

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA

TESE DEFENDIDA POR *Maria Eliziane*

Pires de Souza E APROVADA

PELA COMISSÃO JULGADORA EM *23/10/2006*

Célia Marina A. Freire
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**Avaliação de Revestimentos Híbridos Organo-
inorgânicos e de Resinas Polissiloxanas
Aplicadas sobre Aço Galvanizado e sobre
Camadas de Zn-Fe**

Autor: Maria Eliziane Pires de Souza

Orientador: Profa. Dra. Célia Marina A. Freire

32/2006

BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO
COLEÇÃO
UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

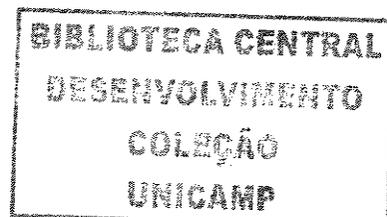
**Avaliação de Revestimentos Híbridos Organo-
inorgânicos e de Resinas Polissiloxanas
Aplicadas sobre Aço Galvanizado e sobre
Camadas de Zn-Fe**

**Autor: Maria Eliziane Pires de Souza
Orientador: Célia Marina de Alvarenga Freire**

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2006
SP – Brasil



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**Avaliação de Revestimentos Híbridos Organo-
inorgânicos e de Resinas Polissiloxanas
Aplicadas sobre Aço Galvanizado e sobre
Camadas de Zn-Fe**

Autor: **Maria Eliziane Pires de Souza**

Orientador: **Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire**



Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire, Presidente

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



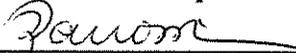
Profa. Dra. Inês Valéria Pagotto Yoshida

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química



Profa. Dra. Isolda Costa

Instituição: Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares



Prof. Dr. Zehbour Panossian

Instituição: Instituto de Pesquisas Tecnológicas



Prof. Dr. Maria Clara F. Ierardi

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	UNICAMP
	So89a
V	EX
TOMBO BCI	69538
PROC.	16.123.06
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	09/08/06

So89a - id 384059

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

So89a Souza, Maria Eliziane Pires de
Avaliação de revestimentos híbridos organo-inorgânicos e de resinas polissiloxanas aplicadas sobre aço galvanizado e sobre camadas de Zn-Fe / Maria Eliziane Pires de Souza.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Célia Marina de Alvarenga Freire
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Silicones. 2. Compostos organossilício. 3. Sílica gel. 4. Polímero de silício. 5. Desgaste mecânico. 6. Corrosão e anticorrosivos. 7. Aço - Corrosão. 8. Ligas de zinco. 9. Aço galvanizado. I. Freire, Célia Marina de Alvarenga. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Titulo em Inglês: Organic-inorganic hybrid coatings and polysiloxanes resins for corrosion protection of galvanized steel and electroplated ZnFe steel

Palavras-chave em Inglês: Silicone resin, Organic-inorganic hybrids, Zinc alloy coating, Sliding

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Inês Valeria Pagotto Yoshida, Isolda Costa, Zehbour Panossian e Maria Clara Filippini Ierardi

Data da defesa: 23/02/2006

Dedicatória:

Dedico este trabalho aos meus pais, minha avó, minhas irmãs, meu irmão e meus sobrinhos.

Agradecimentos

O primeiro agradecimento que faço é a Deus, a quem sempre recorro nas horas de aflição e que em todos os dias me dá a certeza de que não estou aqui só de passagem. Agradeço muito aos meus pais e familiares que sempre me incentivaram a seguir os meus ideais.

Às minhas professoras Célia Marina Alvarenga Freire e Margarita Ballester o meu muito obrigada. A confiança de vocês em meu trabalho, a atenção e os ensinamentos, foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao amigo Luis Rocha, que gentilmente me recebeu em Portugal. Sua atenção como professor e suas conversas de amigo foram fundamentais para que a distância de casa não atrapalhasse o desempenho do meu trabalho.

À amiga Edith que muito tenho a agradecer....sem você este trabalho não chegava ao fim. Além é claro das risadas e conversas no laboratório. Sua tranquilidade muito me ensinou.

Aos amigos que fiz em Portugal, pessoas queridas que me receberam com muito carinho, tenho vocês no coração.

Aos meus amigos de longa data, Hayda, Rachel, Madson, Ricardo, Adna, Ana, DiDa, Natal, Smi; aos mais recentes Vilson, Elson, Karla, Márcia. A amizade de vocês é e sempre será muito importante pra mim, pois com certeza sem ela a minha chegada até aqui não teria sido tão feliz. Muito obrigada pelo carinho, compreensão e ajuda.

Ao pessoal do laboratório e demais colegas de estudo, muito obrigada pelo auxílio nas horas de emergências, pelas conversas descontraídas, pela troca de informações que às vezes são de grande valia no desenvolvimento do trabalho.

Ao CNPq e à Capes pelo apoio financeiro e a Universidade do Minho em Portugal pelo acolhimento e utilização de suas instalações.

Todos estamos matriculados na escola da vida,
onde o mestre é o tempo
(Cora Coralina)

Resumo

SOUZA, Maria Eliziane Pires, *Avaliação de Revestimentos Híbridos Organo-inorgânicos e de Resinas Polissiloxanas Aplicadas sobre Aço Galvanizado e sobre Camadas de Zn-Fe*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 180 p. Tese Doutorado.

As características protetoras das superfícies de aços galvanizados são geralmente intensificadas através da passivação por cromo hexavalente (Cr^{+6}). Porém, por ser este um elemento tóxico, vários estudos visando a substituição do procedimento de cromatização vêm sendo realizados. As resinas de polissiloxanos e materiais híbridos organo-inorgânicos preparados pelo processo sol-gel, podem vir a ser um excelente substituinte ao processo de cromatização. Neste trabalho, filmes híbridos organo-inorgânico e filmes de silicone foram aplicados em aço galvanizado e em camadas de Zn-Fe. Os revestimentos foram então avaliados através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os dados obtidos pela Espectroscopia foram modelados através de um circuito equivalente, permitindo a obtenção dos parâmetros eletroquímicos para os sistemas avaliados. Além disso, o potencial em circuito aberto, para os diferentes sistemas, foi monitorado durante processo de desgaste em sistema pino-disco em solução de NaCl 3%. Os revestimentos foram comparados em termos de resistência à corrosão e coeficiente de fricção. Os resultados mostram um bom desempenho para os revestimentos como protetores de corrosão e o comportamento destes mostraram-se dependente do tipo de revestimento metálico que foi aplicado no aço.

Palavras-chaves: Híbridos organo-inorgânicos, resinas de silicone, desgaste, ligas de zinco.

Abstract

SOUZA, Maria Eliziane Pires de, *Organic-inorganic hybrid coatings and polysiloxanes resins for corrosion protection of galvanized steel and electroplated ZnFe steel*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 180 p. Tese Doutorado.

Chromating pre-treatments have been widely used to improve galvanized steel corrosion resistance. However, due to the high toxicity of chromate ions, chromatisation pre-treatments tend to be banned and, in last years, alternative coating systems are under investigation. Recently, polysiloxanes and hybrids materials by the sol-gel process have been extensively investigated. These materials may be considered as promising substitutes for chromatisation pre-treatments. In this work organic-inorganic hybrid materials and silicone films have been prepared and applied on galvanized steel and on steel electroplated with a Zn-Fe alloy. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was used as a technique for the evaluation of the corrosion mechanisms of the coating systems and the EIS data was fitted to an equivalent circuit from which the electrochemical parameters were obtained. Additionally, the evolution of open circuit potential, for samples, was monitored during alternative reciprocating sliding against an alumina pin in a 3% NaCl solution. The behaviour of the coatings has been compared in terms of corrosion potential and friction coefficient. Results show the protective character of the hybrid films and silicon resin films, when compared with uncovered specimens. The overall performance of the coating systems appears to be highly dependent on the type of metallic coating applied to the steel.

Keywords: Silicone Resin; organic-inorganic hybrids, Zinc Alloy Coatings; sliding.

Índice

Lista de Figuras.....	ii
Lista de Tabelas.....	vii
Nomenclatura.....	viii
1 Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica.....	3
3 Procedimento Experimental.....	18
4 Resultados e Discussão.....	28
5 Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos.....	69
Referências.....	71
Anexo I.....	77
Anexo II.....	90

Lista de Figuras

Figura 2.1: Unidades Estruturais possíveis de serem encontradas em polissiloxanos, onde R_1 , R_2 e R_3 são grupos orgânicos ou H.....	6
Figura 2.2: Circuito equivalente para caracterização de revestimentos orgânicos, (FRÉCHETTE; COMPÈRE & GHALI, 1996).....	13
Figura 2.3: Circuito equivalente para metal revestido com polímero (BAJAT, 2000).....	14
Figura 3.1: Substratos utilizados nos ensaios de EIS. (a) aço galvanizado (Galvasud); (b) aço eletrodepositado com Zn-Fe (chapa 1,5mm).....	19
Figura 3.2: Substratos utilizados nos ensaios de tribocorrosão (a) aço galvanizado (Ferro Minhó); (b) aço eletrodepositado com Zn-Fe (chapa 3 mm).....	20
Figura 3.3: Molde utilizado para a aplicação dos filmes – processo de aplicação.....	23
Figura 3.4: Célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	24
Figura 3.5: Potenciostato e célula eletroquímica para os ensaios de EIE.....	24
Figura 3.6: Tribômetro utilizado nos ensaios de tribocorrosão.....	25
Figura 3.7: Imagem da montagem (célula e eletrodos) utilizada nos ensaios de tribocorrosão....	27
Figura 4.1: Diagramas de Bode para a amostra Zn/R em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.....	30
Figura 4.2: Diagramas de Bode para a amostra ZnFe/R em diferentes tempos de imersão e para o substrato ZnFe na primeira hora de imersão.....	31
Figura 4.3: Imagens da superfície da amostra Zn/R (a) sem imersão; (b) três dias de imersão..	31
Figura 4.4: Imagens da superfície da amostra ZnFe/R (a) sem imersão; (b) três dias de imersão	32
Figura 4.5: Diagramas de Bode para a amostra Zn/R-T-P em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.....	33

Figura 4.6: Diagramas de Bode para a amostra ZnFe/R-T-P em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.....	34
Figura 4.7: Imagens da superfície da amostra Zn/R-T-P (a) sem imersão; (b) três dias de imersão.....	34
Figura 4.8: Imagens da superfície da amostra ZnFe/R-T-P (a) sem imersão; (b) três dias de imersão.....	35
Figura 4.9: Diagramas de Bode para a amostra Zn/R-T em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.....	36
Figura 4.10: Diagramas de Bode para a amostra ZnFe/R-T em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.....	36
Figura 4.11: Imagens da superfície da amostra Zn/R-T (a) sem imersão; (b) três dias de imersão.....	37
Figura 4.12: Diagramas de Bode para a amostra Zn/TP em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.....	38
Figura 4.13: Diagramas de Bode para a amostra ZnFe/TP em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.....	38
Figura 4.14: Imagens da superfície da amostra Zn/TP (a) sem imersão; (b) três dias de imersão.....	39
Figura 4.15: Imagens da superfície da amostra ZnFe/TP (a) sem imersão; (b) três dias de imersão.....	39
Figura 4.16: Diagramas de Bode para a amostra Zn/E em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.....	40
Figura 4.17: Diagramas de Bode para a amostra ZnFe/E em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.....	41
Figura 4.18: Imagens da superfície das amostras (a) Zn/E e (b) Zn-Fe/E depois de três dias de imersão.....	41
Figura 4.19: Modelos dos circuitos elétricos equivalentes utilizados nos ajustes de EIE.....	43
Figura 4.20: Dependência temporal da Capacitância do Revestimento referente aos sistemas Zn/resina.....	44
Figura 4.21: Dependência temporal da Capacitância do Revestimento referente aos sistemas ZnFe/resina.....	44
Figura 4.22: Dependência temporal da Resistência de Poro referente aos sistemas Zn/resina.....	46

Figura 4.23: Dependência temporal da Resistência de Poro referente à amostra ZnFe e todos os sistemas ZnFe/resina.....	47
Figura 4.24: Dependência temporal da Capacitância da dupla camada referente aos sistemas Zn/resina.....	48
Figura 4.25: Dependência temporal da Capacitância da dupla camada referente aos sistemas ZnFe/resina.....	48
Figura 4.26: Dependência temporal da Resistência à Polarização aos sistemas ZnFe/resina.....	50
Figura 4.27: Dependência temporal da Resistência à Polarização referente ao ZnFe e a todos os sistemas ZnFe/resina.....	50
Figura 4.28: Evolução do Potencial em Circuito Aberto com o tempo de imersão em solução de NaCl 3% para os diferentes sistemas estudados. (a) galvanizado/revestimentos e (b) ZnFe/revestimentos.....	51
Figura 4.29: Micrografias da interface Zn/R-T (a) Imagem elétrons secundários (b) Imagem elétrons retro espalhados.....	52
Figura 4.30: Micrografias da interface Zn/R-T-P (a) Imagem elétrons secundários (b) Imagem elétrons retro espalhados.	53
Figura 4.31: Micrografias da interface Zn/T-P (a) Imagem elétrons secundários (b) Imagem elétrons retro espalhados.....	53
Figura 4.32: Micrografias da interface Zn/R (a) Imagem elétrons secundários (b) Imagem elétrons retro espalhados.....	54
Figura 4.33: Micrografias da interface ZnFe/R-T-P (a) Imagem elétrons secundários (b) Imagem elétrons retro espalhados.....	55
Figura 4.34: Micrografias da interface ZnFe/T-P (a) Imagem elétrons secundários (b) Imagem elétrons retro espalhados.....	55
Figura 4.35: Micrografias da interface ZnFe/R (a) Imagem elétrons secundários (b) Imagem elétrons retro espalhados.....	56
Figura 4.36: Micrografia da interface ZnFe/R-T, imagem elétrons retro espalhados.....	56
Figura 4.37: Evolução do potencial durante ensaio de tribocorrosão: (a) amostra Zn (b) amostra Zn/R (c) Zn/R-T-P (d) Zn/T-P.....	58
Figura 4.38: Evolução do potencial durante ensaio de tribocorrosão: (a) amostra ZnFe (b) amostra ZnFe/R (c) ZnFe/R-T-P (d) ZnFe/T-P.....	59
	60

Figura 4.39: Coeficiente de fricção e potencial em circuito aberto durante o desgaste do galvanizado e da amostra Zn/R versus o tempo de desgaste.....	
Figura 4.40: Coeficiente de fricção e potencial em circuito aberto durante o desgaste do galvanizado e da amostra Zn/T-P versus o tempo de desgaste.....	60
Figura 4.41: Coeficiente de fricção e potencial em circuito aberto durante o desgaste do galvanizado e da amostra Zn/R-T-P versus o tempo de desgaste.....	61
Figura 4.42: Coeficiente de fricção e potencial em circuito aberto durante o desgaste do ZnFe e da amostra ZnFe/R versus o tempo de desgaste.....	62
Figura 4.43: Coeficiente de fricção e potencial em circuito aberto durante o desgaste do ZnFe e da amostra ZnFe/T-P versus o tempo de desgaste.....	62
Figura 4.44: Coeficiente de fricção e potencial em circuito aberto durante o desgaste do ZnFe e da amostra ZnFe/R-T-P versus o tempo de desgaste.....	63
Figura 4.45: Comparação dos potenciais em circuito aberto antes e depois dos ensaios de desgaste. (a) Sistemas galvanizado/resina (b) sistemas Zn-Fe/resina.....	67
Figura AI.1: Resultados do ajuste amostra Zn/R na primeira hora de imersão.....	77
Figura AI.2: Resultados do ajuste amostra Zn/R no primeiro dia de imersão.....	78
Figura AI.4: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R na primeira hora de imersão.....	79
Figura AI.5: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R no primeiro dia de imersão.....	79
Figura AI.6: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R no terceiro dia de imersão.....	80
Figura AI.7: Resultados do ajuste amostra Zn/R-T na primeira hora de imersão.....	80
Figura AI.8: Resultados do ajuste amostra Zn/R-T no primeiro dia de imersão.....	81
Figura AI.9: Resultados do ajuste amostra Zn/R-T no terceiro dia de imersão.....	81
Figura AI.10: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R-T na primeira hora de imersão.....	82
Figura AI.11: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R-T no primeiro dia de imersão.....	82
Figura AI.12: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R-T no terceiro dia de imersão.....	83
Figura AI.13: Resultados do ajuste amostra Zn/R-T-P na primeira hora de imersão.....	83
Figura AI.14: Resultados do ajuste amostra Zn/R-T-P no primeiro dia de imersão.....	84

Figura AI.15: Resultados do ajuste amostra Zn/R-T-P no terceiro dia de imersão.....	84
Figura AI.16: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R-T-P na primeira hora de imersão.....	85
Figura AI.17: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R-T-P no primeiro dia de imersão.....	85
Figura AI.18: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R-T-P no terceiro dia de imersão.....	86
Figura AI.19: Resultados do ajuste amostra Zn/T-P na primeira hora de imersão.....	86
Figura AI.20: Resultados do ajuste amostra Zn/T-P no primeiro dia de imersão.....	87
Figura AI.21: Resultados do ajuste amostra Zn/T-P no terceiro dia de imersão.....	87
Figura AI.22: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/T-P na primeira hora de imersão.....	88
Figura AI.23: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/T-P no primeiro dia de imersão.....	88
Figura AI.24: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/T-P no terceiro dia de imersão.....	89
Figura AII. 1: Diagramas de Bode o substrato galvanizado (GALVASUD) em diferentes tempos de imersão.	90
Figura AII. 2: Diagramas de Bode o substrato Zn-Fe (chapa de 1,5mm) em diferentes tempos de imersão.	91

Lista de Tabelas

Tabela 3. 1: Substratos e suas características.....	19
Tabela 3.2: Matérias-primas utilizadas na preparação das resinas.....	21
Tabela 3.3: Composição dos filmes e denominação das amostras.....	21
Tabela 3.4: Propriedades físicas dos filmes livres das resinas (DEANGELO, 2004) e (CANTO, 2001).....	22
Tabela 3.5: Características da cura para as diferentes resinas.....	23
Tabela 4.1: Denominação das amostras.....	29
Tabela 4.2: Rugosidade média e perda de massa das amostras durante o desgaste.....	64
Tabela 4.1: Análise química dos resíduos após ensaio de desgaste.....	64

Nomenclatura

Letras Latinas

A - área da amostra	[m ²]
C _{dl} – capacitância da dupla camada	[F]
C _C – capacitância do filme óxido	[F]
C _p – capacitância do revestimento orgânico	[F]
E – potencial	[V]
I – corrente	[A]
i – densidade de corrente	[A/cm ²]
f – frequência	[Hz]
R _e – resistência do eletrólito	[Ω]
R _{ct} – resistência a transferência de carga	[Ω]
R _{po} – resistência de poro	[Ω]
R _p – resistência à polarização	[Ω]
R _s – resistência da solução eletrolítica	[Ω]
T _g – temperatura de transição vítrea	[°C]
T _i – temperatura inicial de degradação	[°C]
Z _w – impedância de Warburg	[1/Ω]

Letras Gregas

ω - frequência angular	[rad]
Φ - ângulo de fase	[°]

Siglas

- APS** - Aminopropiltrióxissilano
CPE – Elemento de fase constante
DBDAE – Dibutildiacetato de estanho
DMA – Análise dinâmico-mecânica
EFC – Elemento de Fase Constante
EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
PDMS –OH – Poli(dimetilsiloxano)
TEOS - Tetraetóxissilano
TGA – Análise Termogravimétrica

Capítulo 1

Introdução

O metal zinco possui uma série de características que o fazem adequado para ser usado como um revestimento protetor à corrosão para ferros e aços. Sendo a utilização de zinco ou ligas de zinco como forma de proteção catódica em aços, uma prática já consolidada atualmente (American Galvanizers Association-AGA, 2000). Além disso, os aços revestidos com zinco possuem uma ampla faixa de aplicações como, em construção civil e na produção de peças na indústria automobilística.

Para melhorar as características protetoras destas superfícies a passivação tem sido um método bastante utilizado. Este procedimento inibe o aparecimento de corrosão branca, que normalmente ocorre em aços galvanizados. Esta passivação é feita, em sua grande maioria, através da cromatização da superfície, utilizando para isso cromo hexavalente (Cr^{6+}). Com o aumento da preocupação ambiental e legislações mais rigorosas neste sentido, tem levado a estudos de procedimentos que possam substituir a cromatização, cessando a utilização de Cr^{6+} .

Vários revestimentos orgânicos vêm sendo estudados com o intuito de proteger superfícies metálicas contra a corrosão. Dentre estes materiais, estão as resinas epoxídicas e de sílica. Dependendo da natureza do material, do agente de cura e das condições desta cura, é possível obter filmes com resistência química, propriedades mecânicas que variam de uma extrema flexibilidade a uma alta dureza, grande força adesiva, boa resistência ao calor e à eletricidade. Os precursores destes materiais podem ser encontrados numa grande variedade de formas físicas, desde líquidos com baixa viscosidade a cabos sólidos. Devido a esta versatilidade,

as resinas epoxídicas e de siliconas vêm sendo cada vez mais exploradas e estudadas para aumentar as suas aplicações.

Neste quadro de busca por melhores revestimentos e aplicações para as resinas é que este trabalho se situa. Aços galvanizados e os eletrodepósitos de Zn-Fe já são objetos de estudo do grupo no qual o trabalho foi desenvolvido. Como forma de melhorar as qualidades destes materiais frente à corrosão, uma parceria com um outro grupo que trabalha com resinas foi estabelecida.

Os objetivos gerais deste trabalho são:

- avaliar o desempenho das redes poliméricas obtidas a partir da combinação de tetraetoxissilano (TEOS), polidimetilsiloxano (PDMS-OH) e uma resina de silicona comercial contendo como substituintes orgânicos grupos fenila e metila e compostas por unidades D e T de siloxanos; bem como de uma resina híbrida do tipo polissilsesquioxano em ponte, obtida da adição de γ -aminopropiltrietoxissilano a uma resina epoxídica para aplicação como revestimentos protetores de corrosão para o aço galvanizado e aço eletrodepositado com ZnFe sem passivação por cromo;
- avaliar a resistência ao desgaste e atrito destes materiais, quando em meio eletroquímico (tribocorrosão).

Os objetivos específicos são:

- comparar os sistemas com revestimento e sem os revestimentos, a fim de verificar a eficiência dos materiais frente a proteção à corrosão;
- fazer o ajuste dos resultados dos ensaios de EIS através de circuitos equivalentes e associar com as propriedades físicas dos revestimentos;

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1- Aços revestidos com zinco

O zinco é muito utilizado como revestimento de aços devido à sua facilidade de aplicação, baixo custo e elevada resistência à corrosão. Uma das grandes vantagens dos revestimentos de zinco em aços está no fato do zinco ser menos nobre que o ferro. Assim, quando os dois estão em contato no mesmo meio agressivo, o ferro é protegido à custa da dissolução eletrolítica do zinco. Além disso, os produtos de corrosão do zinco são menos solúveis em água que o do ferro; assim, estes produtos ficam um maior tempo na superfície da peça, dificultando a desintegração.

Os aços revestidos com zinco possuem numerosas e variadas aplicações. São utilizados na construção civil, em dutos para distribuição de água, em equipamentos de refrigeração, na indústria automobilística, em estruturas metálicas, equipamentos elétricos e em outras aplicações (CABRAL, 1979).

Diferentes métodos para se aplicar revestimentos de zinco sobre aço são encontrados comercialmente, cada um deles contendo características distintas. Essas características afetam não só a aplicação do material como também o tempo de vida (AGA, 2000). Dentre estes se tem imersão a quente (HDG), conhecida como galvanização e a eletrodeposição.

A galvanização consiste na imersão da peça de aço preparada, ou em chapa, em um banho de zinco fundido para formar o revestimento. Devido à reação do ferro do substrato com o zinco fundido e à conseqüente difusão do zinco, o revestimento fica constituído de camadas de liga zinco-ferro que são progressivamente mais ricas em zinco à medida que se aproxima da

superfície externa. A galvanização produz um revestimento que cobre toda a superfície da peça, incluindo cantos, costuras e soldas.

Para a obtenção de revestimentos mais finos, a eletrodeposição é o método mais empregado. Os eletrodepósitos possuem uma superfície lisa e brilhante que pode ser posteriormente pintada e conformada (ABIBSI; DENNIS & SHORT, 1988).

A resistência à corrosão dos revestimentos de zinco puro não é sempre satisfatória, neste sentido é que surgiram os eletrodepósitos de ligas de zinco. Este tipo de revestimento pode ter propriedades superiores no que diz respeito à proteção contra a corrosão, resistência mecânica e as propriedades elétricas (ANICAI; SITEAVU & GRUNWALDE, 1992).

A indústria automobilística utiliza os eletrodepósitos de ligas de zinco com uma grande frequência, pois estas camadas oferecem uma melhor proteção contra a corrosão para uma larga faixa de componentes. As ligas utilizadas incluem os elementos, ferro, cobalto, níquel e estanho. As excelentes propriedades dos eletrodepósitos de Zn-Fe, tais como resistência à corrosão devido à natureza da fase zinco-ferro, boa resposta à pintura e fácil obtenção do revestimento, fazem com que este revestimento seja usado em diferentes aplicações industriais, principalmente na indústria automotiva (ZHANG et al., 2001; NARASIMHAMURTHY & SHESHADRI, 1996).

2.2- Revestimentos protetores para aços galvanizados e eletrodepósitos de ligas de zinco

A pintura de aços galvanizados e eletrodepósitos de ligas de zinco é utilizada por razões estéticas, para identificação ou sinalização e ainda para aumentar a resistência à corrosão sobre condições severas de serviços ou exposições. Em inúmeras aplicações, esses sistemas de zinco mais pintura constituem uma solução muito favorável para a proteção anticorrosiva. Nos casos em que o aço é exposto a ambientes altamente agressivos ou onde o acesso é difícil requerendo períodos muito longos para a manutenção, a pintura promove uma boa proteção (CABRAL, 1979; JONES, 1996).

Dois fatores são críticos para o desempenho de uma pintura aplicada sobre o aço galvanizado: a adesão inicial e a adesão em longo prazo. A adesão inicial é alcançada pela

utilização de um primário ("primer") adequado que promova a base para as camadas seguintes. A adesão em longo prazo depende da compatibilidade das tintas com os revestimentos de zinco. A utilização de tintas incompatíveis e a aplicação direta de acabamentos inadequados, sem o primário adequado ou sem um pré-tratamento apropriado resultarão na falha prematura da pintura (CABRAL, 1979).

Tradicionalmente, a cromatização e/ou passivação por fosfatos são pré-tratamentos empregados em aço para melhorar as características frente à corrosão e para promover uma maior aderência à camada orgânica que será aplicada posteriormente. Porém, é sabido que o cromo hexavalente (Cr^{6+}), utilizado nestas camadas de conversão é tóxico e cancerígeno. Sendo assim, novas leis e regulamentações estão sendo criadas para limitar o uso do Cr^{6+} . Como exemplo se tem a diretiva 2000/53/EC do Parlamento Europeu "end-of life vehicles" que define novos padrões de materiais e processos utilizados na indústria automobilística e, onde partes contendo Cr^{6+} não serão mais aceitas a partir de 2007 (OJEC, 2000). Desta forma, métodos alternativos que visam substituir este pré-tratamento estão sendo estudados.

Neste sentido, alguns materiais surgem como uma alternativa viável na substituição do Cr-VI nos processos de passivação de superfícies metálicas. Dentre estes materiais encontram-se os siloxanos, materiais com o grupo Si-O, que além de não serem tóxicos são de fácil obtenção e promovem uma boa aderência do substrato à pintura subsequente (VAN OOIJ & CHILD, 1998; PETRUNIN et al., 1990). As resinas de silicóna ou polissiloxanos estão incluídas neste grupo e recentemente revestimentos de polissiloxanos vêm sendo direcionados para o uso como filmes protetores e resistentes à temperatura (YOSHIMOTO et al., 2000).

Uma combinação homogênea de partes orgânicas e inorgânicas formando um material de fase única dá possibilidades de se construir um material com propriedades mecânicas, elétricas e óticas para numerosas aplicações. Estes são os conhecidos híbridos orgânico-inorgânicos que vêm sendo investigados e comercializados desde algumas décadas atrás, sendo um importante exemplo da aplicação da tecnologia sol-gel (ARKLES, 2001; SCHOTTNER, 2001). A baixa temperatura utilizada no processamento sol-gel destes híbridos e a cura rápida faz com que estes

materiais possam ser aplicados como filmes protetores para metais (SCHOTTNER, 2001; CHOU et al., 2001).

2.2.1- Resinas de silicona

Os polissiloxanos são polímeros inorgânicos que contêm átomos de silício e de oxigênio dispostos de maneira alternada na cadeia principal. As várias unidades repetitivas, que constituem a cadeia principal destes polímeros, podem ser representadas pela estrutura genérica $R_xSiO_{(4-x)}$ e são classificados em função do número de ligações Si-O, (SUBRAMANIAN & VAN OOIJ, 1999). A representação destes materiais é apresentada na Figura 2.1.

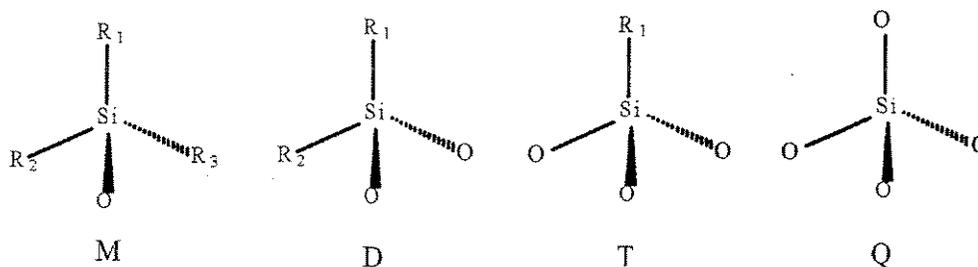


Figura 2.1: Unidades Estruturais possíveis de serem encontradas em polissiloxanos, onde R_1 , R_2 e R_3 são grupos orgânicos ou H.

As resinas de silicona têm sido cada vez mais estudadas e utilizadas nas mais diferentes aplicações. Uma grande variedade de resinas de siliconas é disponível comercialmente, podendo ser classificadas em função da natureza das unidades de repetição, como por exemplo: DT, que consiste principalmente das unidades D e T; e o tipo MQ, formado basicamente pelas unidades M e Q, etc. Elas caracterizam-se por redes tridimensionais de siloxanos podendo conter um substituinte orgânico como parte integrante das unidades formadoras da rede. A natureza destes substituintes orgânicos e a associação íntima de ambas as fases são alguns dos fatores que determinam as propriedades químicas e físicas destes materiais (BANEY et al., 1995; COLLAZO et al., 2003). Um tipo especial de resina de silicona é a TT, ou seja, a silsesquioxano.

