

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Márcia Cristina
Gonçalves dos Santos E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 18.1.02.1.2009

Célia Marina de A. Freire
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Avaliação do desempenho de filmes contendo
silanos e sais de terras raras para proteção
contra corrosão de camadas ZnFe
eletrodepositadas**

Autor: Márcia Cristina Gonçalves dos Santos
Orientador: Prof. Dr.ª Célia Marina de A. Freire

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**Avaliação do desempenho de filmes contendo
silanos e sais de terras raras para proteção
contra corrosão de camadas de ZnFe
eletrodepositadas**

Autor: Márcia Cristina Gonçalves dos Santos
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 Doutora em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2009
S.P. – Brasil

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

Sa59a Santos, Márcia Cristina Gonçalves dos
Avaliação do desempenho de filmes contendo silanos e sais de terras raras para proteção contra corrosão de camadas de ZnFe eletrodepositadas / Márcia Cristina Gonçalves dos Santos. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

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

1. Silano. 2. Espectroscopia de Impedância . 3. Ligas de zinco. 4. Terras raras. 5. Corrosão. I. Freire, Célia Marina de Alvarenga. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Evaluation of the performance of films containing silanes and rare earth salts for protection of zinc-iron alloy electroplated against corrosion

Palavras-chave em Inglês: Silane, Impedance spectroscopy, Zinc alloy, Corrosion

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Idalina Vieira Aoki, Elisabete Jorge Pessine, Eliana Aparecida de Rezende Duek, Maria Clara Filippini Ierardi

Data da defesa: 18/02/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO ACADÊMICO

**Avaliação do desempenho de filmes contendo
silanos e sais de terras raras para proteção
contra corrosão de camadas de ZnFe
eletrodepositadas**

Autor: Márcia Cristina Gonçalves dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Célia Marina de Alvarenga Freire

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



Prof. Dr. Célia Marina de Alvarenga Freire
Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Idalina Vieira Aoki
Instituição: Escola Politécnica – USP-Departamento de Engenharia Química



Prof. Dr. Elisabete Jorge Pessine
Instituição: IPEN – Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais.



Prof. Dr. Eliana Aparecida de Rezende Duek
Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Maria Clara Filippini Ierardi
Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica

Campinas, 18 de fevereiro de 2009

Dedicatória:

Ao nascimento da Anna Giulia, minha sobrinha e afilhada.

Agradecimentos:

Ninguém consegue muita coisa sem a contribuição dos outros, e a realização desta tese não representa uma exceção.

Fui presenteada com o incentivo de tantas pessoas talentosas desde o momento em que decidi ingressar no curso de Pós Graduação da FEM, passando a tese por inúmeras versões durante o processo de construção que nunca poderia deixar de agradecer a todos (...).

Sou especialmente grata às professoras Célia Marina de Alvarenga Freire e Margarita Ballester pela confiança, paciência e experiência produtiva até o término da tese.

Sou grata ao Zé Roberto e a Maria Eliziane pelas valiosas instruções metodológicas e amizade, a Rúbia , Gabriel, Sheila e Rita pelo auxílio na preparação dos substratos, a Virgínia pelo companheirismo e dicas técnicas, além dos professores e colegas da FEM e de outros institutos que de alguma forma apresentaram sua contribuição.

Meu agradecimento também se estende ao CNPq pelo apoio financeiro.

Obrigada a todos vocês.

“O erro não se torna verdade por se difundir e multiplicar facilmente, a verdade não se torna erro pelo simples fato de ninguém ver”.
(Gandhi)

Resumo

SANTOS, Márcia Cristina Gonçalves dos., *Avaliação do desempenho de filmes contendo silanos e sais de terras raras para proteção contra corrosão de camadas ZnFe eletrodepositadas*. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009.150 p. Tese de Doutorado.

Aço galvanizado e aço eletrodepositado com liga ZnFe são materiais comuns na indústria de construção civil e automotiva. Esses materiais à base de zinco necessitam, entretanto, serem protegidos de ambientes corrosivos através de um tratamento de superfície que geralmente contém cromo hexavalente (Cr^{6+}), tóxico para o meio ambiente e cancerígeno para o homem. O presente trabalho apresenta um estudo com filmes contendo diferentes silanos: viniltrióxissilano (VS), bis-(1,2-[trióxissilil] etano) (BTSE) ou bis-(3-[trióxissilil]-propil) tetrassulfeto (BTESPTS) e nitratos de terras raras (Ce ou La), como revestimentos de conversão para a camada de liga ZnFe. Esses sistemas foram avaliados através das análises de Espectroscopia Fotoelétrica de Emissão de Raios-X (XPS), das Curvas de Polarização, da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS). Os resultados de EIE e polarização indicaram que os sistemas estudados foram eficientes contra corrosão e que seu desempenho dependia do tipo de silano. Os sistemas ZnFe+Ce+BTSE+BTESPTS e ZnFe+La+BTSE+BTESPTS mostraram o melhor resultado contra corrosão.

Palavras Chave: Silano, Espectroscopia de impedância, Ligas de zinco, Terras raras, Corrosão.

Abstract

SANTOS, Márcia Cristina Gonçalves dos, *Evaluation of the performance of films containing silanes and rare earth salts for protection of zinc-iron alloy electroplated against corrosion* ; Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2009. 121 p. Tese de Doutorado.

Galvanized and zinc electroplated steels are very useful materials in automotive and construction industries. These zinc based materials, however, need to be protected against corrosive environments through a surface treatment that generally has hexavalent chromium which is toxic to the environment and may cause cancer to human being. This thesis shows a study about films containing different silanes: vinyltriethoxysilane (VS), bis-(1,2-[triethoxysilyl]ethane) (BTSE) or bis-(3-[triethoxysilyl]-propyl)tetrasulfide (BTESPTS) and rare earth nitrates (Ce, La) as conversion coatings to the zinc-iron alloy electroplated steel. These systems were evaluated using X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Polarization Curves, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and EDS. The EIS and Polarization results have shown that the systems under study were efficient against corrosion and its performance depended upon the type of silane. The zinc-iron+Ce+BTSE+BTESPT and zinc-iron+La+BTSE+BTESPT systems have shown the best result against corrosion.

Keywords: Silane, Electrochemical Impedance Spectroscopy, zinc Alloy, Rare earth, Corrosion

Índice

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xvii
Nomenclatura	xx
1 - Introdução	1
2 - Revisão Bibliográfica	3
3 - Procedimento Experimental	20
4 - Resultados e Discussão	32
5 - Conclusões e Sugestões para próximos trabalhos	103
Referências Bibliográficas	105
Anexos	113

Lista de Figuras

Figura 2.1.1: Veículo com diversas ligas eletrodepositadas, inclusive ZnFe Fonte: Revista Corrosão & Proteção – ABRACO Ano 5 N°20 Mar/Abr 2008 páginas 22 e 23.	5
Figura 2.4.1: Reação de autocondensação de silanóis	11
Figura 2.4.2: Correlação entre autocondensação de variedades de silanois e o pH	12
Figura 2.5.1: Mecanismo de promoção de adesão com alcoxissilanos organofuncionais	13
Figura 2.7.1: Modelo das possibilidades de adsorção da molécula de silano sobre as superfícies metálicas. (a) a ligação via grupo funcional Y; (b) ligação via grupo funcional Y e grupo funcional condensado; (c) interação entre o grupo silanol condensado e a superfície. Fonte: Franquet et all (2001)	15
Figura 2.7.2: Dupla camada de silanos formada pela reação entre BTSE e VS sobre uma camada de óxido metálica. Fonte Van Ooij (1999)	16
Figura 3.1.1: Desenho da mini-linha galvânica montada no laboratório	20
Figura 3.1.2: Desenho do tanque de deposição usado na eletrólise	21
Figura 3.1.3: Desenho da vista superior da célula eletrolítica com sistema de agitação mecânica	21

- Figura 3.1.4: Substrato metálico revestido com ZnFe eletrodepositado (a) corte transversal do aço eletrodepositado com Zn/Fe (b) superfície do ZnFe eletrodepositado. 33
- Figura 3.2.1: Estruturas moleculares do viniltrimetoxissilano (VS), bis-(1.2-[trietoxissilil]etano) (BTSE) e bis-(3-[triethoxissilil]-propil)tetrassulfeto (BTESPT). 25
- Figura 3.8.1: Esquema dos equipamentos utilizados para os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. 30
- Figura 3.8.2: Esquema da célula utilizada experimentalmente para amostras planas. 30
- Figura 4.2.1: Espectro de XPS para Zn2p^{3/2}, O1s, N1s e Ce3d^{5/2} obtidos sobre a superfície da liga ZnFe tratada com Ce(NO₃)₃ e curada a 100°C por 40 minutos. 34
- Figura 4.2.2: Espectro de XPS para Zn2p^{3/2}, O1s, N1s e Ce3d^{5/2} obtidos sobre a superfície da liga ZnFe tratada com La(NO₃)₃ e curada a 100°C por 40 minutos. 35
- Figura 4.3.1: Diagrama de Bode para a liga de ZnFe + Ce em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0). 38
- Figura 4.3.2: Diagrama de Bode para a liga de ZnFe + La em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0). 39
- Figura 4.3.3: Imagens obtidas por MEV da amostra de ZnFe + Ce (a) sem corrosão; (b) 72horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5kV e 25kVrespectivamente. 40
- Figura 4.3.4: Imagens obtidas por MEV da amostra de ZnFe + La (a) sem corrosão; (b) 72horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5kV e 25kVrespectivamente. 41
- Figura 4.3.5: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ Ce antes do ensaio de corrosão. 42
- Figura 4.3.6: Espectro de EDS realizado sobre a amostra ZnFe+ La antes do ensaio de corrosão. 43
- Figura 4.3.7: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ La antes do ensaio de corrosão. 44

- Figura 4.3.8: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe +La antes do ensaio de corrosão. 45
- Figura 4.3.9: Imagens obtidas por MEV da superfície das amostras antes dos ensaios de corrosão: (a) liga de ZnFe; (b) ZnFe+ Ce e (c) ZnFe+ La .Aceleração de voltagem: 25 kV 46
- Figura 4.3.10: Diagrama de Bode para a liga de ZnFe + Ce+BTSE em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0). 47
- Figura 4.3.11: Diagrama de Bode para a liga de ZnFe + La + BTSE em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0). 48
- Figura 4.3.12: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + Ce +BTSE (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente. 49
- Figura 4.3.13: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + La + BTSE (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente. 50
- Figura 4.3.14: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ Ce+ BTSE antes do ensaio de corrosão. 51
- Figura 4.3.15: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe +Ce +BTSE antes do ensaio de corrosão. 52
- Figura 4.3.16: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ La+BTSE antes do ensaio de corrosão. 53
- Figura 4.3.17: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe +La +BTSE antes do ensaio de corrosão. 54
- Figura 4.3.18: Diagrama de EIE para a liga de ZnFe + Ce + BTESPTS em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0). 55
- Figura 4.3.19: Diagrama de EIE para a liga de ZnFe + La + BTESPTS em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0). 57
- Figura 4.3.20: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + Ce + BTESPTS (a) sem corrosão; (b) após 72horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente. 58

Figura 2.3.21: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + La +BTESPTS (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente. 59

Figura 4.3.22: Imagens obtidas por MEV das superfícies das amostras antes dos ensaios de corrosão: (a) ZnFe + Ce + BTESPTS e (B) ZnFe + La + BTESPTS. Aumento de 2000X, porém com aceleração de voltagem de 5KV. 60

Figura 4.3.23: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ Ce+BTESPTS antes do ensaio de corrosão. 61

Figura 4.3.24: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + Ce + BTESPTS antes do ensaio de corrosão. 62

Figura 4.3.25: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + La + BTESPTS antes do ensaio de corrosão. 63

Figura 4.3.26: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ La+BTESPTS antes do ensaio de corrosão. 64

Figura 4.3.27: Diagrama de EIE para a amostra de ZnFe + Ce + BTSE + BTESPTS com novo tratamento em vários tempos de ensaio de corrosão em NaCl 0,05M e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0). 67

Figura 4.3.28: Diagrama de EIE para a amostra de ZnFe + La + BTSE + BTESPTS com novo tratamento em vários tempos de ensaio de corrosão em NaCl 0,05M e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0). 68

Figura 4.3.29: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + Ce + BTSE + BTESPTS com novo tratamento (a) sem corrosão; (b) 216 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5kV e 25 kV respectivamente. 69

Figura 4.3.30: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + La + BTSE + BTESPTS com novo tratamento (a) sem corrosão; (b) 216 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente. 70

Figura 4.3.31: Imagens obtidas por MEV das superfícies das amostras de ZnFe + Ce + BTSE + BTESPTS e ZnFe + La + BTSE + BTESPTS com novo tratamento, após 216 horas de ensaio de corrosão em solução de NaCl 0.05M. Aceleração de voltagem: 5.0 kV Aumento: 2000X 71

- Figura 4.3.32: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe + Ce + BTSE + BTESPTS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão. 72
- Figura 4.3.33: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + Ce + BTSE + BTESPTS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão. 73
- Figura 4.3.34: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe + La + BTSE + BTESPTS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão. 74
- Figura 4.3.35: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + La + BTSE + BTESPTS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão. 75
- Figura 4.3.36: Diagrama de EIE para a amostra de ZnFe + Ce + VS em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0). 76
- Figura 4.3.37: Diagrama de EIE para amostra de ZnFe + La + VS em vários tempos de ensaio e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0). 77
- Figura 4.3.38: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + Ce + VS (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5kV e 25kV respectivamente. 78
- Figura 4.3.39: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + La + VS (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5kV e 25kV respectivamente. 79
- Figura 4.3.40: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe + Ce + VS antes do ensaio de corrosão. 80
- Figura 4.3.41: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + Ce + VS antes do ensaio de corrosão. 81
- Figura 4.3.42: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe + La + VS antes do ensaio de corrosão. 82
- Figura 4.3.43: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + La + VS antes do ensaio de corrosão. 83
- Figura 4.3.44: Diagrama de EIE para a amostra de ZnFe + Ce + BTSE + VS com novo tratamento em vários tempos de ensaio e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0). 84

