

No caso de filmes de grande espessura, muito maiores que várias monocamadas de filme (por tanto, de oxidação do metal de base), é lógico supor que existam estes tipos de variações. As superfícies metálicas dos primeiros crescimentos apresentarão as deformações próprias produzidas pelo processo de preparação inicial da superfície. Se a eliminação dos filmes se faz por redução dos mesmos, seguida de dissolução das partes que não possam ser reduzidas, é dizer, sem nova repetição da preparação inicial da superfície, ou simplesmente por dissolução ou dissolução redutiva do filme, é evidente que as camadas metálicas consumidas na formação dos filmes serão cada vez mais profundas com relação à superfície metálica original e que, portanto, irão perdendo as deformações introduzidas pelo método de preparação de superfícies selecionado. É isto que deve fazer com que as sucessivas superfícies onde se cresce o filme tendam cada vez mais a um padrão estacionário próprio do processo de eliminação do filme e do estado interno do metal estudado. No caso de filmes de espessura razoável estes não podem ser simplesmente só reduzidos e necessitam (como acima assinalado) ser em parte dissolvidos ou ser submetidos à dissolução redutiva. Dependerá do tipo de solução utilizada. A razão é que no processo de redução, se não previamente, ao final do crescimento, com a desaparecimento do campo elétrico através do filme, após o crescimento, o filme sofre um processo de dirupção. O campo elétrico durante o crescimento dos filmes estabiliza os mesmos¹ como consequência da electroestricção². Como consequência, um filme a ser reduzido se apresenta sempre com uma parte contínua aderida à superfície do metal (a parte onde sempre existe um campo elétrico estabilizador, pois sempre existe em uma interface uma diferença de potencial interno capaz de gerar o campo elétrico necessário à estabilização) e uma parte dirupta pelo fato de que a falta de campo elétrico (falta de electroestricção) e o maior volume parcial molar do filme que do metal, produzirão este efeito. A parte contínua aderida pode ser submetida a um campo elétrico orientado, para sua redução, mas a parte dirupta, só aderida por forças de tensão superficial e presente na forma de pequenas partículas, não pode ser submetida a um campo elétrico orientado que permita a redução do filme. Por isso, a única possibilidade neste caso é a dissolução ou a dissolução redutiva do mesmo (dependendo do tipo de solução). Em caso contrário, em sucessivos ciclos o filme dirupto se acumula sobre a superfície como medidas elipsométricas o têm demonstrado para metais submetidos a ciclos de crescimento/redução³.

A situação se volta mais complicada quando se passa ao crescimento de filmes finos (como máximo algumas monocamadas). Estes, por sua baixa espessura, podem ou não sofrer (dependendo de sua espessura) o processo de dirupção, quando a desaparecimento do campo externo. Então, mesmo que se repitam vários ciclos de crescimento/redução/dissolução ou dissolução redutiva, é difícil imaginar que, pelas espessuras totais afetadas pelos ciclos, se possam produzir variações na rugosidade microscópica que apresentava originalmente a superfície metálica. No entanto, em muitos casos, se podem observar variações em sucessivos crescimentos, em geral, tendendo a um estado estacionário como se ocorresse uma variação da área

envolvida nos processos. Estas variações podem atingir magnitudes claramente detectáveis.

É objetivo do presente trabalho buscar, em um caso concreto (o crescimento de PbSO_4 sobre Pb em H_2SO_4), estudar as causas possíveis das mesmas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os eletrodos de trabalho foram barras de Pb 99,988% incluídas em resina epóxi de cura lenta deixando uma área livre de $0,37 \text{ cm}^2$. O eletrodo de referência, com relação ao qual todos os potenciais são dados, foi de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M, solução esta última que, desoxigenada com N_2 , foi sempre utilizada para as experiências.