As propriedades das resinas de silicona são estritamente dependentes da composição e da aplicação desta resina. Dentre as suas propriedades podemos citar estabilidade a oxidação. Esta estabilidade é definida pela natureza dos grupos orgânicos ligados aos átomos de silício, pois

estes grupos aos se oxidarem geram produtos finais de siloxanos (Si-O). O sinergismo entre as fortes ligações Si-O-Si, a transparência para luz ultravioleta e a resistência química faz as resinas de silicóna possuírem uma boa resistência às intempéries. Essas resinas também são mais hidrofóbicas do que os polímeros orgânicos, possuindo assim uma resistência superior à umidade (BANEY et al., 1995).

As resinas de silicóna possuem aplicações muito variadas, destacando o seu uso como revestimentos para circuitos eletrônicos, formulação de cosméticos, formulação de tintas e vernizes, membranas, selantes, entre outras (BANEY et al., 1995). Atualmente, preocupação crescente com a proteção do meio ambiente associada ao fato dos siloxanos serem de fácil manuseio e atóxicos, fazem com que estes materiais sejam apontados como uma alternativa aos cromatos e fosfatos no revestimento primário de metais para a aplicação posterior de pintura (SHELLY, 1996). Além disso, estes materiais atuam na melhoria da superfície frente a processos corrosivos (PETRUNIN et al., 1990).

2.2.2- Híbridos orgânico-inorgânicos

A adição de componentes inorgânicos em material polimérico já é uma prática antiga, tendo seu início na era industrial. Cargas inorgânicas, como minerais e argila, eram adicionadas aos polímeros com a finalidade de melhorar algumas propriedades dos mesmos.

O conceito atualmente vigente de material híbrido orgânico-inorgânico surgiu na década de 80, quando teve o início do desenvolvimento de materiais mais sofisticados, com alto valor agregado. A intenção de se obter material híbrido orgânico-inorgânico é a de se conseguir, em um único material, características encontradas em diferentes espécies (JUNDEINSTEIN & SANCHES, 1996). Como no caso dos polímeros, onde polímeros orgânicos apresentam ótimas características de flexibilidade, tenacidade e por outro lado, polímeros inorgânicos possuem alta estabilidade térmica e boas propriedades mecânica e ótica. A junção destas duas características é então muito interessante. Materiais híbridos têm apresentado aplicações potenciais em muitos campos, como adesivos, membranas artificiais, recobrimento de superfície e outros (CANTO, 2001).

Em princípio, os híbridos podem ser considerados materiais bifásicos, onde as fases orgânica e inorgânica são misturadas em escala nanométrica ou sub-micrométrica (JUNDEINSTEIN E SANCHES, 1996). Devido ao tamanho reduzido das fases, as propriedades destes materiais não são apenas o somatório das contribuições individuais de ambas as fases, mas também recebem influência da interface. Deste modo, as propriedades dos materiais híbridos estão fortemente relacionadas às propriedades de cada componente, da forma como estes estão distribuídos, da morfologia do sistema e das características interfaciais.

Para se definir a estrutura molecular de um material híbrido, algumas propriedades físicas e químicas são levadas em consideração. Como este material apresenta uma somatória das propriedades de seus componentes individuais, a escolha dos componentes orgânicos e inorgânicos é uma etapa importante. Ao se pensar no efeito da interface, o tamanho destes componentes também deve ser levado em consideração (CANTO, 2001).

Atualmente, um material híbrido que tem despertado bastante interesse é aquele formado pela introdução de silanos à resina epoxídica. Estes materiais apresentam propriedades interessantes para diversas aplicações, como, baixas temperatura de transição vítrea e tensão superficial, boa flexibilidade e alta resistência à oxidação térmica.

Os silanos são compostos empregados para promover a adesão entre vários materiais. Como em chapas do alumínio, onde silanos são utilizados para aumentar a adesão entre o substrato e/ou tratamento de conversão com a resina que será aplicada posteriormente. Este tipo de tratamento obstrui as eventuais trincas presentes na superfície da camada de conversão, conferindo ao revestimento uma melhor resistência à corrosão (DE VAL, 1997).

As resinas epoxídicas são comercialmente utilizadas em revestimentos de superfícies e aplicações estruturais. Comercializadas desde 1930, estas resinas são termofixas e se apresentam na forma de líquidos viscosos ou sólidos quebradiços, sendo os tipos mais usados atualmente aqueles obtidos pela reação de condensação da epícloridrina e do bisfenol A, usando um catalisador alcalino. Dentre as variadas propriedades destas resinas pode-se citar: excelente resistência aos solventes, alta aderência a qualquer substrato, dureza extrema e uma baixa

resistência ao impacto. Entre suas utilizações incluem-se preparação de *primers* e tintas para veículos automotivos, tanques para produtos químicos e revestimentos internos de latas de conserva (FAZENDA, 1995).

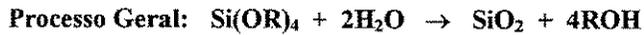
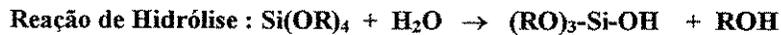
A necessidade de desenvolvimento de materiais para revestimento de ambientes altamente corrosivos tem levado a um aumento na utilização de resinas epoxídicas. A procura por materiais com melhores propriedades, tais como: aparência, resistência à corrosão e durabilidade, tem sido a força para o desenvolvimento de materiais híbridos envolvendo estas resinas.

A resina híbrida que será avaliada neste trabalho é do tipo polissilsesquioxano em ponte, e foi objeto do estudo de Canto (CANTO, 2001). Estes materiais foram caracterizados e avaliados na potencialidade de serem usados em revestimento metálico. Este estudo de potencialidade para revestimento foi realizado em placas de alumínio e aço galvanizado imersos em solução de NaCl 3%. O autor observou uma boa eficiência na proteção do alumínio, já para o aço galvanizado após 45 dias de imersão o autor observou um descolamento do filme e corrosão generalizada. Este foi um estudo preliminar, o que levou ao interesse de avaliá-los através de outras técnicas, como Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, na aplicação como revestimento e como protetores de corrosão.

2.3- Processo sol-gel

Um grande número de redes poliméricas, bem como de materiais híbridos, podem ser obtidas pela polimerização *in situ* de uma mistura de alcoxisilanos, resinas ou siliconas adequadamente funcionalizadas, utilizando-se o processo sol-gel. Esta técnica apresenta algumas características como possibilidade de processamento a baixas temperaturas, de modo que moléculas mais sensíveis à degradação térmica possam conservar suas propriedades no produto final (WEN & WILKE, 1996).

O processo sol-gel pode ser descrito em duas etapas: hidrólise de um derivado alcóxido, produzindo os seus respectivos hidróxidos, seguido da etapa de policondensação dos grupos hidroxilas, originando uma rede inorgânica tridimensional. As etapas do processo são ilustradas a seguir:



O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais, com dimensões entre 1 e 100 nm, estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, que gera uma rede que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Geralmente, as etapas de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente, assim que a reação de hidrólise tenha sido iniciada.

Algumas vantagens da utilização da técnica sol-gel são descritas abaixo (UBCERAM, 2005):

- Pode levar a formação de filmes finos que promovem excelente aderência entre o substrato metálico e a camada de pintura.
- Pode levar a formação de revestimentos compactos que atuam como protetores à corrosão.
- Pode facilmente tomar a forma de materiais com geometrias complexas quando no estado gel.
- Baixa temperatura de cura.
- É um método simples, econômico e efetivo na produção de revestimentos com alta qualidade.

A deposição dos filmes obtidos pelo processo sol-gel pode ser realizada de diferentes maneiras (KLEIN, 1988):

- Mergulhando o substrato na solução e retirando em seguida;
- Deixando o substrato em repouso por um tempo na solução do filme;

- Gotejando a solução e em seguida fazer o espalhamento sobre o substrato com um bastão;
- Também pode ser utilizado um spray para aspergir a solução sobre o substrato.

2.4 – Técnicas eletroquímicas para avaliação dos revestimentos orgânicos

A caracterização e avaliação dos revestimentos eram realizadas, há algum tempo atrás, por meio de técnicas convencionais como câmara de névoa salina e ensaios de imersão. Atualmente, métodos eletroquímicos como polarização, medidas de capacitância e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, têm sido utilizados. A aplicação primária dessas técnicas é útil para medir ou prever o tempo de vida do sistema utilizado no revestimento (MANSFELD, 1995; CARBONINI et al., 1996). As câmaras de névoa salina ainda continuam sendo utilizadas, principalmente na indústria brasileira uma vez que as técnicas eletroquímicas requerem equipamentos como potenciostatos, o que muitas vezes dificulta a utilização das mesmas.

2.4.1 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica que pode ser utilizada para avaliar a resistência à corrosão de filmes ou revestimentos em um meio eletrolítico. Ela consiste em uma aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência sobre a interface a ser estudada e como resposta, a mudança de fase e amplitude, ou a parte real e imaginária da corrente naquela frequência é medida. Esta técnica é um método eficiente na caracterização de muitas propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces com eletrodos eletronicamente condutores (MACDONALD, 1987).

Os valores experimentais de impedância de sistemas eletroquímicos metal-eletrólito podem ser bem aproximados a valores de impedância de um circuito equivalente, construído com elementos ideais (resistores, capacitores e às vezes indutores), com uma possível variação na distribuição desses elementos no circuito. Este é o chamado de modelo de circuito elétrico equivalente. Nestes circuitos, a resistência representa um caminho condutivo, ou seja, o resistor está associado à carga condutiva do material ou às reações químicas que ocorrem no eletrodo (MACDONALD, 1987).

Se a superfície de estudo possuir rugosidade e/ou propriedades de carga heterogêneas, a contribuição individual da corrente total será diferente e a distribuição na superfície do eletrodo ou propriedades de cargas conduzirão a uma distribuição da resistência, ou seja, haverá muitos elementos resistivos. Esta situação é mais complicada quando pequenos sinais de frequência e dependência do tempo estão envolvidos. Para esses processos dependentes da frequência é que se introduziram alguns elementos que suprem essa necessidade. São eles, Impedância de Warburg (Z_w) e Elemento de Fase Constante (EFC) (MACDONALD, 1987).

Na caracterização de camadas orgânicas protetoras de metal, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é uma técnica que vem sendo muito utilizada. Esta técnica permite obter informações sobre as propriedades do sistema metal/revestimento orgânico como defeitos, reatividade da interface, adesão e porosidade. O conhecimento destes parâmetros é muito útil para prever o comportamento anticorrosivo em pinturas (MANSFELD, 1995; CARBONINI et al., 1996; BONORA; DEFLORIAN & FEDRIZZI, 1996; MURRAY, 1997; KOLEK, 1997; DE ROSA; MONETTA & BELLUCCI, 1998; DE ROSA et al., 1998).

Para obter esses resultados é necessário distinguir os valores de impedância como função da frequência na contribuição dos elementos do sistema, por exemplo, distinguir a parte da impedância que é referente à camada protetora da que é referente ao substrato. Um circuito elétrico equivalente é uma maneira eficiente de modelar os resultados e conseguir esta distinção (MANSFELD, 1995).

O segundo passo, que é muito importante, é interpretar e associar os valores dos elementos dos circuitos elétricos às propriedades físico-químicas do sistema, que são os objetivos finais da caracterização por EIS de camadas orgânicas. Entretanto, nem todos os elementos do circuito elétrico equivalente têm a mesma importância para este objetivo. Sendo assim, a escolha dos parâmetros a serem discutidos deve ser feita com muito cuidado, (BONORA, 1996).

A medida da capacitância do revestimento orgânico é um dos parâmetros que pode ser obtido por EIS. A análise deste parâmetro possibilita fazer medidas do fenômeno de encharcamento por água que ocorre nos revestimentos orgânicos em ambientes úmidos. A

difusão da água pode modificar a constante dielétrica do polímero, mesmo em pequenas quantidades, (DEFLORIAN et al., 1999).

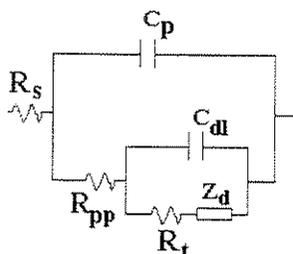
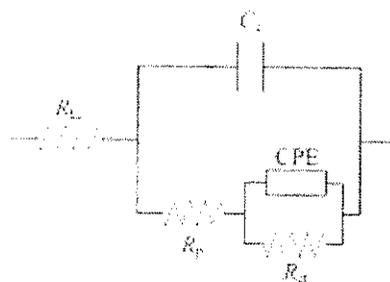


Figura 2.2:Circuito equivalente para caracterização de revestimentos orgânicos, (FRÉCHETTE; COMPÈRE & GHALI,1992).

Como dito no item anterior, os circuitos elétricos são muito utilizados na interpretação dos resultados de impedância. No caso de revestimentos orgânicos, o circuito apresentado na Figura 2.4 é geralmente utilizado. Neste circuito, R_s refere-se à resistência da solução eletrolítica, C_p é a capacitância do revestimento orgânico, R_{pp} é a resistência da migração iônica resultante da penetração do eletrólito no revestimento, C_{dl} é capacitância da dupla camada, R_t é a resistência à transferência de carga de processos faradaicos na superfície do metal e Z_d é a impedância representativa de processo difusivos (FRÉCHETTE; COMPÈRE & GHALI,1992).

Para a caracterização por EIE de revestimentos aplicados como pré-tratamentos para aço galvanizado e eletrodepósitos de ligas de zinco, bem como para camadas de pinturas, outro modelo de circuito equivalente vem sendo adotado, Figura 2.5 (BARBUCCI; DELUCCHI & CERISOLA, 1998; BAJAT et al., 2000; GONZÁLEZ et al., 2001; BAJAT et al., 2003; ZHANG et al., 2004).



R_{Ω} – Resistência do eletrólito
 C_C – Capacitância do revestimento
 R_p – Resistência de poro do revestimento
 CPE – Elemento de fase constante
 R_{ct} – Resistência à transferência de carga
 al revestido com polímero (BAJAT et al., 2000).

Figura 2.3: Circuito equivalente para metal revestido com polímero (BAJAT et al., 2000)

2.4.2- Polarização

A polarização linear ou potenciodinâmica é uma técnica usada para determinar a resistência à polarização, ou seja, a taxa de corrosão é relatada quantitativamente. A corrente é medida em função do sobrepotencial, nas vizinhanças do potencial de corrosão. Os dois valores, potencial e corrente, são então colocados em um gráfico. A resistência à polarização é a inclinação da curva no potencial de corrosão (BABOIAN, 1995).

Uma outra forma de análise seria fazer um gráfico do potencial versus o logaritmo da densidade de corrente. O tipo de gráfico obtido é geralmente constituído de um aumento no valor do potencial, na taxa de corrente apresentada, na direção anódica com relação ao potencial de corrosão.

O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações importantes tanto para aplicações práticas de técnicas de proteção à corrosão, como nas investigações de processos corrosivos. A medida do potencial de corrosão é útil na avaliação da eficiência de inibidores de corrosão que atuam através do deslocamento do potencial de corrosão.

Diversos autores fazem uso da polarização potenciodinâmica na caracterização de revestimentos utilizados como pré-tratamentos para aços (CHOU et al., 2001; FERREIRA et al., 2004; VAN SCHAFTINGHEN et al., 2004; TRABELSIA et al., 2005). Um exemplo de aplicação da polarização pode ser obtido do trabalho de CHOU (2001). Em sua pesquisa com revestimentos híbridos à base de sílica, que foram utilizados como revestimento de aço inox,

CHOU et al. (2001) mostrou que a camada híbrida aumenta a proteção à corrosão, pois age como uma barreira física que separa eficientemente o anodo do catodo.

2.5 – Corrosão e Desgaste - Sinergia entre os dois mecanismos de degradação

A tribologia é uma ciência e tecnologia que têm como foco o atrito, lubrificação e o desgaste em superfícies que estão em contato. O fenômeno de atrito está intimamente ligado ao modo de interação das superfícies em contato, o qual depende da sua natureza, da rugosidade e da presença ou ausência de películas contaminadoras na interface.

O desgaste ocorre como consequência natural do deslizamento entre duas superfícies em contato e define-se vulgarmente como a perda progressiva de material de uma superfície em movimento relativo, devido a ações mecânicas ou químicas. Pode ser controlado, mas não completamente eliminado. Dependendo dos parâmetros do sistema tribológico, diferentes mecanismos de desgaste podem ocorrer. Sendo que os mecanismos de desgaste descrevem interações energéticas e materiais entre os elementos dos sistemas tribológicos (ZUN GARH, 1987).

De acordo com a DIN 50320, quatro mecanismos de desgaste são possíveis:

- Adesão – Formação e quebra de ligações adesivas na zona de contato entre as superfícies.
- Abrasão – remoção do material devido a penetração de asperezas do material duro no material mais macio, causando arranhaduras na superfície.
- Fadiga da superfície – fadiga e formação de trincas nas regiões da superfície devido ao esforço cíclico que resulta na separação do material.
- Reação triboquímica – formação de produtos de reação química como um resultado de interações químicas entre os elementos de um sistema tribológico iniciadas por ação tribológica.

Em muitos sistemas tribológicos, os materiais que formam este contato tribológico são expostos a ambientes corrosivos e desta maneira eles estão sujeitos a mais solicitações: como

mecânica, química e eletroquímica.

Exemplos típicos são os implantes ortopédicos, bombas para transporte de substâncias químicas, equipamentos para processamento de alimentos entre outros. Sob estas condições, a taxa de degradação do contato tribológico não pode ser obtida simplesmente a partir do conhecimento da resistência ao desgaste com a ausência da corrosão ou o contrário, a resistência à corrosão ser estimada sem levar em conta a existência do atrito (WATSON et al., 1995).

Desta forma, em sistemas tribocorrosivos, os mecanismos de degradação química e mecânica não são independentes um do outro e efeitos sinérgicos podem resultar em uma acelerada remoção do material (LANDOLT; MISCHELER & STEMPS, 2001).

O contato entre dois corpos ou três, tendo estes, superfícies deslizantes, ou em deslizamento, são as causas comuns de tribocorrosão. De um aspecto puramente físico, a tribocorrosão incluiria uma variedade de fenômenos de degradação mecânicos e químicos que podem ser referidos como desgaste corrosivo, corrosão erosiva, desgaste oxidativo, corrosão acelerada por desgaste entre outros. Entretanto, na literatura, o termo tribocorrosão é sempre usado em um sentido mais restrito, referindo essencialmente a contatos deslizantes.

O estudo do fenômeno de tribocorrosão em contatos deslizantes, requer métodos experimentais que permitam distinguir os fenômenos mecânicos, químicos e eletroquímicos que estão acontecendo simultaneamente. Neste caso, métodos eletroquímicos são bem apropriados para este propósito (LANDOLT; MISCHELER & STEMPS, 2001).

Apesar de significativa para muitas aplicações, o entendimento real da sinergia entre processos de desgaste e corrosão, em superfícies de contato deslizantes, é ainda muito limitado. As interações complexas entre corrosão e desgaste mecânico e incertezas relativas a real área de contato, levam a dificuldades para a elaboração de modelos de desgaste para tais superfícies deslizantes (GARCIA; DREES & CELIS, 2001). Desta forma, alguns modelos foram propostos para explicar o desgaste corrosivo do deslizamento entre metais e o efeito de sinergia entre a corrosão e o desgaste (WATSON et al., 1995; JEMMELY; MISCHELER & LANDOLT, 2000;

JIANG; STACK & NEVILLE, 2002).

STEMP et al. (2003) estudaram o efeito de diferentes parâmetros mecânicos e químicos na tribocorrosão do aço inoxidável em solução de ácido sulfúrico. Alguns dos parâmetros estudados foram: o potencial aplicado, a força normal aplicada, distância do deslocamento do desgaste e a rugosidade da superfície. Os autores observaram que o comportamento da superfície dos metais deve ser levado em conta para a obtenção de modelos que predizem o efeito da tribocorrosão. No caso da tribocorrosão de metais passivos, o efeito da superfície dos filmes sobre a plasticidade do metal deve ser considerado. O mecanismo de desgaste mecânico exerce um importante efeito na repassivação e conseqüentemente na taxa de remoção eletroquímica do material. A taxa de repassivação é muito afetada pela velocidade do deslizamento e pelo comportamento dos materiais em contato, e que por sua vez, dependem do potencial aplicado e da rugosidade da superfície.

Na caracterização de revestimentos aplicados em superfícies de metais os trabalhos encontrados não estudam os efeitos da corrosão e do desgaste de forma correlacionada. Alguns pesquisadores avaliam o comportamento de polímeros friccionados um contra o outro (CASOLI et al., 2000); outros o comportamento de fricção e desgaste de filmes orgânicos aplicados sobre aços (CARLSSON; BEXELL & OLSSON, 2001; JACOBS et al., 2004). Assim, a caracterização em termos de tribocorrosão para superfícies revestidas com materiais orgânicos é uma área nova para a investigação científica.

Capítulo 3

Material e Método

Nesta seção, serão apresentados os materiais que foram usados na pesquisa bem como a metodologia utilizada nas diferentes técnicas de caracterização aqui aplicadas.

3.1 - Substratos

Neste trabalho, dois diferentes substratos foram utilizados, aço galvanizado comercial por imersão a quente e aço-carbono eletrodepositado com Zn-Fe, sendo que duas qualidades de aço galvanizado foram empregadas como base para as resinas e duas de aço-carbono foram empregadas para efetuar a eletrodeposição da liga Zn-Fe e posteriormente a aplicação das resinas. A Tabela 3.1 apresenta as características dos substratos. As amostras mais espessas, tanto de galvanizado como as de aço-carbono eletrodepositado, foram utilizadas nos ensaios de tribocorrosão, pois para estes ensaios era necessário que a superfície de análise fosse completamente plana, o que não se observava nas chapas menos espessas. Já as outras amostras foram para as caracterizações eletroquímicas.

As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam micrografias em corte transversal dos quatro materiais para que se possa observar a espessura e também a morfologia dos revestimentos metálicos. Os dois substratos de aço galvanizado possuíam espessuras diferentes de revestimento, como pode ser observado nas Figuras 3.1a e 3.2a. Já os eletrodepósitos de Zn-Fe possuem praticamente a mesma espessura, Figura 3.1b e 3.2b. As características dos substratos serão melhor apresentadas e correlacionadas aos resultados obtidos para os filmes de resina no decorrer da análise dos resultados.

Tabela 3.1 - Substratos e suas características.

Substrato	Processo	Espessura da chapa (mm)	Espessura do revestimento metálico (μm)	Características	
				Composição %	
				Zn	Fe
Galvanizado (GALVASUD ¹)	Galvanizado	2	$5,0 \pm 0,2$	98,8	1,2
Galvanizado (Ferro Minho ²)	Galvanizado	4	$14,0 \pm 1,5$	98,5	1,5
Eletrodepósitos de Zn-Fe	Eletrodeposição em banho alcalino Tempo de eletrodeposição: 15 min. $i = 30 \text{ mA/cm}^2$	1,5	$5,0 \pm 0,2$	96,7	3,3
		3	$7,0 \pm 0,2$	96,2	3,8

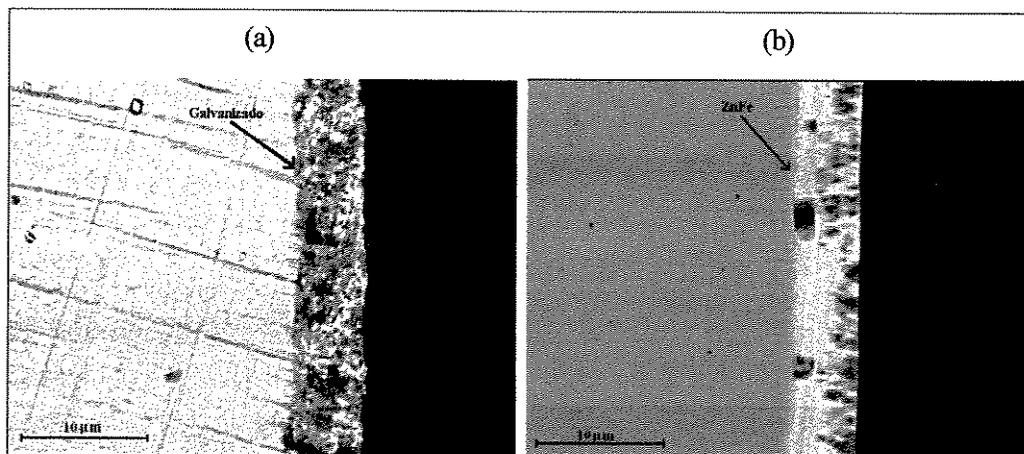


Figura 3.1 - Substratos utilizados nos ensaios de EIS. (a) aço galvanizado (Galvasud); (b) aço eletrodepositado com Zn-Fe (chapa 1,5mm).

A limpeza da superfície dos substratos para a aplicação das resinas foi feita com detergente neutro e desengraxante no caso do galvanizado, de maneira a retirar toda a gordura e oleosidade presentes na superfície. Depois do desengraxe as amostras foram colocadas em banho de ultrassom por dez minutos, primeiro em água destilada e em seguida em álcool isopropílico completando-se a limpeza das superfícies.

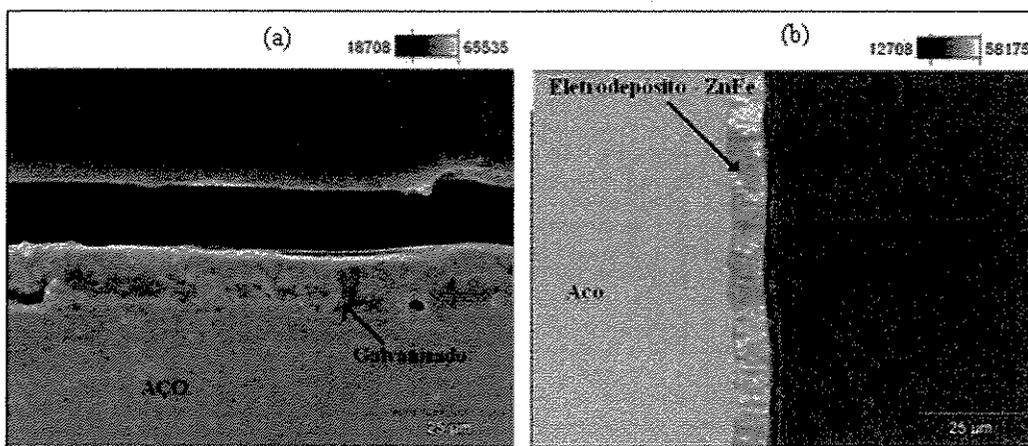


Figura 3.2 - Substratos utilizados nos ensaios de tribocorrosão. (a) aço galvanizado (Ferro Minho); (b) aço eletrodepositado com Zn-Fe (chapa 3 mm).

3.2 - Matéria-prima para a preparação das resinas

Duas categorias de resinas foram avaliadas: polissiloxanos e um material híbrido a base de resina epoxídica. A Tabela 3.2 contém os materiais utilizados na preparação das resinas e as suas características.

A partir destes materiais 5 diferentes resinas foram preparadas pelo processo sol-gel e aplicadas sobre os substratos. As composições utilizadas de cada material na preparação das diferentes resinas, bem como a denominação das amostras revestidas estão apresentadas na Tabela 3.3. É importante ressaltar que as composições aqui estudadas foram previamente caracterizadas nos trabalhos de DEANGELO (2004) e CANTO (2001) e selecionadas como as melhores em termos de homogeneidade dos filmes e por isso melhores para serem aplicadas como revestimentos.

Tabela 3.2 - Matérias-primas utilizadas na preparação das resinas.

Nome	Origem	Características
Resina R-3074®	Dow Corning Inc.	Razão de Ph:Me (1.5:1.0) Conteúdo ≡Si-OMe em finais de ramificações
Poli(dimetilsiloxano) PDMS-OH	Dow Corning Inc	-SiMe ₂ OH em finais de cadeia M.M ≅ 2000 g/mol
Tetraetoxisilano (TEOS)	Aldrich	99% de pureza
Dibutildiacetato de Estanho (DBDAE)	Dow Corning Inc	85% de pureza
Resina epoxídica	Dow Chemical	M.M ≅ 332 g/mol
γ-aminopropiltrióxido (γ-APS)	Aldrich	-

Tabela 3.3 - Composição dos filmes e denominação das amostras.

Substrato	Amostras	Componentes			
		Resina-R3074*	TEOS*	PDMS*	Epóxi/γ-APS**
Galvanizado	Zn/R	100%			-
	Zn/R-T	50%	50%	-	-
	Zn/R-T-P	15%	40%	45%	-
	Zn/T-P	-	50%	50%	-
	Zn/Epóxi				100%
ZnFe	ZnFe/R	100%			-
	ZnFe/R-T	50%	50%	-	-
	ZnFe/R-T-P	15%	40%	45%	-
	ZnFe/T-P	-	50%	50%	-
	ZnFe/Epóxi				100%

* Composição em massa - ** Componentes adicionados em proporção estequiométrica

3.3 – Preparação dos filmes de resinas – Processo sol-gel.

O processo sol-gel foi utilizado na preparação de todos os filmes empregados como revestimentos e avaliados neste trabalho. Os compostos foram pesados nas devidas proporções, Tabela 3, em seguida a mistura foi homogeneizada por cerca 3 minutos e adicionou-se o catalisador DBDAE (0,2% em massa), mantendo-se a mistura sob agitação até se atingir uma viscosidade ideal para a aplicação sobre os substratos. Para as resinas de polissiloxanos o tempo de agitação foi de 15 minutos; já para a resina epóxi híbrida o tempo de agitação foi de uma hora. Como foi dito anteriormente cinco resinas foram preparadas: 100% R-3074 (R); 50% R-3074 – 50% TEOS (R-T); 15% R-3074 – 40% TEOS – 45% PDMS (R-T-P); 50% TEOS – 50% PDMS e Epóxi – γ -APS. A Tabela 3.3 ilustra as amostras e as suas composições.

Não foi adicionado água ao sistema e também não foi tomado nenhum cuidado com relação à umidade relativa do ar durante a síntese dos respectivos materiais. Tentou-se preparar todos os materiais no mesmo dia sob as mesmas condições.

Como foi dito anteriormente, as composições das resinas utilizadas neste trabalho foram objeto de estudo de DEANGELO (2002) e CANTO (2001) e os autores em seus trabalhos caracterizaram os filmes livres destes materiais. Assim, as propriedades Temperatura inicial de degradação (T_i) e Temperatura de transição vítrea (T_g) foram previamente obtidas por estes autores e são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Propriedades físicas dos filmes livres das resinas (DEANGELO, 2002) e (CANTO, 2001).

