Statistical Studies on the Distribution of Cathodic and Anodic Areas

J.P.Torres[1], J.C.S. Fernandes[2], A.S.Castela[3]

Abstract

The current and potential distribution on metallic surfaces is intimately related with the corrosion processes that take place in metals and alloys, especially in what concerns the degradation of micro devices extensively used in the electronics industry. As the scientific and technologic evolution allows the development of micro and nano scale applications and its use on the microstructures manufactures, corrosion problems appear that need new interpretations or, at least, additional efforts to transpose the conventional knowledge to the microscopic level.

In this work, the Scanning Vibration Electrode Technique (SVET) was applied to the study of the local behaviour of corrosion cells formed on single metals (copper) or galvanic pairs (copper/zinc). It was concluded that the distribution of cathodic and anodic areas in metal substrates can be described by probability distributions. The appropriate statistic parameters, namely the resolution can be used to optimize the operational conditions of the experimental tests.

Resumo

A distribuição de correntes e de potenciais nas superfícies metálicas está intimamente relacionada com os processos que ocorrem na corrosão de metais e ligas, especialmente no que diz respeito à degradação das microcélulas muito utilizadas na indústria electrónica. À medida que a evolução científica e tecnológica permite o desenvolvimento de aplicações a nível da micro e nano escala e a sua subsequente utilização no fabrico de microcélulas, surgem problemas de corrosão que necessitam de novas interpretações ou, pelo menos, esforços suplementares para transpor o conhecimento tradicional para o nível microscópico.

Neste trabalho, utilizou-se a técnica electroquímica SVET (Scanning Vibração Electrode Technique), aplicada ao estudo do comportamento local de corrosão de substratos metálicos isolados (cobre) e pares galvânicos (cobre / zinco). Concluiu-se que a distribuição das áreas anódicas e catódicas nos substratos metálicos pode ser descrita por uma função estatística. Vários parâmetros estatísticos foram utilizados para o estudo dos diversos sistemas, com especial destaque para a resolução, tendo-se verificado que esta pode ser utilizada na optimização das condições operacionais dos ensaios experimentais.

Palavras-chave: Copper, Zinc, Aluminum, SVET, corrosion.

[1] Estudante: ICEMS – DEQB, Instituto Superior Tecnico, TULisbon, 1049-001 Lisboa
[2] Doutor, Professor: ICEMS – DEQB, Instituto Superior Tecnico, TULisbon, 1049-001 Lisboa
[3] Doutor,Professor ICEMS – *Escola Superior de Tecnologia do Barreiro / IPS* Rua Américo da Silva Marinho, 2839-001 Lavradio

Introdução

Neste trabalho utilizou-se a técnica de SVET (Scanning Vibration Electrode Tecnhique) para estudar a distribuição de áreas anódicas e catódicas numa superfície metálica em corrosão. Nesta técnica utiliza-se um micro-eléctrodo que vibra segundo as direcções horizontal e vertical enquanto varre a superfície a analisar, determinando a densidade de corrente em cada ponto. Dependendo do tamanho da área a analisar e da distância percorrida pelo eléctrodo entre cada medida, obter-se-á um número apreciável de pontos.

A utilização da análise estatística univariada para tratar um tão grande número de dados parece evidente, podendo ser uma forma de analisar os processos corrosivos. Uma das análises mais simples consiste em determinar a distribuição de frequência de um conjunto de dados, ou seja, distribuir os dados por um conjunto de classes. Conjuntamente, pode-se utilizar um conjunto de parâmetros que descrevam uma determinada característica dos dados. Alguns destes parâmetros são bastante conhecidos, como é o caso da média e desvio padrão; no entanto, outros também podem ser usados como é o caso da resolução, da assimetria, e da curtose. A resolução permite determinar a separação entre duas distribuições, sendo tanto mais eficiente a determinação duma distribuição quanto mais bem separada se encontra das outras.