Para cada ciclo de experiências o eletrodo era primeiramente polido mecanicamente com lixa 600, com água como lubrificante, lavado com água e secado com papel absorvente macio previamente a sua introdução, catódicamente polarizado, no potencial inicial E_i . Este potencial (-1,3 Volts) sempre foi selecionado de forma tal a que desse uma razoável evolução de hidrogênio, mas sem produzir bolhas do mesmo sobre a superfície do eletrodo, já que este tinha sua área eletroquimicamente ativa orientada para baixo. O E_i era selecionado também para assegurar-se que nenhum processo de oxidação do metal tivesse lugar nesses potenciais, por serem estes suficientemente catódicos. Após esperar se atingir uma densidade de corrente catódica estacionária da ordem de $75 \mu\text{A cm}^{-2}$, a voltametria anódica para o crescimento de filmes finos era iniciada. Nestas voltametrias se atingia sempre um potencial máximo de -0,7 Volts (E_λ), após o pico de formação do filme de PbSO_4 . Após atingido E_λ , a varredura era imediatamente invertida no sentido catódico até atingir-se o E_i onde se esperava 5 minutos (para assegurar a dissolução do filme disrupto, segundo trabalho prévio⁴). Nestas condições se podiam iniciar os novos ciclos de crescimento/redução/dissolução redutiva. Em todos os casos a velocidade de varredura utilizada foi de 20 mV s^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os estudos foram feitos em uma solução de H_2SO_4 4,6 M onde a solubilidade do PbSO_4 é muito baixa⁵, da ordem de 10^{-8} M , e numa velocidade de varredura (20 mV s^{-1}) onde os filmes são finos, mas sofrem processo de dirupção⁴ ao reduzir-se o campo elétrico que gerou sua formação. A baixa solubilidade não impede o processo de dissolução redutiva^{6,7} e reduz as quantidades de PbSO_4 que são dissolvidas na solução durante os estágios de espera de 5 minutos no E_i .

Na Figura 1 podem ver-se sucessivos ciclos de crescimento/redução/dissolução redutiva nomeados do primeiro ao décimo. O E_i neste caso foi de -1,3 Volts. Fica claro o aumento da carga associada ao pico anódico (i_a) e a praticamente constância (com um pequeno aumento) do pico de redução catódico, com o aumento do número de ciclos. Por outro lado, fica também claro que na redução, nem toda a carga de formação do filme anódico é reduzida, pois a densidade de carga anódica, para um sistema em que a densidade de corrente de dissolução é muito baixa, é bastante maior que a densidade de carga catódica. Este fato é conhecido na literatura como o problema do baixo rendimento da reação de formação/redução do PbSO_4 (que faz com que a descarga seja um processo muito mais rápido que a carga nas baterias de chumbo ácido) e que temos mostrado em artigos anteriores^{6,7} está relacionado justamente ao fato da dirupção do filme.

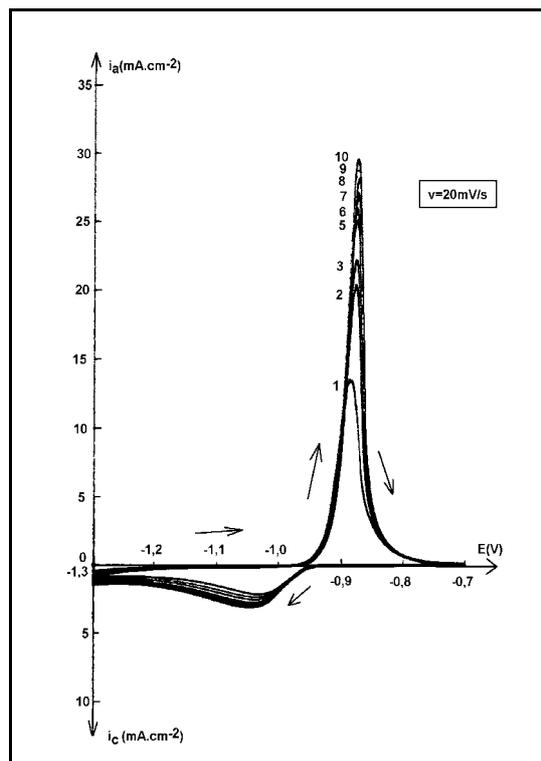


Figura 1. Voltametrias sucessivas de crescimento/redução/dissolução redutiva, com intervalos em E_i de 5 minutos. Sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $E_i = -1,3$ Volts. $E_\lambda = -0,7$ Volts. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

O pequeno crescimento da densidade de carga ligada ao pico de redução com o número de ciclos (da ordem de 1,5 vezes) pode sim ser atribuído ao fato de que com sucessivos crescimentos se produz um aumento da área eletroativa inicial do eletrodo. Este pico está ligado à redução do filme contínuo aderido que permanece colado sobre a superfície eletródica e que, podendo receber um campo orientado através dele, pode ser reduzido. É o filme que fica colado após a dirupção do resto do filme. O filme dirupto fica na forma de pequenas partículas aderidas por forças de tensão superficial à superfície metálica, mas através das quais não é possível aplicar um campo orientado e por tanto, não podem ser reduzidas senão por dissolução/redução.