Resinas	T_i (°C)	T_g (°C)
R	309	-100/20/65
R-T	262	-100/-20
R-T-P	222	-118
T-P	231	-125
Epóxi	163	-

3.4 – Aplicação dos filmes sobre os substratos

Para aplicação dos revestimentos foi utilizado um molde com a altura corretamente dimensionada de maneira a permitir a obtenção de um revestimento com espessura definida (25 μ m), Figura 3.3. As chapas dos substratos, previamente limpas, eram então colocadas dentro deste molde e a solução da resina despejada sobre a chapa e com o auxílio de um bastão, a resina era distribuída uniformemente sobre a superfície dos substratos.

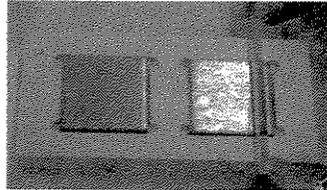


Figura 3.3 - Molde utilizado para a aplicação dos filmes – processo de aplicação.

Depois dos filmes aplicados foi realizada a cura das resinas. A cura foi processada de forma diferenciada para alguns revestimentos e a Tabela 3.5 apresenta estas informações.

Tabela 3.5- Características da cura para as diferentes resinas.

Resinas	Características da cura	
	Temperatura (°C)	Tempo (h)
R-3074	200	12
Resina/TEOS	100	12
Resina/TEOS/PDMS	100	12
TEOS/PDMS	100	12
Epóxi/ γ -APS	80	24

3.5 – Caracterização dos revestimentos

3.5.1- Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica tem como objetivo avaliar o comportamento de resistência à corrosão das resinas empregadas como revestimentos de aço galvanizado e aço eletrodepositado com Zn-Fe em meio corrosivo. A avaliação foi realizada através de medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Para a caracterização por EIE foi utilizada uma célula eletroquímica equipada com três eletrodos, tendo o eletrodo de trabalho uma área de $1,86 \text{ cm}^2$, Figura 3.4. Platina e eletrodo de calomelano saturado foram utilizados como contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Como solução eletroquímica utilizou-se NaCl 3%. Estes ensaios foram realizados no equipamento Voltalab Potentiostat PGZ 100 (Radiometer, Denmark) que era controlado pelo software Volta Master 4, do Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Minho, Portugal, Figura 3.5. A amplitude usada na corrente alternada foi de 10 mV e a faixa de frequência entre 10^{-2} Hz a 10^5 Hz . Nas primeiras 24 horas foram obtidas medidas de impedância de hora em hora, a partir daí as medidas de impedância foram feitas diariamente até três dias de imersão.

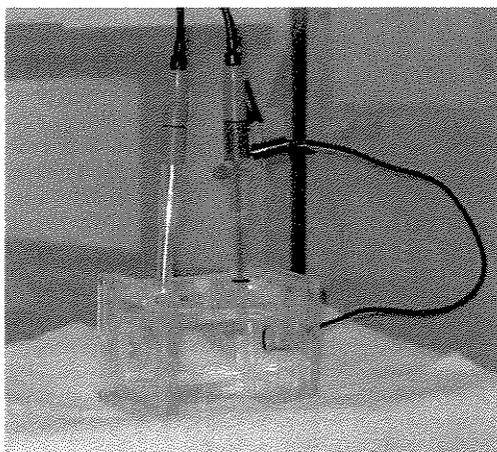


Figura 3.4 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.

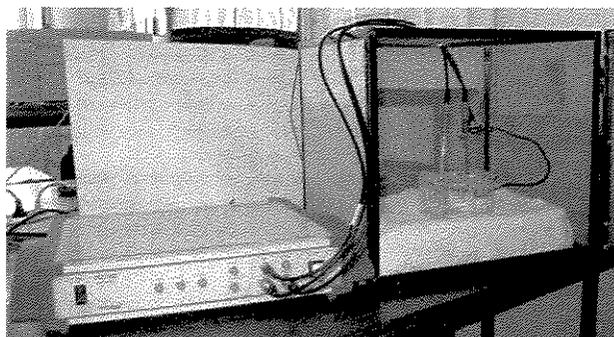


Figura 3.5 - Potenciostato e célula eletroquímica para os ensaios de EIE.

3.5.2 - Caracterização por tribocorrosão

Os ensaios de tribocorrosão foram realizados no Tribômetro tipo pino-disco PLINT & PARTNERS Ltd, modelo TE67 HT, Figura 3.6, pertencente ao Laboratório de Órgão de Máquinas e Tribologia, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho, Portugal. O tribômetro pino-disco é um equipamento mecanicamente simples, cujo princípio de funcionamento se baseia em um pino estacionário em contato com um disco em rotação. Para os testes de atrito e desgaste realizados no âmbito do presente estudo, foi utilizado o tribômetro do tipo pino-disco com sistema alternativo, onde a amostra a ser avaliada é que estava em movimento e um bastão de alumina era o pino estacionário. A distância de deslocamento utilizada nos testes foi de 3 mm e a carga aplicada de 3 N durante 2 horas.

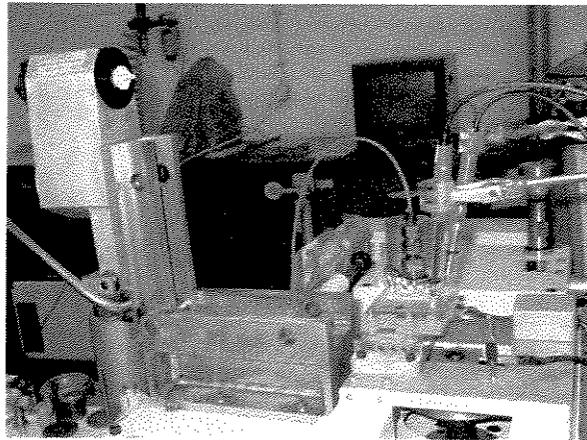


Figura 3.6 - Tribômetro utilizado nos ensaios de tribocorrosão.

Por se tratar de um ensaio de tribocorrosão, foi necessária a montagem de uma célula específica para os testes, ou seja, com uma área suficiente para a exposição da amostra para o desgaste e com uma capacidade de armazenamento de eletrólito para as medidas de potencial; além disso, a célula deve ter espaço para a entrada dos eletrodos padrão e referência, necessários na aquisição dos dados de potencial, Figura 3.7.

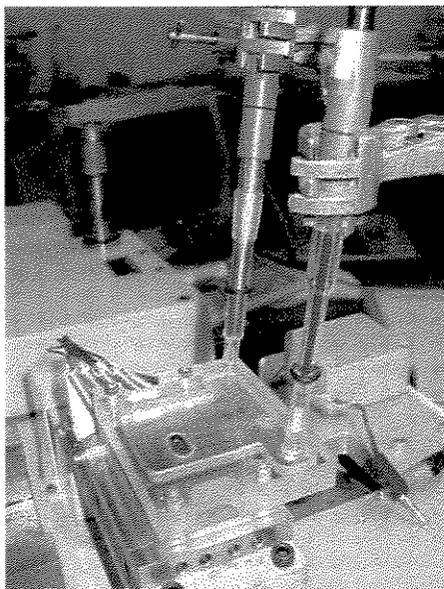


Figura 3.7 - Imagem da montagem (célula e eletrodos) utilizada nos ensaios de tribocorrosão.

O potencial em circuito aberto das amostras foi acompanhado por uma hora antes do desgaste para que atingisse o equilíbrio, após este tempo o pino era colocado sobre a superfície da amostra. A seguir, esperava-se por dez minutos para que novamente o potencial se encontrasse em equilíbrio e dava-se início ao ensaio de desgaste. Durante todo o ensaio de desgaste o potencial era medido bem como os valores de coeficiente de atrito e a distância total do deslocamento. O coeficiente de atrito foi quantificado pelo quociente entre a força tangencial de atrito desenvolvida no contacto e o valor da carga normal aplicada e era diretamente obtido através de um sistema de aquisição de dados conectado ao equipamento.

Após os ensaios de tribocorrosão a solução eletrolítica utilizada nos ensaios foi analisada por Espectrofotometria de Absorção atômica com o objetivo de se obter os elementos que foram transferidos para a solução durante os ensaios tribocorrosão. Vale ressaltar que as amostras eram pesadas antes e depois dos ensaios para avaliar a quantidade de massa perdida pelo processo de desgaste.

3.5.3 - Caracterização das superfícies através de microscopia

As superfícies das amostras revestidas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura antes e depois dos ensaios de EIE. Além disso, com o intuito de avaliar a interação entre os substratos e os revestimentos, foram obtidas imagens de microscopia da secção transversal das amostras para que as interfaces fossem observadas.

Para esta análise foi utilizado o Microscópio Stereoscan – Leica no Instituto de Geologia Universidade do Minho.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na caracterização das resinas aplicadas como revestimentos para o aço galvanizado e o aço eletrodepositado com Zn-Fe, bem como a discussão dos mesmos de maneira a se perceber qual dos revestimentos apresentaram as melhores características como protetores de corrosão.

Primeiramente serão apresentados os resultados relacionados aos ensaios eletroquímicos para cada um dos filmes aplicados sobre os substratos, em seguida uma comparação entre eles será feita utilizando os resultados dos ajustes por circuito elétrico equivalente. As imagens obtidas por MEV da seção transversal serão apresentadas e relacionadas aos resultados eletroquímicos. Em seqüência virão os ensaios de tribocorrosão com seus resultados, nesta parte, as análises de rugosidade e Espectrofotometria de Absorção atômica serão apresentadas para melhor entender os resultados encontrados. Para finalizar uma interpretação geral dos resultados será apresentada de maneira a se relacionar todas as análises e os resultados encontrados.

4.1 – Caracterização dos revestimentos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Os primeiros resultados a serem apresentados serão os de EIE. A partir dos resultados aqui apresentados é que alguns materiais foram selecionados para as demais caracterizações. As seções serão separadas em relação aos materiais avaliados, sendo que no final da seção será apresentada uma comparação entre eles.

A tabela 4.1 apresenta as denominações das amostras para os respectivos revestimentos e substratos. Esta denominação será utilizada no decorrer da apresentação de maneira a facilitar a discussão e o entendimento das explicações e considerações. Os resultados de EIE para os revestimentos serão apresentados de forma temporal e sempre em comparação com a primeira hora de imersão do substrato no qual está aplicado. As curvas de Bode mostrando a evolução da impedância com o tempo de imersão para os substratos estão apresentadas no Anexo II de maneira a ilustrar o comportamento destes.

Tabela 4. 1: Denominação das amostras.

Amostras	Revestimento	Substratos
Zn/R	R-3074®	Galvanizado
Zn/R-T	R-3074/TEOS	
Zn/R-T-P	R-3074/TEOS/PDMS	
Zn/T-P	Teos/PDMS	
Zn/Epóxi	Epóxi/ γ -APS	
Zn-Fe/R	R-3074	Zn-Fe
Zn-Fe/R-T	R-3074/TEOS	
Zn-Fe/R-T-P	R-3074/TEOS/PDMS	
Zn-Fe/T-P	Teos/PDMS	
Zn-Fe/Epóxi	Epóxi/ γ -APS	

4.1.1 – Revestimentos a partir da Resina de silicone R – 3074 (sistemas Zn/R e Zn-Fe/R).

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam resultados de EIE obtidos para os sistemas Zn/R e Zn-Fe/R em diferentes tempos de imersão em NaCl 3%. Como pode ser observado nos diagramas, a amostra revestida com a resina R-3074 apresenta valores de módulo de impedância maiores que o encontrado para os respectivos substratos na primeira hora de imersão, Figuras 4.1a e 4.2a. Este comportamento mostra que a resina confere proteção aos dois substratos, uma vez que impede a passagem de corrente o que leva a um módulo de impedância elevado. O comportamento capacitivo da resina, nos dois substratos, é confirmado pelos diagramas Bode Fase, Figuras 4.1b e 4.2b através dos valores de ângulo de fase próximos a 90°.

O comportamento do filme de resina apresenta-se dependente do substrato. De fato, a amostra Zn/R apresenta um comportamento tipicamente capacitivo nas primeiras horas de imersão, com ângulo de fase próximo a 90° na faixa de alta frequência, o que é característica de

um revestimento intacto. Com o aumento no tempo de imersão começa a ser observado na curva de Bode fase, Fig. 4.1b, duas constates de tempo, representadas pelas inflexões nesta curva (TSAI & MANSFELD, 1993). Por outro lado, a amostra Zn-Fe/R já apresenta desde as primeiras horas de imersão duas constantes de tempo em seus diagramas de EIE, caracterizadas pelos dois picos de máximos no diagrama Bode fase, mostrando a influência da interface Zn-Fe/R no processo corrosivo Fig. 4.1b. Em outras palavras, isso pode indicar permeabilidade da resina logo nas primeiras horas de imersão. Um decréscimo nos valores de $|Z|$ com o tempo de imersão é observado para as duas amostras, porém, para a amostra Zn/R esta queda é mais acentuada, principalmente depois do segundo dia de imersão, sendo que os valores de $|Z|$ para a amostra Zn/R tornam-se menores que os da amostra Zn-Fe/R no terceiro dia de imersão.

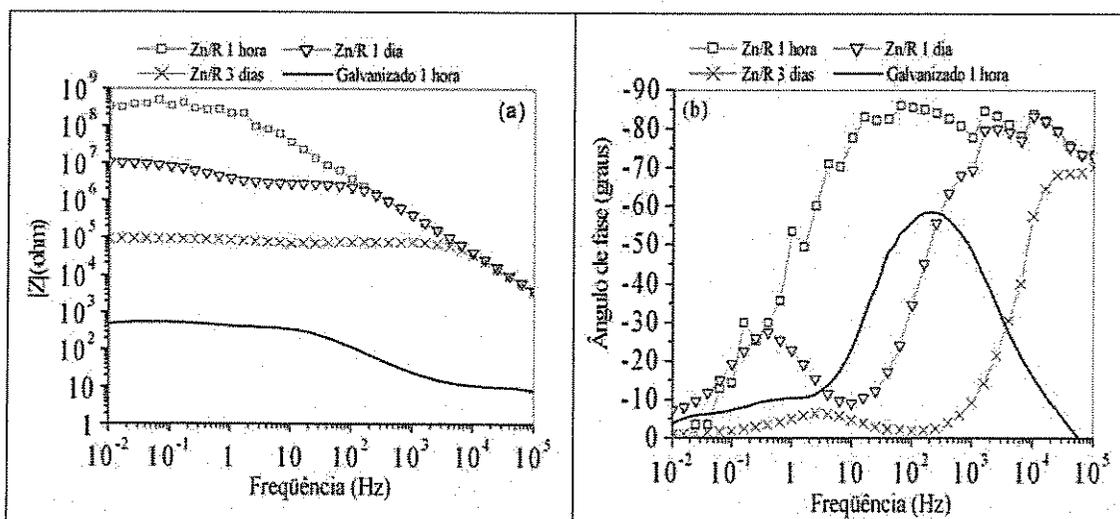


Figura 4.1: Diagramas de Bode para a amostra Zn/R em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.

Este resultado pode ser um indicativo de que há uma melhor interação da resina R-3074 com o substrato Zn-Fe, o que faz o comportamento do revestimento na solução eletrolítica ser mais estável. As figuras 4.3 e 4.4 apresentam a superfície das amostras Zn/R e Zn-Fe/R antes e depois dos ensaios de EIE. Como pode ser visto, as superfícies das amostras antes dos ensaios apresentam-se sem nenhum defeito significativo. No entanto, depois do terceiro dia de imersão, algumas regiões com pontos brancos são observadas na superfície da amostra Zn/R, Fig. 4.3b, que podem ser devido a um intumescimento do revestimento de resina indicando a penetração do

eletrólito, resultando na perda de aderência destas regiões. Através da análise de EDS não foi possível identificar nenhum produto de corrosão nestas regiões. Para a amostra Zn-Fe/R nenhuma modificação foi observada na superfície depois dos ensaios de EIE.

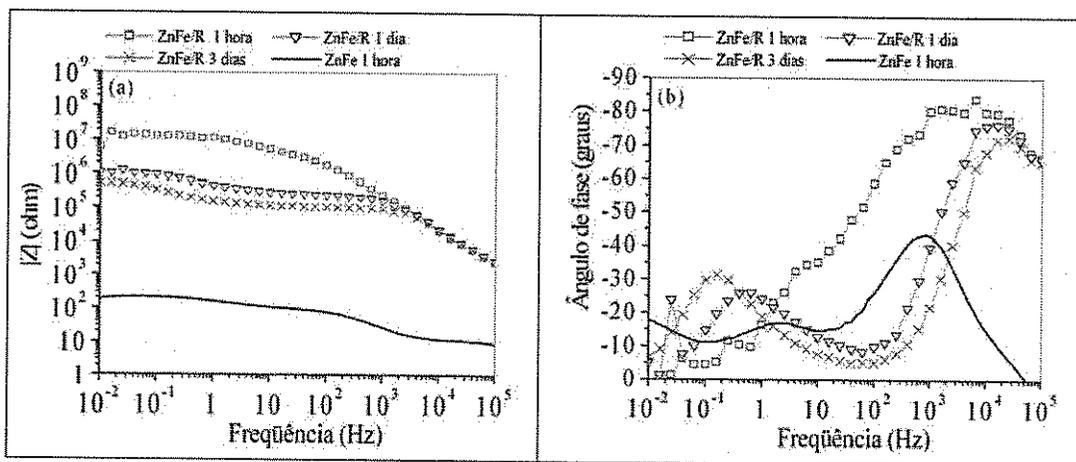


Figura 4.2: Diagramas de Bode para a amostra Zn-Fe/R em diferentes tempos de imersão e para o substrato Zn-Fe na primeira hora de imersão.

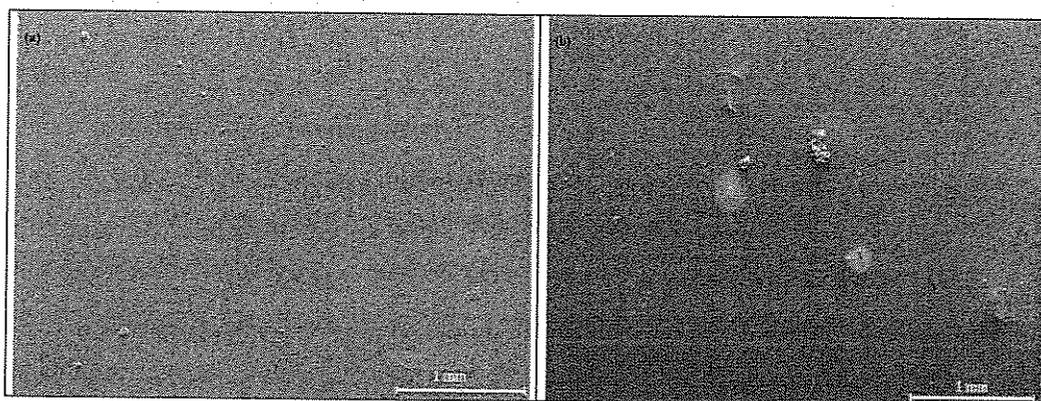


Figura 4.3: Imagens da superfície da amostra Zn/R (a) sem imersão; (b) três dias de imersão.

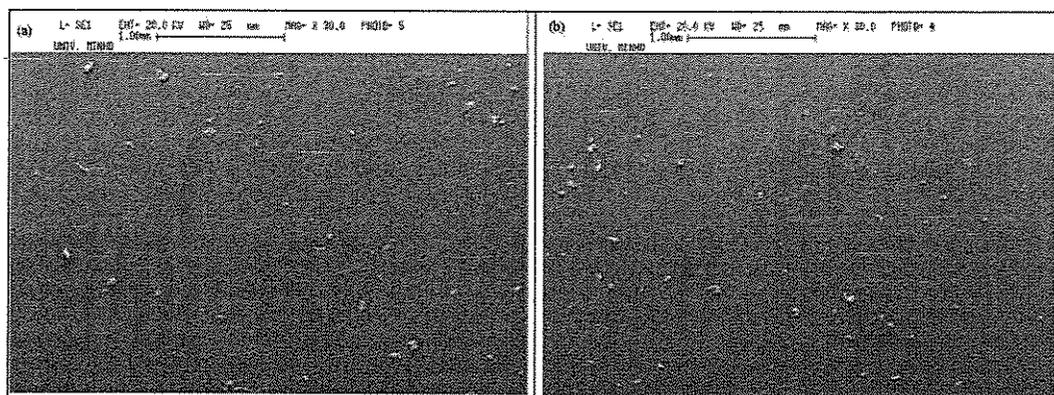


Figura 4.4: Imagens da superfície da amostra Zn-Fe/R (a) sem imersão; (b) três dias de imersão.

4.1.2 – Revestimento a partir da Resina de silicone R – 3074 adicionada de TEOS e PDMS (sistemas Zn/R-T-P e Zn-Fe/R-T-P).

Através da análise das Figuras 4.5 e 4.6, que apresentam os diagramas de Bode $|Z|$ e fase obtidos nos ensaios de impedância das amostras Zn/R-T-P e Zn-Fe/R-T-P, observa-se diferentes comportamentos para os dois sistemas estudados. O sistema de Zn/R-T-P apresenta valores de $|Z|$ relativamente maiores que os obtidos no sistema Zn-Fe/R-T-P, mantendo-se maiores para todos os tempos de imersão, Fig. 4.5a e 4.6a. A amostra Zn/R-T-P apresenta apenas um patamar capacitivo para frequências altas (10^5 Hz) nos primeiros tempos de imersão, Fig. 4.5b. Após um dia de imersão começa a ser observado em frequências um pouco mais baixas, o aparecimento de uma segunda constante de tempo, que pode ser relacionado a penetração do eletrólito no revestimento. No final de três dias de imersão já se observa a presença de dois patamares capacitivos, que indicam a presença de duas constantes de tempo.

Para o sistema Zn-Fe/R-T-P, tanto a presença de duas constantes de tempo, assim como os menores valores de $|Z|$, observados desde os primeiros tempos de imersão, mostram que o revestimento confere uma menor proteção para o substrato de Zn-Fe, figs 4.6a e 4.6b. O comportamento em termos de impedância eletroquímica deste sistema é característico de um revestimento que permite mais facilmente a penetração do eletrólito muito provavelmente devido à existência de um maior número de imperfeições no mesmo.

Estas diferenças encontradas no comportamento eletroquímico das duas amostras, as quais, por se tratarem de revestimentos de resina com a mesma espessura e composição, era esperado que apresentassem um mesmo comportamento frente ao eletrólito, leva à constatação de que a diferença da composição química e morfológica entre os substratos exerce uma influência importante no comportamento do revestimento de resina. Observando as imagens das superfícies das duas amostras antes dos ensaios de EIE nota-se que o filme da resina apresenta diferente morfologia nas duas amostras, Figs. 4.7 e 4.8.

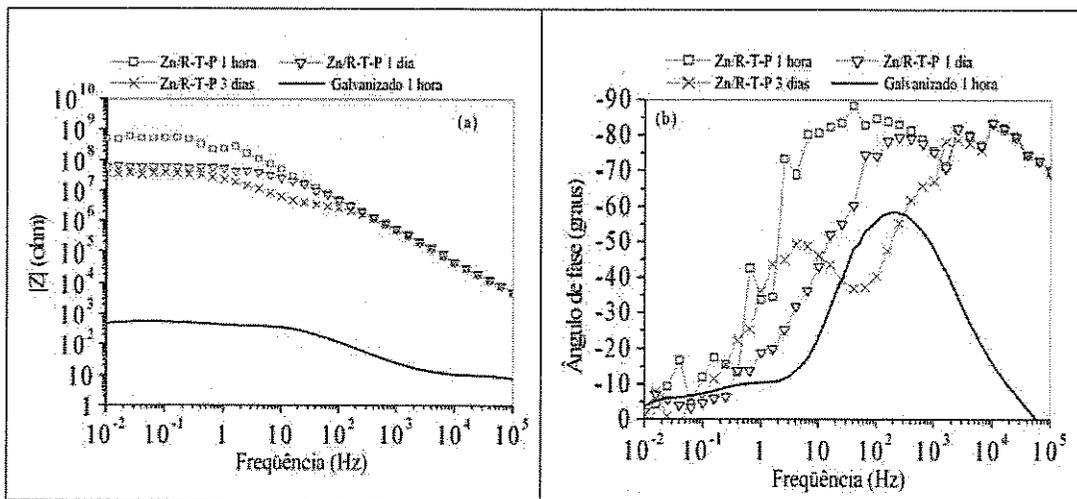


Figura 4.5: Diagramas de Bode para a amostra Zn/R-T-P em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.

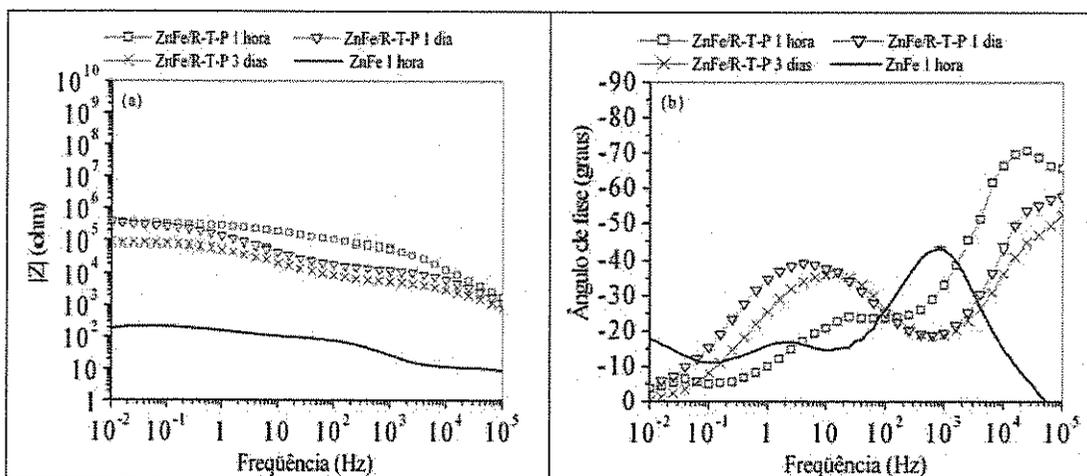


Figura 4. 6: Diagramas de Bode para a amostra Zn-Fe/R-T-P em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.

O filme de resina R-T-P sobre o substrato de galvanizado mostra a presença de pequenas bolhas na sua superfície, como de fosse aglomerados que se formaram durante a cura, Figura 4.7a. Já sobre o substrato de Zn-Fe esta morfologia não é observada, o filme se apresenta liso e sem defeitos, Figura 4.8a. Depois dos ensaios de EIE as superfícies do filme no sistema Zn/R-T-P parece possuir uma maior quantidade de bolhas menores, que podem ser associadas a entrada do eletrólito no revestimento. Por outro lado, o sistema Zn-Fe/R-T-P já mostra o aparecimento de fissura em sua superfície, indicando o início da deterioração do revestimento.

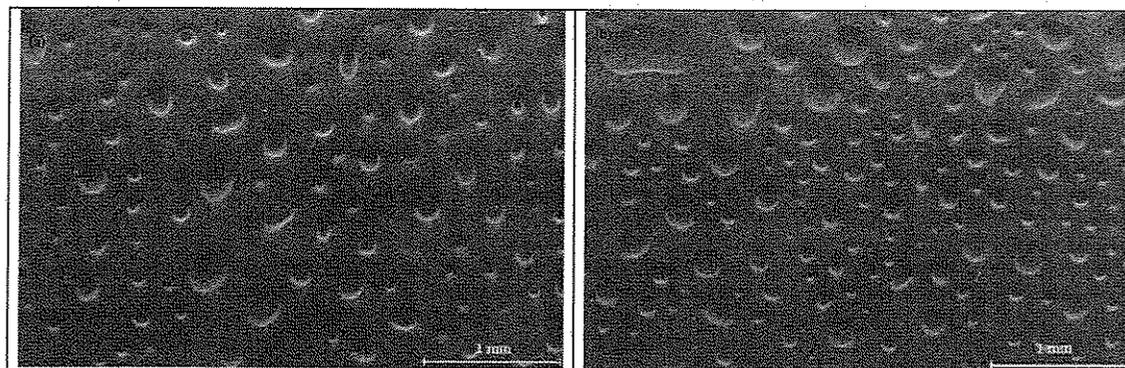


Figura 4.7: Imagens da superfície da amostra Zn/R-T-P (a) sem imersão; (b) três dias de imersão.

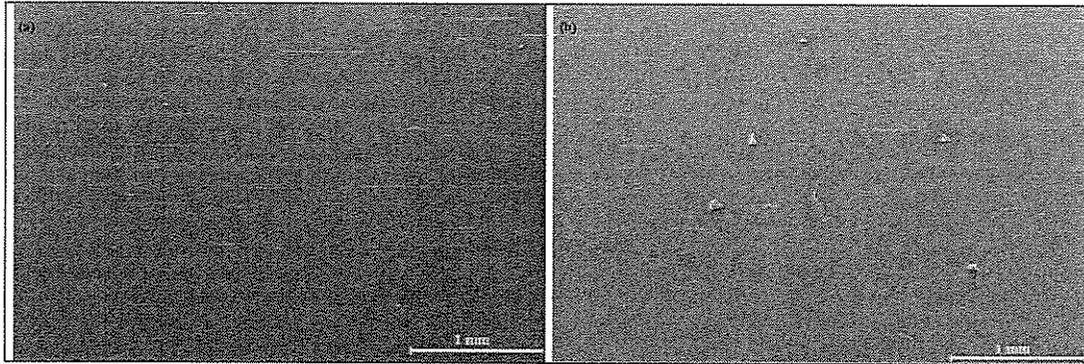


Figura 4.8: Imagens da superfície da amostra Zn-Fe/R-T-P (a) sem imersão; (b) três dias de imersão.

4.1.3 – Revestimento a partir da Resina de silicone R – 3074 adicionada de TEOS (sistemas Zn/R-T e Zn-Fe/R-T).

A adição de TEOS à Resina R-3074[®] leva a uma queda em suas características protetoras como pode ser observado nas figuras 4.9 e 4.10. Os valores de $|Z|$ aqui mostrados são menores do que aqueles encontrados para o sistema Zn/R e Zn-Fe/R previamente apresentados no item 4.1.1.

Os dois sistemas Zn/R-T e Zn-Fe/R-T apresentam um comportamento similar; desde as primeiras horas de imersão, possuem duas constantes de tempo, Figuras 4.9b e 4.10b, porém com uma maior acentuação deste comportamento para a amostra Zn-Fe/R-T. Os diagramas de Bode $|Z|$, para as duas amostras, seguem um comportamento parecido ao dos substratos, porém com valores de $|Z|$ um pouco mais elevados, Figuras 4.9a e 4.10a.

A superfície da amostra Zn/R-T antes da imersão no eletrólito se apresenta sem imperfeições, como os outros revestimentos já elucidados, Figura 4.11a, porém, diferentemente dos outros revestimentos, após os ensaios de EIE o revestimento apresenta descolamento da resina em vários pontos da superfície, Figura 4.11b. Este resultado confirma o pior desempenho em termos de proteção apresentado pelo filme da resina R-T.