$$R_{j,f} = \frac{\left\| i_{c,j} \right| \pm \left| i_{c,f} \right\|}{W_j + W_f} \equiv 1.18 \frac{\left\| i_{c,j} \right| \pm \left| i_{c,f} \right\|}{W_{\frac{1}{2}j} + W_{\frac{1}{2}f}} \begin{matrix} +se\ \left(i_{c,f} \geq 0 \wedge i_{c,f} \leq 0\right) \vee \left(i_{c,f} \leq 0 \wedge i_{c,f} \geq 0\right) \\ -se\ \left(i_{c,f} \leq 0 \wedge i_{c,f} \leq 0\right) \vee \left(i_{c,f} \geq 0 \wedge i_{c,f} \geq 0\right) \end{matrix} \qquad (1)$$

em que i é a densidade de corrente no pico da distribuição e $W_{1/2}$ é a largura da distribuição a meia altura. No caso de o processo possuir mais do que duas distribuições, ter-se-á que determinar a resolução média:

$$< R >= \frac{1}{n} \sum_{j,i=1}^{n} R_{i,j} \qquad (2)$$

Procedimento Experimental:

Os ensaios de SVET foram realizados utilizando um amplificador modelo PSDA-2, um controlador de motores CMC-4, uma câmara de vídeo e um sistema informático controlado pelo programa ASET. Foram usados micro-eléctrodos de liga de Pt/Ir (80%/20%), previamente electroplatinizados. Para este estudo utilizaram-se substratos de cobre, alumínio, ferro e zinco, com graus de pureza compreendidos entre os 99.5% e os 99.99%.

O contacto eléctrico foi realizado por intermédio de um fio soldado ao fundo da amostra, tendo esta sido posteriormente montada em resina epoxídica. Os substratos foram

devidamente lixados e polidos com pasta de diamante e posteriormente desengordurados em ultra-sons com acetona.

Fita adesiva muito fina (fita isoladora) ou uma mistura de cera de abelha e colofónia foram utilizados para delimitar a área exposta à solução (0.05M NaCl).

As áreas expostas dos substratos estudados foram de 6-9 mm^2 tendo-se utilizado uma rede com uma malha de medida de 35x35 de que resultaram 1225 dados por ensaio.

Resultados

Para cada tipo de ensaio foram realizadas 6 repetições, tendo-se obtido, tal como dito anteriormente, 1225 dados (densidade de corrente). A análise estatística dos dados foi efectuada utilizando simultaneamente os obtidos para todas as 6 amostras (nas mesmas circunstancias), com o objectivo de obter análises estatísticas com menores dispersões de resultados. Os dados foram distribuídos por 100 classes, todas com o mesmo intervalo.

Na figura 2 apresenta-se a distribuição de frequências obtida para um substrato metálico isolado (cobre) e para um par galvânico (cobre-zinco). Na figura 2a apresentam-se os resultados dos ensaios realizados sobre o cobre, sendo possível observar a existência de pelo menos duas distribuições nas correntes positivas (anódicas) e negativas (catódicas). Sabendo que a corrosão generalizada é um fenómeno explicável pela existência de micropilhas, ou seja, de uma distribuição de ânodos e cátodos na superfície em corrosão, então podem-se identificar estas distribuições como correspondendo aos processos anódicos e catódicos que se desenvolvem na superfície do cobre. Para os sistemas binários (pares galvânicos cobre-zinco, Figura 2b), foi possível identificar para certos instantes de imersão quatro distribuições: duas negativas, uma em torno de zero e outra positiva. Uma vez mais é possível interpretar este resultado com base nos conhecimentos existentes sobre a corrosão galvânica, nos quais a distribuição nas correntes positivas corresponde ao processo anódico sobre o zinco, enquanto as duas distribuições negativas correspondem aos processos catódicos que evoluem sobre cada metal (cobre e zinco). A distribuição em torno de zero pode ser devida à crescente existência de produtos de corrosão sobre a superfície metálica, o que provoca a inactivação dessas áreas. Pode-se, assim, concluir que a análise estatística dos resultados obtidos a partir da SVET permite identificar, através de picos ou distribuições, não só os processos relacionados com o fenómeno da corrosão, ou seja, anódico, catódico e passivação, como ainda permite diferenciar os processos catódicos que ocorrem sobre os diferentes substratos metálicos existentes na amostra.

A partir da distribuição de frequências é possível determinar outras características do sistema em análise, nomeadamente a resolução entre distribuições vizinhas. Na figura 3 apresenta-se a evolução da resolução para várias distâncias de medida entre o eléctrodo e o substrato. Verifica-se que em qualquer circunstância a resolução obtida diminui ao longo do tempo, o que seria de esperar, pois a formação de cada vez mais produtos de corrosão irá, sem dúvida, diminuir a actividade da superfície metálica, com a consequente maior dificuldade de distinguir os diferentes picos.