O aumento do pico anódico já não pode ser interpretado em princípio como um aumento da rugosidade microscópica da área eletródica, não só porque o pico catódico contradiria essa afirmação, mas porque o aumento observado corresponderia a um aumento de rugosidade microscópica de quase dois. Por tanto, outras devem ser as causas desse aumento que, a área constante, implicaria quase na duplicação da espessura do filme crescido. Este aumento deve estar relacionado à forma com que se eliminou o filme dirupto no potencial E_i por dissolução/redução. A área real via a rugosidade microscópica não pode ser a causa fundamental, pois contradiria os resultados para o pico catódico. Uma possível explicação deveria ser buscada no próprio processo de dissolução redutiva do filme dirupto. Este processo consiste na dissolução do Pb²⁺ a partir das partículas diruptas de PbSO₄, sua difusão até a superfície metálica de Pb e sua deposição redutiva, gerando assim um gradiente de concentração na solução entre as partículas que impulsionará a difusão. Dado que esta difusão deverá ocorrer na parte de solução e não na parte das partículas diruptas (que como sólidas não o permitem), a deposição ocorrerá

mais nos pontos onde não se tenham partículas diruptas aderidas e isto, logicamente, pode ser uma causa do aumento da rugosidade ao nível nanométrico que sim justifica aumentos de rugosidade da ordem dos observados (deposição localizada).

Mas, porque é que esse fenômeno não se observa na redução do filme formado? É conhecido¹ que o crescimento de filmes de passivação aplanam as superfícies metálicas sobre as que se produz o crescimento, ao nível da dimensão da espessura do filme. Isto se deve ao fato de que o crescimento de filmes de passivação tem como base correntes iônicas dentro do filme, assistidas por altos campos, e portanto, elas se dirigem em maior quantidade às zonas menos espessas do filme, fazendo com que estas se igualem em espessura com as mais grossas (ao começo as mais sobressalentes da superfície do metal ao nível analisado). Para facilitar a compreensão desta descrição, na Figura 2 se representa o processo pelo qual, devido à existência de um filme dirupto, a dissolução/redução termina gerando uma superfície metálica nanométricamente mais rugosa, mesmo que não seja microscopicamente mais rugosa. Na Figura 3 se representa o processo pelo qual uma superfície metálica com alta rugosidade nanométrica termina gerando um filme contínuo de espessura constante.

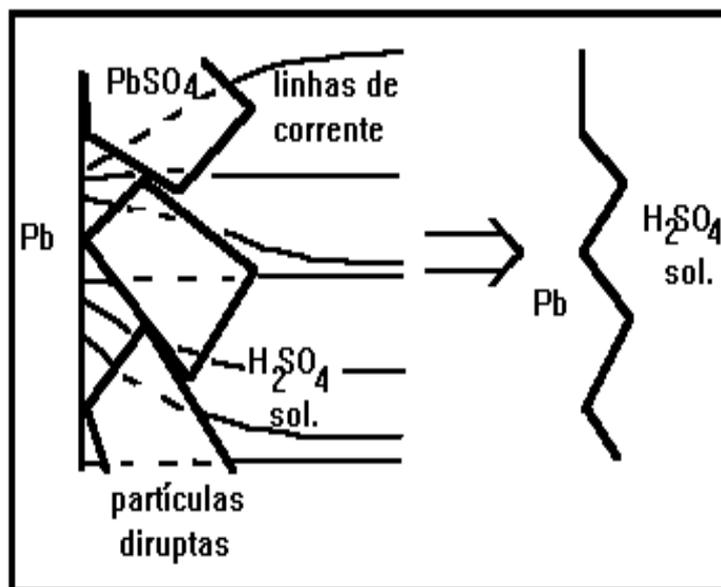


Figura 2. Representação do processo pelo qual, devido à existência de um filme dirupto, a dissolução/redução termina gerando uma superfície metálica nanométricamente mais rugosa.