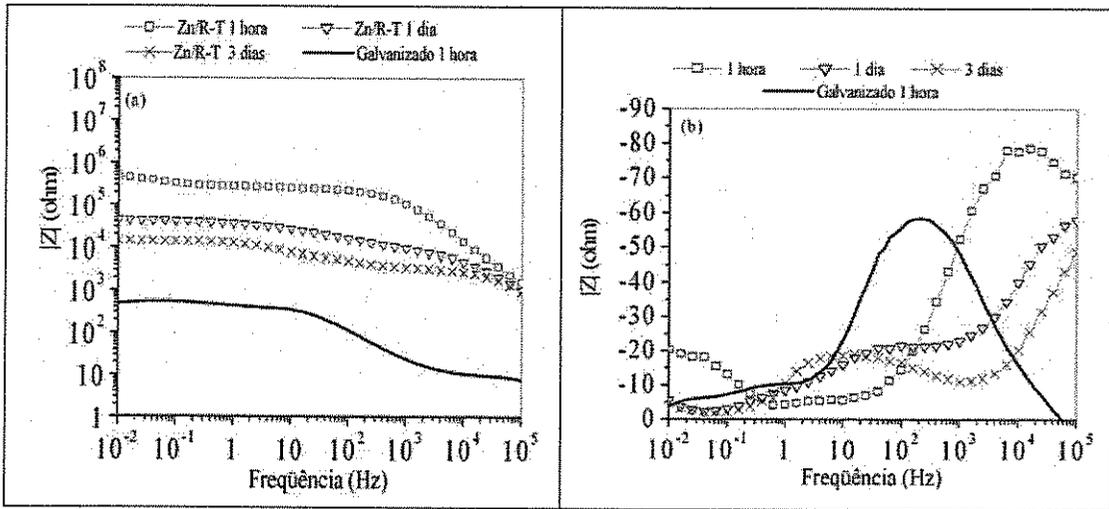


Figura 4.9: Diagramas de Bode para a amostra Zn/R-T em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.

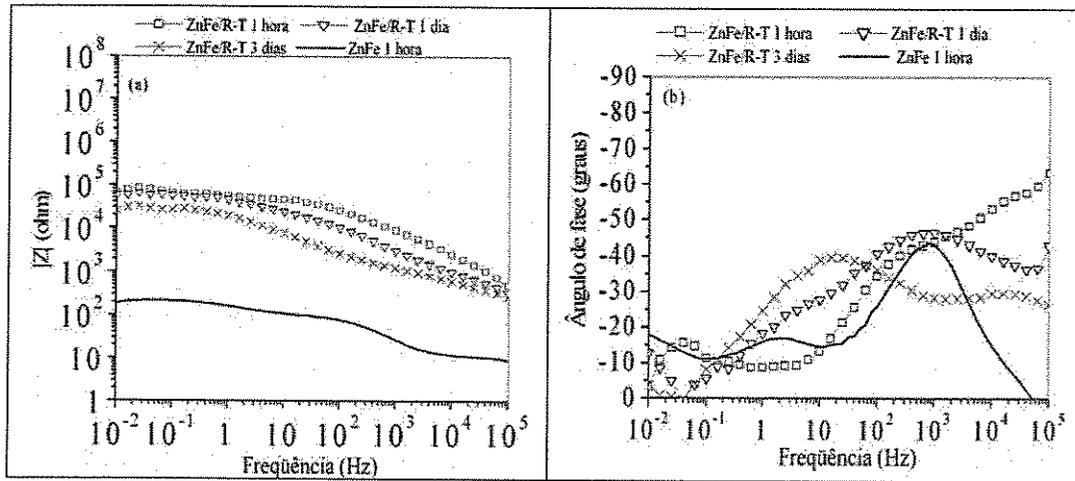


Figura 4.10: Diagramas de Bode para a amostra Zn-Fe/R-T em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.

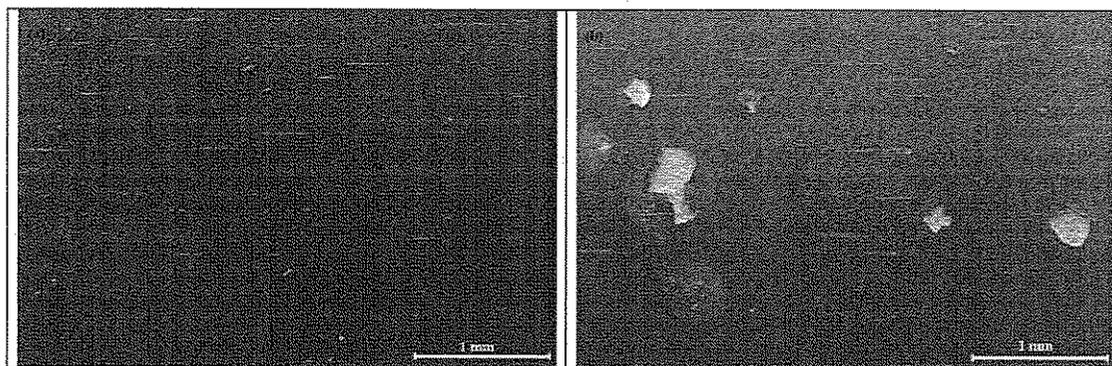


Figura 4.11: Imagens da superfície da amostra Zn/R-T (a) sem imersão; (b) três dias de imersão.

4.1.4 – Revestimento a partir do filme híbrido TEOS e PDMS (sistemas Zn/T-P e Zn-Fe/T-P).

Os resultados de impedância apresentados nas figuras 4.12 e 4.13 mostram que os sistemas Zn/T-P e Zn-Fe/T-P possuem características mais protetoras que os substratos sozinhos. Como pode ser observado nas figura 4.12a e 4.13a, depois de uma hora de imersão as amostras revestidas apresentam valores de $|Z|$, em baixas frequências, algumas décadas maiores que os valores de $|Z|$ para os substratos. Além disso, o comportamento capacitivo do revestimento, ângulo de fase próximo a 90° , é mantido por longos períodos de imersão, Figura 4.12b e 4.12c.

Como observado para os demais revestimentos já apresentados, o comportamento frente ao eletrólito é dependente do substrato. No caso do sistema Zn-Fe/T-P nota-se uma queda mais acentuada nos valores de $|Z|$ após o primeiro dia de imersão com o aparecimento de uma segunda constante de tempo, indicando a penetração do eletrólito no revestimento. O sistema Zn/T-P revela um comportamento mais estável, os valores de $|Z|$ não sofrem muitas alterações com o tempo de imersão bem como os valores de ângulo de fase, que permanecem bem próximos a 90° em altas frequências durante os três dias de imersão.

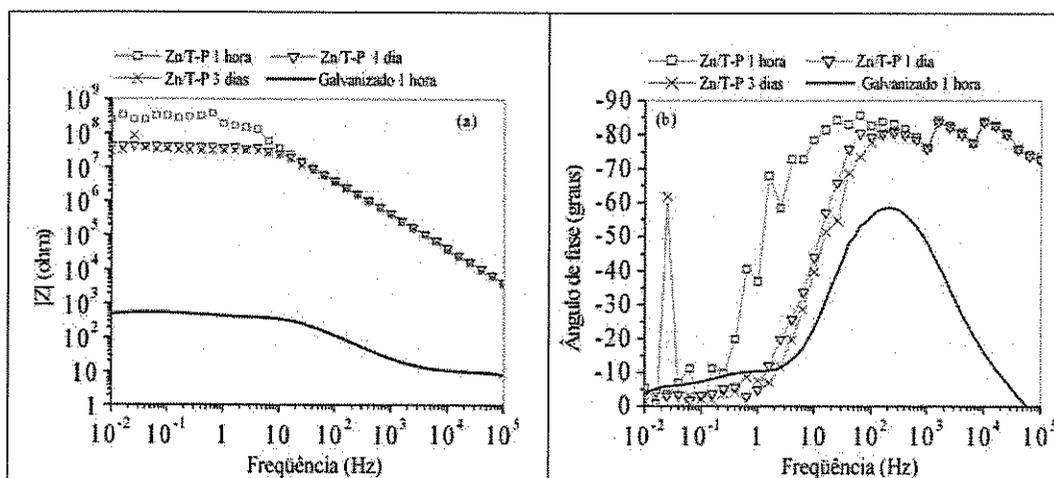


Figura 4.12: Diagramas de Bode para a amostra Zn/T-P em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.

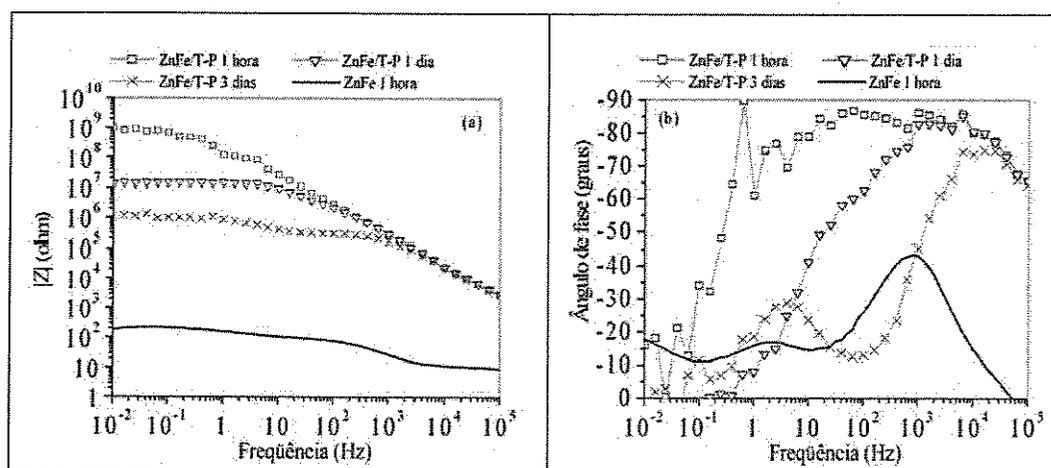


Figura 4.13: Diagramas de Bode para a amostra Zn-Fe/T-P em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.

As imagens das superfícies das amostras antes e depois dos ensaios de EIE confirmam o bom desempenho dos sistemas Zn/T-P e Zn-Fe/T-P, uma vez que não são observadas modificações nas superfícies dos dois sistemas após os ensaios de EIE, Figuras 4.14 e 4.15.

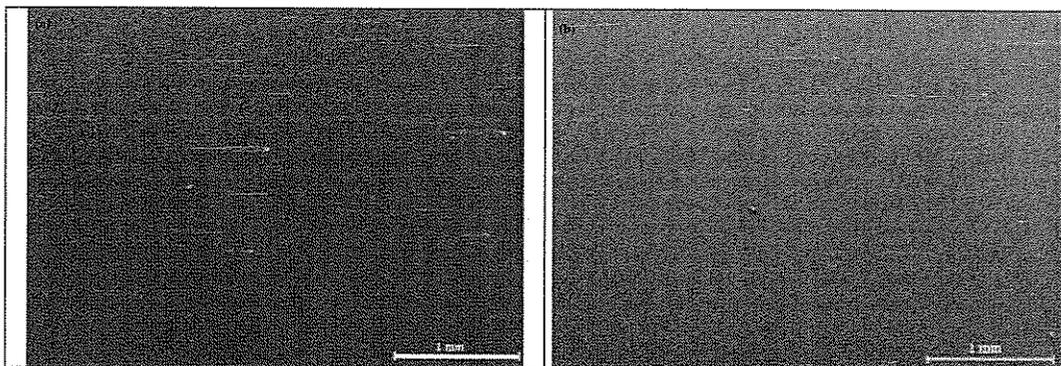


Figura 4.14:Imagens da superfície da amostra Zn/TP (a) sem imersão; (b) três dias de imersão.

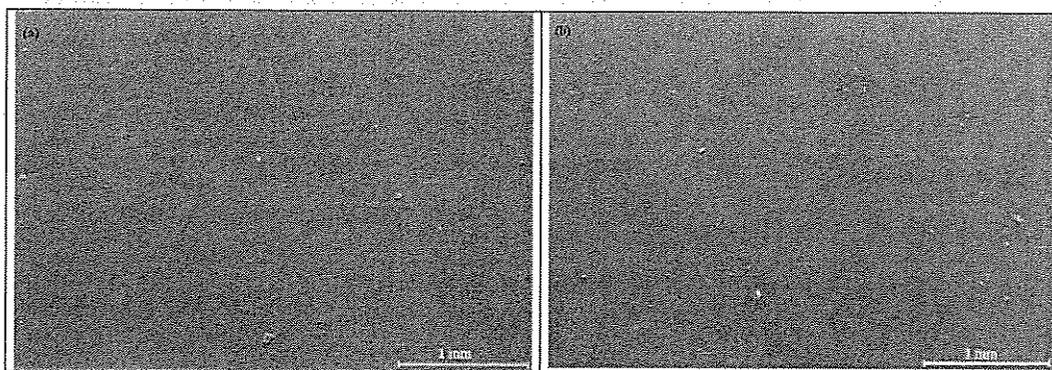


Figura 4.15: Imagens da superfície da amostra Zn-Fe/TP (a) sem imersão; (b) três dias de imersão.

4.1.5– Revestimento a partir do filme híbrido epoxídico e γ -aminopropiltriétoxissilano (sistemas Zn/E e Zn-Fe/E).

Nas Figuras 4.16 e 4.17 são apresentados os diagramas de Bode obtidos nos ensaios de impedância para as amostras revestidas com a resina epoxídica (Zn/E e Zn-Fe/E), para diferentes tempos de imersão. Comportamentos distintos podem ser observados nos dois sistemas estudados como nos outros sistemas avaliados. O sistema Zn/E apresenta, na primeira hora de imersão, valores de $|Z|$ menores que os obtidos no sistema Zn-Fe/E. Após 5 horas de imersão os dois sistemas apresentam uma queda nos valores de $|Z|$, sendo que estes novos valores de $|Z|$ se mantêm aproximadamente sem alterações durante as próximas horas de imersão, Fig. 4.16a e Fig. 4.17a.

Nos diagramas de Bode fase o sistema Zn/E apresenta poucas alterações em sua forma gráfica com o tempo de imersão. Uma constante de tempo é observada na frequência de 10^2 Hz, máximo da curva, outra menos perceptível no é observada no intervalo de frequências de 10^{-2} a 10^{-1} Hz, em todos os tempos de imersão, Figura 4.16b. Já o sistema Zn-Fe/E na primeira hora de imersão, apresenta uma constante de tempo para frequências altas, 10^2 Hz, e outra quase imperceptível entre 10^{-2} a 10^{-1} Hz, Figura 4.17b. Porém, após a primeira hora de imersão, a presença clara da segunda constante de tempo é observada entre 10^{-1} e 10^0 Hz, o que mostra uma perda das características protetoras do revestimento.

As imagens das superfícies das duas amostras após o terceiro dia de imersão são apresentadas na Figura 4.18. Nas duas superfícies os efeitos da imersão são claros, a degradação do filme de epóxi é observada para as duas amostras. Há um total descolamento do filme de resina nos dois substratos.

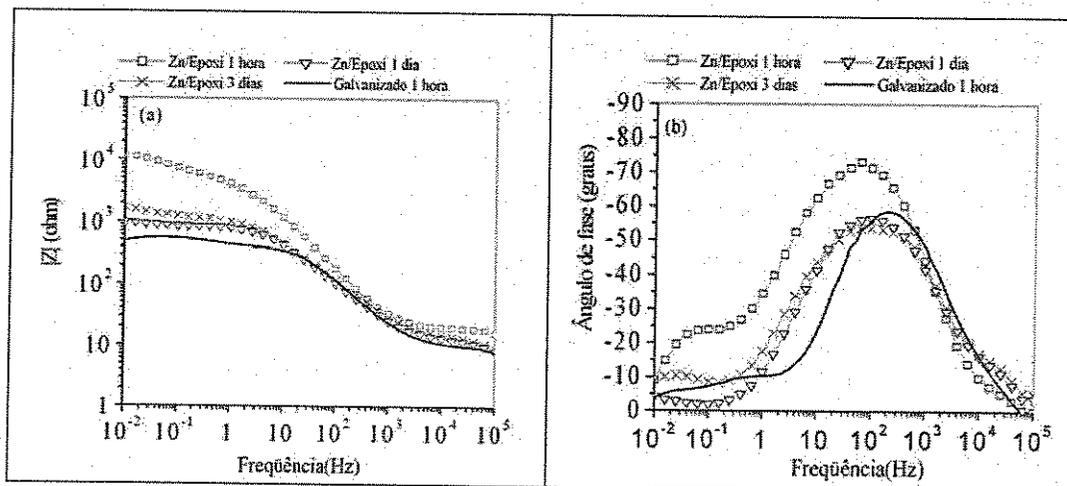


Figura 4.16: Diagramas de Bode para a amostra Zn/E em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.

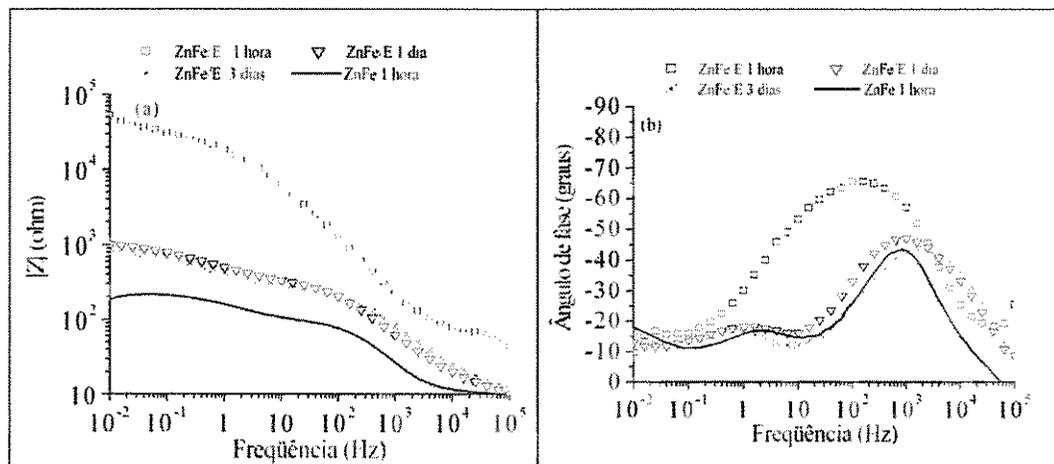


Figura 4.17: Diagramas de Bode para a amostra Zn-Fe/E em diferentes tempos de imersão e para o substrato galvanizado na primeira hora de imersão.

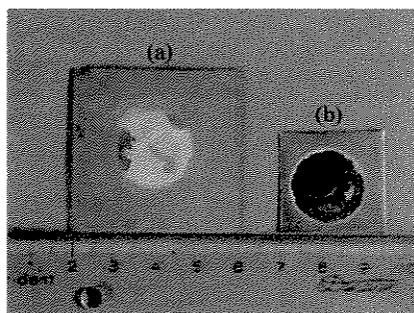


Figura 4.18: Imagens da superfície das amostras (a) Zn/E e (b) Zn-Fe/E depois de três dias de imersão.

Os resultados apresentados mostraram que os revestimentos se comportam distintamente, ou seja, o desempenho frente ao eletrólito mostra-se dependente da composição do revestimento e do substrato no qual foi aplicado.

Ao se comparar diferentes revestimentos no mesmo substrato, a explicação para um pior ou melhor desempenho pode ser feita de duas formas; como um revestimento que permita mais facilmente a penetração do eletrólito ou um revestimento que possua um maior número de imperfeições. Ao passo que se a comparação for do mesmo revestimento em substratos diferentes, o comportamento do revestimento pode ser relacionado às interações dele com o

substrato, desta forma, a morfologia e composição dos substratos de galvanizado e eletrodepósito de Zn-Fe mostram-se importantes no desempenho dos revestimentos de resinas estudados.

A interpretação em termos de circuito elétrico equivalente será apresentada a seguir e irá melhorar as interpretações dos ensaios de EIE.

4.2 – Interpretação dos resultados de EIE por circuitos elétricos equivalentes.

A dependência temporal dos valores de impedância para as amostras revestidas e imersas em solução salina permite avaliar as propriedades do revestimento frente à corrosão. Modelos de circuitos elétricos equivalentes podem ser usados para explicar o comportamento eletroquímico obtido através dos testes de EIE. Estes modelos baseiam-se na combinação entre resistências, capacitâncias e outros elementos que possuam um significado físico claro que possa ser relacionado com a resposta eletroquímica do sistema (BONORA; DEFLORIAN & FEDRIZZI, 1996). Para esta avaliação foram utilizados dois modelos de circuitos elétricos, Figura 4.19. O circuito 1 é um circuito característico de sistemas revestidos e sem o início da corrosão (SEKINE, 1997). O circuito 2 foi usado por alguns autores para descrever o comportamento de metais revestidos por polímeros (TSAI & MANSFELD, 1993; BONORA; DEFLORIAN & FEDRIZZI, 1996; McINTYRE & PHAM, 1996; BAJAT et al., 2003). Todas as capacitâncias apresentadas neste circuito foram matematicamente modeladas utilizando um elemento de fase constante (EFC) que representa todos os fenômenos eletroquímicos dependentes da frequência (MACDONALD, 1987). Algumas das curvas contendo os ajustes serão apresentadas no Anexo I, sendo que o parâmetro usado para validar os ajustes foi o erro relativo dos elementos do circuito que deveriam estar abaixo de 10%.

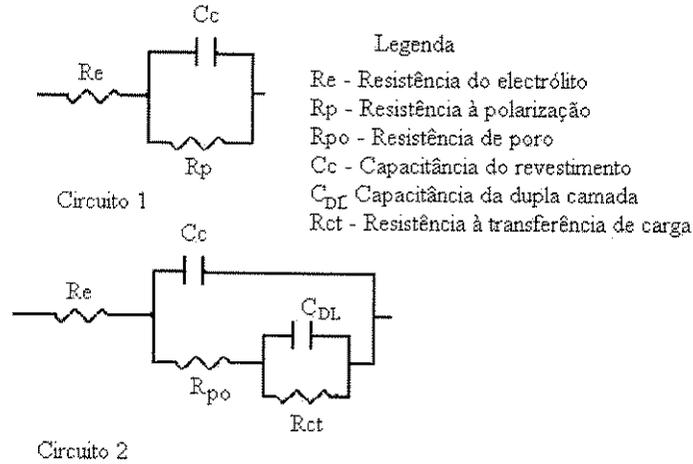


Figura 4.19: Modelos dos circuitos elétricos equivalentes utilizados nos ajustes de EIE.

Segundo alguns autores a evolução da Capacitância do Revestimento (C_c) em função do tempo pode estar relacionada a entrada de água/electrólito dentro do revestimento (TSAI & MANSFELD, 1993; MANSFELD, 1995; McINTYRE & PHAM, 1996; BAJAT et al., 2003). Os valores de C_c referentes aos sistemas Galvanizado/Revestimentos, em função do tempo de imersão, são apresentados na figura 4.20. Menores valores de capacitância indicam um revestimento mais capacitivo, ou seja, mais protetor. Os melhores resultados foram apresentados pelas amostras Zn/T-P, Zn/R e Zn/R-T-P. Para estes sistemas observa-se que os valores se mantêm estáveis durante todo o período de imersão. Já a amostra Zn/R-T apresenta um crescimento nos valores de C_c com o tempo de imersão, o que mostra uma perda nas suas propriedades protetoras. A resina epóxi, amostra Zn/E, mostrou não ter boa característica como revestimento barreira, os valores encontrados para C_c são muito mais altos quando comparados aos demais revestimentos.

Resultados semelhantes em termos de C_c foram encontrados para os sistemas Zn-Fe/revestimento, Fig.4.21. As amostras Zn-Fe/T-P e Zn-Fe/R apresentaram melhores resultados, ou seja, valores de C_c mais baixos, mostrando que estes sistemas possuem uma boa característica protetora. As amostras Zn-Fe/R-T-P e Zn-Fe/R-T mostram uma tendência semelhante, ambos revelam um crescimento dos valores de C_c com o tempo de imersão, indicando que a entrada do electrólito ocorre mais facilmente nestes sistemas.

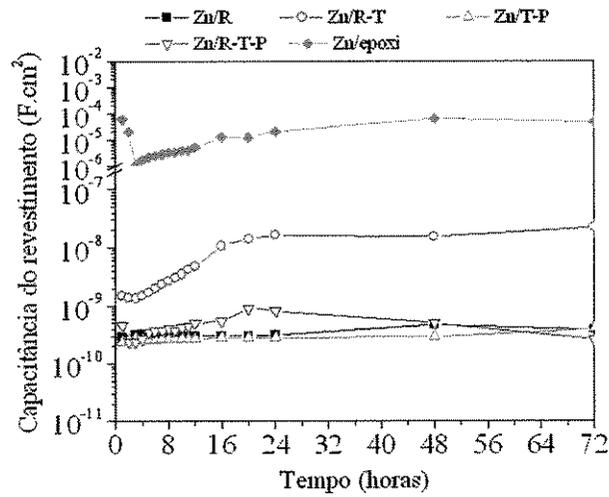


Figura 4.20: Dependência temporal da Capacitância do Revestimento referente aos sistemas Zn/resina.

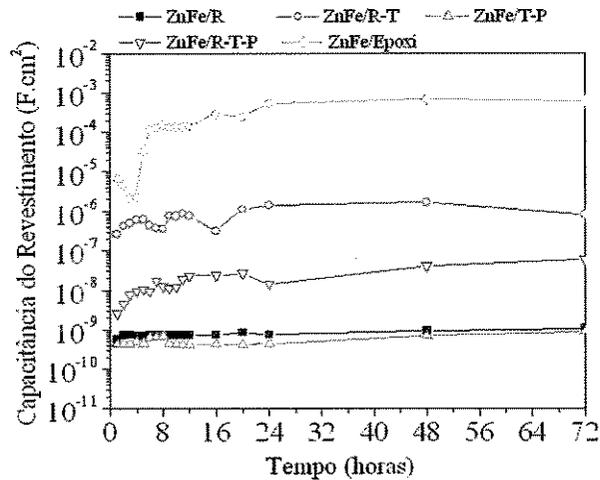


Figura 4.21: Dependência temporal da Capacitância do Revestimento referente aos sistemas Zn-Fe/resina.

A Resistência de poro (R_{po}) que é a resistência à migração iônica resultante da penetração do eletrólito no revestimento (MANSFELD; KENDING & TSAI, 1982; FRÉCHETTE; COMPÈRE & GHALI, 1992), também é chamada de resistência do revestimento por alguns

autores (BONORA; DEFLORIAN & FEDRIZZI, 1996; SEKINE, 1997; GONZÁLEZ *et al.*, 2001). É importante ressaltar que uma diminuição nos valores de R_{po} com o tempo de imersão pode significar uma diminuição nas características protetoras do revestimento e/ou aumento da área onde ocorre delaminação ou descolamento da camada de revestimento (MANSFELD, 1995).

A figura 4.22 apresenta a evolução de R_{po} em função do tempo de imersão para os sistemas galvanizado/resina. Dois sistemas não apresentam valores de R_{po} (Zn/T-P e Zn/R-T-P), pois estes foram ajustados com o circuito 1, Figura 4.19. Nas primeiras horas de imersão observa-se uma queda acentuada nos valores de R_{po} que pode corresponder à entrada do eletrólito no revestimento através das fissuras e capilares presentes nos defeitos que possam existir na superfície (MAKSIMÓVIC, 1992). Com o passar do tempo os valores vão se tornando estáveis para a maioria dos revestimentos. Segundo MAKSIMÓVIC & MISKOVIC-STANKOVIC (1992), quando a maioria da superfície se torna ativa ocorre uma queda nos valores de R_{po} após esta estabilidade. A amostra Zn/R foi a que apresentou este comportamento mais claramente e como já apresentado anteriormente, a imagem da superfície para esta amostra após o terceiro dia de imersão, Figura 4.3, mostra que começa a aparecer pontos de corrosão, ou seja, a superfície do substrato está exposta. Para a amostra Zn/R-T o patamar de estabilidade é menos acentuado, mas parece ocorrer entre 4 e 8 horas de ensaio e a partir daí os valores de R_{po} caem de maneira acentuada. Para esta amostra o revestimento após o ensaio apresenta pontos completamente descolados do substrato, Figura 4.11. Já o sistema Zn/E apresenta valores de R_{po} muito baixos, porém estes se mantêm constantes durante todo o ensaio, o que reforça a idéia de que a resina epóxi, nas condições avaliadas, não revela ser uma boa barreira protetora.

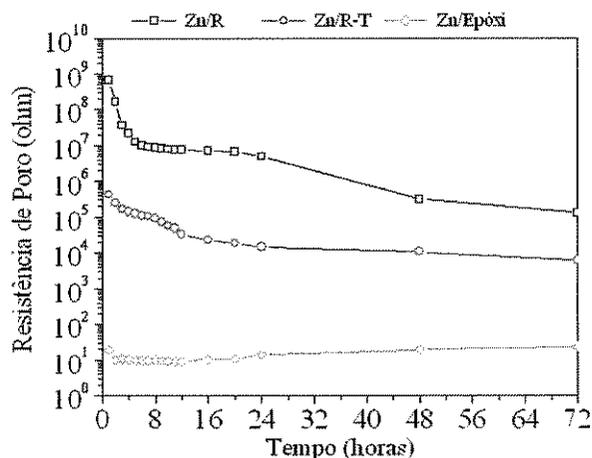


Figura 4.22: Dependência temporal da Resistência de Poro referente aos sistemas Zn/resina.

Os sistemas Zn-Fe/revestimentos apresentam a mesma tendência observada acima, porém a queda dos valores nas primeiras horas de imersão é menos acentuada em relação aos sistemas Zn/revestimentos, Figura 4.23. A amostra Zn-Fe/R-T-P nas primeiras oito horas de imersão foi ajustada com o circuito 1, o que leva ao aparecimento de R_{po} a partir deste ponto. Esta amostra apresenta uma queda acentuada para R_{po} e buscando novamente a superfície após os três dias de imersão, onde uma fissura no revestimento é observada, Figura 4.8, confirma-se a eficiência da avaliação de R_{po} . Novamente o sistema epoxídico, Zn-Fe/Epóxi, resulta em valores de R_{po} menores, o mesmo comportamento observado para a amostra Zn/E, ou seja, uma má qualidade do revestimento de epóxi nas condições avaliadas.

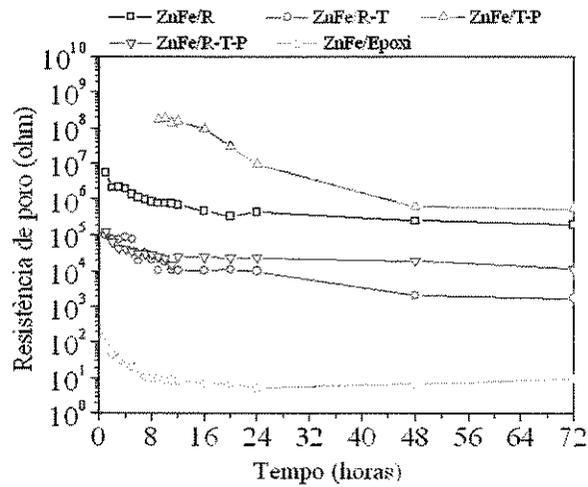


Figura 4.23: Dependência temporal da Resistência de Poro referente aos sistemas Zn-Fe/resina.