Para tempos de imersão curtos, inferiores a 72 horas, a resolução aumenta à medida que o eléctrodo vibrante se aproxima do substrato, o que se pode explicar considerando que quanto mais próximo do substrato estiver o eléctrodo maior número de linhas de corrente são detectadas e, consequentemente, maior é a intensidade de corrente obtida.

Para tempos de imersão longos o substrato acaba por ficar coberto por produtos de corrosão, tornando-se progressivamente inactivo, o que significa, portanto, que quanto mais afastado do substrato se encontrar o eléctrodo menos linhas de corrente serão medidas e, consequentemente, uma diminuição da actividade do substrato será mais difícil de detectar para eléctrodos a maiores distâncias do substrato. Assim, ensaios realizados em substratos de cobre deixam de fornecer resultados fiáveis a partir das 48h, 72h ou 96h, respectivamente para distâncias eléctrodo/substrato de 200μm, 150 μm e 100 μm, respectivamente.

Para além da optimização da distância ideal entre o eléctrodo vibrante e o substrato para a realização de um ensaio, a resolução permite ainda optimizar o número de pontos que se devem determinar em cada ensaio. Na figura 4 apresenta-se a resolução obtida para ensaios efectuados sobre substratos de cobre, variando o número de leituras efectuadas em cada ensaio. A resolução foi obtida após ter sido realizado o ajuste da função de distribuição de frequências com funções gaussianas. Os resultados mostram que existe um limite de número de pontos acima do qual a resolução se mantém praticamente constante, ou seja, a utilização de um maior número de pontos de leitura apenas irá aumentar o tempo do ensaio, sem o correspondente ganho de resolução entre os picos da distribuição. Este tipo de análise poderá ser extremamente importante para amostras de cinética rápida. No caso do substrato considerado (cobre), pode-se dizer que a utilização de uma rede de 25x25 pontos é suficiente para ter uma boa eficiência na detecção das áreas anódicas e catódicas.

Conclusões

A utilização da estatística univariada como uma nova metodologia aplicada à corrosão é coerente com os conhecimentos existentes sobre o fenómeno corrosivo.

A distribuição dos resultados por classes define uma função distribuição de frequências cujos máximos (picos) correspondem aos processos anódicos, catódicos e de passivação. A utilização de distribuições de frequências permite, ainda, distinguir os processos catódicos simultâneos que ocorrem sobre substratos metálicos diferentes.

A resolução é um parâmetro cuja utilização permite optimizar várias condições operacionais do ensaio, nomeadamente a distância entre o micro-eléctrodo vibrante e o substrato metálico e o número de pontos de medida óptimo.

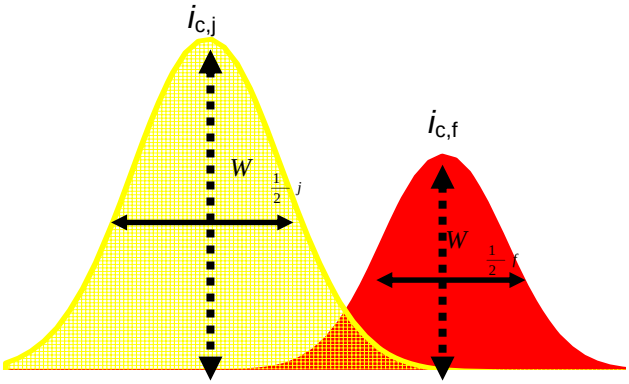
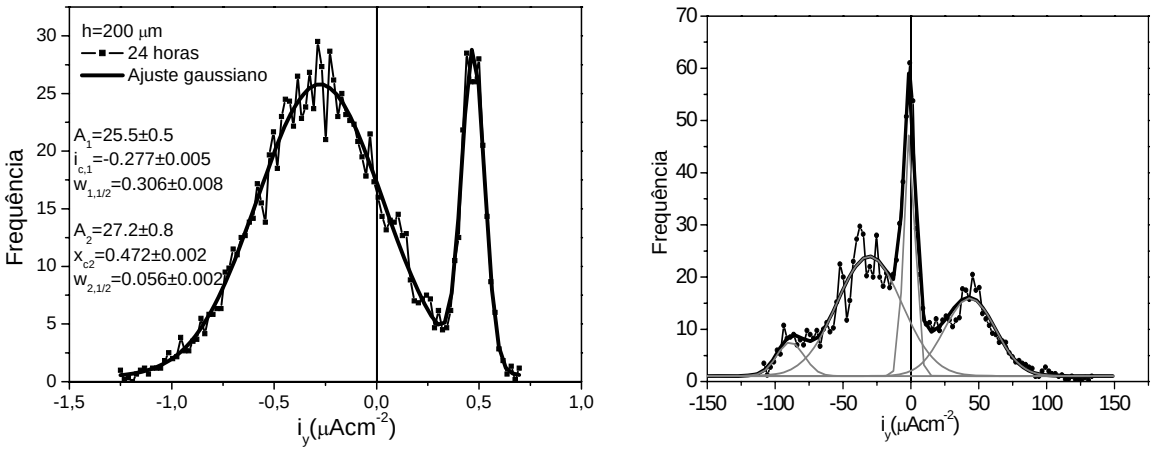