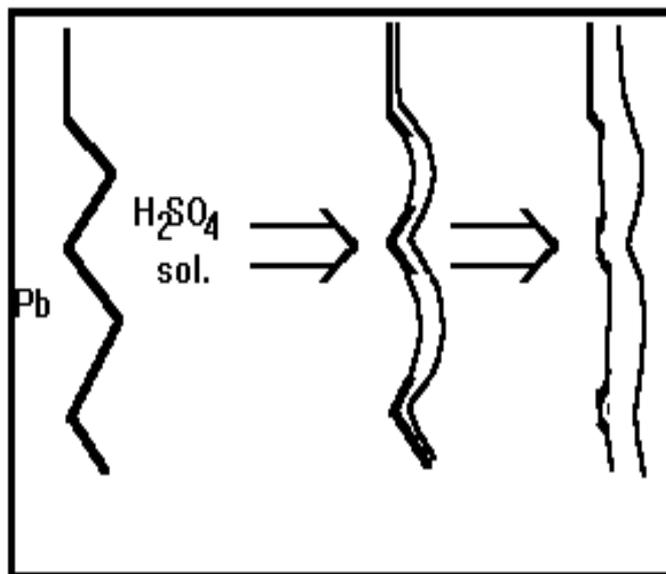


Figura 3. Representação do processo pelo qual uma superfície metálica com alta rugosidade nanométrica termina gerando um filme contínuo de espessura quase constante, onde a rugosidade nanométrica tende a desaparecer.

Outra possível explicação do aumento da densidade de carga do pico anódico poderia se referir a que durante os minutos que se coloca o eletrodo em E_i , para esperar a dissolução redutiva do filme dirupto, como existe redução de hidrogênio, se está formando sobre a superfície metálica hidrogênio atômico. Este poderia incorporar-se à rede metálica, tensionando-a, e facilitando assim uma maior formação de filme de $PbSO_4$ na varredura anódica subsequente. Se isto fosse assim, se antes da formação do filme na varredura anódica fazemos uma detenção em um potencial mais positivo que E_i , mas que ainda não apresente oxidação do metal, o hidrogênio absorvido deveria pelo menos diminuir, e a carga associada à formação do filme de $PbSO_4$ deveria diminuir. Para testar esta idéia se procedeu a deter as varreduras anódicas 5 minutos em um potencial de -1,1 Volts, sempre tendo polido antes da primeira varredura anódica. Os resultados de sucessivos ciclos podem ser vistos na Figura 4. A detenção em -1,1 Volts em vez de diminuir as cargas envolvidas as aumentou, em contradição com qualquer incorporação de H atômico à superfície do metal. Os resultados das densidades de carga obtidas para as duas séries de ciclos (os da Figura 1 e os da Figura 4) podem ser vistos na Figura 5.

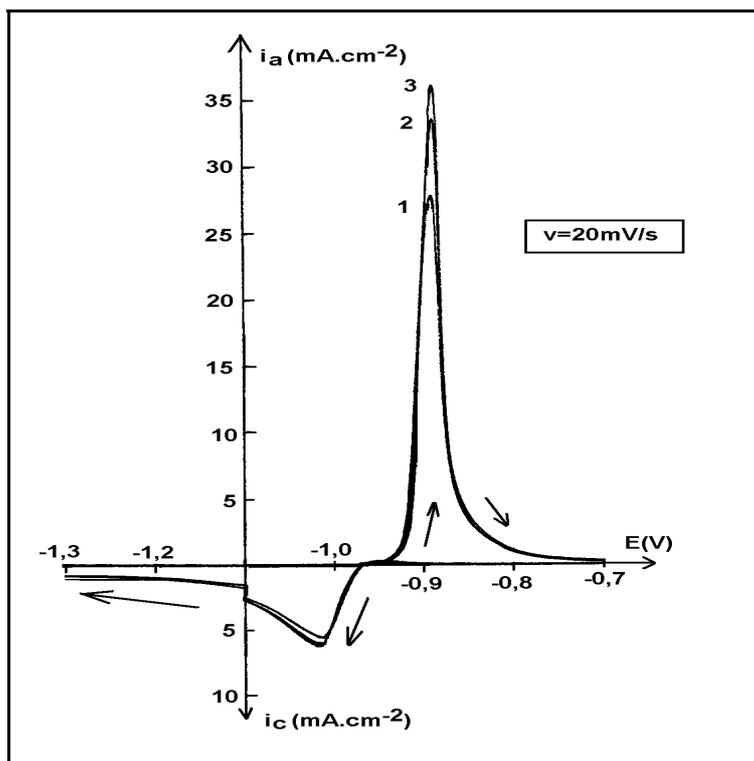


Figura 4. Voltmetrias sucessivas de crescimento/redução/dissolução redutiva, com intervalos em E_i de 5 minutos e detenção da varredura anódica em -1,1 Volt, também por 5 minutos. Sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6 M. $E_i = -1,3$ Volts. $E_\lambda = -0,7$ Volts. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