A análise da variação Capacitância da dupla camada (C_{dl}) em função do tempo de imersão é uma ferramenta importante para a avaliação da propagação da corrosão sobre o substrato. Os valores de C_{dl} são proporcionais à área exposta ao eletrólito e assim à área delaminada do revestimento (BARBUCCI; DELUCCHI & CERISOLA, 1998). O aumento nos valores de C_{dl} é uma evidência de que a área onde o descolamento e/ou a corrosão ocorrem está aumentando.

Nas figuras 4.24 e 4.25 o comportamento de C_{dl} é monitorado em função do tempo de imersão no eletrólito. Como pode ser observado as amostra Zn/R, Zn-Fe/R e Zn-Fe/T-P apresentam um aumento nos valores de C_{dl} com o tempo de imersão, indicando que a área onde a corrosão ocorre está aumentando. De fato, as amostras Zn/R e Zn-Fe/T-P no final do terceiro dia de imersão apresentam pontos de corrosão e descolamento do revestimento, como já mostrado nas figuras 4.3 e 4.15.

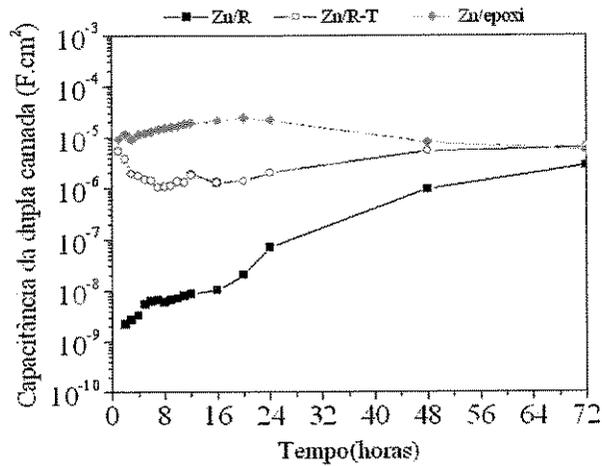


Figura 4.24: Dependência temporal da Capacitância da dupla camada referente aos sistemas Zn/resina.

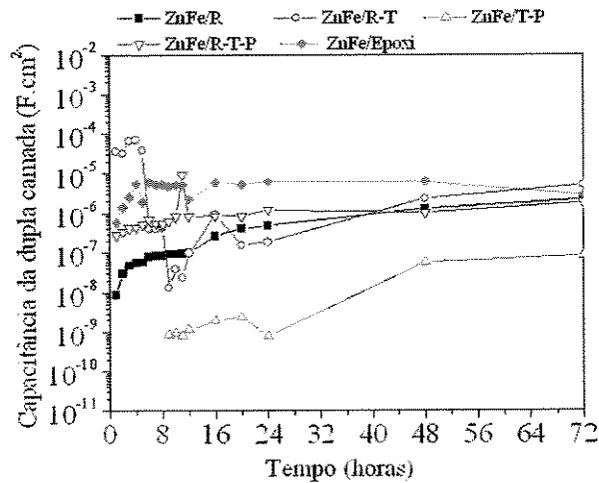


Figura 4.25: Dependência temporal da Capacitância da dupla camada referente aos sistemas Zn-Fe/resina.

Outro elemento do circuito que pode ser utilizado para avaliar as características protetoras dos revestimentos é a Resistência à Polarização (R_p) que no caso do circuito 2, Figura 4.19, é estimada por $R_p = R_{po} + R_{ct}$ (LIU; LEYLAND & MATTHEWS, 2001). Diferentes comportamentos foram observados para os diferentes sistemas, o que reforça a idéia de que a interface substrato/revestimento exerce influência no comportamento dos revestimentos em

termos de corrosão, Figs. 4.26 e 4.27.

Para o caso dos sistemas Zn/revestimento o melhor resultado em termos de R_p foi encontrado para a amostra Zn/R-T-P. Durante todo o tempo de imersão a amostra apresenta valores altos para R_p , entre 10^{10} e 10^9 ohm, que permanecem sem muita alteração até o fim do terceiro dia de imersão. Já a amostra Zn/R mostra um comportamento mais instável, os valores de R_p começam altos, mas caem de maneira abrupta mostrando que o filme de resina aqui aplicado não possui uma boa aderência ao substrato. A resina epoxídica, através dos resultados de R_p , confirma a sua pior atuação como revestimento protetor. O mesmo resultado também foi encontrado para o sistema Zn-Fe/Epóxi, que mostrou o pior desempenho em termos de proteção à corrosão. Ao final do terceiro dia de imersão os sistemas Zn/R-T-P e Zn/T-P continuam apresentando valores de R_p maiores que os demais, indicando que mesmo com a entrada do eletrólito nos revestimentos esses ainda conferem proteção ao substrato, Fig. 4.26.

A Resistência à Polarização para os sistemas Zn-Fe/revestimento apresentou um comportamento diferenciado aos sistemas Zn/revestimento, Figura 4.27. Neste caso, o melhor resultado foi encontrado para a amostra Zn-Fe/T-P, seguido pela amostra Zn-Fe/R. O sistema Zn-Fe/R-T-P apresentou um comportamento praticamente estável durante os ensaios, e diferentemente ao comportamento encontrado para o mesmo revestimento no substrato galvanizado (Zn/R-T-P) estes são mais baixos, na ordem de 10^6 ohm. Outra observação que pode ser feita é que os sistemas Zn-Fe/revestimentos apresentaram uma maior estabilidade nos valores de R_p durante os três dias de imersão.

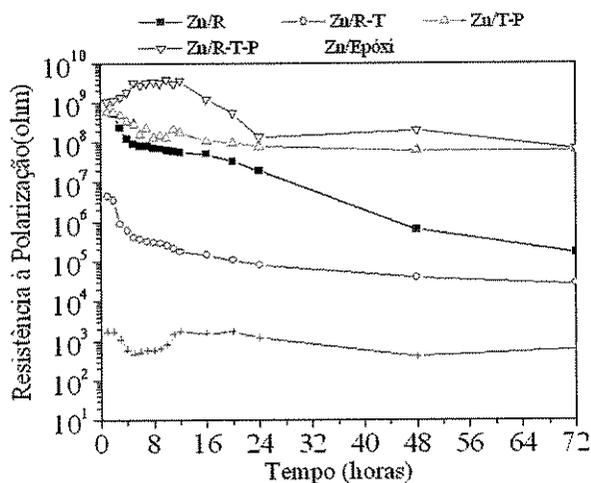


Figura 4.26: Dependência temporal da Resistência à Polarização referente aos sistemas Zn-Fe/resina.

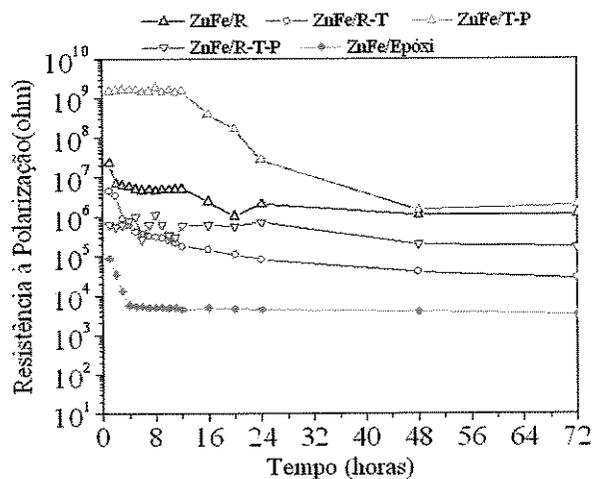


Figura 4.27: Dependência temporal da Resistência à Polarização referente aos sistemas Zn-Fe/resina.

Todos os resultados obtidos dos ajustes mostram que a interação entre o substrato e o revestimento possui um papel importante no comportamento eletroquímico dos sistemas. As diferenças morfológicas e de composição dos substratos e das resinas interferem nas características protetoras, ou seja, na resistência à corrosão. A observação das imagens obtidas

através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que serão apresentadas mais adiante, pode dar um melhor esclarecimento para os resultados.

4.3 – Potencial em Circuito Aberto e Polarização

A evolução do potencial em circuito aberto (E_{OCP}) permite observar a tendência à corrosão de um material. No caso dos sistemas avaliados a evolução durante uma hora é apresentada na Figura 4.28. Como pode ser observado, todas as amostras apresentam valores de E_{OCP} maiores que os respectivos substratos, mostrando que os revestimentos conferem proteção, pois diminuem a tendência à corrosão destes. A amostra Zn/E é uma exceção, pois apresenta uma queda nos valores de E_{OCP} , que ficam mais baixos que o substrato. Este fato mostra a tendência à corrosão mais acentuada para esta amostra. Pela análise das curvas de E_{OCP} em função do tempo também é possível perceber novamente que o comportamento frente à corrosão dos revestimentos é dependente do substrato no qual este foi aplicado.

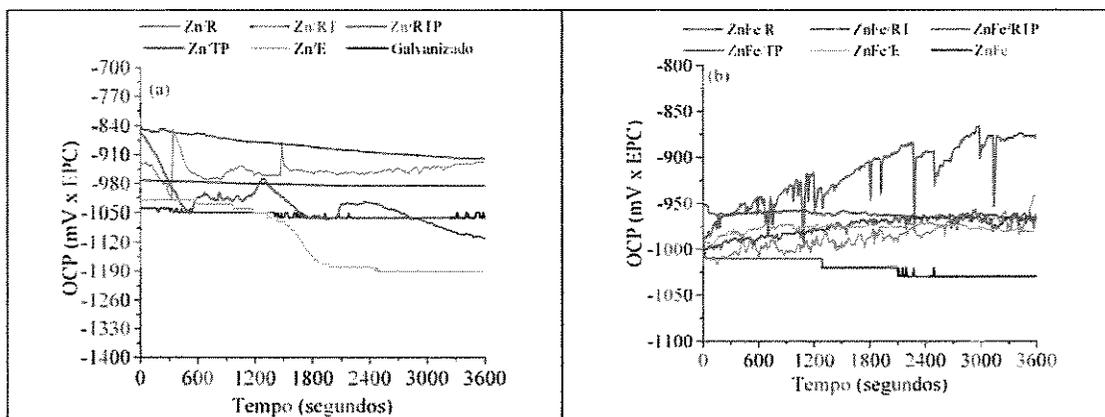


Figura 4.28: Evolução do Potencial em Circuito Aberto com o tempo de imersão em solução de NaCl 3% para os diferentes sistemas estudados. (a) galvanizado/revestimentos e (b) Zn-Fe/revestimentos.

4.4 – Caracterização das interfaces por Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados das imagens das superfícies associados aos resultados de EIE mostram que a interface substrato/revestimento tem influência no comportamento dos revestimentos no meio eletrolítico usado. Ou seja, a atuação dos revestimentos dá-se de maneira diferenciada nos dois substratos utilizados.

Com o intuito de avaliar a interação entre os substratos e os revestimentos, foram obtidas imagens de microscopia da secção transversal das amostras para que as interfaces fossem observadas. As imagens obtidas podem ser relacionadas com os resultados obtidos por EIE e o comportamento dos sistemas pode ser avaliado e entendido de uma melhor maneira.

Como pode ser observado das Figuras 4.29 a 4.36, diferentes interações entre revestimentos e substratos foram visualizadas. O sistema Zn/R-T apresenta um revestimento com defeito em quase toda a extensão da amostra e na interface substrato/revestimento observa-se pontos onde a adesão é perdida, ou seja, o revestimento se encontra descolado do substrato, Figura 4.29. Para os sistemas Zn/R-T-P e Zn/T-P as interfaces mostram-se perfeitamente unidas, Figuras 4.30 e 4.31. Sendo que para a amostra Zn/T-P uma distinção entre o galvanizado e a resina é praticamente impossível, Figura 4.31. Já para o sistema Zn/R o revestimento se apresenta sem defeitos, porém na interface observa-se a presença de falhas ou defeitos que mostram uma menor interação entre a resina e o galvanizado, Figura 4.33.

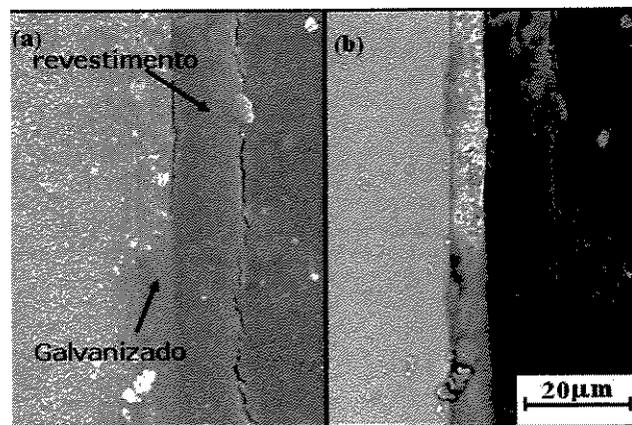


Figura 4. 29: Micrografias da interface Zn/R-T (a) Imagem elétrons secundários (b) Imagem elétrons retro espalhados.

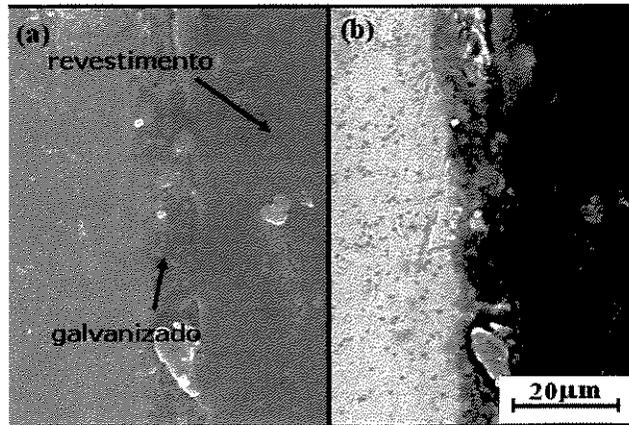


Figura 4.30: Micrografias da interface Zn/R-T-P (a) Imagem elétrons secundários (b) Imagem elétrons retro espalhados.

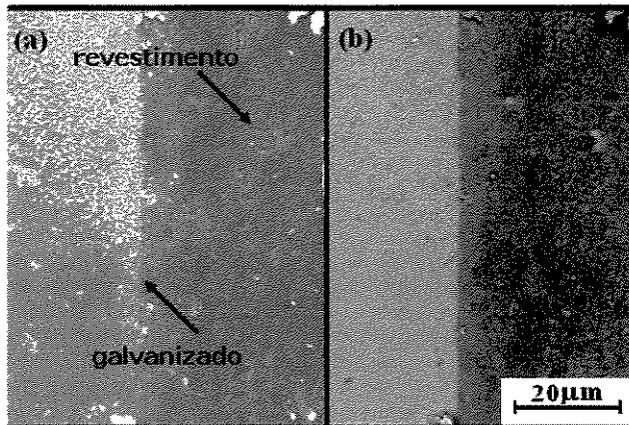


Figura 4.31: Micrografias da interface Zn/T-P (a) Imagem elétrons secundários (b) Imagem elétrons retro espalhados.

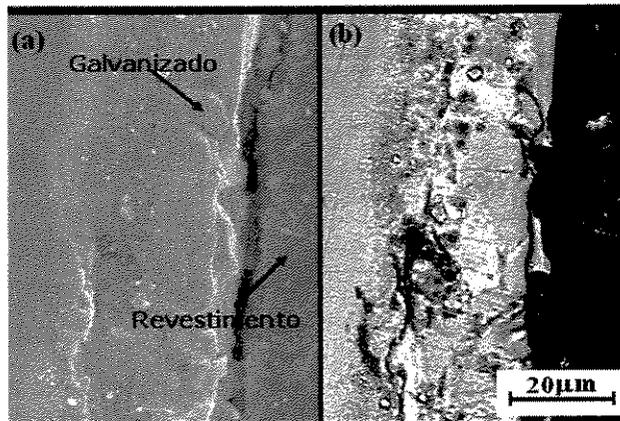


Figura 4.32: Micrografias da interface Zn/R (a) Imagem elétrons secundários (b) Imagem elétrons retro espalhados.

Uma boa relação entre as imagens observadas e os resultados de resistência à polarização obtidos por EIE pode ser feita. De fato, como pode ser observado na figura 4.26, entre os sistemas apresentados nas imagens acima comentadas, a amostra Zn/R-T é a que revela uma menor resistência à polarização que pode ser associada às falhas encontradas na interface e no revestimento. Para as outras amostras, esta associação entre resistência à polarização e comportamento da interface também pode ser feita. Os melhores resultados encontrados para as amostras Zn/R-T-P e Zn/T-P em termos de resistência à polarização, estão de acordo com a boa aderência observada para estas amostras.

As amostras Zn-Fe/R-T-P e Zn-Fe/T-P apresentam imagens muito semelhantes entre elas, ou seja, um revestimento compacto, sem defeitos e uma interface onde se observam pontos nos quais o revestimento se encontra descolado do substrato, Figuras 4.33 e 4.34. Para o sistema Zn-Fe/R uma melhor interação na interface é observada, Figura 4.35. Já o sistema Zn-Fe/R-T apresenta um filme com a presença de trincas, como encontrado no sistema Zn/R-T, Figura 4.37. Este comportamento reforça a observação do pior desempenho em termos de proteção para o revestimento R-T.

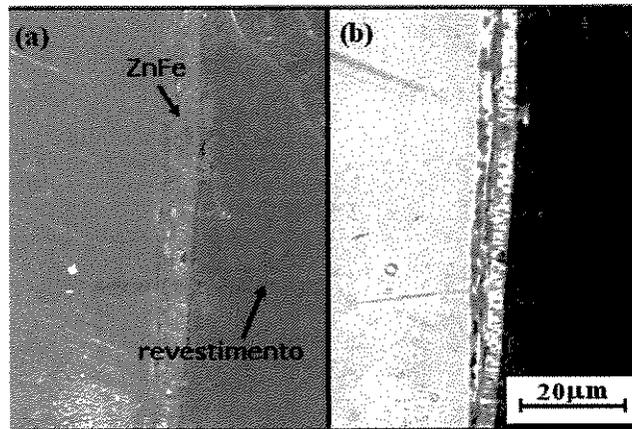


Figura 4.33: Micrografias da interface Zn-Fe/R-T-P (a) Imagem elétrons secundários (b) Imagem elétrons retro espalhados.

Associando as imagens obtidas das interfaces com os resultados de resistência à polarização, Figura 4.26, pode se dizer que, apesar do sistema Zn-Fe/T-P apresentar maiores valores de R_p , na análise da interface observa-se pontos de descolamento do revestimento que podem ser responsáveis pela queda mais acentuada nos valores de R_p para esta amostra. Já a amostra Zn-Fe/R, que apresenta uma melhor interação entre revestimento e substrato, resulta em valores de R_p mais estáveis, apesar de menores. Porém, a evolução da C_c para esta amostra se mostra muito semelhante à amostra Zn-Fe/T-P, o que sugere uma boa característica protetora para este sistema.

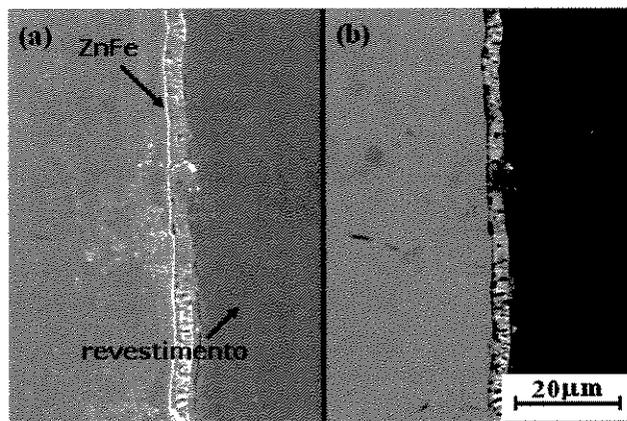


Figura 4.34: Micrografias da interface Zn-Fe/T-P (a) Imagem elétrons secundários (b) Imagem elétrons retro espalhados.

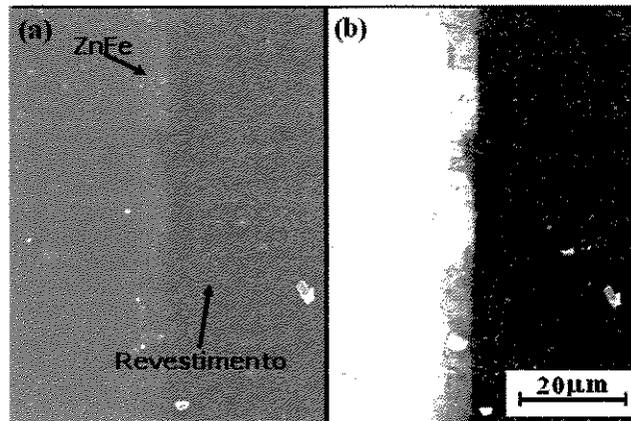


Figura 4.35: Micrografias da interface Zn-Fe/R (a) Imagem elétrons secundários (b) Imagem elétrons retro espalhados.

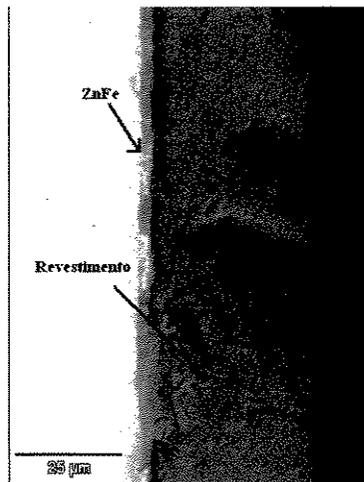


Figura 4.36: Micrografia da interface Zn-Fe/R-T, imagem elétrons retro espalhados.

4.5 – Desgaste e corrosão – resultado da sinergia

As figuras 4.37 e 4.38 apresentam os resultados obtidos em relação à evolução do potencial durante os ensaios de tribocorrosão. As amostras ficaram em imersão na solução eletrolítica por uma hora antes do início dos ensaios de desgaste por deslizamento. De uma maneira geral, uma mesma tendência é observada para os potenciais das amostras no início do desgaste. Observa-se uma queda nos valores dos potenciais logo nos primeiros instantes, ou seja, há um aumento na tendência termodinâmica para a corrosão. Provavelmente devido a destruição da camada de revestimento devido a ação mecânica imposta. Para este comportamento duas exceções são encontradas: as amostras Zn/T-P e Zn-Fe/R que mesmo o desgaste tendo sido iniciado ainda mantém o potencial estável por um período de tempo, Figuras 4.37d e 4.38b. Este comportamento mostra a proteção imposta pelo revestimento ao substrato e ao se incluir as outras análises realizadas poderá se chegar a algumas conclusões.

Durante o desgaste, comportamentos distintos no que diz respeito a evolução do potencial podem ser ressaltados. Para as amostras de galvanizado com e sem revestimentos nota-se que o potencial tende a se manter estável durante o desgaste, ocorrendo apenas algumas oscilações em seus valores, Figura 4.37. Já para as amostras Zn-Fe, Zn-Fe/R e Zn-Fe/R-T-P este comportamento não é encontrado. Para a amostra Zn-Fe, Fig. 4.38a, o potencial sofre uma queda nos primeiros instantes para em seguida apresentar um ligeiro aumento em seus valores ficando estável até o término do desgaste. Para a amostra Zn-Fe/R, como dito anteriormente, o potencial se mantém estável por aproximadamente 30 min após o início do desgaste, quando então apresenta uma queda nos valores com grande oscilação, Figura 4.38b. Já a amostra Zn-Fe/R-T-P exhibe oscilações na evolução do potencial durante o desgaste. Os valores de potencial tende a cair no início, sofrendo um aumento para novamente descenderem, Figura 4.38c.

No término do desgaste o potencial apresenta um pequeno aumento em seus valores de maneira a chegar ao valor de potencial referente ao substrato.

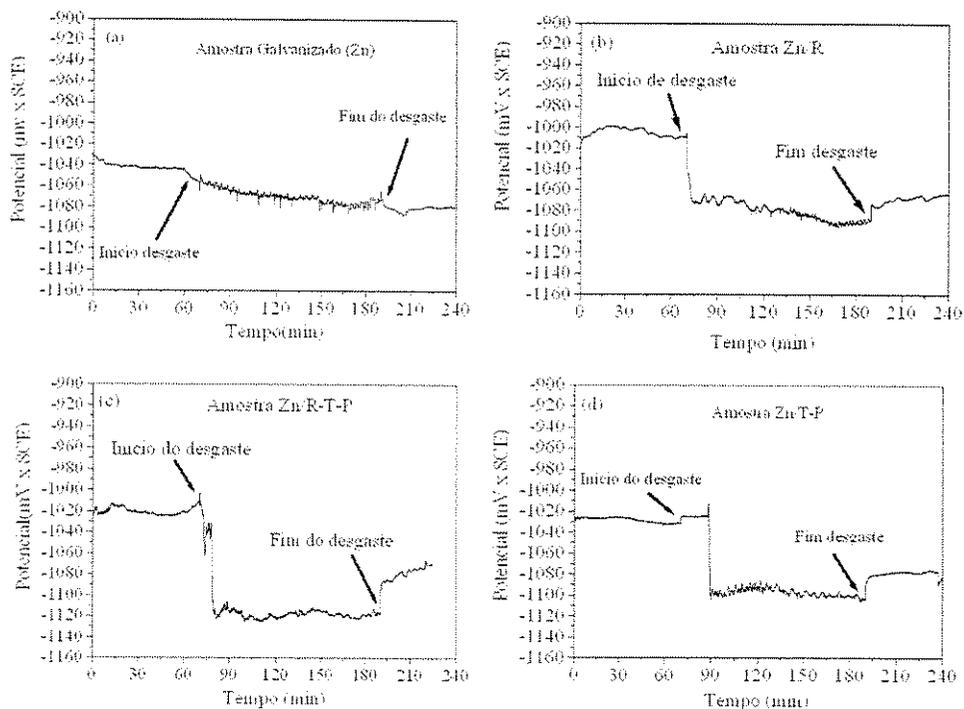


Figura 4.37: Evolução do potencial durante ensaio de tribocorrosão: (a) amostra Zn (b) amostra Zn/R (c) Zn/R-T-P (d) Zn/T-P.

A evolução do potencial durante o ensaio de desgaste mostra que as características das superfícies são distintas; porém, apenas o comportamento do potencial não é suficiente para a caracterização dos revestimentos no que diz respeito ao comportamento tribológico. Faz-se necessário também, uma análise em termos de coeficiente de fricção, para daí caracterizar os revestimentos tendo em conta os efeitos da sinergia entre os dois processos envolvidos, corrosão e desgaste.

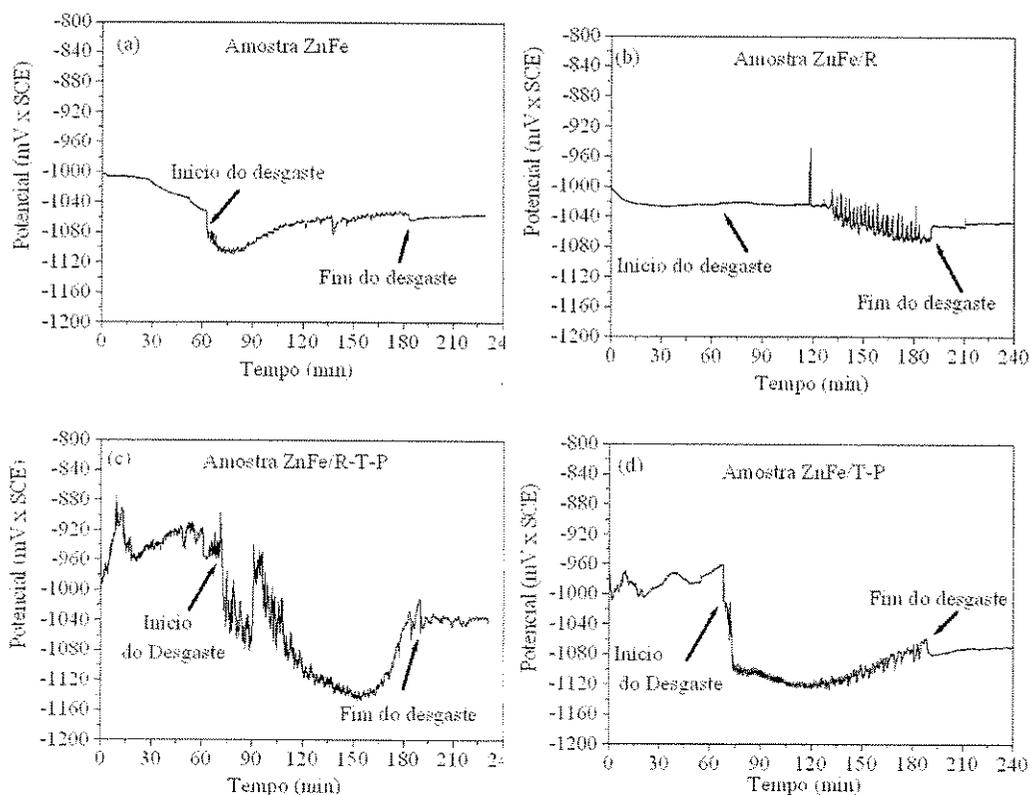


Figura 4.38: Evolução do potencial durante ensaio de tribocorrosão: (a) amostra Zn-Fe (b) amostra Zn-Fe/R (c) Zn-Fe/R-T-P (d) Zn-Fe/T-P.

As figuras 4.39 a 4.41 apresentam a evolução do potencial em circuito aberto durante o desgaste juntamente com o progresso do coeficiente de fricção para os diferentes revestimentos aplicados sobre o galvanizado, bem como o comportamento do galvanizado.

A primeira observação que pode ser feita diz respeito a diminuição dos valores do coeficiente de fricção para as amostras revestidas. Ou seja, pode-se dizer que os revestimentos possuem um efeito lubrificante na medida em que provocam um abaixamento nos valores do coeficiente de fricção.