Figura 4.3.45: Diagrama de Bode para a amostra de ZnFe + La + BTSE + VS com novo tratamento em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0). 85

Figura 4.3.46: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + Ce + BTSE+ VS com novo tratamento (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5kV e 25kV respectivamente. 86

Figura 4.3.47: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + La +BTSE+ VS com novo tratamento (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente. 87

Figura 4.3.48: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ Ce.+ BTSE+ VS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão. 88

Figura 4.3.49: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + Ce + BTSE + VS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão. 89

Figura 4.3.50: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ La.+ BTSE+ VS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão. 90

Figura 4.3.51: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + La+ BTSE + VS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão. 91

Figura 4.4.1: Curvas de polarização da liga ZnFe e de diferentes amostras ensaiadas em solução de NaCl 0,05M. (tempo de ensaio=20 minutos). 92

Figura 4.4.2: Curvas de polarização da liga ZnFe e de diferentes amostras ensaiadas em solução de NaCl 0,05M. (tempo de ensaio=20 minutos). 93

Figura 4.4.3: Curva anódica para a a liga ZnFe e para as amostras ZnFe+Ce+BTSE+BTSPST e ZnFe+La+BTSE+BTSPST ensaiadas em solução de NaCl 0,05M (tempo de ensaio=20 minutos) 94

Figura 4.4.4: Curva anódica para a a liga ZnFe e para as amostras ZnFe+Ce+BTSE+VS e ZnFe+La+BTSE+VS ensaiadas em solução de NaCl 0,05M (tempo de ensaio=20 minutos). 95

Figure 4.4.5: Curva catódica para o substrato de ZnFe e amostras ZnFe+La+BTSE+BTESPTS e ZnFe+La+BTSE+BTESPTS ensaiadas em solução de NaCl 0,05M. (tempo de ensaio=20 minutos). 96

Figure 4.4.6: Curva catódica para a liga ZnFe e para as amostras ZnFe+Ce+BTSE+VS e ZnFe+La+BTSE+VS ensaiadas em solução de NaCl 0,05M. (tempo de ensaio=20 minutos) 97

Figura 4.5.1: Diagramas de Bode para os sistemas com camada intermediária contendo La. 98

Figura 4.5.2: Diagramas de Bode para os sistemas com camada intermediária contendo Ce. 99

Figura 4.5.3: Diagramas de Bode comparativos para os sistemas com camada intermediária contendo La e Ce. 100

Figura 4.6.1: Fotografias com máquina digital comum da liga ZnFe e das amostras antes e após 72 horas de ensaio em NaCl 0,05M . 101

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Silanos Comerciais Representativos	10
Tabela 2.2: Alguns exemplos de silanos para tratamento de metais	17
Tabela 3.0: Substrato e suas características.	22
Tabela 3.1: Características físico-químicas dos silanos VS, BTSE e BTESPTS	24
Tabela 3.2: Etapas para os tratamentos com TR e silanos sobre a camada de liga ZnFe	26
Tabela 3.3: Amostras e respectivos tratamentos sofridos	28
Tabela 4.1: Denominação das amostras.	36
Tabela 4.2: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce após 72 horas de imersão.	40
Tabela 4.3: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ La após 72 horas de ensaio de corrosão.	41
Tabela 4.4: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce antes do ensaio de corrosão.	42

Tabela 4.5: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ La antes do ensaio de corrosão.	45
Tabela 4.6: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce +BTSE após 72 horas de ensaio.	49
Tabela 4.7: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + La+ BTSE após 72 horas de ensaio.	51
Tabela 4.8: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce+BTSE antes do ensaio de corrosão.	52
Tabela 4. 9: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + La +BTSE antes do ensaio de corrosão.	54
Tabela 4.10: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce +BTESPTS após 72 horas de ensaio de corrosão.	58
Tabela 4.11: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ La + BTESPTS após 72 horas de ensaio de corrosão.	59
Tabela 4.12: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce + BTESPTS antes do ensaio de corrosão.	62
Tabela 4.13: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + La + BTESPTS antes do ensaio de corrosão.	64
Tabela 4.14: Análise por EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+Ce +BTSE+BTESPTS com novo tratamento após 216 horas de ensaio de corrosão.	70
Tabela 4.15: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + La +BTSE+ BTESPTS com novo tratamento após 216 horas de ensaio de corrosão.	71
Tabela 4.16: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce+ BTSE+ BTESPTS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão.	73
Tabela 4.17: Análise por EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ La+BTSE+ BTESPTS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão.	75

Tabela 4.18: Análise por EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce+VS após 72 horas de ensaio de corrosão. 78

Tabela 4.19: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ La+ VS após o ensaio de corrosão. 79

Tabela 4.20: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + Ce+VS antes do ensaio de corrosão. 81

Tabela 4.21: Análise por EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + La+VS antes do ensaio de corrosão. 83

Tabela 4.22: Análise por EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + Ce+ BTSE+VS com novo tratamento após o ensaio de corrosão. 87

Tabela 4.23: Análise por EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ La+BTSE+VS com novo tratamento após o ensaio de corrosão. 88

Tabela 4.24: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + Ce+ BTSE + VS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão. 89

Tabela 4.25: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + La+ BTSE + VS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão. 91

Nomenclatura

Letras Latinas

A - área da amostra [cm^2]

C - capacitância [F]

D - densidade atômica [mol/m^3]

f - frequência [Hz]

R - resistência [Ω]

|Z| - módulo de Z [Ω]

Letras Gregas

θ ângulo de fase

Siglas

VS - viniltrióxissilano

BTSE - bis-(1,2- [trióxissilil] etano)

BTESPTS - bis-(3- [trióxissilil]-propil) tetrassulfeto

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

CPE - Elemento de Fase Constante

XPS - Espectroscopia Fotoelétrica de Emissão de Raio-X

EDS - Espectrometria de Energia Dispersiva

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

TR - Terras Raras

Capítulo 1

Introdução

O zinco é um metal muito utilizado como revestimento anticorrosivo, pois possui bom desempenho na maioria das condições atmosféricas, oferece proteção galvânica ao aço e às descontinuidades do revestimento, é barato se comparado a outros tipos de revestimentos e protege o metal base. TOWNSEND (1991)

O consumo de ligas de zinco e de aços galvanizados pelas indústrias de bens de consumo duráveis, principalmente a automobilística mundial, vem crescendo significativamente nos últimos anos, pois os fabricantes buscam materiais que possam oferecer maior resistência mecânica com menor peso e maior garantia contra a corrosão. O padrão mundial de garantia das carrocerias é de 5 anos e vem sendo estendido por algumas montadoras para 12 anos. Metalurgia - ABM, vol.41, out/1985, entrevistas BNDES, mar/2000, GASKE (1987), DEFLORIAN, FEDRIZZI, ROSSI (2000), VAN EIJNSBERGEN (1994)

A busca por materiais mais resistentes à corrosão tem sido crescente, devido aos sérios problemas que vão desde os custos na parada da produção até os problemas ambientais. Há um crescimento contínuo nas pesquisas, para encontrar processos e materiais que possam proteger o aço, utilizando multicamadas eletrogalvanizadas, filmes de compostos de zinco e, especialmente, eletrodeposição de ligas de zinco. Esses processos são de particular interesse para a indústria automobilística, uma vez que as propriedades da pré-camada devem satisfazer muitos parâmetros específicos.

A utilização do zinco ou ligas de zinco como forma de proteção catódica em aço é uma prática consolidada atualmente (American Galvanizers Associated-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 automotiva. Esses materiais, no entanto, não apresentam boa adesão a revestimentos orgânicos estampados para decoração, proteção ou qualquer outra função, necessitando de um tratamento comumente utilizado à base de cromatos e fosfatos. SCHMID (1998)

Para melhorar as características protetoras destas superfícies a passivação tem sido um método bastante utilizado. Este procedimento inibe o aparecimento da 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+}).

A utilização de cromo hexavalente (Cr^{6+}) no banho de cromatização ainda é permitida, mas diretrizes europeias, sempre mais atentas aos aspectos ecológicos, tendem a restringir o seu uso. É por esse motivo que, atualmente, estão surgindo novas formulações de passivantes para o zinco, eletrozincados e suas ligas.

Dada a importância do crescente consumo das ligas ZnFe em aplicações industriais e buscando atender as atuais normas de proteção ambiental, esse trabalho tem como objetivos gerais:

- oferecer uma mono ou dupla camada de silanos que atuem como barreira em processos corrosivos;
- melhorar as propriedades de proteção contra corrosão através da adição de inibidores (terras raras) na interface entre os filmes de silano e a liga ZnFe;
- caracterizar através dos ensaios de EIE e polarização os melhores sistemas contra corrosão dentre as diversas amostras estudadas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Liga de ZnFe e suas aplicações

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. Desse modo, quando os dois metais 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 ferro; assim, estes produtos ficam um maior tempo na superfície da peça, dificultando a corrosão SOUZA (2006).

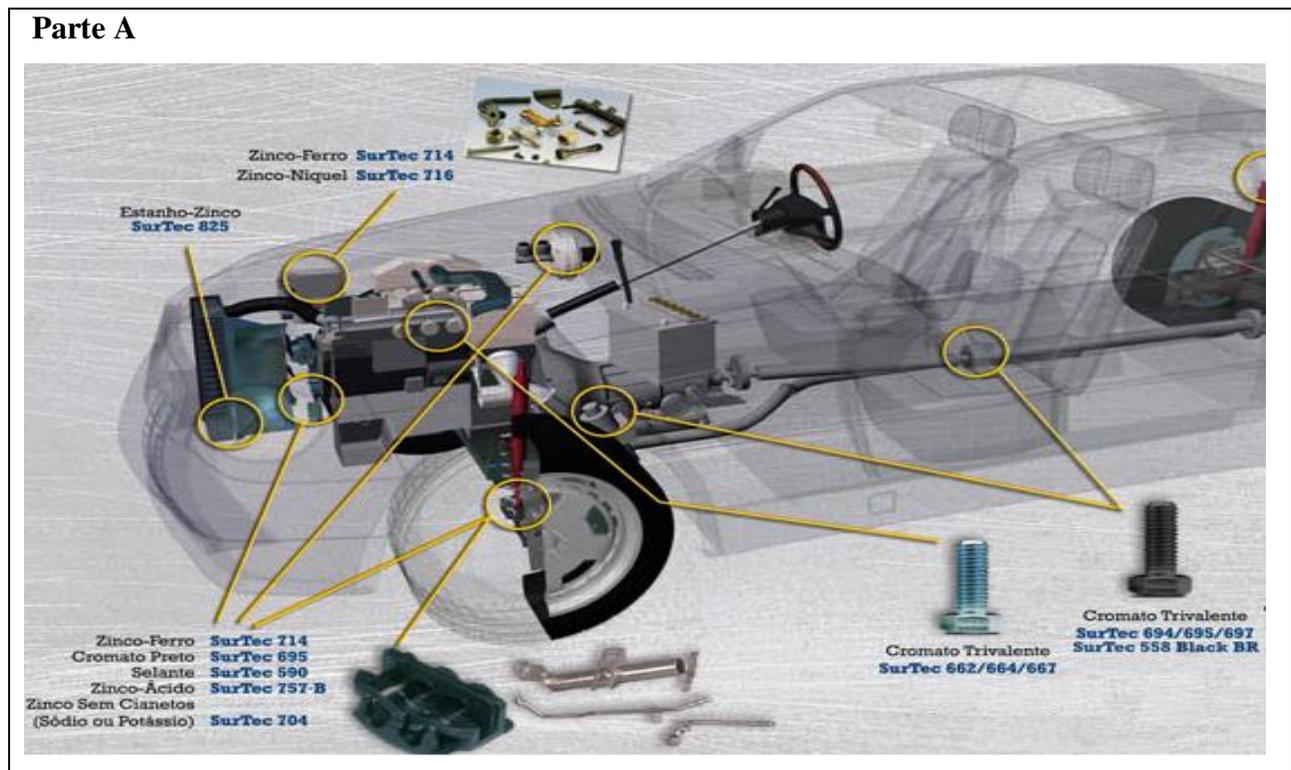
Os aços revestidos com zinco possuem numerosas e variadas aplicações. São utilizados na construção civil, em dutos para distribuição de água, em equipamentos de refrigeração, na indústria automobilística, em estruturas metálicas, equipamentos elétricos e em outras aplicações CABRAL (1979).

Para a obtenção de revestimentos 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 possui propriedades superiores no que diz respeito à proteção contra corrosão, resistência mecânica e a propriedades elétricas ANICA, SITEAVU e GRUNWALDE (1992).

A indústria automobilística utiliza os eletrodepósitos de ligas de zinco com uma grande frequência, pois estas camadas oferecem uma melhor proteção contra corrosão para uma larga faixa de componentes existente nos carros. As ligas utilizadas incluem os elementos ferro, cobalto, níquel e estanho. As excelentes propriedades dos eletrodepósitos de ZnFe, tais como resistência a corrosão, a 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 e SHESHADRI (1996).

A Figura 2.1.1 apresenta um modelo de carro recente, utilizando diversas ligas eletrodepositadas, inclusive a liga ZnFe.