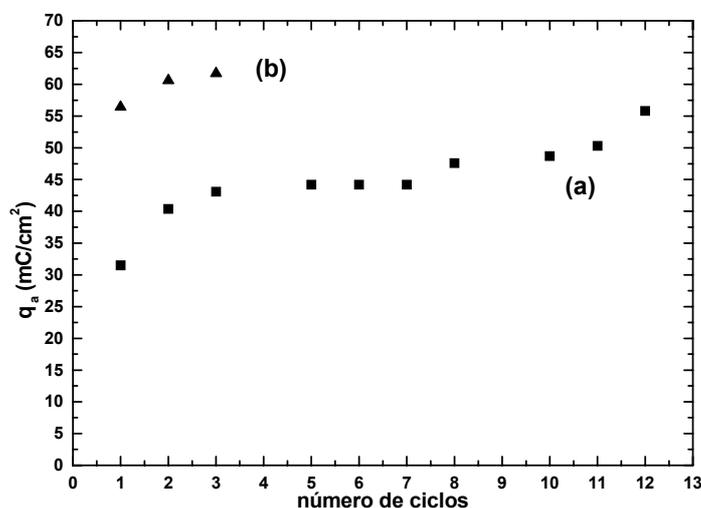


Figura 5. Densidades de carga dos picos anódicos das Figs 1 (a) e 4 (b) versus o número de ciclos de crescimento/redução/dissolução redutiva.

A análise comparativa dos dois resultados na Figura 5 permite mostrar que o aumento de espessura do filme que se alcançará pelo procedimento seguido deve dar lugar a uma densidade de carga limite de formação da ordem de 60 mC cm^{-2} . No caso em que não existe detenção em -1,1 Volts, o aumento da rugosidade nanométrica é lento, podendo atingir-se o valor limite na ordem dos 20 ciclos. O fato de que com a detenção em um potencial de -1,1 Volts se atinjam os valores

de densidade de carga limite praticamente após os primeiros ciclos deve se relacionar, segundo o modelo proposto, com o fato de que em -1,3 Volts tenho nanorugosidade mas em -0,7 Volts, esta deve ter praticamente desaparecido. Logo, o aumento das densidades de carga (a) na Fig. 5 com o número de ciclos (são os dados sem detenção em -1,1 Volts) implica num aumento da nanorugosidade inicial para estas experiências. Dado que em E_{λ} a nanorugosidade, segundo o modelo proposto, deve ter praticamente desaparecido, logo, o aumento da densidade de carga do pico anódico indica um aumento da espessura do filme formado. Isto significa que com o aumento da nanorugosidade, se produz um aumento da espessura de filme formado. No entanto, as causas do rápido atingimento do valor limite nas experiências (b) da Figura 5 ao variar o número de ciclos (experiências com detenção em -1,1 Volts) deverão ser estudadas futuramente e em vários outros sistemas. Possivelmente este fenômeno possa ser relacionado com o fato de que a mobilidade dos átomos superficiais de Pb deve aumentar com a proximidade do potencial crítico onde começa uma oxidação eletroquimicamente detectável.

CONCLUSÕES

Estudaram-se voltametricamente ciclos sucessivos de crescimento / redução / dissolução redutiva de filmes de $PbSO_4$ sobre Pb, previamente mecanicamente polido. Se logrou detectar, analisando o pico de redução que corresponde à parte do filme crescido que permanece aderida ao metal formando um filme contínuo, portanto reduzível, que o aumento da área eletródica (sua rugosidade microscópica) não passa de 1,5 vezes ao variar o número de ciclos. Pelo contrário, a análise do pico anódico de formação do $PbSO_4$ levou à necessidade de propor que durante a dissolução redutiva o metal sofre um processo de crescimento de sua nanorugosidade que praticamente desapareceria durante o crescimento do filme. No entanto, os dados mostram que essa nanorugosidade cresceria com o número de ciclos, mostrando assim que mesmo que ela tenha desaparecido com o crescimento do filme, sua história permanece presente na superfície do metal como se observa no novo ciclo de crescimento do filme, até atingir-se um estado estacionário. Finalmente, logrou também se detectar que a detenção da varredura anódica em um potencial mais anódico que o E_i , mas ainda não apresentando correntes anódicas de oxidação do metal, levam a que os valores máximos atingidos em sucessivos ciclos, quando não existe esta detenção, sejam obtidos praticamente desde os primeiros ciclos. Se propõe que este último resultado deva ser mais estudado pois estaria relacionado com o movimento dos átomos superficiais do metal quando o potencial se aproxima da zona de potenciais de oxidação do mesmo.