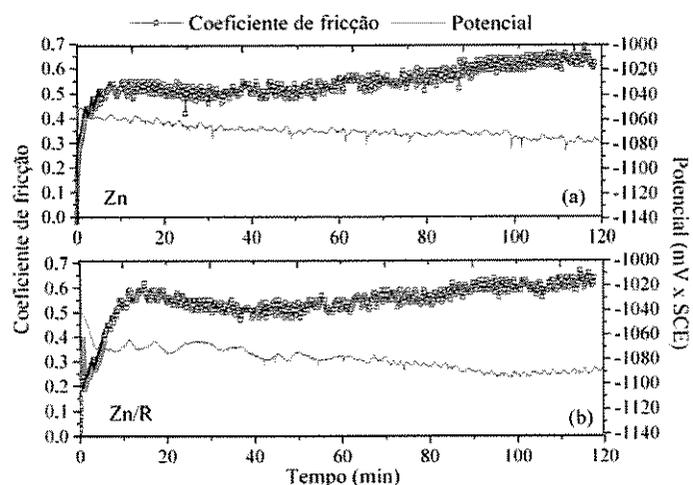


Figura 4.39: Coeficiente de fricção e potencial em circuito aberto durante o desgaste do galvanizado e da amostra Zn/R versus o tempo de desgaste.

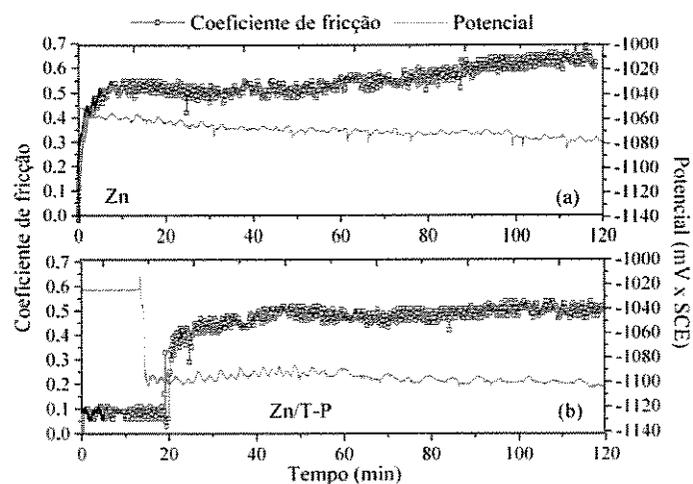


Figura 4.40: Coeficiente de fricção e potencial em circuito aberto durante o desgaste do galvanizado e da amostra Zn/T-P versus o tempo de desgaste.

Na Figura 4.40, onde a evolução do coeficiente de atrito e do potencial para a amostra Zn/T-P é apresentada, a observação feita anteriormente durante a avaliação do potencial para esta amostra, é reforçada. Nos primeiros 15 min do desgaste o potencial tende a se manter constante, este comportamento é acompanhado pelo coeficiente de atrito que, nestes primeiros 15 minutos apresenta valores baixos. Com a queda nos valores do potencial, sugerindo o rompimento do

revestimento de resina, o coeficiente de atrito sofre um aumento nos seus valores; porém, estes ainda são menores que os valores de coeficiente de atrito observados para o substrato galvanizado (Zn). O mesmo comportamento observado acima também é apresentado pela amostra Zn/R-T-P, porém, com o rompimento do filme ocorrendo em um tempo inferior, aproximadamente 10 min após o início do desgaste, Figura 4.41.

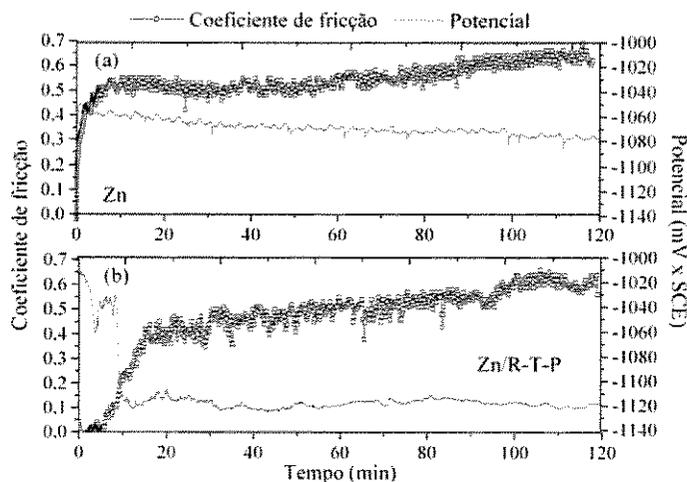


Figura 4.41: Coeficiente de fricção e potencial em circuito aberto durante o desgaste do galvanizado e da amostra Zn/R-T-P versus o tempo de desgaste.

A evolução do coeficiente de atrito juntamente com o potencial durante o desgaste para o substrato Zn-Fe e este com as resinas é apresentado das Figuras 4.42 a 4.44. A amostra Zn-Fe/R mantém os valores do potencial estáveis durante quase uma hora de desgaste quando se observa uma pequena diminuição nestes valores. Neste momento o coeficiente de atrito apresenta um aumento, como já observado para outras amostras este comportamento indica que houve provavelmente o rompimento do revestimento, Figura 4.42.

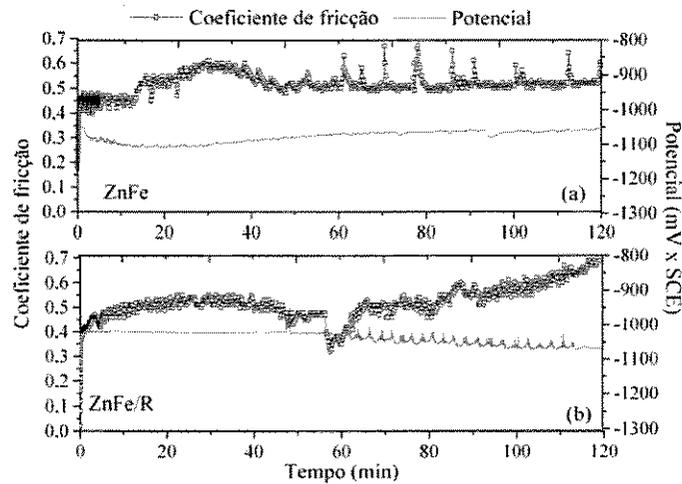


Figura 4.42: Coeficiente de fricção e potencial em circuito aberto durante o desgaste do Zn-Fe e da amostra Zn-Fe/R versus o tempo de desgaste.

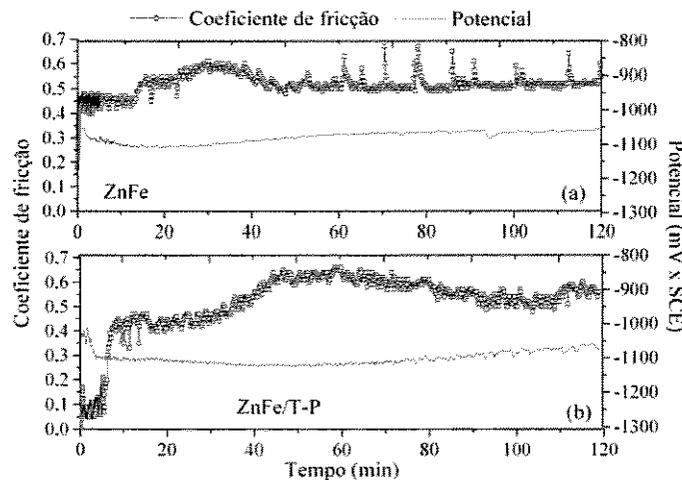


Figura 4.43: Coeficiente de fricção e potencial em circuito aberto durante o desgaste do Zn-Fe e da amostra Zn-Fe/T-P versus o tempo de desgaste.

A amostra Zn-Fe/R-T-P foi a que apresentou uma maior oscilação para os valores do potencial durante o desgaste e valores de coeficiente de atrito bem menores que os do seu substrato Zn-Fe, Figura 4.44. Estas oscilações no potencial e no coeficiente de atrito durante o desgaste podem ser atribuídas à saída de fragmentos do desgaste na área de contato (BARRIL; DEBAUD & LANDOLT, 2002).

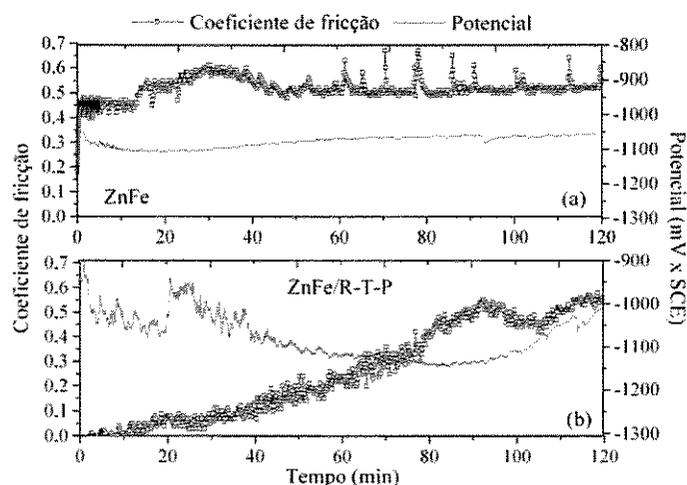


Figura 4.44: Coeficiente de fricção e potencial em circuito aberto durante o desgaste do Zn-Fe e da amostra Zn-Fe/R-T-P versus o tempo de desgaste.

Como pôde ser observado nos gráficos apresentados acima, a aplicação dos revestimentos sobre os substratos proporciona uma diminuição nos valores do coeficiente de atrito médio para todas as amostras. Ao se comparar o mesmo revestimento aplicado nos diferentes substratos uma mesma tendência pode ser observada, a resina R-T-P é a que leva o coeficiente de atrito atingir o menor valor, já o revestimento R-3074 leva a uma pequena diminuição no valor do coeficiente de atrito médio, independente do substrato.

Segundo PONTIAUX *et al.* (2004), os comportamentos de atrito e desgaste dependem da rugosidade média da superfície, Neste sentido, avaliando os valores de rugosidade das superfícies das amostras, nota-se que a rugosidade das superfícies das amostras referentes aos sistemas Zn-Fe/resina são maiores que os valores encontrados para os sistemas galvanizado/resina, Tabela 4.2. Este fato pode ser relacionado com os valores de coeficiente de atrito médio, que são maiores para os sistemas Zn-Fe/resina. Com exceção da amostra Zn-Fe/R-T-P que apresenta o menor valor de coeficiente de atrito apesar da rugosidade estar bem próxima a do seu referente substrato. Este comportamento pode significar que outros aspectos como formação de tribo-camadas ou produtos de corrosão afetam as características do contato mecânico.

Em termos de perda de massa a relação “maior rugosidade maior a perda de material” pode ser feita quando se compara o mesmo revestimento nos dois substratos, com exceção novamente para a amostra Zn-Fe/R-T-P que apesar da maior rugosidade da superfície resulta em uma menor perda de massa. Porém, este resultado pode ser explicado pelo baixo valor de coeficiente de atrito que leva a um menor desgaste da superfície e conseqüentemente a uma menor perda de massa. Os valores de perda de massa estão representados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Rugosidade média e perda de massa das amostras durante o desgaste.

Amostras	Rugosidade média (μm)	Perda de massa (g)
Zn	0,47	0,00036
Zn-Fe	0,52	3,50000
Zn/R	0,05	0,00056
Zn-Fe/R	0,11	0,00213
Zn/R-T-P	0,27	0,00027
Zn-Fe/R-T-P	0,51	0,00054
Zn/T-P	0,14	0,00155
Zn-Fe/T-P	0,40	0,00099

Tabela 4.3: Análise química dos resíduos após ensaio de desgaste.

<i>Amostras</i>	<i>Concentração dos elementos (mg/L)</i>	
	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>
Zn	8,27	0,38
Zn-Fe	16,35	1,66
Zn/R	2,65	0,34
Zn-Fe/R	0,27	0,46
Zn/R-T-P	1,45	0,36
Zn-Fe/R-T-P	2,25	0,36
Zn/T-P	1,73	0,32
Zn-Fe/T-P	11,02	0,49

A tabela 4.3 mostra os resultados obtidos para a análise de Espectrofotometria de Absorção atômica realizada na solução eletrolítica utilizada durante os ensaios de desgaste. Como pode ser observado, para a todas as amostras revestidas as quantidades encontradas para os elementos Zn e Fe na solução eletrolítica são menores à quantidade encontrada nas soluções para os substratos. O que reforça a idéia de que os revestimentos, mesmo não tendo uma boa resistência ao desgaste,

promovem a proteção aos substratos, na medida em que dificultam a remoção dos componentes presentes na superfície dos substratos.

4.6 – Discussão dos resultado

Depois de apresentados todos os resultados para as diferentes técnicas utilizadas na caracterização dos revestimentos, torna-se necessário discutir estes resultados de maneira a se melhor visualizar qual dentre os sistemas substrato/revestimento é o que apresentou melhor desempenho em termos de resistência à corrosão.

De uma maneira geral, todos os revestimentos mostraram-se capazes de conferir proteção em termos de corrosão para os substratos avaliados. A exceção está na resina epoxídica, que não deu boa resposta em termos de impedância, o que a retirou dos restantes das análises. Em termos de impedância eletroquímica os sistemas galvanizado/resina foram os que apresentaram melhores resultados devido a obtenção de valores mais expressivos para propriedades como resistência à polarização e capacitância do revestimento.

Através dos ensaios de EIE foi possível observar que os revestimentos a partir dos filmes de polissiloxanos apresentaram, em sua maioria, valores de ângulo de fase próximos a 90° na faixa de alta frequência, o que determina uma característica capacitiva para estes revestimentos. Este é um comportamento típico de revestimentos poliméricos não porosos o que condiz com as propriedades encontradas por DEANGELO (2004), que caracterizando filmes de siliconas semelhantes aos estudados aqui, os classificou como sendo sólidos não porosos, com uma área superficial menor que $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

As diferentes unidades estruturais (Q, D, T e M) presentes nos filmes dos siloxanos aqui estudados, levaram a obtenção de filmes com formação estruturais diferenciadas. Este fato pode ser relacionado aos diferentes comportamentos encontrados no que diz respeito a difusão do eletrólito nos revestimentos quando em imersão. Analisando a evolução da capacitância dos revestimentos (C_C) com o tempo de imersão, observa-se que os revestimentos R, R-T-P e T-P,

figuras 4.20 e 4.21, independente do substrato, mantêm os valores de C_C mais estáveis durante os três dias de imersão. Ou seja, o eletrólito possui um maior impedimento para se difundir por estes revestimentos. Já para o revestimento R-T o valor de C_C apresenta um aumento logo nos primeiros tempos de imersão. Este fato pode ser associado a uma maior presença de nonodomínios de SiO_2 , provenientes do TEOS, que devem perturbar o ordenamento do filme (DEANGELO, 2004) e assim permitir uma maior facilidade para a difusão do eletrólito.

Ao analisarmos as imagens da seção transversal dos sistemas em estudo, a primeira observação a ser feita diz respeito a espessura dos revestimentos. A princípio os filmes das resinas deveriam, após a cura, formarem um revestimento com uma espessura de 25 μm . Porém, ao observarmos as imagens, as espessuras encontradas diferem em sua maioria dos 25 μm esperados. Estas diferenças podem ser associadas, num primeiro momento, ao processo de obtenção dos filmes. A utilização de um molde para a distribuição das resinas sobre os substratos não deu garantia de que as espessuras obtidas seriam realmente uniformes e iguais. Além disso, uma das chapas de aço eletrodepositado com Zn-Fe possuía uma espessura muito fina e não plana, o que dificultou a distribuição dos filmes interferindo assim na espessura final dos revestimentos. No momento do corte e polimento das amostras para a observação no MEV podem ter ocorrido alterações nas espessuras dos filmes das resinas, uma vez que estes materiais possuem densidades diferentes dos substratos e durante o procedimento metalográfico podem ter sido arrastados e deformados.

Outro aspecto importante a ser observado diz respeito às características físicas dos filmes. Os filmes R e R-T são mais rígidos, assim, as trincas presentes nas imagens das interfaces, figuras 4.29, 4.32 e 4.36 podem ser consequência do processo de preparação, o que torna mais difícil uma avaliação precisa dos resultados.

A resposta dos sistemas substrato/revestimento em termos de corrosão pode ser diretamente relacionada à aderência entre o revestimento e o substrato. No caso dos sistemas aqui avaliados várias são as variáveis que podem ter influenciado nos resultados encontrados em termos de aderência. A densidade dos filmes obtidos, os componentes estruturais, a forma de aplicação, as características da superfície dos substratos. Porém, de uma maneira geral, a partir das

observações feitas nas interfaces, um melhor resultado em termos de adesão foi encontrado para os sistemas galvanizado/revestimento. Associando as observações com relação à aderência aos resultados de resistência à polarização, o sistema que apresentou um melhor desempenho foi o Zn/R-T-P seguido pelo Zn/T-P e Zn-Fe/T-P.

Em termos de desgaste pode-se dizer que os revestimentos não apresentam uma boa resistência, pois o rompimento destes é observado logo no início do deslizamento. Além disso, no final dos ensaios de desgaste, os valores dos potenciais são similares aos valores dos respectivos substratos, Figura 4.47, mostrando que o deslizamento do pino de cerâmica sobre a superfície retira todo o revestimento do substrato.

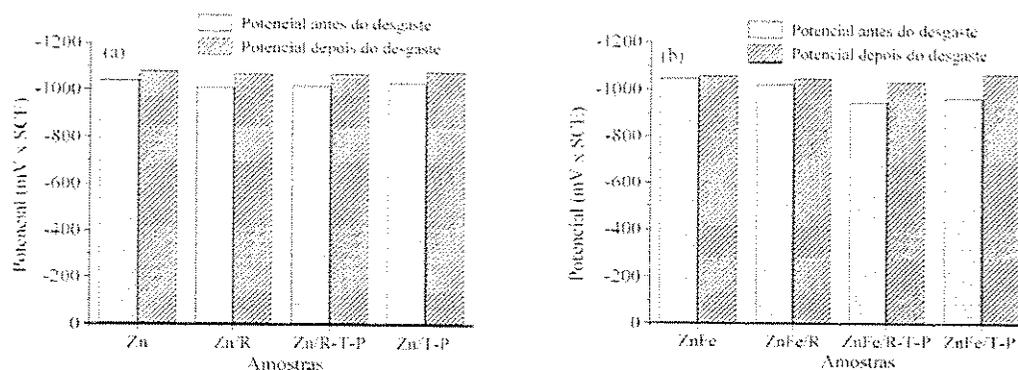


Figura 4.45: Comparação dos potenciais em circuito aberto antes e depois dos ensaios de desgaste. (a) Sistemas galvanizado/resina (b) sistemas Zn-Fe/resina.

Porém, as amostras revestidas apresentaram uma diminuição nos valores dos coeficientes de atrito, o que leva a observação de que os filmes de resinas aplicados sobre os substratos conferem uma ação lubrificante. Os menores valores de coeficiente de atrito foram obtidos para os sistemas galvanizado/resina, com exceção da amostra Zn-Fe/R-T-P, cujo valor de coeficiente de atrito é o menor em relação a todas as outras. A diminuição no coeficiente de atrito para as amostras revestidas com os filmes R-T-P e T-P pode ser associada a presença do PDMS, que por ter características de elastômero é um ótimo lubrificante.

Por ter se usado substratos distintos para a preparação das amostras utilizadas nas caracterizações de EIS e tribocorrosão, uma correlação direta entre resistência à corrosão e

desgaste não pode ser feita. Porém, uma comparação entre os revestimentos pode ser feita a fim de se obter o melhor entre eles. De acordo com os desempenhos apresentados, os melhores revestimentos seriam: resina R-3074, TEOS e o PDMS (R-T-P) e TEOS e PDMS (T-P). Esta escolha está no fato destes dois materiais terem mostrado melhores resultados em termos de impedância além de promoverem uma maior diminuição no coeficiente de atrito dos substratos nos quais foram aplicados.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

Neste trabalho, revestimentos formados por redes poliméricas obtidas a partir da combinação de tetraetoxissilano (TEOS), poli(dimetilsiloxano) (PDMS-OH) e uma resina de sílica comercial, bem como uma resina híbrida do tipo polissilsesquioxano em ponte, obtida da adição de γ -aminopropiltrióxissilano a uma resina epoxídica foram caracterizados e comparados a fim de se verificar a eficiência e desempenho destes materiais quando aplicados sobre aço galvanizado e eletrodepósitos de Zn-Fe.

Das análises realizadas, as seguintes conclusões foram obtidas:

- Os ensaios de EIE mostraram que os revestimentos avaliados conferem proteção contra a corrosão nos dois substratos estudados, aço galvanizado e aço eletrodepositado com ZnFe.
- Comportamentos distintos são encontrados para os diferentes revestimentos utilizados, o que mostra que a interface resina/substrato tem influência na resposta do sistema no meio eletrolítico.
- O revestimento que mostrou melhor resultado em termos de impedância foi aquele obtido da associação entre o TEOS e o PDMS. Para os dois sistemas (Zn/T-P e ZnFe/T-P) os valores encontrados em termos de $|Z|$ foram os mais expressivos.
- A aderência entre o substrato/revestimento se mostrou mais eficiente nos sistemas que tinham o galvanizado como substrato.

- Os revestimentos avaliados não demonstraram ter uma resistência ao desgaste adequada, porém apresentam características lubrificantes, diminuindo o coeficiente de atrito quando em contato mecânico em meio eletrolítico. O melhor resultado foi obtido para o sistema ZnFe/R-T-P.
- De uma maneira geral os revestimentos estudados podem ser utilizados como passivantes para aço galvanizado e aço eletrodepositado com Zn-Fe, porém, seria necessário avaliar a resposta destes sistemas quando revestidos com uma camada superior de pintura.

Sugestões

- Aplicar sobre os revestimentos camadas de pintura e avaliar a interação entre a tinta e os revestimentos.
- Caracterizar as interfaces substrato/revestimentos em termos de reações presentes de forma a tornar mais claro os mecanismos envolvidos nas interações entre as resinas e os substratos.
- Realizar ensaios de tribocorrosão utilizando uma carga menor e fazendo aquisição de corrente juntamente ao potencial.
- Aplicar os revestimentos sobre os substratos de uma outra maneira, como polimerização por plasma a fim de talvez se conseguir um melhor desempenho com uma menor espessura.

Referências

- ABIBSI A., DENNIS J. K., SHORT N. R. The effect of plating variables on Zinc-Nickel alloy electrodeposition, *Trans. of the Institute of Metal Finish*, v.69, n.4, p. 145-148, 1988.
- American Galvanizers Association (AGA) *Zinc and Zinc coatings*, Web site: www.galvanizeit.org 2000.
- ANICAI L., SITEAVU M., GRUNWALDE Corrosion Behaviour of zinc and zinc alloy. *Depositions, Corrosion, prevention & control*, v.39, n.4, p. 89-93, 1992.
- ARKLES B. Commercial Applications of sol-gel derived hybrid materials, *MRS Bulletin*, pp 402-407, Maio, 2001.
- BABOIAN R. *Corrosion Tests and Standards* 1.ed., Philadelphia, ASTM Publications, 1995
- BAJAT J.B., KACAREVIC-POPOVIC Z., MIŠKOVIC-STANKOVIC V.B., MAKSIMOVIC M.D. Corrosion behaviour of epoxy coatings electrodeposited on galvanized steel and steel modified by Zn-Ni alloys, *Progress in Organic Coatings*, v. 39, p.127-135, 2000.
- BAJAT J.B., MIŠKOVIC-STANKOVIC V.B., KACAREVIC-POPOVIC Z., MAKSIMOVIC M.D. The influence of steel surface modification by electrodeposited Zn-Fe alloys on the protective behaviour of an epoxy coating, *Progress in Organic Coatings*, v. 47, p. 49-54, 2003.
- BANEY R.H., M. ITOH, A. SAKAKIBARA AND T. SUSUKI Silsesquioxanes, *Chemical Reviews*, v. 95, 1709-1713, (1995).
- BARBUCCI A., DELUCCHI M., CERISOLA G. Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanised steel sheets, *Progress in organic coatings*, v.33, p. 131-138, 1998.

- BARRIL, S. DEBAUD, S., LANDOLT D. A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting-corrosion of metallic implant materials, *Wear*, v.252, p. 744-754, 2002.
- BONORA P. L. DEFLORIAN L., FEDRIZZI L. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion, *Electrochimica ACTA*, v. 41, n7-8, p. 1073-1082, 1996.
- CABRAL E.R., MANNHEIMEN W.A. *Galvanização. sua aplicação em equipamentos elétricos*; Rio de Janeiro, Ao livro técnico S/A, Indústria e comércio, 1979.
- CANTO C. F. *Obtenção e Caracterização de materiais híbridos organo-inorgânicos à base de silsesquioxanos em ponte*. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001, Dissertação Mestrado.
- CARBONINI P., MONETA T., NICODEMO L., MASTRONARDI P., SCATTEIA B., BELLUCCI F. Electrochemical Characterization of multilayer organic coatings – *Progress in Organic Coatings*, v. 29, p. 13-30, 1996.
- CARLSSON P., BEXELL U., OLSSON M. Friction and wear mechanisms of thin organic permanent coatings deposited on hot-dip coated steel, *Wear*, v. 247, p. 88–99, 2001.
- CASOLI A., BRENDLÉ M., SCHULTZ J., AUROY P. and REITER G. Friction of an elastomer sliding on polymeric model surfaces, *Tribology Letters*, v. 8, p. 249–253, 2000.
- CHOU, T.P.; CHANDRASEKARAN, C.; LIMMER, S.J.; SERAJI, S.; WU, Y.; FORBESS, M.J.; NGUYEN, C.; CAO G.Z. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.290, p. 153-162, 2001.
- COLLAZO A., PÉREZ C., IZQUIERDO M. and MERINO P. Evaluation of environmentally friendly paints over weathering galvanised steel, *Progress in Organic Coatings*, v.46, p.197-210, (2003).
- DEANGELO C. A. *Filmes de silicona de unidades D, T e Q de silício: obtenção, caracterização e avaliação de algumas propriedades*. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004, Dissertação de Mestrado.
- DE ROSA L., MONETTA T., BELLUCCI F. Moisture uptake in organic coatings monitored with EIS, *Materials Science Forum*, v. 289-292, p. 315-326, 1998.
- DE ROSA L., MONETTA T., MITTON D. B., BELLUCCI F. Monitoring Degradation of Single and Multilayer Organic Coatings, *Journal of Electrochemical Society*, v. 145, n. 11, p. 3830-33838, 1998.

- DE VAL, Galvanotecnica e nuove finiture, n.1 p.23,1997.
- DEFLORIAN F., FEDRIZZI L. ROSSI S., BONORA P.L. Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends, *Electrochimica ACTA*, v. 44, p. 4243-4249, 1999.
- DEUTSCHEN INSTITUT FÜR NORMUNG, DIN 50320, Wear Terms, systems analysis of wear processes, classification of field of wear, 1978, 8p.
- FAZENDA, J.M.R. *Tintas e vernizes, ciência e tecnologia*. 2ed. São Paulo, ABRAFATI, 1995. V.1.
- FERREIRA M.G.S., DUARTE R.G., MONTEMORB M.F. SIMÕES A.M.P., Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel, *Electrochimica Acta*, v.49, p. 2927–2935, 2004.
- FRÉCHETTE É., COMPÈRE C. AND GHALI E. Evaluation of the corrosion resistance of painted steels by impedance measurements, *Corrosion Science*, v.33, n.7, p. 1067-1081, 1992.
- GARCÍA I., DREES D., CELIS J.P. Corrosion-wear of passivating materials in sliding contacts based on a concept of active wear track area *Wear*, v.249, p. 452-460, 2001.
- GONZÁLEZ S., GIL M.A., HERNÁNDEZ J.O., FOX V., SOUTO R.M. Resistance to corrosion of galvanized steel covered with an epoxy-polyamide primer coating, *Progress in Organic Coatings*, v. 41, p. 167-170, 2001.
- JACOBS O., JASKULKA R., YANG F., WU W. Sliding wear of epoxy compounds against different counterparts under dry and aqueous conditions, *Wear*, v. 256, p. 9–15, 2004.
- JEMMELY P., MISCHELER S., LANDOLT D. Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion, *Wear*, v. 237, p. 63-76, 2000.
- JIANG J., STACK M.M., NEVILLE A. Modelling the tribo-corrosion Interaction in aqueous sliding conditions, *Tribology International*, v. 35, p. 669–679, 2002.
- JONES D.A. *Principles and prevention of corrosion*, 2nded. USA, Prentice-Hall Inc, p. 477 1996.
- JUNDEINSTEIN P., SANCHES C. Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary, *Journal of Material Chemical*, v. 6, n.4, p. 511, 1996.
- KLEIN L.C. *Sol-Gel Technology for thin films, fibers, performs, electronics and speciality shapes*. New Jersey, Noyes Publication, 1ed, 1988.

- KOLEK Z. Characterization of water penetration inside organic coatings by capacitance measurements, *Progress in Organic Coatings*, v. 30, p. 287-292, 1997.
- LANDOLT D., MISCHLER S., STEMPS M. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal, *Electrochimica Acta* v.46, p. 3913-3929, 2001.
- LIU C., LEYLAND A., BI Q., MATTHEWS A. Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings, *Surface and Coatings Technology*, v. 141. p. 164-173, 2001.
- MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy* 1ed, Nova York, John Wiley e Sons, 1987.
- MAKSIMÓVIC M. D. and MISKOVIC-STANKOVIC V. B. The corrosion behaviour of epoxy-resin electrocoated steel, *Corrosion Science*, v. 23, n.2, p. 271-279, 1992.
- MANSFELD F., KENDING M., TSAI S. Corrosion, v. 38, p. 478, 1982.
- MANSFELD F., Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings, Reviews of applied electrochemistry In: *Journal of Applied Electrochemistry* v. 25, p. 187-202, 1995.
- MCINTYRE J.M., PHAM H.Q Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coatings optimisations, *Progress in Organic Coatings*, v. 27, p. 201-207, 1996.
- MURRAY J. N., Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part III. Multiple tests parameters measurements, *Progress in Organic Coatings*, v. 31, p. 375-391, 1997.
- MURRAY J.N. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part I. Introduction and generalities regarding electrochemical testing of organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, v. 30, p. 225-233, 1997.
- NARASIMHAMURTHY V., SHESHADRI B.S. Physico-chemical properties of Zn-Fe alloy deposits from an alkaline sulphate bath containing triethanolamine, *Journal of Applied. Electrochemistry*, v.26, n.1, p.90-94, 1996.
- OJEC - Official Journal of the European Communities – End-Of-Life Vehicles - *Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council*, 18-setembro 2000.
- PETRUNIN M. A., NAZAROV A. P., ZAITSEV R. M. E MIKHAILOVSKII YU. N. Phase interactions in a system composed of a metal and an anticorrosive coating, *Protection of metals*, v.26, n.5, p.759-765, 1990.
- PONTHIAUX P., WENGER, F., DREES, D., CELIS, J.P. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes, *Wear*, v. 256, p. 459-468, 2004.