Parte B

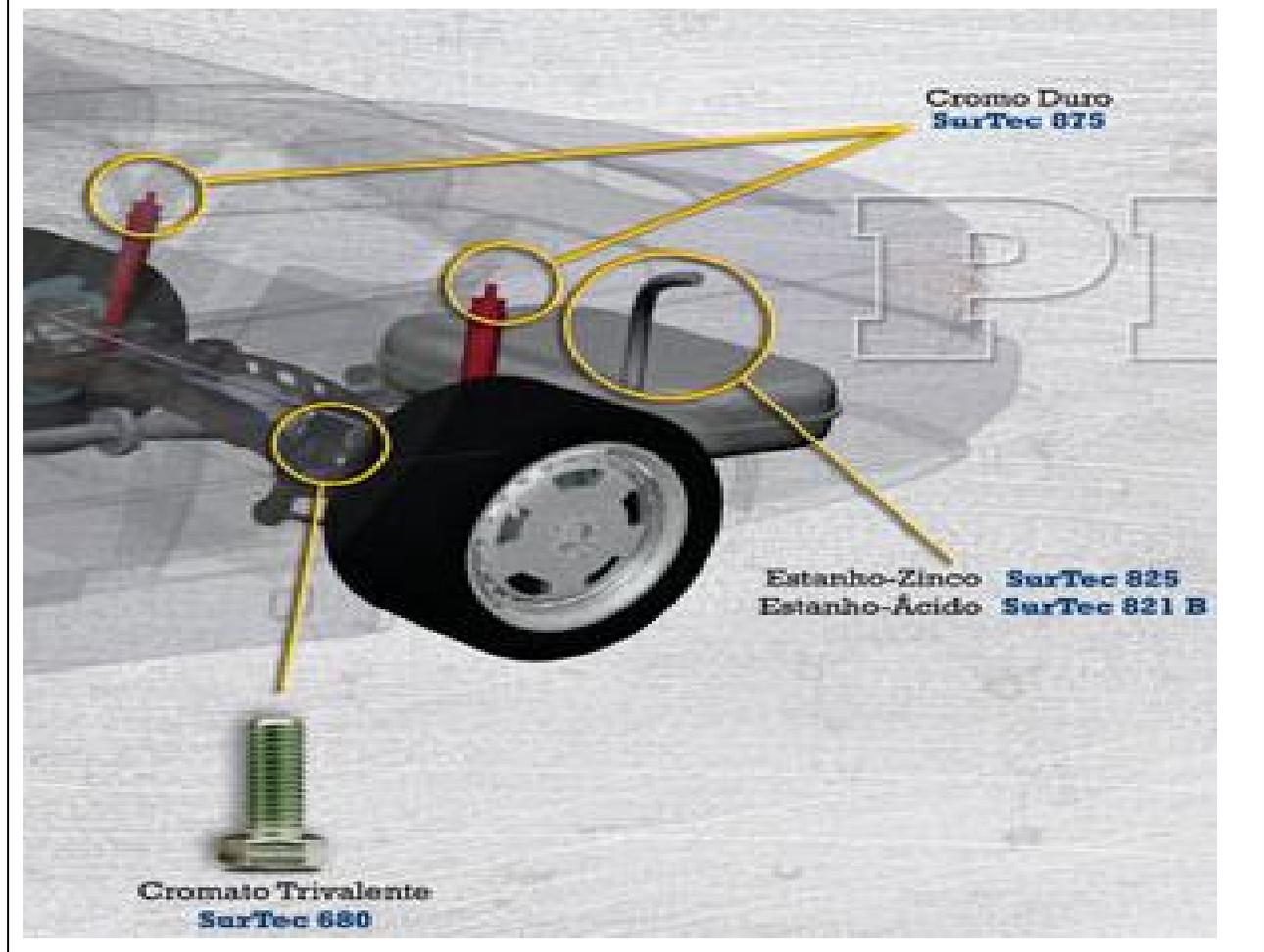


Figura 2.1.1 – Veículo com diversas ligas eletrodepositadas, inclusive ZnFe **Fonte:** Revista Corrosão & Proteção – ABRACO Ano 5 N°20 Mar/Abr 2008 páginas 22 e 23.

Tradicionalmente, a cromatização e/ou passivação por fosfatos são pré-tratamentos empregados em aço para melhorar as características frente a corrosão e para promover uma maior aderência da camada orgânica que será aplicada posteriormente. Porém, é sabido que o cromo hexavalente, 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 tem-se a diretiva 2000/53/EC do Parlamento Europeu "end-of vehicle" que define novos padrões de materiais e processos utilizados na indústria automotiva e, onde partes contendo Cr^{6+} não são mais aceitas desde de 2007 OJEC (2000).

As atuais alternativas que visam à substituição do Cr^{6+} em processos de passivação, apresentam prós e contras, quando propriedades como: resistência à corrosão, adesão de revestimentos orgânicos, resistência à fadiga, desempenho e controle de qualidade são considerados. Entretanto, algumas dessas alternativas apresentam potencial de uso, caso algumas melhorias sejam feitas e os mecanismos envolvidos sejam compreendidos mais a fundo. O trabalho de FERREIRA, et al. (2004) apresenta estudos realizados com sais de terras raras (Ce e La) e o silano bis-(3-[trietoxissilil]-propil) tetrassulfeto (BTESPTS) como substitutos ao processo de passivação à base de cromato para o aço galvanizado. Através de seus estudos puderam comprovar melhorias na resistência à corrosão e aderência em sistemas pintados.

2.2 – Sais de terras raras e suas aplicações

Entre as alternativas possíveis ao uso do Cr^{6+} , os tratamentos com o uso de sais de terras raras tem sido uma solução viável. Os sais de terras raras (TR) foram usados com sucesso em muitos metais e ligas para proteção à corrosão em ambientes aquosos. Referências com o uso de cloretos e nitratos de cério e lantânio para inibição de corrosão em ligas de alumínio ALDYKIEWICZ, et al. (1996) e PALOMINO, AOKI, DEMELO (2006), no aço BERNAL, et al. (1995), LU, et al. (1993) e no aço galvanizado HILTON (1992) e ARAKAMI (2001) são encontrados na literatura relatando bons resultados. O uso dos sais de terras raras como revestimento de conversão é um outro meio de adquirir proteção à corrosão. Estes revestimentos de conversão podem ser feitos por imersão MONTEMOR, SIMÕES, FERREIRA (2001) e MONTEMOR, SIMÕES, FERREIRA (2002) ou por eletrodeposição, BALASUBRAMANIAM, MELENDRES, MANSOUR (1999). Apesar do recente aumento de referências disponíveis na literatura, existe, entretanto, uma discussão no mecanismo de pré-tratamento à base de terras raras (normalmente com cério) que conduzem ao aumento da proteção à corrosão.

Os primeiros experimentos foram feitos por HINTON (1992). Estes trabalhos propunham que as reações catódicas (redução do oxigênio e evolução do hidrogênio) produzissem um ambiente alcalino responsável pela precipitação dos óxidos de terras raras e assim a formação de uma película protetora de superfície.

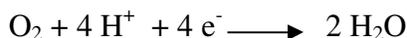
A deposição do cério também foi investigada por ALDYKIEWICZ, DAVENPORT, ISAACS (1996) e ALDYKIEWICZ, DAVENPORT, ISAACS (1995) em ligas de alumínio, o que demonstrou que o cério foi oxidado de Ce^{3+} para Ce^{4+} na solução pelo oxigênio dissolvido e em uma etapa final o mesmo foi precipitado em CeO_2 insolúvel em locais catódicos. Para tanto utilizou técnicas como a XANES (X-ray absorption near-edge spectroscopy) e eletrodo rotatório. Em seu trabalho, verificou que a velocidade de formação dos filmes ricos em cério dependia da cinética de redução do oxigênio. Em condições desaeeradas ocorre pequena deposição de filme e o cério que se deposita encontra-se no estado trivalente. Quando o oxigênio está presente a quantidade de filme precipitada sobre o substrato aumenta e o estado de oxidação do cério é 4+.

O estado de valência do cério em solução é determinado pela seguinte reação POURBAIX(1974):



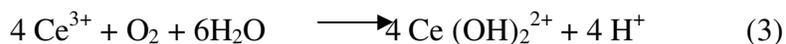
$$E_0 = 1,73 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0591 \log (Ce(OH)_2^{2+}/Ce^{3+}) \quad (1)$$

O pH no qual a reação de oxidação ocorre pode ser predita considerando-se a reação de equilíbrio entre o oxigênio e água:



$$E_0 = 1,229 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0148 \log (pO_2) \quad (2)$$

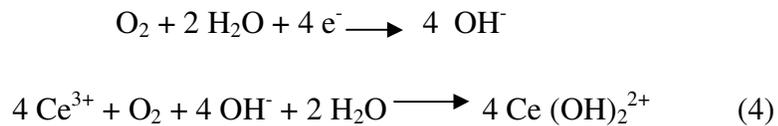
A reação de interesse é a oxidação do Ce (III) para Ce (IV) na solução, a qual é obtida combinando-se as meias reações anteriores:



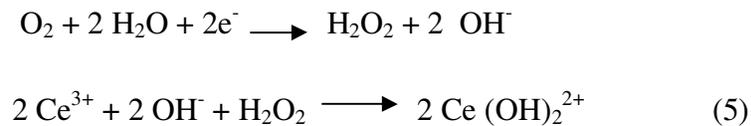
O pH crítico para a reação anterior pode ser encontrado igualando-se as equações 1 e 2, e é encontrado como $\text{pH} = 8,7$.

ALDYKEWICZ (1996) considerou que para haver deposição efetiva do filme, a primeira etapa envolve a oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+} na solução. Para que isso ocorra há dois caminhos que devem ser considerados de acordo com o mecanismo de redução do oxigênio:

1. se a reação de redução do oxigênio se dá pela troca de 4 elétrons, as meia reação catódica e a reação final são as que se seguem:



2. se a reação de redução do oxigênio se dá pela troca de 2 elétrons a situação é a que se segue:



A etapa final é a precipitação de filme insolúvel de CeO_2 devido ao aumento local de pH no eletrodo:



A diferença entre os dois caminhos para a oxidação do Ce^{3+} é a natureza e a localização do oxidante. Para a equação 4 o oxidante é o oxigênio o qual é consumido na vizinhança do eletrodo. O gradiente das duas espécies reativas O_2 e OH^- têm direções opostas, de forma que a reação pode-se dar somente a alguma distância do eletrodo. Para a equação 5 o oxidante é o peróxido, o qual é produzido na vizinhança do eletrodo assim como os íons de OH^- que também são necessários para a reação. Dessa forma, a etapa de oxidação pode se dar próxima à superfície do eletrodo levando a uma deposição mais efetiva do filme de cério.

Para o caso da liga estudada (Al/Cu) ALDYKEWICZ (1996) verificou que nos primeiros estágios de formação do filme havia evidências da presença de uma quantidade significativa de Ce^{3+} no filme. Os autores acreditam que isso se deva a uma precipitação de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ conforme o pH aumenta durante os primeiros estágios da redução de oxigênio.

A redução do oxigênio leva à deposição de um filme rico em cério, mas a formação do filme bloqueia a continuidade da reação de redução do oxigênio. De acordo com os autores esse fato explica a forma de atuação do cério como inibidor da corrosão para ligas de alumínio

contendo cobre, visto que a deposição do filme se dá nos sítios catódicos ativos que contêm inclusões metálicas de cobre.

MONTEMOR et al. (2001) e (2002), investigaram o tempo de tratamento no comportamento da composição química e da corrosão dos revestimentos de conversão do $Ce(NO_3)_3$ no aço galvanizado e descobriram mudanças na composição e na espessura da película com o tempo. O aumento da espessura do filme de cério foi acompanhado pelo enriquecimento de Ce^{4+} e pelo desenvolvimento de defeitos, que diminuíam a resistência à corrosão do aço galvanizado pintado ou não. Os mesmos autores relatam também, que os pré-tratamentos baseados em $La(NO_3)_3$ são mais eficazes do que os tratados com $Ce(NO_3)_3$ ou em $Y(NO_3)_3$. O mecanismo de inibição sobre zinco com pré-tratamento com sais de cério também foi investigado por ARAMAKI (2002), que em seus estudos revela a formação de uma camada rica em hidróxido de cério, formado pela adsorção na superfície hidroxilada do zinco. Esse processo conduz à formação de Ce_2O_3 na superfície do zinco que inibe as reações catódicas. Os diferentes mecanismos propostos na literatura demonstram que o papel das terras raras ainda não está inteiramente compreendido. Entretanto, geralmente se aceita que conduzem ao aumento de proteção contra a corrosão e que são pré-tratamentos ambientalmente amigáveis.

2.3 – Silanos como modificadores de superfícies

O uso dos silanos veio como uma alternativa aos tratamentos convencionais a base de Cr^{6+} , porque são promotores de adesão, protetores de superfícies e seguem as exigências ambientais VAN OOIJ, et al. (1998); VAN OOIJ (2000); ZHU, VAN OOIJ, (2003); VAN OOIJ, ZHU, (2001); FRANQUET, et al. (2003).

Os silanos organofuncionais possuem estruturas tipo $X_3Si(CH_2)_nY$, onde X representa o grupo alquila hidrolisável e Y o grupo organofuncional. Quando o silano possuir dois grupos SiX_3 hidrolisáveis nas extremidades, estas moléculas são denominadas de bis-silanos e possuem estruturas tipo $X_3Si(CH_2)_nY(CH_2)_nSiX_3$.