Figura 1: Distribuição de frequências de duas gaussianas.



a) b)

Figura 2: Distribuição de frequências obtida para substratos metálicos imersos em solução de.3% NaCl: a) substrato de cobre após 1 dia em imersão e b) do par galvânico cobre-zinco após 4 dias em imersão.

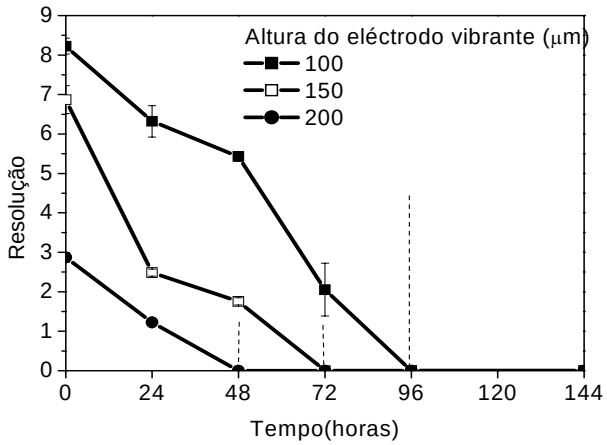


Figura 3**:** Resolução em função do tempo para três distâncias diferentes entre o eléctrodo vibrante e o substrato (cobre).

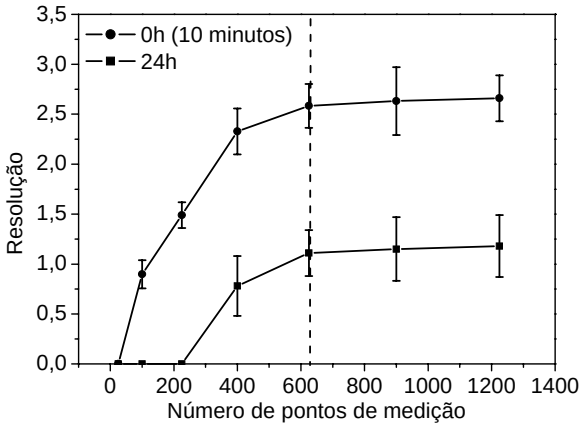


Figura 4: Resolução em função do número de pontos de medida utilizados em cada ensaio (substratos de cobre)

Referências bibliográficas

[1] F. ZOU, H. S. ISAACS AND D. THIERRY. Interpretation of AC surface current density by deconvolution of potential differences in solution. **Corrosion Science**, v 42, n 7, p 1149-1167, 1 July 2000.

[2] FRANKLIN. M. J., D.C. WHITE., H.S. ISAACS, Pitting corrosion by bacteria on carbon steel, determined by the scanning vibrating electrode technique, **Corrosion Science**, v. 32, n 9, p 945-952, 1991.

[3] A.M. SIMÕES, A.C. BASTOS, M.G. FERREIRA, Y. GONZÁLEZ-GARCÍA, S. GONZÁLEZ and R.M. SOUTO. Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron–zinc cell, **Corrosion Science**, v 49, n 2, p 726-739, February 2007.

[4] A. C. BASTOS, A. M. SIMÕES AND M. G. FERREIRA, Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET, **Corrosion Science,** v 48, n 6, p.1500-1512 , June 2006.

Agradecimentos

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo financiamento desta investigação através do projecto Projecto POCTI/CTM/59960/2004 “Study of the Local Potencial and Current Distribution at the Metals Surface”