- SCHOTTNER G. Hybrid Sol-Gel Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials, *Chem. Mater.* v.13, p. 3422-3435, 20001.
- SEKINE I. Recent evaluation of corrosion protective paint films by electrochemical methods, *Progress in Organic Coatings*, v. 31, p. 73-80, 1997.
- SHELLY T. Siloxane coatings hold key to metal protection, *Eureka Transfer Technology*, p.28-29, 1996.
- STEMP M., MISCHLER S., LANDOLT D. The effect of mechanical and electrochemical parameters on the tribocorrosion rate of stainless steel in sulphuric acid, *Wear*, v. 255, p. 466-475, 2003.
- SUBRAMANIAN V., VAN OOIJ W.J. Silane based metal pretreatments as alternatives to chromating: Shortlisted, *Surface Engineering*, v.15, n.2, p. 168-172, 1999.
- TRABELSIA W., DHOUBIA L., TRIKIA E., FERREIRA M.G.S., MONTEMOR M.F. An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanised steel pretreated with aminosilanes, *Surface & Coatings Technology*, v. 192, p. 284- 290, 2005.
- TSAI C.H., MANSFELD F. Determination of Coating Deterioration with EIS: Part II. Development of a Method for Field Testing of Protective Coatings, *Corrosion*, v. 49, p. 726-737, 1993.
- UBCeramic Sol-gel deposition The University of British Columbia. <http://www.ceramics.mmat.ubc.ca/introduction.html>, acesso 23/11/2005.
- VAN OOIJ W.J; CHILD T. Protecting metals with silane coupling agents, *CHEMTECH*, 26, 1998.
- VAN SCHAFTINGHEN T., LE PENA C., TERRY H., HÖRZENBERGER F. Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel, *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 2997-3004, 2004.
- WATSON S.W., FRIEDERSDORF F.J., MADSEN B.W., CRAMER S.D. Methods of measuring wear-corrosion synergism, *Wear*, v. 181-183, p. 476-484, 1995.
- WEN J., WILKE K. L. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v.435, p.207, 1996.
- YOSHIMOTO A., KEIKO K., NORIHIRO T., TAKAHIRO G., TOSHIO Y., NOBUKO T. Preparation and properties of polysilsesquioxanes. Function and characterization of coating agents and films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.261, p. 39-51, 2000.
- ZHANG J., HU J., ZHANG J., CAO C. Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS, *Progress in Organic Coatings*, v. 51, p. 145-151, 2004.

ZHANG Z., LENG W.H., SHAO H.B., ZHANG J.Q., WANG J.M., CAO C.N. Study on the behavior of Zn-Fe alloy electroplating, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.516, n.1-2, p. 127-130, 2001.

ZUM GARH K.H. *Microstructure and wear of materials*, Tribology series 10, Elsevier science publisher, Amsterdam, 1987.

Anexo I

Nesta parte do trabalho são apresentados alguns dos gráficos obtidos dos ajustes dos ensaios de impedância por meio do programa Zview, bem como os valores dos elementos dos circuitos com seus respectivos erros.

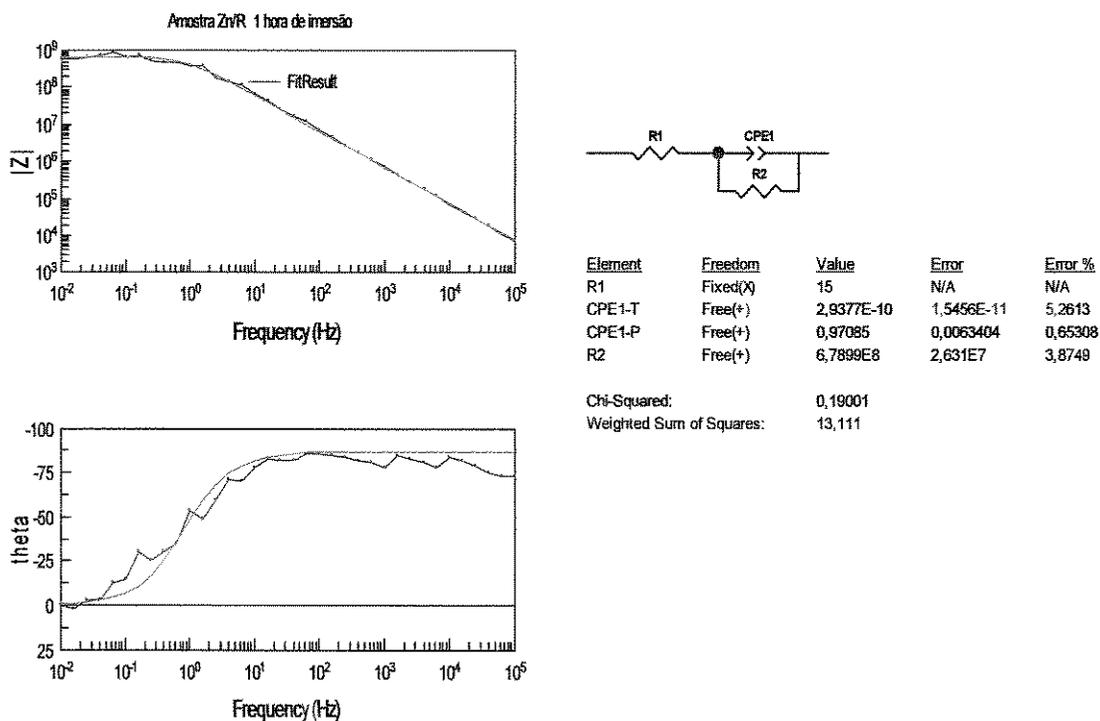


Figura AI.1: Resultados do ajuste amostra Zn/R na primeira hora de imersão.

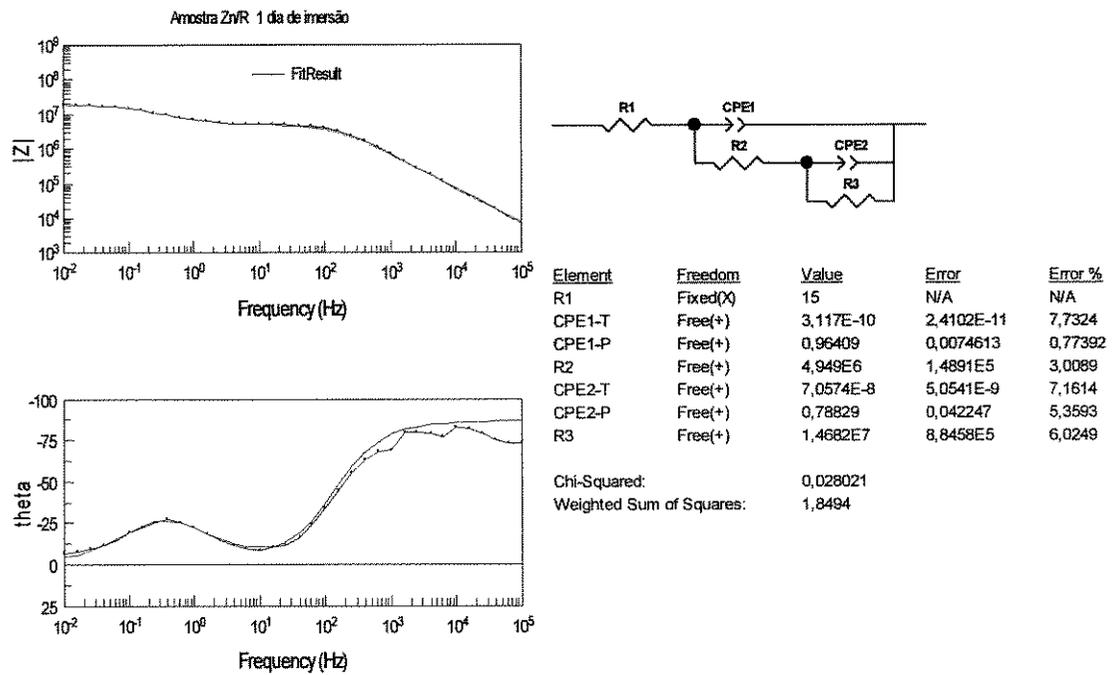


Figura AI. 2: Resultados do ajuste amostra Zn/R no primeiro dia de imersão

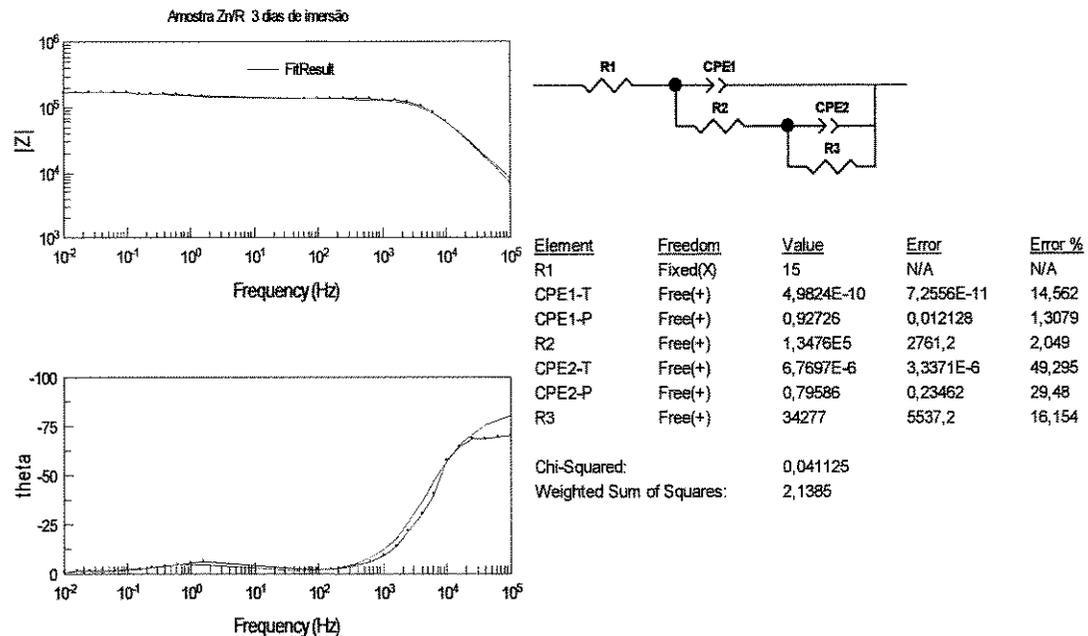


Figura AI.3: Resultados do ajuste amostra Zn/R no terceiro dia de imersão.

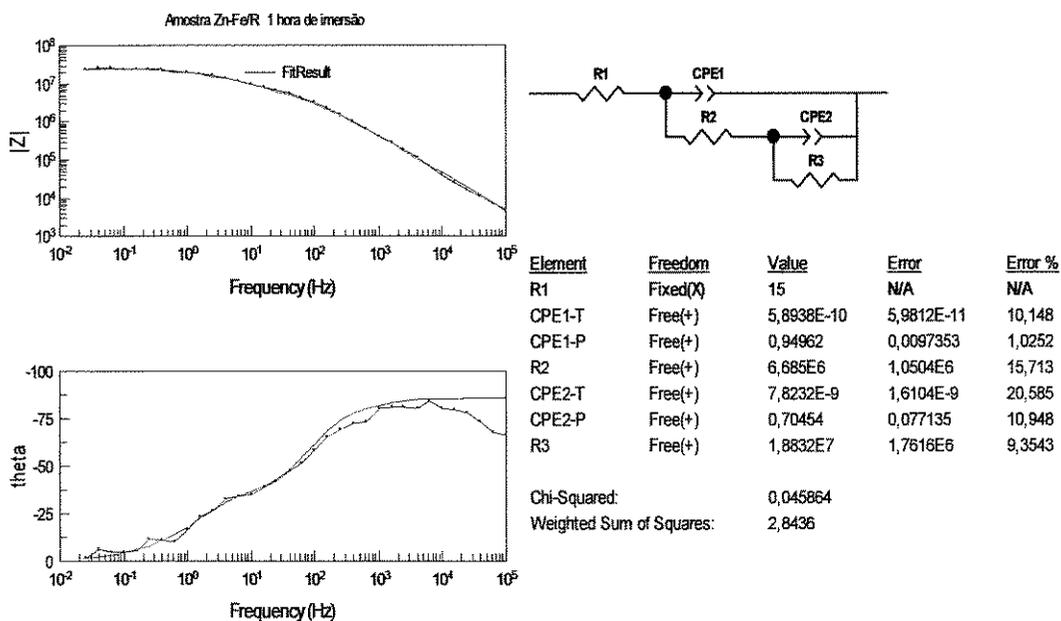


Figura AI.4: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R na primeira hora de imersão.

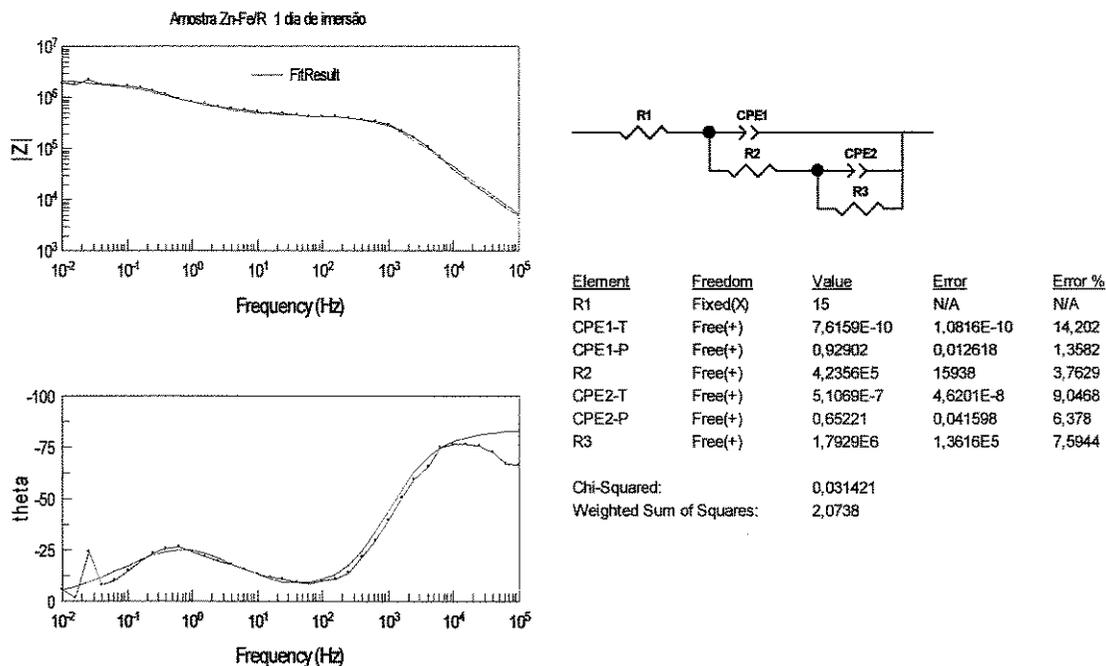


Figura AI.5: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R no primeiro dia de imersão.

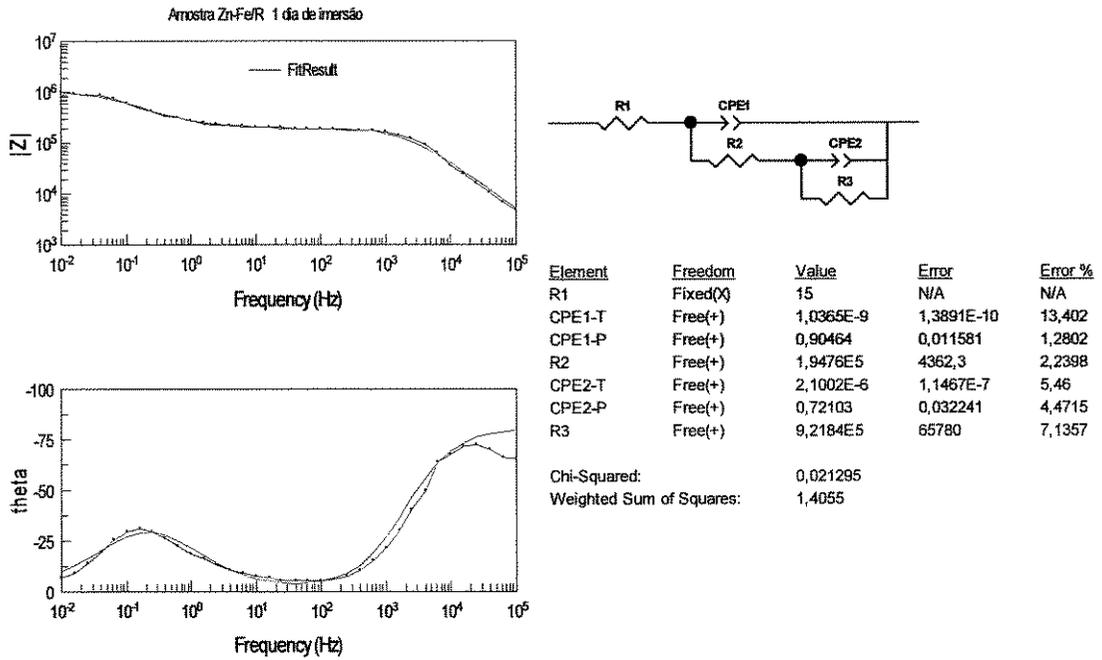


Figura AI.6: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R no terceiro dia de imersão.

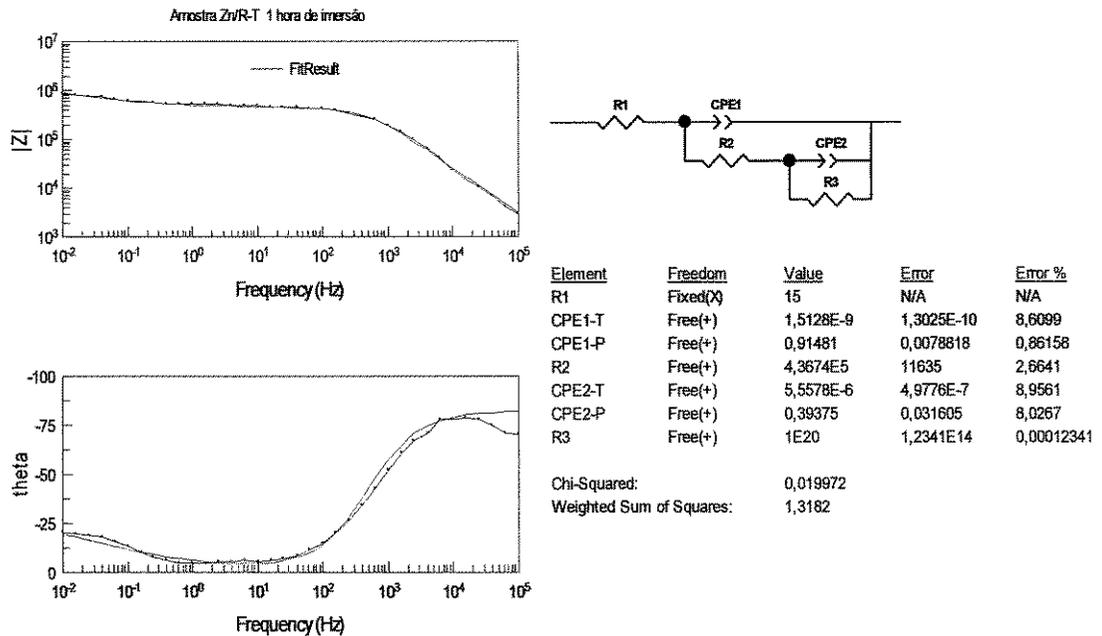


Figura AI.7: Resultados do ajuste amostra Zn/R-T na primeira hora de imersão.

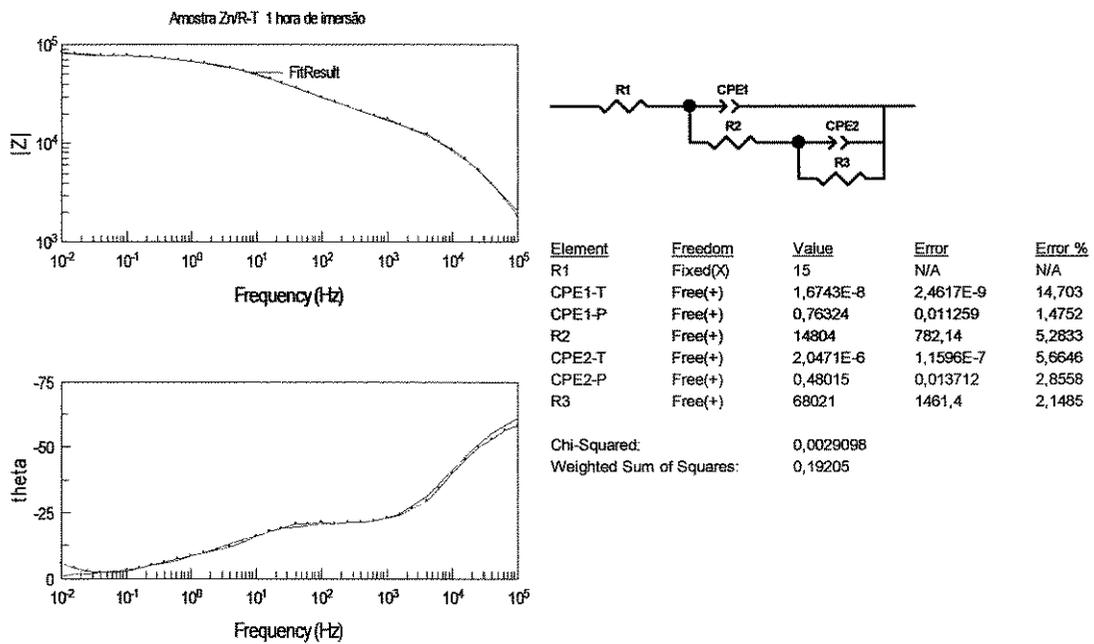


Figura A1.8: Resultados do ajuste amostra Zn/R-T no primeiro dia de imersão.

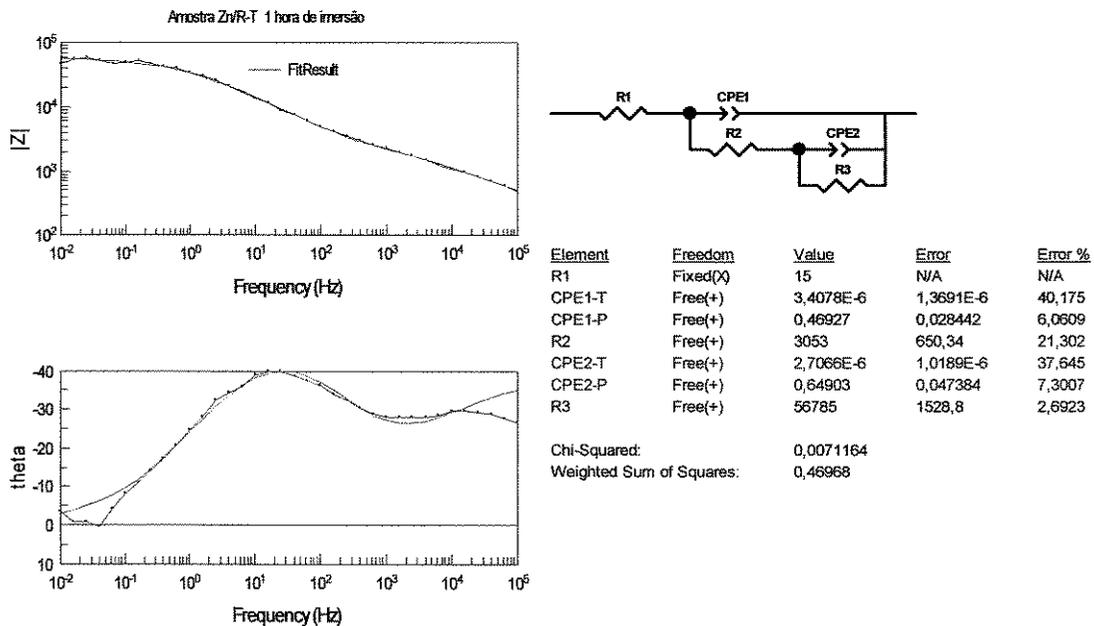


Figura A1.9: Resultados do ajuste amostra Zn/R-T no terceiro dia de imersão.

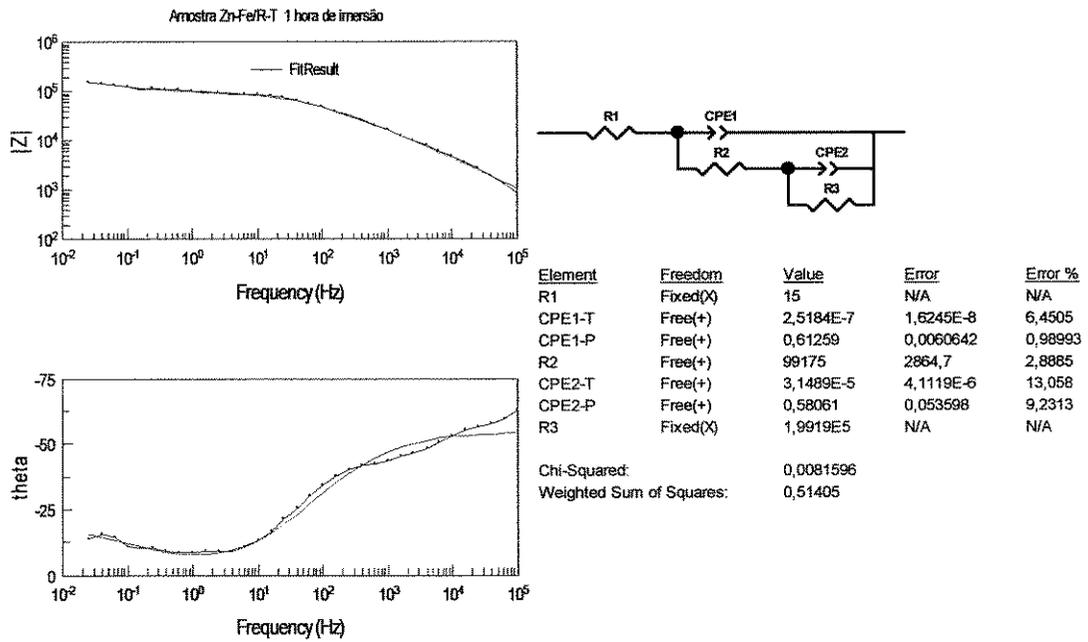


Figura AL.10: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R-T na primeira hora de imersão.

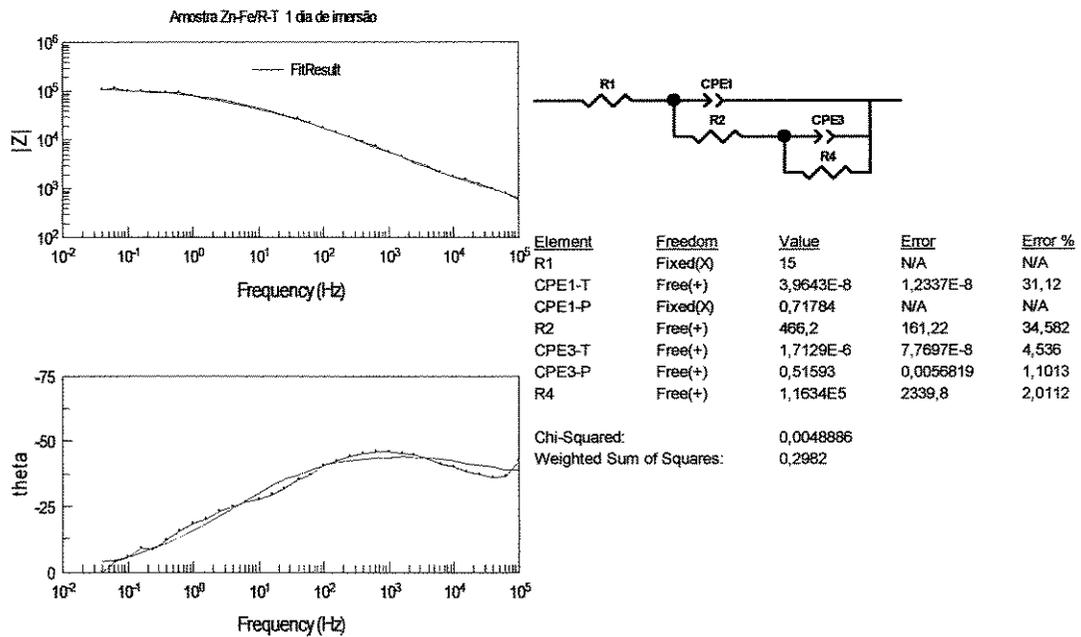


Figura AL.11: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R-T no primeiro dia de imersão.

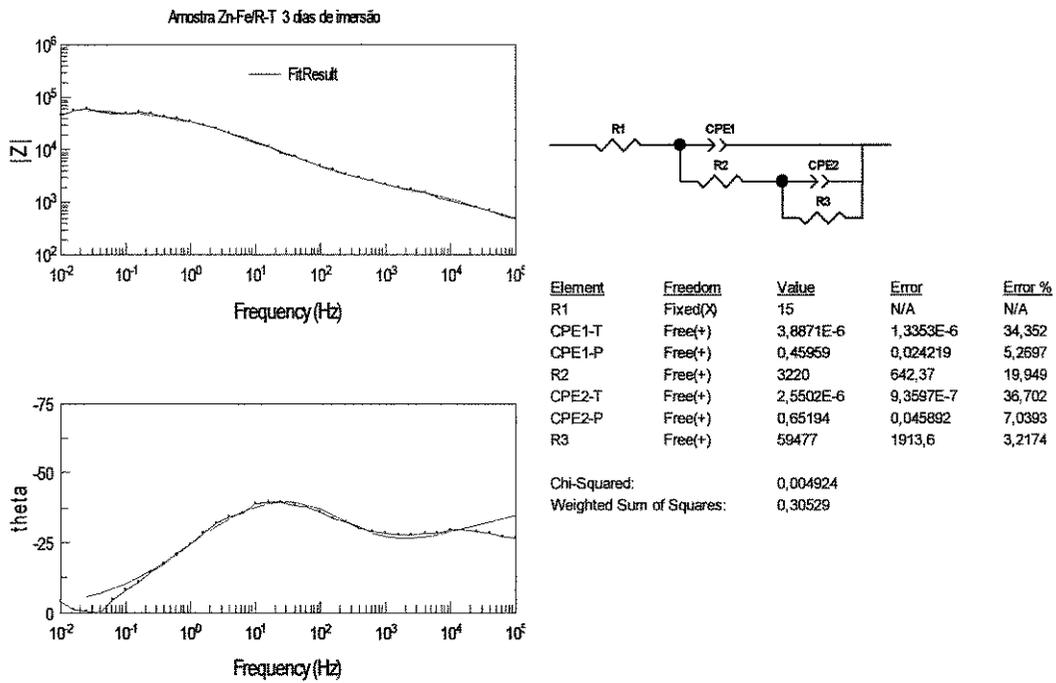


Figura AI.12: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R-T no terceiro dia de imersão.