O desempenho relativo à corrosão de uma variedade de silanos tais como: ureidopropiltrimetoxissilano (UPS), viniltrióxissilano (VS), bis-(1,2-[trióxissilil]etano)

(BTSE) e $(H_5C_2O)_3Si-(CH_2)_3-NH_2$ (γ -APS), também foram estudados por VAN OOIJ, et al. (2000); PUOMI E FAGERHOLM (2001b); ZHU, VAN OOIJ (2003); VAN OOIJ, ZHU (2001); FRANQUET, PEN, TERRY, et al. (2003) ; SANTOS (2005), OLIVEIRA (2006) e os autores concluíram, que os mesmos podem ser usados como agentes anti-corrosivos eficazes, desde que aplicados sob condições apropriadas de processo. Esses incluíram o controle de parâmetros tais como: a concentração da solução contendo o silano, o pH da solução de silano, tempo de hidrólise e procedimento de cura, conforme relatado por FRANQUET, et al. (2003) .

A Tabela 2.1, apresenta alguns silanos comerciais representativos.

Tabela 2.1: Silanos Comerciais Representativos

Grupos organofuncionais	Estrutura química	Abreviações
A. Vinil	$CH_2 = CHSi(OCH_3)_3$	VS
B. Cloropropil	$ClCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	CPS
C. Epoxi	$\begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ CH_2CHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	GPS
D. Metacrilato	$CH_2 = C - COOCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	MPS
E. Amina Primária	$H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	APS
F. Diamina	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	AEAPS
G. Mercaptano	$HSCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	MGPS
H. Estiril catiônico	$CH_2 = CHC_6H_4CH_2NHCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3 \cdot HCl$	CSS

Fonte: Plueddmann (1991)

2.4 - Mecanismo de hidrólise e condensação dos trialcóxissilanos

Os trialcóxissilanos, $RSi(OR^1)_3$, se hidrolisam através de várias etapas em água para originar os silanóis correspondentes, os quais podem se condensar a siloxanos, à medida que são formados. As velocidades de ambas as reações são fortemente dependentes do pH, mas sob condições ótimas, a hidrólise pode ser relativamente rápida, enquanto que a reação de condensação pode ser mais lenta. Alcoxissilanos com substituintes orgânicos R mais volumosos

se hidrolisam mais lentamente devido ao efeito estérico do grupo R comparativamente aos alcóxissilanos com grupos R menos volumosos, PLUEDDEMANN (1991).

A Figura 2.4.1, apresenta a reação de autocondensação de silanois.

* sendo $R = \text{grupo orgânico}$

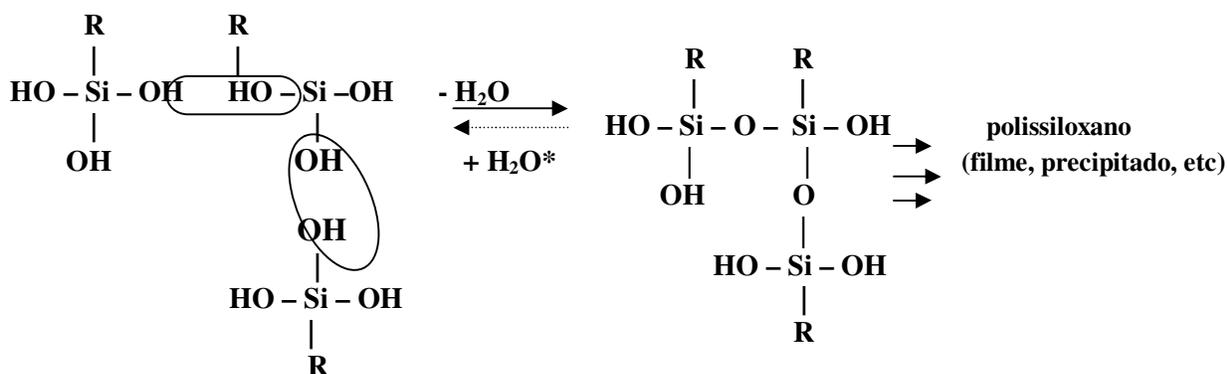


Figura 2.4.1: Reação de autocondensação de silanóis

Para silanos, que requerem catálise para ter uma velocidade de hidrólise razoável, recomenda-se usar ácidos tais como o fórmico ou o acético como catalisadores, já que na faixa ácida de pH os silanóis, silanodióis e silanotrióis são mais estáveis, sendo que a maior estabilidade é alcançada para pH entre 4,5 – 6,5. Esta recomendação não vale para diamino-silanos, já que formariam sais com os ácidos, neutralizando parcialmente o meio.

A Figura 2.4.2 abaixo, apresenta a correlação entre a constante da etapa de condensação de silanóis organofuncionais, em função do pH em soluções aquosas. Observa-se que silanotrióis sofrem condensação mais rápida que silanodióis e estes que silanois.

k_{cond} – velocidade de condensação

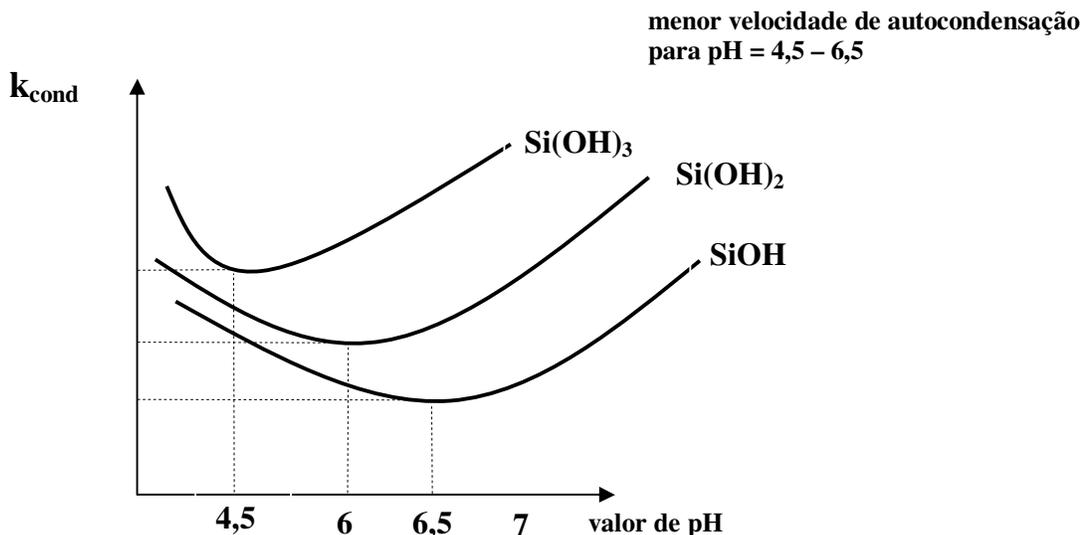


Figura 2.4.2: Correlação entre autocondensação de variedades de silanóis e o pH

A vida útil de uma solução aquosa de silanol poderá ser de 8 horas ou mais de 24 meses, dependendo principalmente do silano usado (natureza do grupo R), da concentração do silanol e do ácido usado. Quanto maior a polaridade do silanol, mais solúveis tende a ser as espécies de oligômeros de silanol condensados. Os diamino-silanos exibem vida longa na prateleira, e os epoxissilanos podem permanecer em solução durante vários meses.

Os silanos menos polares, tais como o vinil e o metacriloxipropilsilano, tendem a formar precipitados em algumas horas, na faixa de pH ácido recomendado, e quase sempre espontaneamente na faixa básica de pH.

Os silanos são solúveis em solventes orgânicos inertes. Devem ser evitados solventes que possam reagir com os grupos organofuncionais, reservados para interação com os grupos de acoplamento do revestimento. Portanto, devem ser evitados solventes cetônicos ou aldeídicos para silanos amino-funcionais, por exemplo.

2.5 - Ancoramento de silanos a superfícies metálicas ou de óxidos

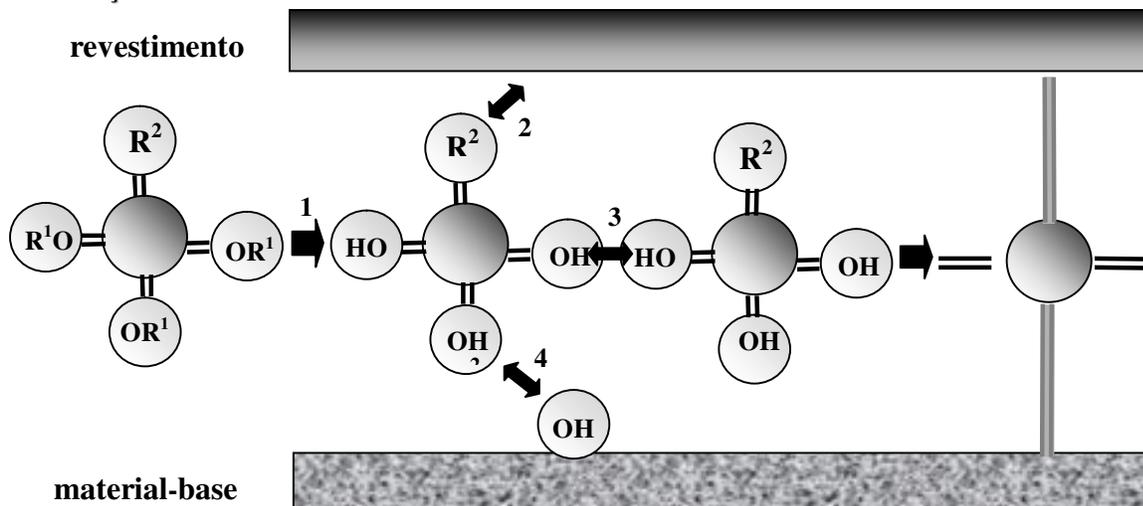
Os silanos organofuncionais têm sido estudados há mais de três décadas como agentes de acoplamento, onde as principais aplicações destes são em sistemas vidro/pintura, metal/pintura e

metal/borracha. Estes silanos possuem numa terminação de cadeia um grupo hidrolisável *Si-OR* e em outra terminação um grupo orgânico funcional. O grupo alcóxido *Si-OR* produz silanol (*Si-OH*) na hidrólise, que tipicamente se liga à superfície do metal por condensação, através do grupo hidroxila presente na mesma, formando a ligação *Si-O-Metal*, que dependendo da natureza do metal, pode ser muito estável. A outra terminação da cadeia consiste em grupos orgânicos específicos, como exemplo os grupos epóxi e amino que podem se ligar com a matriz da pintura ou borracha. SUBRAMANIAN (1999)

A Figura 2.5.1, apresenta o mecanismo de promoção de adesão com alcoxissilanos organofuncionais.

* sendo R^1 = grupo hidrolisável
 R^2 = grupo orgânico funcional

PROMOÇÃO DE ADESÃO COM SILANOS



Etapas para a preparação:

- 1 - Hidrólise do silano
- 2 - Interação química com o grupo de acoplamento
- 3 - Autocondensação de grupos de silanol = formação do filme
- 4 - Interação com o material-base

Figura 2.5.1: Mecanismo de promoção de adesão com alcoxissilanos organofuncionais

2.6 – Definição de uma boa qualidade de película :

Uma boa qualidade de película de silano sobre metal é, de acordo com OOIJ e CHILD (1998), uma película que:

- está covalentemente ligada ao metal por pontes Si—O—metal formadas a partir de grupos: metal—OH e Si—OH
- tem aproximadamente de 50 a 100 nm de espessura
- é homogênea
- forma um filme reticulado por ligações Si—O—Si
- é estável ao ar, ou seja, a interface Si-O-Metal é relativamente estável a hidrólise, e os grupos funcionais de boa a razoável resistência à oxidação
- tem um grande número de grupos funcionais na película que podem reagir com o polímero a ser aplicado subsequentemente sobre o metal tratado

2.7 – Números de camadas

Segundo Franquet (2001), em alguns estudos, principalmente quando se utilizam aminosilanos, existe a tendência dessas moléculas adsorverem na superfície do metal com uma orientação invertida, podendo resultar em três tipos de orientação diferentes do grupo funcional, como mostrado na Figura 2.7.1. Na Figura 2.7.1 observa-se em (a) e (b) os tipos de orientação indesejada, pois o grupo Y está adsorvido pela camada de óxido. Apenas a orientação (c) é a ideal, pois é a única que disponibiliza o grupo funcional Y para reagir com outro silano, adesivo ou polímero que será capaz de formar uma camada de proteção contra corrosão.

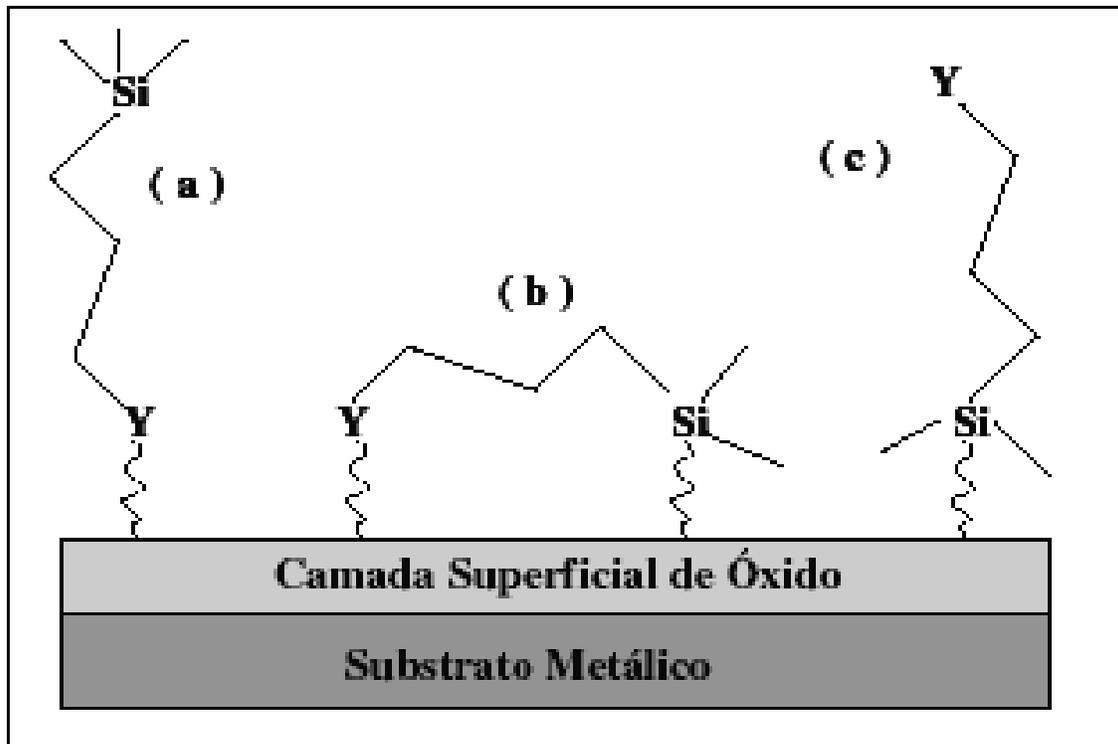


Figura 2.7.1 - Modelo das possibilidades de adsorção da molécula de silano sobre as superfícies metálicas. (a) a ligação via grupo funcional Y; (b) ligação via grupo funcional Y e grupo funcional condensado; (c) interação entre o grupo silanol condensado e a superfície. Fonte: Franquet, et al (2001).