Agradecimentos

Um de nós (PMPP) agradece ao CNPq pelo financiamento que permitiu este trabalho.

Referências bibliográficas

- 1 D'Alkaine C. V. Passivity and Dynamic Systems. In: XV INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS. FRONTIERS IN CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY. International. Corrosion Council.. Granada, Spain (2002) Plenary Lecture. CD-ROOM. 18 pages.
- 2 Sato N. e Okamoto G. Electrochemical passivation of metals. In: COMPREHENSIVE TREATISE OF ELECTROCHEMISTRY. Plenum Press, N.Y., v. 4, Cap. 4, p. 193-245, 1981.
- 3 Albani O.A.; Zerbino J.O.; Vilche J.R. e Arvia A.J. A comparative electrochemical and ellipsometric study of iron electrodes in different alkaline electrolytes. *Electrochimica Acta* v.31, p. 1403-1411, 1986.
- 4 Pratta P.M.P. e D'Alkaine C. V. Ruptura de Filmes Anódicos Quando da Eliminação do Campo Elétrico Através dos Mesmos. CD-ROOM DO XIV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA. SIBEE XIV. Teresópolis, Rio de Janeiro (2004) 3 pags.
- 5 Bode H. LEAD ACID BATTERIES, John Wiley & Sons, N. Y., 1977.
- 6 D'Alkaine C.V. e Pratta P.M.P. Influência do tratamento superficial em processos de nucleação de filmes de passivação. Caso do chumbo em ácido sulfúrico. In: 59^o CONGRESSO ANUAL-INTERNACIONAL ABM, São Paulo-SP, 2004, CD-Rom, p. 716-724.
- 7 D'Alkaine C.V. e Pratta P.M.P. Influência de pre-tratamentos em processos de nucleação de filmes de passivação. Caso de uma liga Pb/Ca/Sn/Ag em ácido sulfúrico. In: XVI CBECIMAT, Porto Alegre-RS, 2004, CD-Rom, trab. n^o 868 (12 p.).

EFFECTS OF ELECTROCHEMICAL FORMATION CYCLES OF PASSIVATING FILMS ON METALLIC SURFACES. THE Pb/PbSO₄/H₂SO₄ CASE¹

Patricia Maria Patrizi Pratta²
Carlos Ventura D'Alkaine*³

Abstract

The effect of growth of passivating films on metallic surfaces was evaluated. For this, the films were grown by anodic voltammetry and then, reduced cathodically, followed by an arrest at the initial potential under cathodic currents. This last was to be able to give time for the dissolution/reduction of any remaining film. The influence of these growth/reduction/dissolution reduction cycles was studied through the evolution of the voltammeteries and the charge densities with the number of cycles. The cathodic peak results allowed to show that there is an increase of the macrorugosity of the order of 1.5 times, with the increase of the number of cycles. At the same time, the anodic peak results allowed to show the increase of a nanorugosity which disappears with the film growth, when the previous film of the precedent cycle was totally eliminated. This nanorugosity and its increment with the number of cycles account for the increase of the film thickness with the number of cycles. The film growth eliminates the nanorugosity, keeping only the increase of the macrorugosity. Nevertheless, the history of this nanorugosity is present in the new metal surface because the new film growth takes into account the precedent one. Finally, the results show that some arrests of the anodic voltammetry, before the metal oxidation zone, speedup the way in which the system tends to a stationary situation in relation with the film's charge density.

Key-words: Metallic surfaces; Passivating films influences; Lead in sulfuric acid.

¹ 60^o Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais-Internacional. De 25 a 28 de Julho de 2005, Minas Centro, Centro de Convenções e Feiras, Belo Horizonte (MG).

² Pesquisadora, Grupo de Eletroquímica e Polímeros DQ/UFSCar, CP 676, 13565-905 São Carlos (SP).

³ Professor Titular, Grupo de Eletroquímica e Polímeros DQ/UFSCar, CP 676, 13565-905 São Carlos (SP).