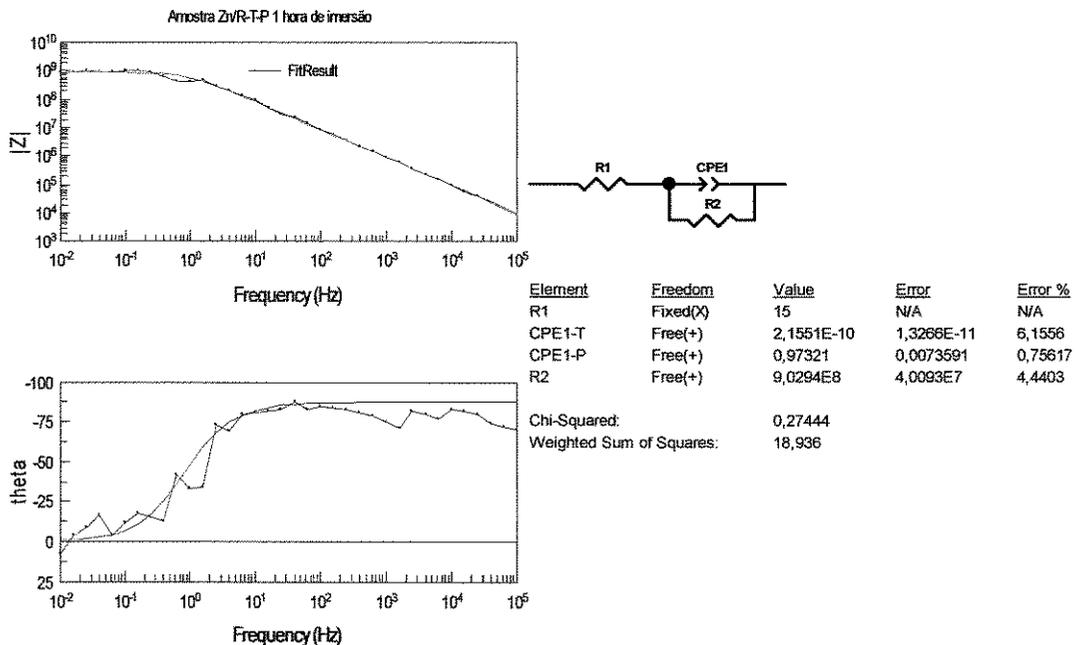


Figura AI.13: Resultados do ajuste amostra Zn/R-T-P na primeira hora de imersão.

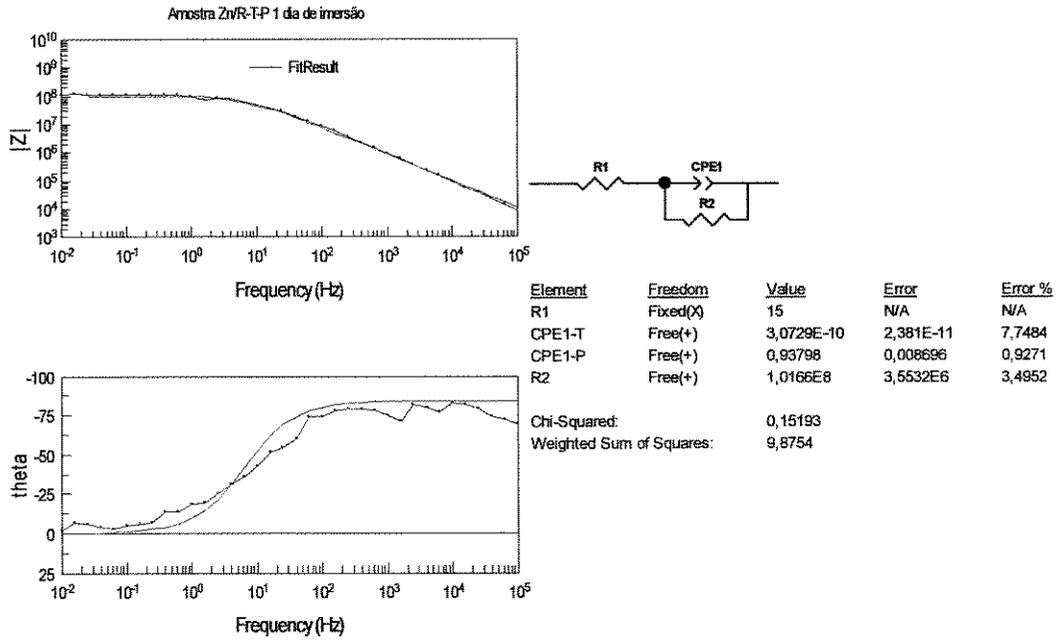


Figura AL.14: Resultados do ajuste amostra Zn/R-T-P no primeiro dia de imersão.

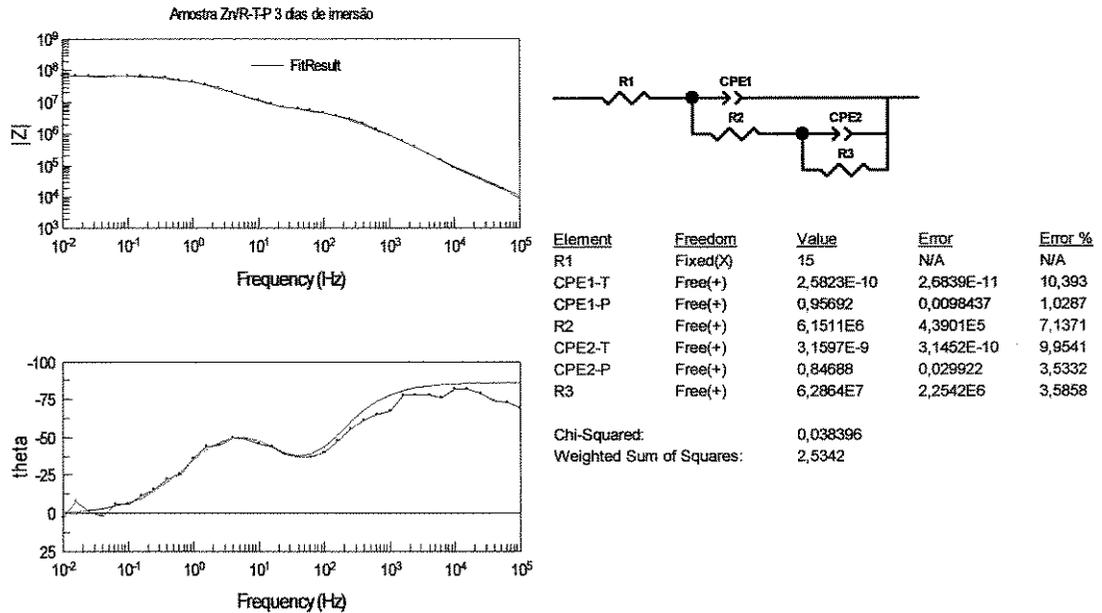


Figura AL.15: Resultados do ajuste amostra Zn/R-T-P no terceiro dia de imersão.

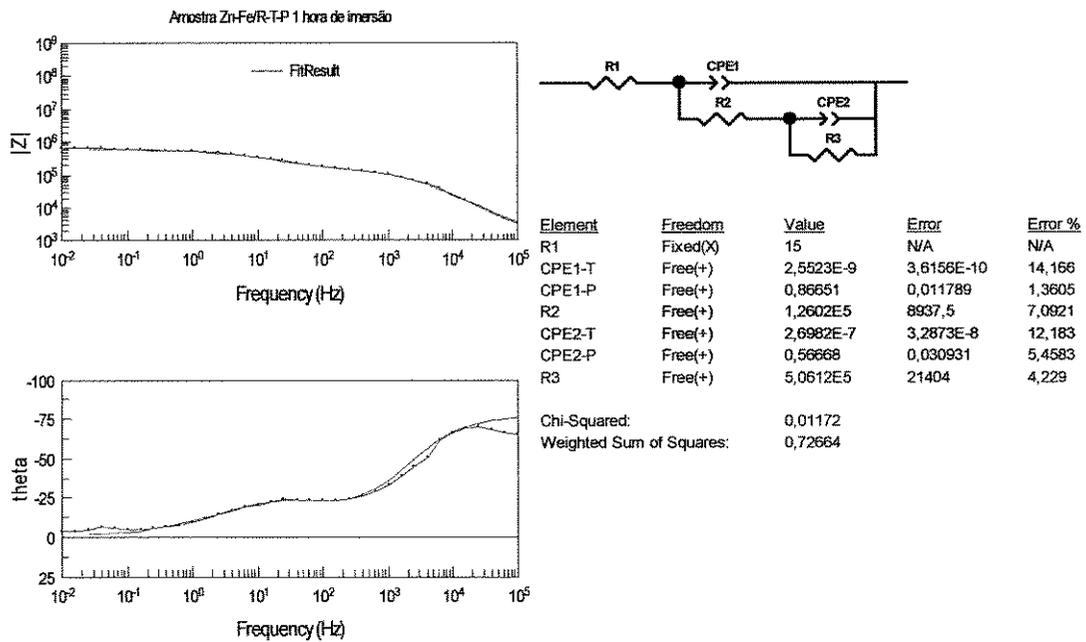


Figura AL16: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R-T-P na primeira hora de imersão.

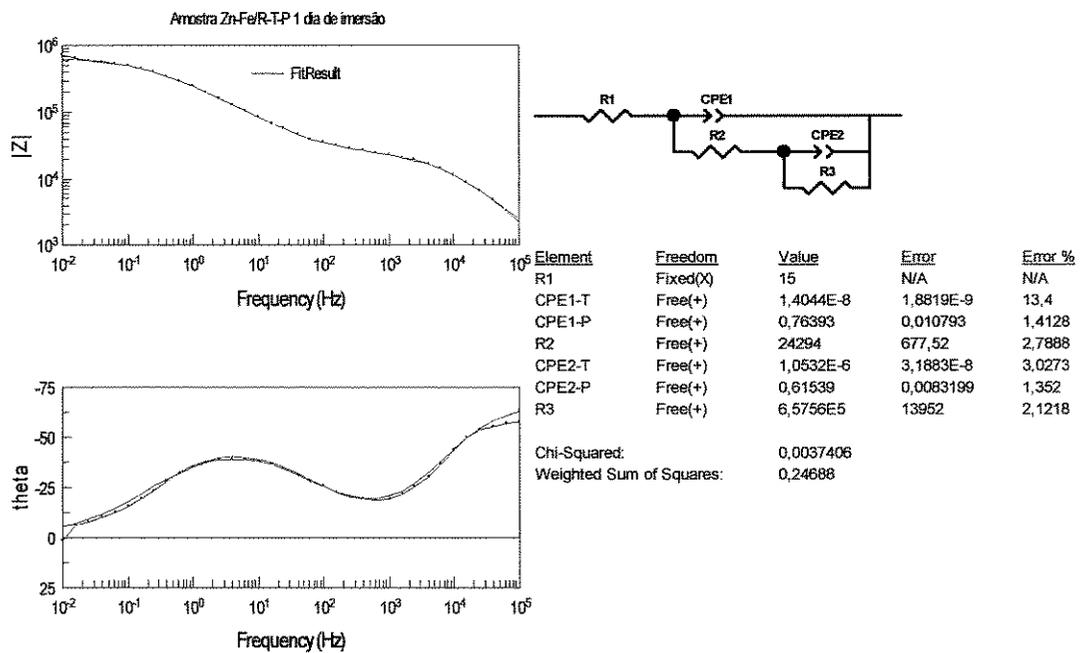


Figura AL17: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R-T-P no primeiro dia de imersão.

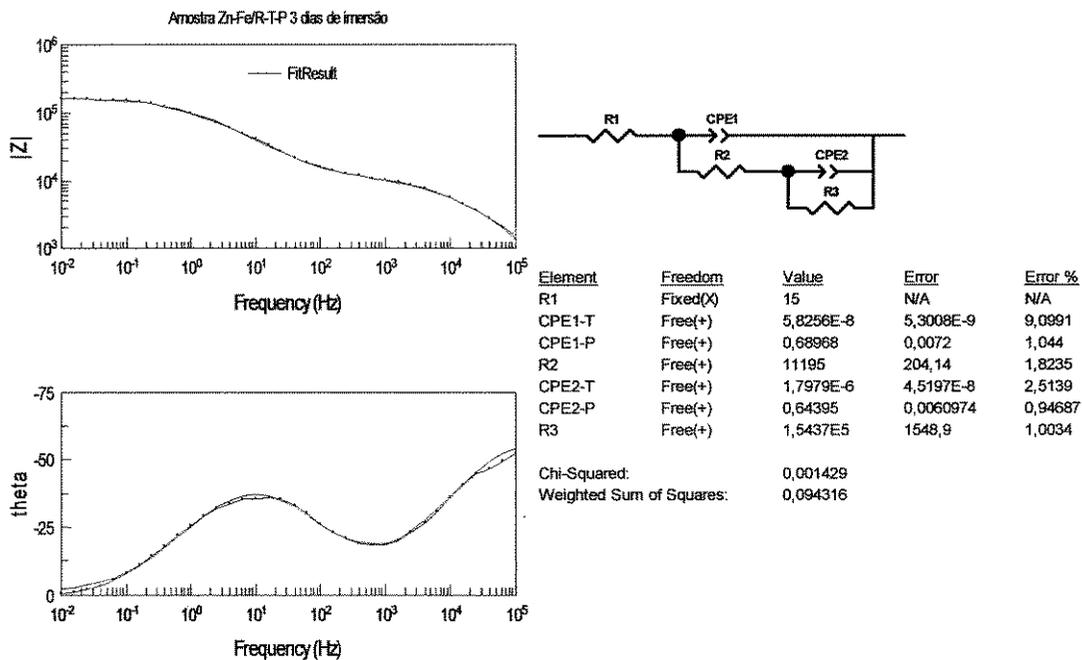


Figura AI.18: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/R-T-P no terceiro dia de imersão.

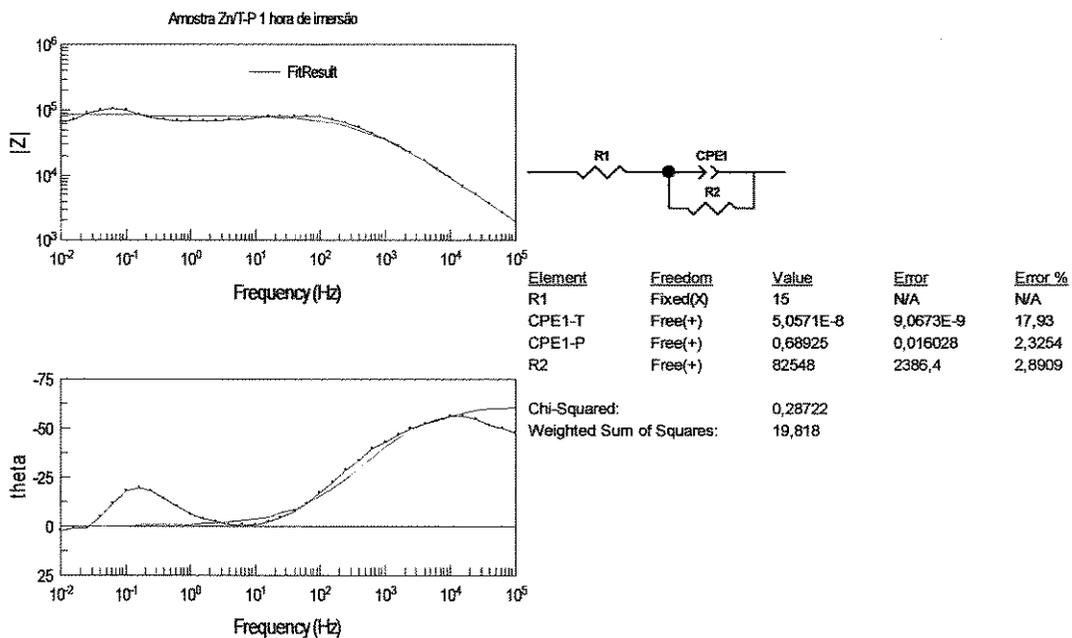


Figura AI.19: Resultados do ajuste amostra Zn/T-P na primeira hora de imersão.

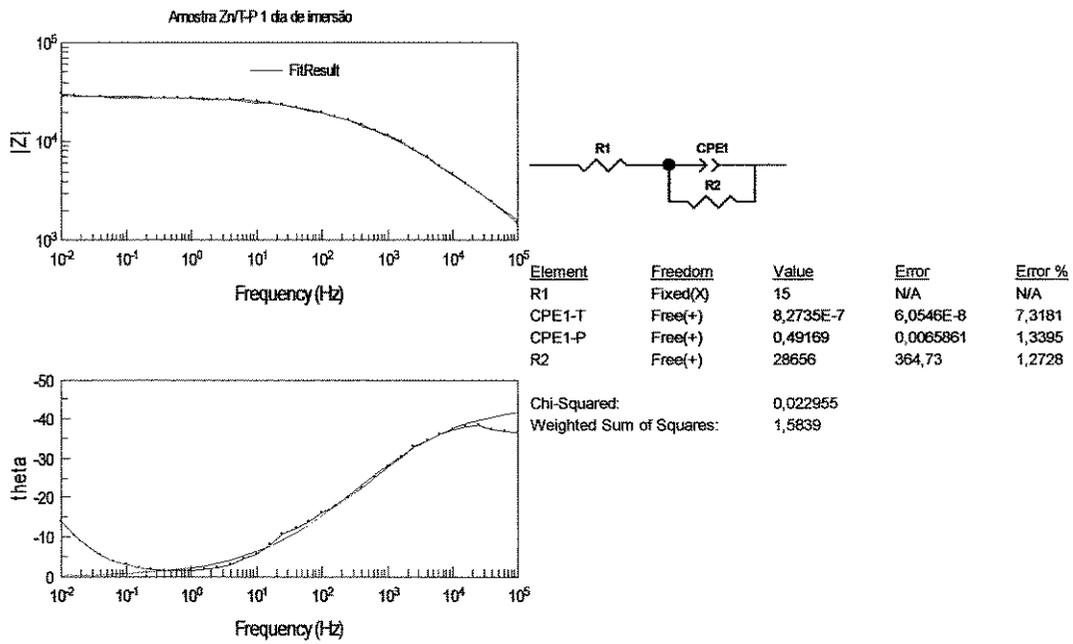


Figura AI.20: Resultados do ajuste amostra Zn/T-P no primeiro dia de imersão.

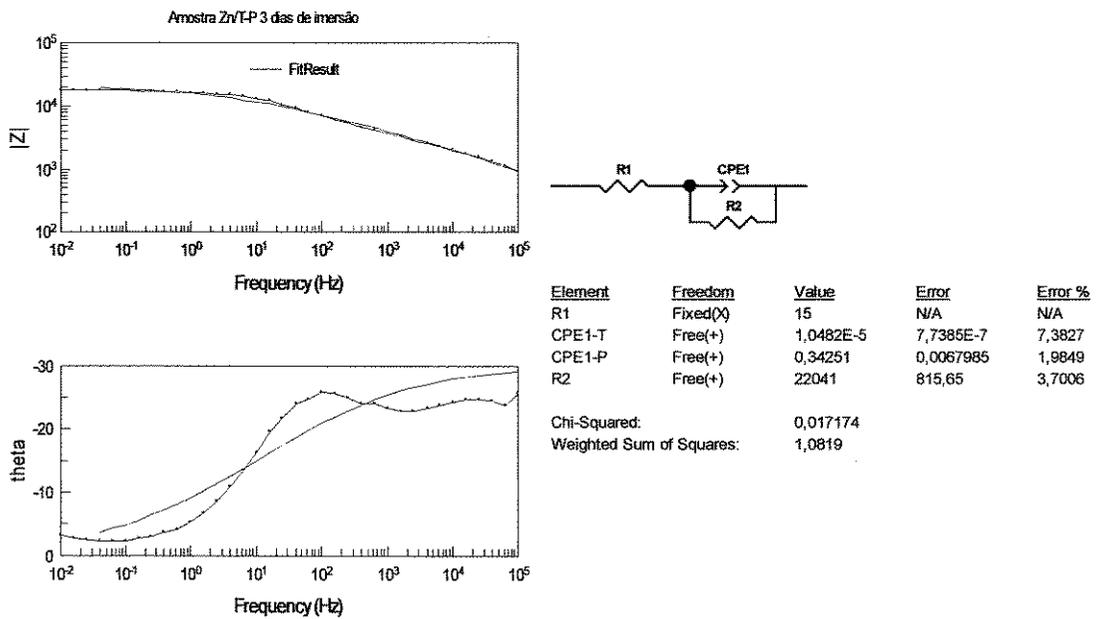


Figura AI.21: Resultados do ajuste amostra Zn/T-P no terceiro dia de imersão.

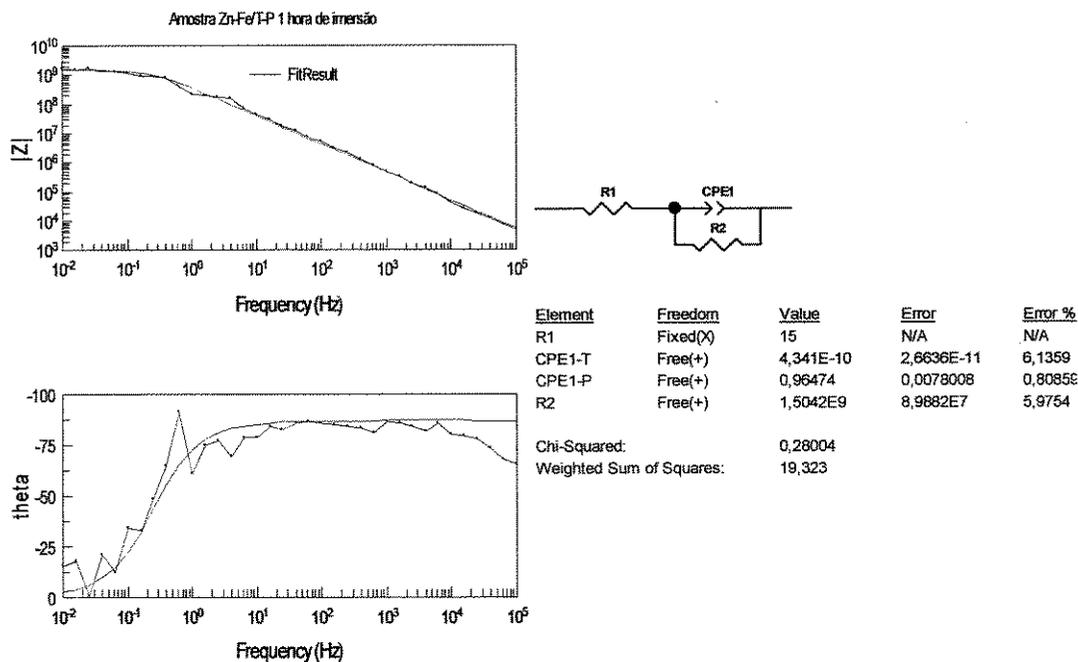


Figura AI.22: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/T-P na primeira hora de imersão.

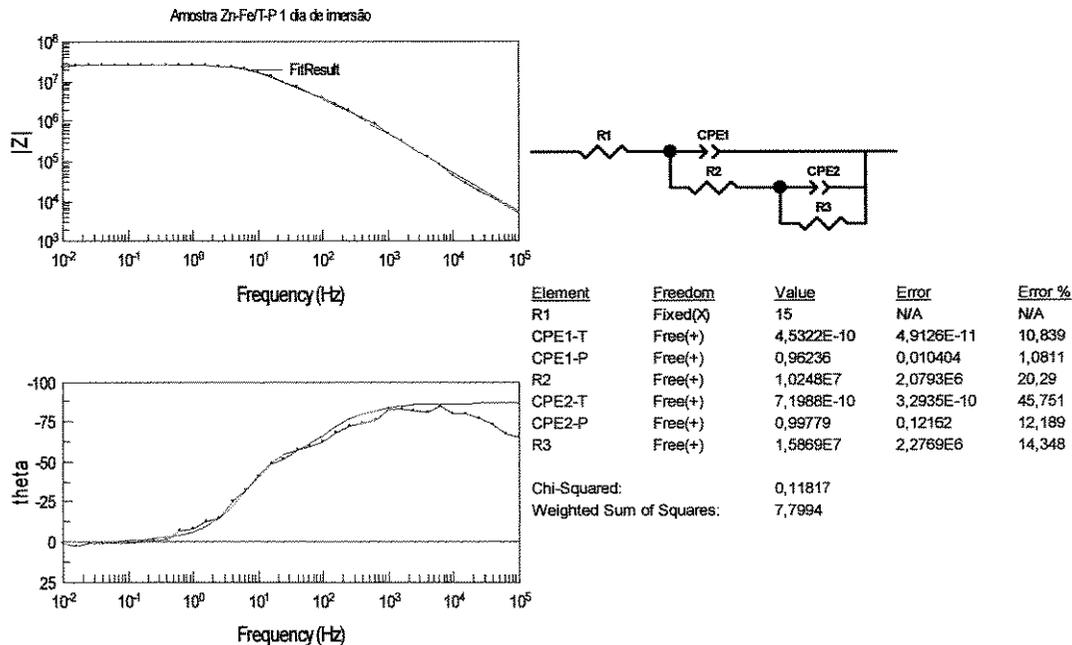


Figura AI.23: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/T-P no primeiro dia de imersão.

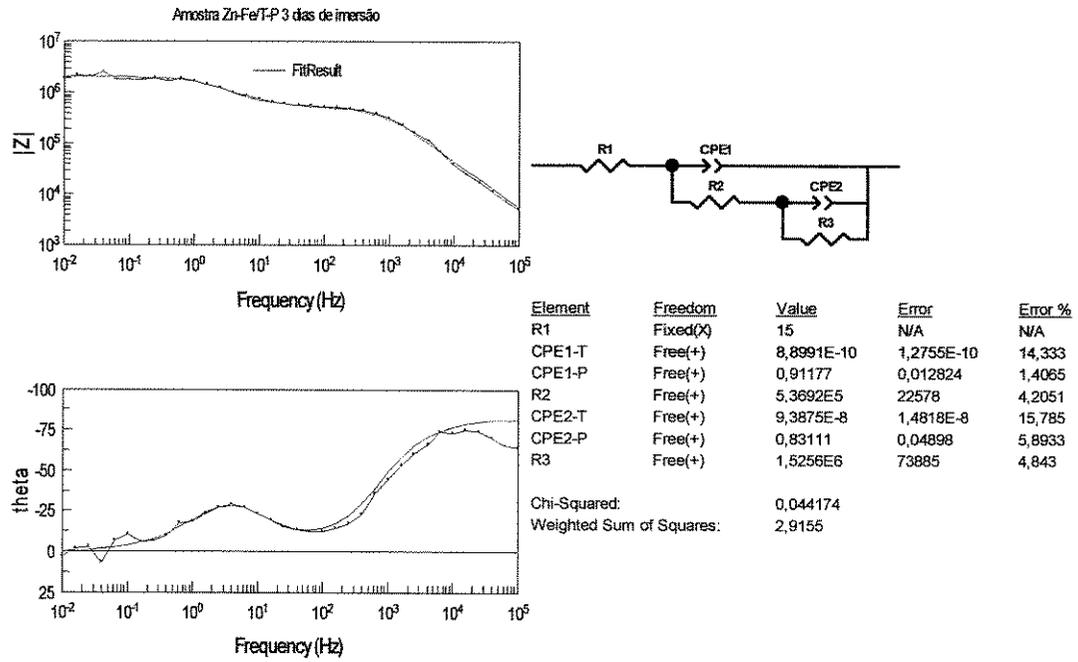


Figura AI.24: Resultados do ajuste amostra Zn-Fe/T-P no terceiro dia de imersão.

ANEXO II

Nesta seção serão apresentadas os diagramas de Bode obtidos para os substratos em diferentes tempos de imersão na solução de NaCl 3%. As curvas aqui apresentadas foram utilizadas no ajuste por circuito equivalente que foram apresentados no capítulo 4.

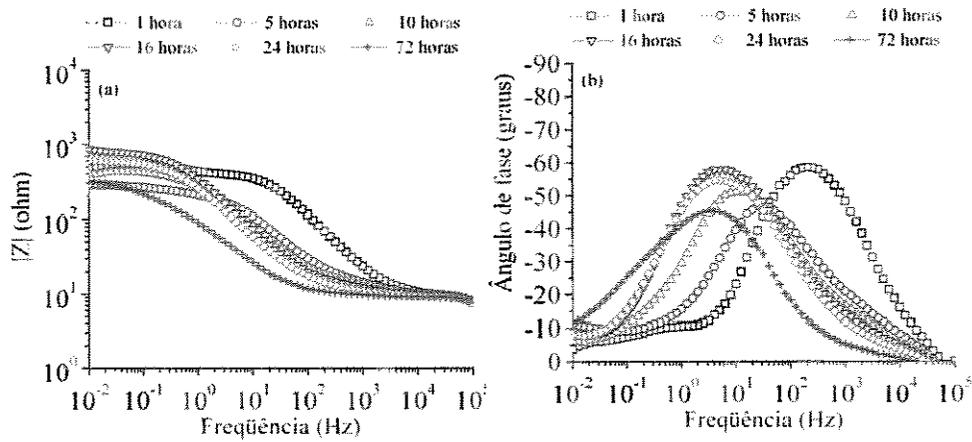


Figura AII. 1: Diagramas de Bode o substrato galvanizado (GALVASUD) em diferentes tempos de imersão.

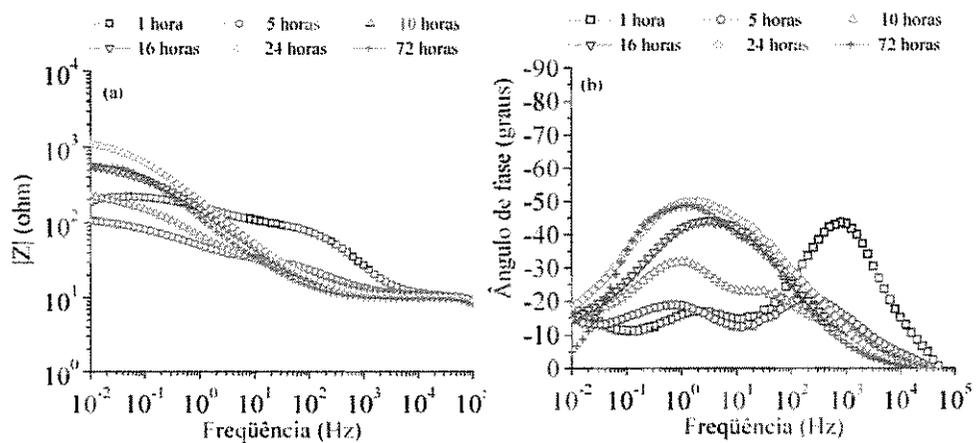


Figura AII. 2: Diagramas de Bode o substrato Zn-Fe (chapa de 1,5mm) em diferentes tempos de imersão.