Segundo VAN OOIJ, BEXEL (2003) e OLIVEIRA (2006), o BTSE possui seis grupos alcóxidos, muitos deles disponíveis para reagir com outros grupos alcóxidos, que irão tornar o filme gradualmente reticulado e mais denso; no entanto, se sobre esta primeira camada é depositado um silano organofuncional, este reagirá com o BTSE, formando uma dupla camada com forte ancoragem no substrato e com um elevado grau de organofuncionalidade nas camadas superficiais. Como resultado tem-se uma forte ligação entre o óxido metálico e uma elevada resistência à hidrólise, onde agora existe um filme de BTSE estável em água ou soluções salinas, mesmo sem adição de camadas de tinta.

Na Figura 2.7.2 pode-se observar a representação idealizada de um sistema composto por BTSE e viniltrióxissilano depositados sobre uma camada de óxido, mostrando a camada intermediária fortemente reticulada e resistente.

funcionais ficam então indisponíveis para reagir com o revestimento polimérico (tinta) e a interface filme-metal fica relativamente fraca. No caso, eles normalmente acabam formando somente pontes de hidrogênio (sensíveis à água).

- Depois da hidrólise, o silano pode sofrer reações de policondensação, podendo formar filme ou precipitar sobre a superfície.

A Tabela 2.2 abaixo apresenta alguns dos silanos utilizados com sucesso sobre alguns metais.

Tabela 2.2: Alguns exemplos de silanos para tratamento de metais

Nome do composto	Sigla	Fórmula	Metais tratados
γ -aminopropiltriétoxissilano	γ -APS	$H_2N-CH_2CH_2CH_2-Si(OC_2H_5)_3$	ferro e alumínio
γ -ureidopropiltrimetoxissilano	γ -UPS	$H_2N-CO-NHCH_2CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$	zinco
bis-(1.2-[triétoxissilil] etano)	BTSE	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2-Si(OC_2H_5)_3$	ferro e alumínio
n-[2-(vinilbenzilamino)-etil] 3-aminopropiltrimetoxissilano	SAAPS	$H_2C=CH-C_6H_4-CH_2NHCH_2CH_2NH-CH_2CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$	galvalume

Fonte: Van Ooij e T. Child, 1998

Em recente referência ZHU, VAN OOIJ (2003), relata a eficiência do BTESPTS na proteção à corrosão do Al 2024, sugerindo que a mesma está associada a presença de um filme altamente cruzado, com baixa porosidade e forte adesão o que impede o aparecimento de pontos de corrosão (corrosão por pites) e a atividade catódica.

2.9 – Sais de terras raras e silanos

Os trabalhos desenvolvidos por FERREIRA, et al. (2004), PENG e MAN (2009), registram o pré-tratamento em etapas sobre aço galvanizado, que faz uso de terras raras (Ce ou La) com objetivo de formar uma camada de conversão sobre a superfície do aço galvanizado e também o uso de silano para melhorar a proteção por barreira contra a corrosão. Esses trabalhos (TR+silano) sobre aço galvanizado apresentaram bom desempenho contra corrosão.

Levando em consideração o crescente consumo de eletrodos de ligas de zinco em construções civis, na indústria aérea e automotiva e aplicações industriais, esta tese de doutorado propõe um tratamento alternativo a passivação destes substratos, fazendo-se uso de filmes contendo silanos em substituição ao tratamento convencional de cromato PLUEDDEMANN (1991) que gera cromo hexavalente (Cr^{6+}) poluente e cancerígeno KENDING e BUCHHEIT (2000) juntamente com sais de terras raras (nitratos de Ce e La). Além disso, este tratamento alternativo propõe também o estudo da possibilidade do emprego dessas camadas de terras raras mais silano como barreira protetora.

2.10 - Técnicas para análise de superfície

Várias técnicas são utilizadas para o estudo da superfície dos materiais. A maioria destas técnicas utiliza-se do espalhamento de elétrons, fótons e íons para o estudo de muitas propriedades, tais como, estrutura atômica, estrutura eletrônica e composição química dos átomos presentes na superfície. Algumas destas técnicas também permitem a visualização da superfície, o que torna possível a identificação de porosidade ou falhas na superfície. Dentre elas podemos citar Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão, Espectroscopia de Elétrons Auger (AES), Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS) e Microscopia de Força Atômica (MFA) WILLIAMS e CARTER (1996).

A aplicação da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em filme de BTSE sobre substrato de Alumínio e MEV (Microscopia Eletrônica Varredura), oferece informações complementares sobre o alumínio recoberto com silano. PEN et al. (2003)

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 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).

A utilização da técnica de EIE no estudo do comportamento de pré-tratamentos à base de silanos, tem sido utilizada por vários autores, dentre os quais podemos citar: OOIJ e CHILD (1998), BRUNN (1999), BECCARIA (1999), CONNERS (2000), ZHU (2003), VAN SCHAFTINGHEN (2003), KIM (2004), MONTEMOR (2004) , ZUCCHI (2004), SANTOS (2005), OLIVEIRA (2006) e PALOMINO, et al (2007).

2.11 – Técnicas de avaliação de propriedades de camadas de silanos

-Homogeneidade

A homogeneidade e os defeitos (furos e/ou poros) das películas de silano podem ser indicados com a utilização da técnica de EIE através das respostas gráficas emitidas. Além desta técnica, a Microscopia de Força Atômica fornece a leitura da topografia de filmes finos. A Microscopia Eletrônica de Varredura também pode ser utilizada para investigação do relevo, assim como imagens realizadas de perfil das amostras podem identificar cada fase do sistema através de informações semiquantitativas dos elementos presentes com auxílio do EDS.

-Análise estrutural

O papel da XPS na caracterização da superfície de filmes de polímeros tornou-se tão importante nos últimos anos que sua utilização é desejável para uma descrição completa da natureza da superfície analisada. É uma técnica espectroscópica não-destrutiva que se baseia na análise das energias de ligação dos níveis eletrônicos internos de um elemento, bem como de suas intensidades dos sinais. Assim, podem-se obter informações a respeito da composição e da estrutura química das superfícies de sólidos em geral PIREAUX (1994).

Capítulo 3

3- Procedimento Experimental

3.1 – Substrato metálico

O substrato metálico utilizado para deposição das camadas de terras raras e silanos é o aço carbono revestido com liga ZnFe. A camada de liga ZnFe foi obtida através do processo de eletrodeposição por corrente pulsada. Para deposição utilizou-se banho comercial fornecido pela Tecnorevest. A área de deposição em todos os casos foi de 49,4 cm².

3.1.1 - Obtenção do eletrodepósito de ZnFe

O depósito de liga ZnFe, foi feito em chapas de aço-carbono com área de 49,4 cm² usando uma mini-linha galvânica, esquematizada na Figura 3.1.1:

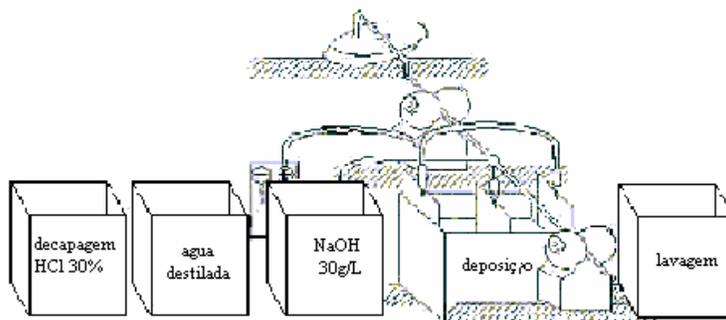


Figura 3.1.1: Desenho da mini-linha galvânica montada no laboratório

Para os processos de eletrodeposição, foi montado um sistema como mostram as Figuras 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3: onde o catodo - pólo negativo - é a amostra onde foi realizada a

eletrodeposição e os dois anodos - pólos positivos - ligados em paralelo são de zinco. Os eletrodos foram ligados no Retificador de Corrente da AMZ, onde o rendimento de ciclo, a frequência do ciclo e a corrente utilizada foram ajustados. A temperatura do processo de eletrodeposição foi ambiente.

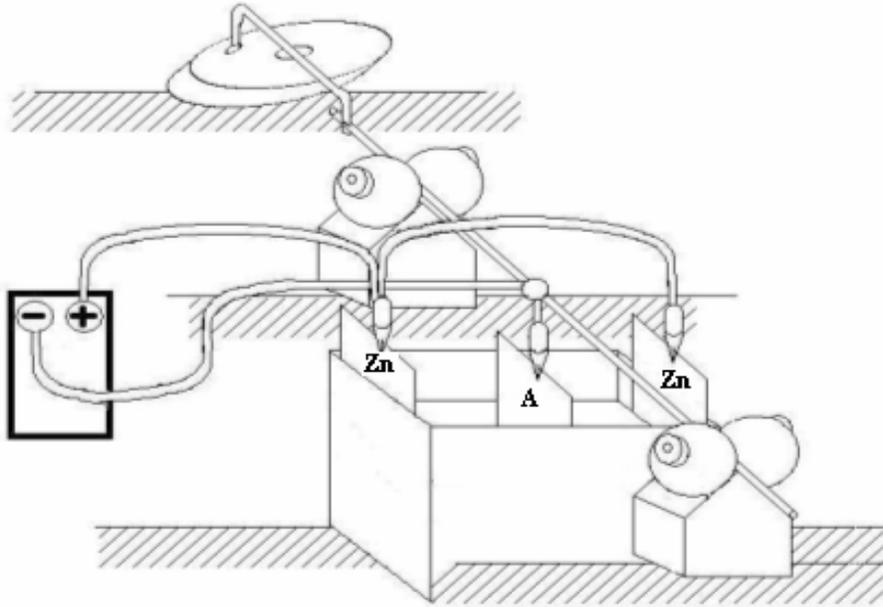


Figura 3.1.2 - Desenho do tanque de deposição usado na eletrólise.

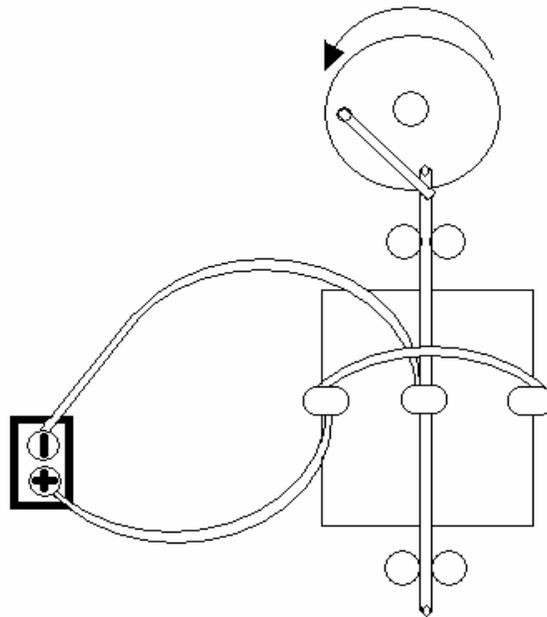


Figura 3.1.3 - Desenho da vista superior da célula eletrolítica com sistema de agitação mecânica.

3.1.2- Seqüência operacional utilizada:

- Desengraxe em banho ultra-sônico com acetona por dez minutos, para remover a camada de óleo e graxa.

- Enxágüe (água corrente da torneira)

- Lixamento (lixa grana 600 ou 800)

- Enxágüe (água corrente da torneira)

- Decapagem ácida (HCl 40% por 1 minuto) para remover camadas de óxidos superficiais.

- Enxágüe duplo (água corrente da torneira)

- Lavagem (água destilada por 1 minuto)

- Neutralização (NaOH 30g/L) por 30 segundos

- Eletrodeposição (ver figuras 3.1.2 e 3.1.3) com agitação do banho de ZnFe

- Enxágüe duplo (água corrente da torneira e depois água corrente destilada)

- Secagem (papel absorvente super macio)

Tabela 3.0 – Substrato e suas características.

Características					
Substrato	Processo	Espessura da chapa (mm)	Espessura do revestimento metálico (µm)	Composição % (EDS)	
Eletrodepósito de ZnFe	Eletrodeposição em banho alcalino Ziron. Tempo de eletrodeposição 10min	1,5	10,0 ± 2,0	Zinco	Ferro
				98,2	1,8

Os eletrodepósitos de ZnFe foram obtidos por corrente pulsada com frequência de 200Hz, rendimento de ciclo 90%, densidade de corrente média de 0,8 A/dm² e temperatura média do banho de 27°C. As condições para o processo de eletrodeposição da liga ZnFe foram obtidas através do boletim técnico ZIRON da empresa Tecnorevest.

A Figura 3.1.4 apresenta as imagens obtidas por MEV para a liga ZnFe. A Figura 3.1.4a apresenta a micrografia em corte transversal mostrando a espessura média obtida para os eletrodepósitos de ZnFe e a Figura 3.1.4b mostra a micrografia da superfície dos eletrodepósitos de ZnFe com granulações típicas em sua morfologia para as condições de eletrodeposição realizada.

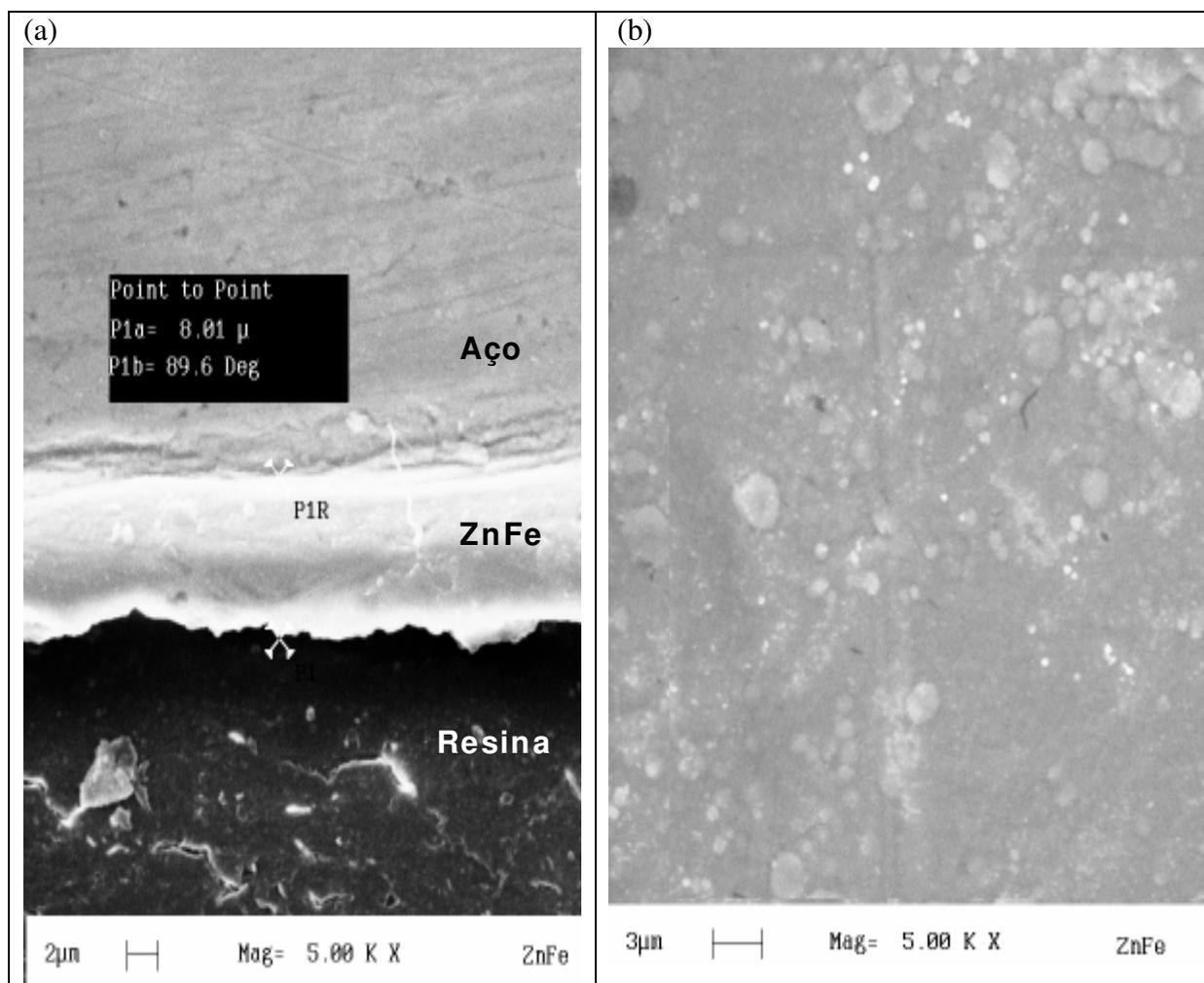


Figura 3.1.4 – Substrato metálico revestido com ZnFe eletrodepositado (a) corte transversal do aço eletrodepositado com Zn/Fe (b) superfície do ZnFe eletrodepositado.

A quantidade relativa de Zn e de Fe presentes nas camadas de ZnFe eletrodepositadas foi determinada através da microanálise semiquantitativa empregando espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e conforme apresentado na Tabela 3 (Composição em %) e em anexo I não houve detecção de contaminantes.

3.2 – Silanos

A Tabela 3.1, apresenta as características físico-químicas dos silanos VS, BTSE e BTESPTS segundo o certificado de qualidade fornecido pela Momentive Performance Materials Indústria de Silicones Ltda.

Tabela 3.1: Características físico-químicas dos silanos VS, BTSE e BTESPTS.

Silanos Análises	VS (Silquest A-171)	BTSE (Silquest A-1289 silane)	BTESPTS (Silquest γ-9805 Silane)
Aspecto	Líquido transparente levemente amarelado	Líquido transparente e amarelado	Líquido claro pálido
Cor (PT/CO)	3	4	Não disponível
Pureza	99,3	103% Polisulfato 0,7% Enxofre livre	
Densidade	0,967	1,099	0,97
Solubilidade em água	Solúvel	Reage lentamente	Reage lentamente liberando etanol
Espectro no infravermelho	Similar ao padrão	Similar ao padrão	Similar ao padrão

Fonte: Certificado de Qualidade da Momentive Performance Materials Indústria de Silicones Ltda.

A Figura 3.2.1, apresenta as estruturas moleculares dos silanos VS, BTSE e BTESPTS.

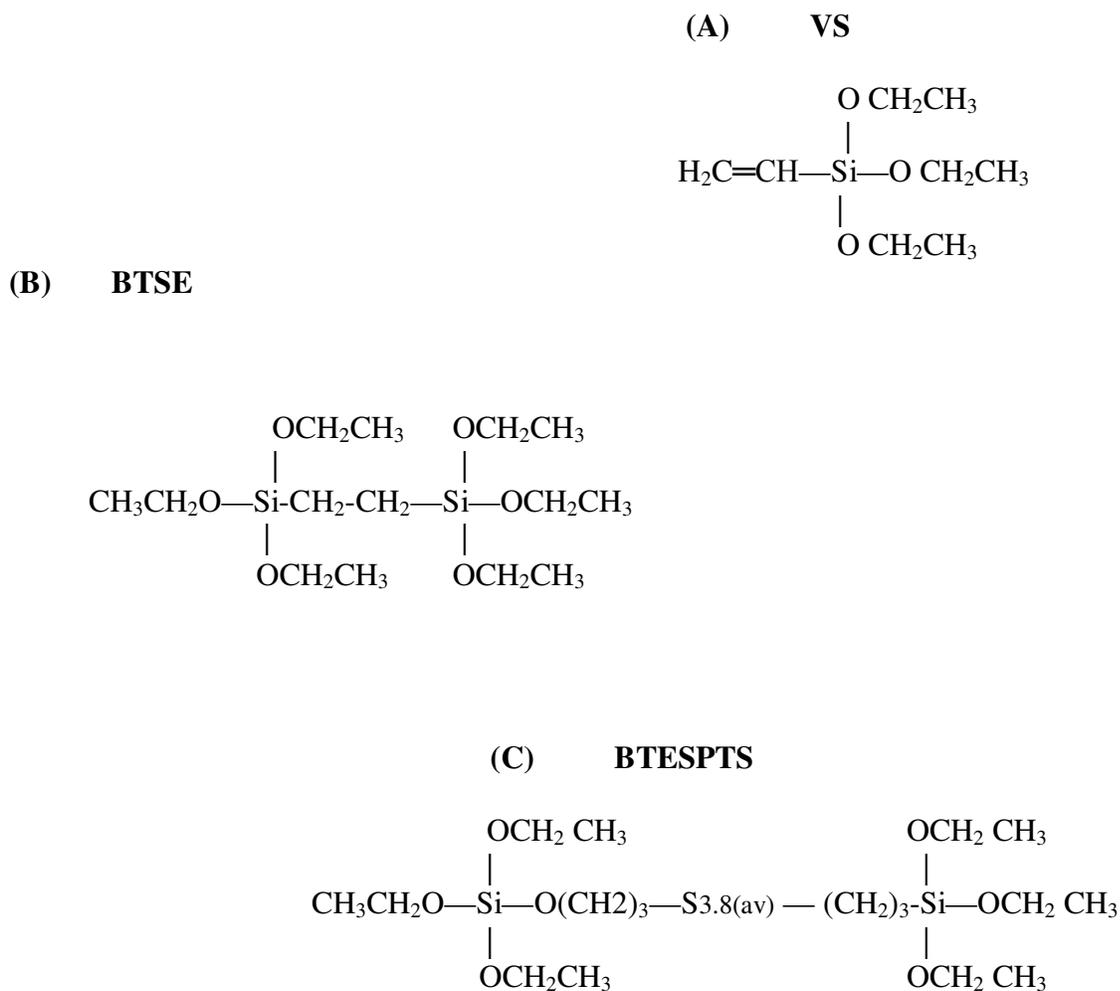


Figura 3.2.1 - Estruturas moleculares do viniltrimetoxissilano (VS), bis-(1.2-[trietoxissilil]etano) (BTSE) e bis-(3-[trietoxissilil]-propil)tetrassulfeto (BTESPTS).

3.3 - Preparação da superfície da liga ZnFe

A superfície da liga ZnFe foi limpa com detergente neutro comercial. A seguir o substrato foi lavado com água destilada e secado ao ar.

A Tabela 3.2, apresenta as etapas realizadas no laboratório para a limpeza e aplicação das soluções de terras raras (TR) e silanos sobre a liga ZnFe efetuadas à temperatura ambiente.

Tabela 3.2 - Etapas para os tratamentos com TR e silanos sobre a camada de liga ZnFe.

Etapa do tratamento	pH	Tempo(min)
Limpeza com Detergente Neutro	~7	2
Lavagem dupla com água de torneira		0,5
Lavagem dupla com água deionizada		0,5
Tratamento com terras raras		3
Tratamento com silano	Conforme o silano	3

3.4- Preparo das soluções

Soluções de terras raras:

As soluções $Ce(NO_3)_3$ e de $La(NO_3)_3$, foram preparadas na concentração de 0,01M a temperatura ambiente.

Soluções de silano:

Uma solução 5% de BTSE foi preparada dissolvendo a alíquota correspondente a este volume de silano em uma mistura de água deionizada e álcool etílico na concentração 50/50 (v/v) com pH resultante final de 4,2. A solução foi feita sob agitação constante à temperatura ambiente e hidrolisada por 1 hora antes do uso, OLIVEIRA (2006).

Uma solução 5% de BTESPTS foi preparada dissolvendo a alíquota correspondente a este volume de silano em uma mistura de água deionizada e álcool etílico na concentração 5/95 (v/v) com pH resultante final de 6,5. A solução foi feita sob agitação constante à temperatura ambiente e após o tempo de 10 minutos da adição do silano BTESPTS a solução foi hidrolisada por 4 dias antes da aplicação FERREIRA, et al. (2004).

Uma solução de 5% de VS foi preparada dissolvendo a alíquota correspondente a este volume de silano em uma mistura de água deionizada e álcool etílico na concentração 50/50

(v/v) com pH resultante final de pH=5,5. A solução foi feita sob agitação constante à temperatura ambiente de 25°C e hidrólizada por 1 hora antes do uso, SANTOS (2005) e OLIVEIRA (2006).

Os valores dos pH das soluções contendo água/etanol foram ajustados com soluções de ácido acético 1 M e/ou hidróxido de amônio 1 M.

3.5 - Aplicação das soluções de silano e terras raras

Para a aplicação das soluções contendo os sais de terras raras e/ou silanos realizada em escala laboratorial pela imersão da liga ZnFe após preparação da superfície, foram realizados dois estudos.

3.5.1 – Primeiro estudo

A tabela 3.3 apresenta as amostras em estudo e os tratamentos realizados de acordo com as etapas abaixo expostas:

1. Somente imersão na solução de terras raras (TR) durante 3 minutos e cura na estufa a $100^{\circ}\text{C} \pm 5$ por 40 minutos e na seqüência secagem à temperatura ambiente por 24 horas.
2. Etapa 1 mais imersão na solução de silano durante 3 minutos e cura na estufa a $100^{\circ}\text{C} \pm 5$ por 40 minutos e na seqüência secagem à temperatura ambiente por 24 horas.
3. Etapa 1 mais imersão na solução de silano BTSE durante 3 minutos e cura na estufa a $100^{\circ}\text{C} \pm 5$ por 40 minutos; na seqüência a amostra descansou a temperatura ambiente por 5 minutos. Depois desse tratamento, a amostra foi imersa na solução de silano (VS ou BTESPTS) durante 3 minutos e uma nova cura a $100^{\circ}\text{C} \pm 5$ durante 40 minutos foi realizada. Na seqüência, o filme secou a temperatura ambiente por 24 horas.

A umidade relativa (UR) ambiente era de aproximadamente 56%.

Tabela 3.3: Amostras e respectivos tratamentos sofridos

AMOSTRAS	TRATAMENTOS		
	1	2	3
ZnFe	—	—	—
ZnFe+Ce	X	—	—
ZnFe+La	X	—	—
ZnFe+La+BTSE	X	X	—
ZnFe+Ce+BTSE	X	X	—
ZnFe+La+BTESPTS	X	X	—
ZnFe+Ce+BTESPTS	X	X	—
ZnFe+La+BTSE+ BTESPTS	X	—	X
ZnFe+Ce+BTSE+ BTESPTS	X	—	X
ZnFe+La+VS	X	X	—
ZnFe+Ce+VS	X	X	—
ZnFe+La+BTSE+ VS	X	—	X
ZnFe+Ce+BTSE+ VS	X	—	X

3.5.2 – Segundo estudo

As modificações e seqüências das imersões foram respectivamente:

1. Imersão do substrato revestido com liga ZnFe na solução de terras raras durante 4,5 minutos e cura na estufa a $100^{\circ}\text{C} \pm 5$ por 40 minutos , seguido de cura à temperatura ambiente por 10 minutos e acondicionamento em dessecador.
2. Imersão do sistema obtido em 1 na solução do silano BTSE durante 10 minutos e cura na estufa a $80^{\circ}\text{C} \pm 5$ por 10 minutos, seguido de secagem à temperatura ambiente por mais 10 minutos e acondicionamento em dessecador.
3. Imersão do sistema obtido em 2 na solução de silano BTESPTS ou VS durante 10 minutos e cura na estufa a $100^{\circ}\text{C} \pm 5$ por 40 minutos. Na seqüência a amostra secou a temperatura ambiente por 24 horas.

A umidade relativa (UR) ambiente era de 30%.

3.6 – Temperatura em estufa

A temperatura de 100°C por 40 min foi adotada por 3 motivos:

1) Para evitar que a cura ou ligações cruzadas nos filmes de silano reduzissem a reatividade desses filmes em relação a outro filme que pode ser aplicado sobre o mesmo.

2) Para não alterar a morfologia da liga de ZnFe, que sofre alterações importantes em suas propriedades contra corrosão quando submetido a temperaturas superiores à 110°C, KAUTEC, SAHRE, PAATSH (1994).

3.7 – Análise de XPS (Espectroscopia Fotoelétrica de Emissão de Raios-X)

Os espectros de XPS para as amostras analisadas foram obtidos com um espectrometro VSW HA100, operando com analisador hemisférico em modo de transmissão constante, o que resulta numa largura da linha para Au 4f_{7/2} de 1.6eV. Para excitação dos elétrons foi utilizada radiação K α do Al, 1486,6 eV. A pressão durante as medidas foi sempre inferior a 2x10⁻⁸ mBar. Efeitos de carregamento foram corrigidos através da linha de C1s cuja energia de ligação foi fixada em 284,6 eV. A perpendicular à superfície da amostra foi paralela ao eixo do analisador para todas as análises.

3.8 - Ensaio de EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados sobre o potencial de circuito aberto na faixa de frequência de 10⁻² a 10⁵ Hz e 5 pontos por década, utilizando-se um potenciostato modelo 273A da EG&G em conjunto com um analisador de frequência Lock-in PAR 5210. Para o gerenciamento dos ensaios e aquisição dos dados foi utilizado o software PowerSine (PAR) . A amplitude da função senoidal de tensão usada foi de 10mV.

A Figura 3.8.1, apresenta o esquema dos equipamentos utilizados para os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

A célula de três eletrodos para amostras planas, Figura 3.8.2, continha um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE), uma grande grade de platina como contra-eleto-rodo e eletrodo de trabalho formado pela liga de ZnFe com área de 19,6 cm² revestida pelos filmes de TR e/ou silano. Uma solução 0,05M de NaCl foi usada como eletrólito para caracterizar as camadas.

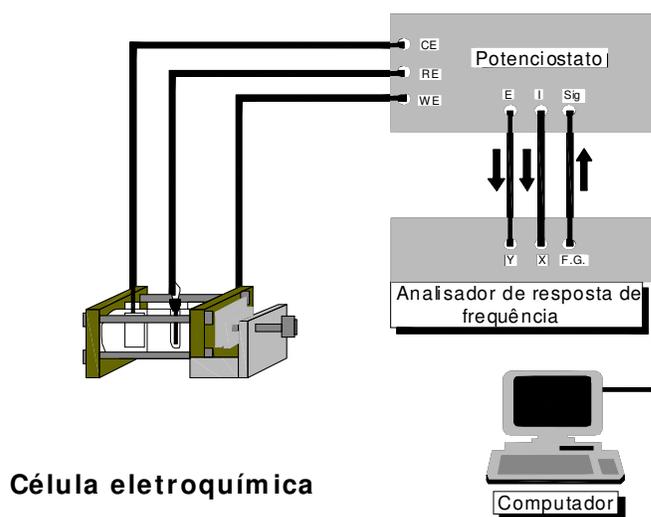


Figura 3.8.1 - Esquema dos equipamentos utilizados para os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

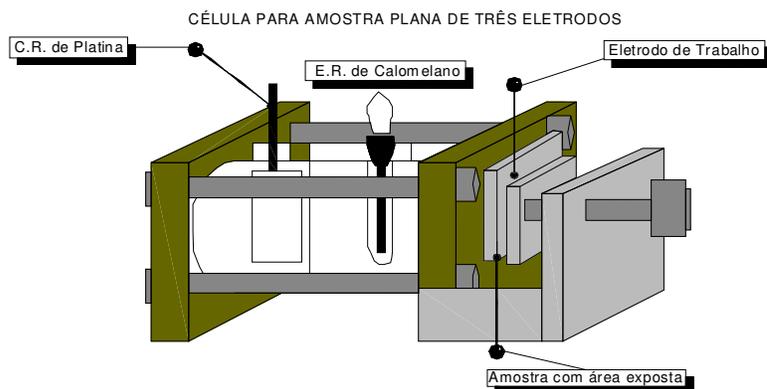


Figura 3.8.2 – Esquema da célula utilizada experimentalmente para amostras planas

3.9 - Ensaio de Polarização

Curvas de polarização das amostras e da liga ZnFe foram obtidas em solução de NaCl 0,05M usando o eletrodo de calomelano saturado como referência e platina como contra eletrodo. As curvas de polarização foram inicialmente obtidas num intervalo de -250mV a 250 mV em relação ao potencial de circuito aberto numa velocidade de 0,166 mV/s. Para separar as curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica novas curvas foram levantadas num intervalo de -1,0 a 0,0 V e -1,0 a -2,0 V em relação ao E_{SCE} na velocidade 0,166 mV/s, respectivamente. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e meio naturalmente aerado.

3.10 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfície das amostras foi observada com um microscópio eletrônico de varredura JEOL JXA-8040A com uma tensão de aceleração de 5keV e 25keV e uma emissão de filamento de 200uA. Para confirmação da existência dos depósitos de silano foi realizado concomitantemente análises de EDS, determinando de forma semiquantitativa a porcentagem atômica dos elementos químicos presentes em cada fase do sistema.

3.11- Fotografias do ataque químico dos filmes em solução de NaCl 0,05M por 72horas

Objetivando conhecer qualitativamente o comportamento de resistência à corrosão dos sistemas silanos + TR/ZnFe e da liga ZnFe, os mesmos foram avaliados visualmente após o ensaio de corrosão em NaCl 0,05 M por 72 horas. As imagens foram obtidas com câmera fotográfica digital da Olympus corporation modelo D-390.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 - Considerações Gerais

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na caracterização dos filmes de silanos e/ou de terras raras aplicados como protetores e/ou inibidores de corrosão na superfície do aço carbono eletrodepositado com liga ZnFe, bem como a discussão dos mesmos de maneira a se conhecer qual dos filmes apresentaram as melhores características de proteção por barreira contra corrosão.

Na seção 4.2 serão apresentados os resultados de XPS para a liga ZnFe imersa em solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e liga ZnFe imersa em solução de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ curadas a 100°C por 40 minutos, objetivando comprovar a presença de CeO_2 , Ce_2O_3 e La_2O_3 sobre a superfície da liga ZnFe.

A seguir serão introduzidos os resultados relacionados aos ensaios de resistência à corrosão por EIE para cada um dos filmes aplicado sobre a liga ZnFe em meio de NaCl 0,05M e em seguida, uma comparação será feita entre eles com as imagens obtidas por MEV e análises de EDS, antes e depois das 72 horas de ensaio de corrosão em NaCl 0,05M. Na seqüência virão as análises dos ensaios de polarização relacionadas com os resultados das análises de EIE.

Na seção 4.5 foi realizada uma comparação qualitativa entre todos os sistemas estudados por EIE para facilitar a análise do comportamento eletroquímico geral dos mesmos seguidos por uma comparação entre os melhores sistemas selecionados. Para finalizar foram mostradas as fotografias da liga ZnFe e das amostras antes e depois do ensaio de corrosão em solução de NaCl 0,05M por 72 horas para facilitar a comparação visual dos sistemas selecionados.

4.2 – Caracterização dos filmes por XPS

Os primeiros resultados a serem apresentados são os de XPS. A partir desses resultados é que foi possível provar a presença de CeO_2 , Ce_2O_3 e La_2O_3 sobre a superfície da liga ZnFe.

Como os filmes de óxidos formados sobre a superfície da liga ZnFe são bastante finos a análise por XPS foi fundamental nesse estudo, pois essa técnica é capaz de analisar as primeiras camadas atômicas (20-50Å), tanto de composição elementar como de ambiente químico.

Os espectros de Zn2p, O1s, N1s e Ce3d obtidos por XPS sobre a superfície da liga ZnFe tratada com soluções contendo $Ce(NO_3)_3$ e $La(NO_3)_3$ e curadas a 100°C por 40 minutos são apresentados nas Figuras 4.2.1 e 4.2.2.

As Figuras 4.2.1a e 4.2.2a mostram os espectros de Zn2p^{3/2} relativos ao estado químico do Zn e como pode ser observado em 1020eV o zinco se apresenta na forma Zn⁰. As Figuras 4.2.1b e 4.2.2b apresentam os espectros de O1s e em 530eV o oxigênio mostra-se na forma de O²⁻.

A Figura 4.2.1c apresenta o espectro de N1s, o nitrogênio em 403eV mostra-se na forma de NO₂⁻ e na Figura 4.2.2c como NO₃⁻ e NO₂⁻ em 407 e 403eV respectivamente. Nota-se, no entanto, que somente traços desses ânions foram detectados.

A Figura 4.2.1d apresenta o espectro de Ce3d^{5/2} e em 880 e 885eV o cério mostra-se na forma de Ce₂O₃ e em 882eV na forma de CeO₂ segundo TROMAT, GAUTIER-SOYER e BORDIER (1995).

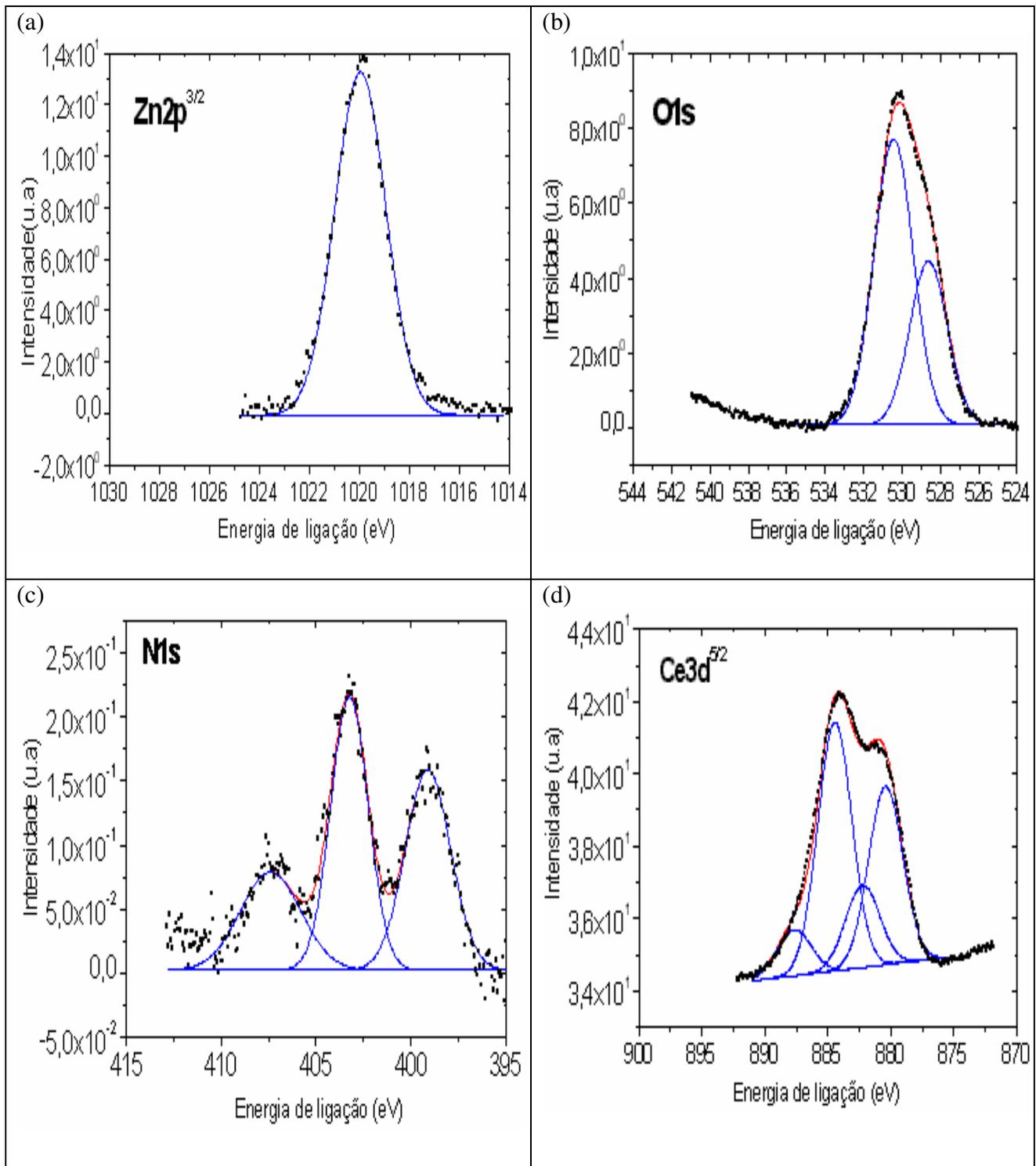


Figura 4.2.1 - Espectros de XPS para Zn2p^{3/2}, O1s, Ni1s e Ce3d^{5/2} obtidos sobre a superfície da liga ZnFe tratada com Ce(NO₃)₃ e curada a 100°C por 40 minutos.

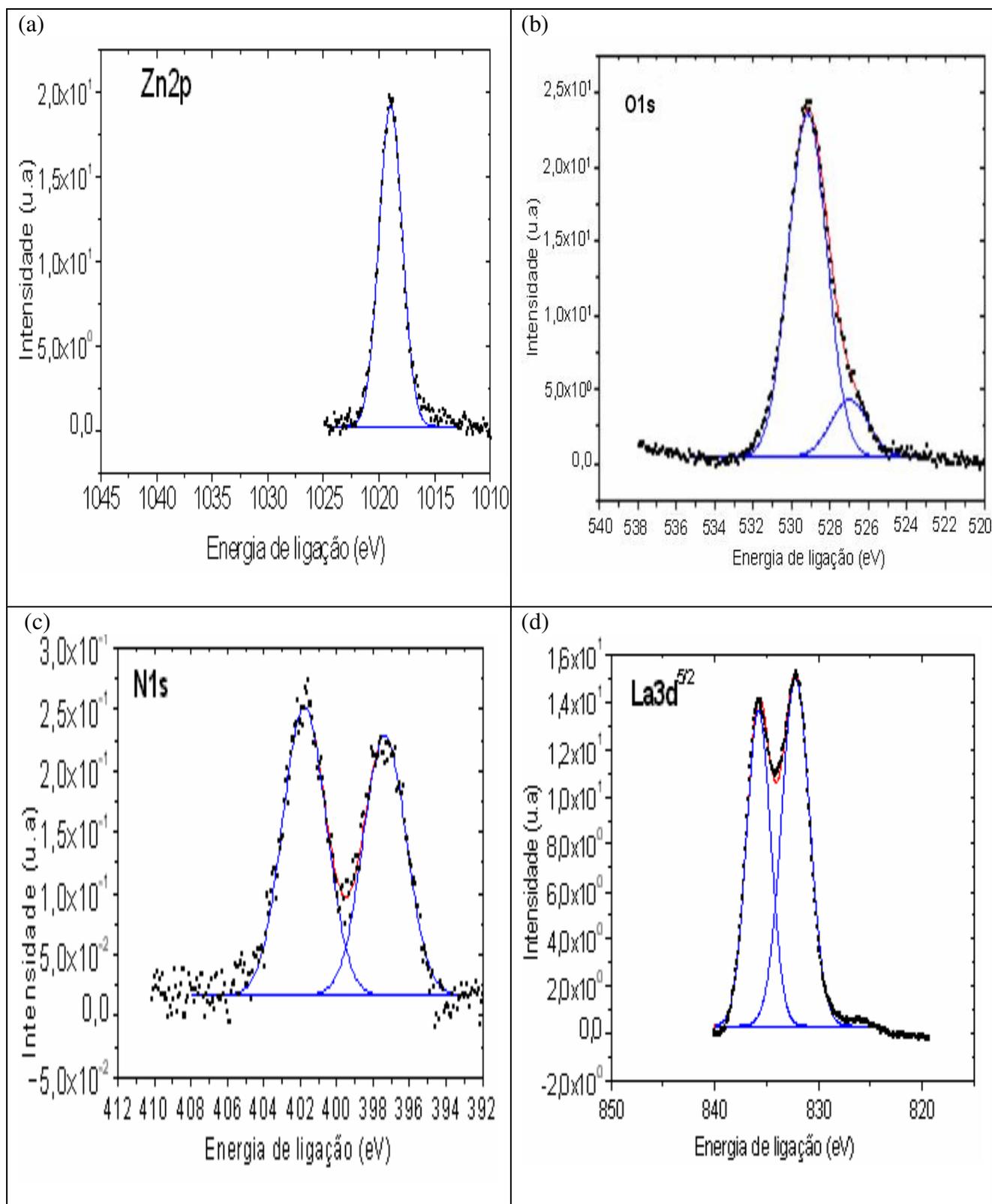


Figura 4.2.2 - Espectros de XPS para Zn2p^{3/2}, O1s, N1s e Ce3d^{5/2} obtidos sobre a superfície da liga ZnFe tratada com La(NO₃)₃ e curada a 100°C por 40 minutos.

A Figura 4.2.2d apresenta o espectro de $\text{La}3d^{5/2}$ que em 832eV esta na forma de La_2O_3 . HOUNG, THORN (1980).

No anexo II encontra-se a Tabela II-1 que contém as energias de ligação (eV), largura a meia altura em (eV) e áreas relativas dos elementos e compostos presentes nas amostras.

4.3 – Caracterização dos filmes por EIE, MEV e EDS

Os segundos resultados a serem apresentados são os resultados obtidos por EIE seguidos por MEV e EDS, o que possibilitou selecionar para as demais caracterizações os sistemas silanos+TR/substratos. As seções serão separadas em relação aos sistemas 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 filmes e a camada de liga ZnFe. 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 as amostras serão apresentados de forma temporal e sempre em comparação com o primeiro momento do ensaio de corrosão para a liga ZnFe. Os diagramas de Bode mostrando a evolução da impedância com o tempo de reação para a camada de liga ZnFe estão apresentadas no anexo II de maneira a introduzir seu comportamento.

Tabela 4.1: Denominação das amostras.

Amostras	Filmes obtidos a partir de:	Substrato
ZnFe+Ce	Ce_2O_3 e CeO_2	ZnFe
ZnFe+La	La_2O_3	
ZnFe+La+BTSE	La_2O_3 +BTSE	
ZnFe+Ce+BTSE	Ce_2O_3 e CeO_2 +BTSE	
ZnFe+La+BTESPTS	La_2O_3 +BTESPTS	
ZnFe+Ce+BTESPTS	Ce_2O_3 e CeO_2 +BTESPTS	
ZnFe+La+BTSE+ BTESPTS	La_2O_3 +BTSE+BTESPTS	
ZnFe+Ce+BTSE+ BTESPTS	Ce_2O_3 e CeO_2 +BTSE+BTESPTS	
ZnFe+La+VS	La_2O_3 +VS	
ZnFe+Ce+VS	Ce_2O_3 e CeO_2 +VS	
ZnFe+La+BTSE+ VS	La_2O_3 +BTSE+VS	
ZnFe+Ce+BTSE+ VS	Ce_2O_3 e CeO_2 +BTSE+VS	

As amostras foram denominadas, em função das soluções que contém silano, independentes do pH das soluções como:

VS: 5% em volume do silano viniltrimetoxissilano em solução 50/50 de água/etanol.

BTSE: 5% em volume do silano bis (1,2 - [trietoxissilil]etano) em solução 50/50 de água/etanol.

BTESPTS: 5% em volume do silano bis-(3-[trietoxissilil]-propil)tetrassulfeto em solução 5/95 de água/etanol.

4.3.1 – Filmes obtidos a partir dos sais de terras raras (Sistemas ZnFe+Ce e ZnFe+La)

As Figuras 4.3.1 e 4.3.2 apresentam os resultados de EIE obtidos para os sistemas ZnFe+Ce e ZnFe+La em diferentes tempos de ensaio de corrosão em NaCl 0,05M respectivamente. Como podem ser observadas nos diagramas, as amostras contendo os sais de terras raras (TR) apresentam valores de módulo de impedância maiores que os encontrado para a liga ZnFe no primeiro momento de reação ($t=0$), Figuras 4.3.1a e 4.3.2a. Esse comportamento pode ser resultado de reações que estão ocorrendo nas superfícies, como formação de óxidos/hidróxidos, (por causa dos átomos de Ce e La ou mesmo dos elementos constituintes da liga eletrodepositada sobre o aço carbono, ou seja, Zn e o Fe).

Esse resultado no módulo de Z reflete no ângulo de fase, pois a partir de T4 surgem duas constantes de tempo (Figura 4.3.1b). Nos dois primeiros tempos de imersão há um ligeiro deslocamento do pico de ângulo de fase no eixo da frequência em relação à amostra de liga ZnFe; além disso, há um pequeno aumento no valor do ângulo de fase. Esse resultado pode estar relacionado a alterações do filme contendo óxidos de Ce^{3+}/Ce^{4+} na superfície. Com o passar do tempo de reação essa camada contendo o cério parece sofrer alterações/reações as quais são indicadas pela presença das duas constantes de tempo mencionadas anteriormente. Ainda, com o passar do tempo de reação novamente vai ocorrendo um deslocamento na frequência onde aparece o maior pico de ângulo de fase, que vai se deslocando para frequências próximas a camada de liga ZnFe, ou seja, quanto mais longo o tempo de reação o substrato tende a ficar exposto.

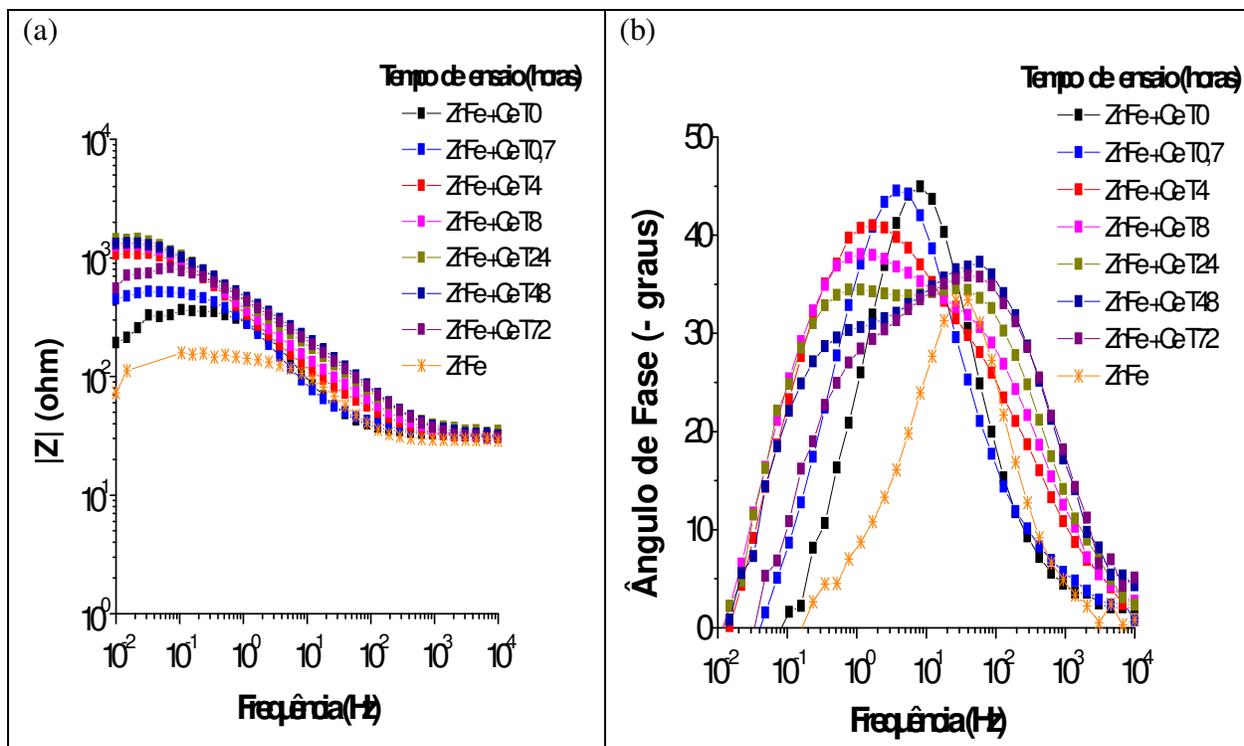


Figura 4.3.1 – Diagrama de Bode para a liga de ZnFe + Ce em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio ($t=0$).

Os mecanismos de ação inibidora com o uso de TR vêm sendo comprovados com diversas referências bibliográficas relacionadas à proteção à corrosão do aço galvanizado HINTON (1992) e ARAMAKI (2001), aço BERNAL S., et al. (1995), LU e LIVES (1995) e ligas de alumínio ALDYKIEWICZ, DAVENPORT e ISAACS (1995) e (1996). As propriedades inibidoras de corrosão do cério podem ser explicadas devido a formação de filmes de óxidos/hidróxidos de cério misturados a pequenas quantidades de compostos de zinco inibindo as reações catódicas, segundo estudos de ARAMAKI (1999) e (2001), ALDYKEWICZ, et al. (1995), HINTON (1992).

A Figura 4.3.2 apresenta o comportamento do filme contendo os átomos de La sobre a liga ZnFe com o passar do tempo e indica um comportamento semelhante ao do Ce porém com valores de $|Z|$ e ângulos de fase menos expressivos. Essa menor expressividade pode estar relacionada a reações mais rápidas e/ou produtos de reações menos protetores. No final da imersão, vê-se que os valores de ângulos de fase estão em média 50% mais baixos, indicativos de reações.

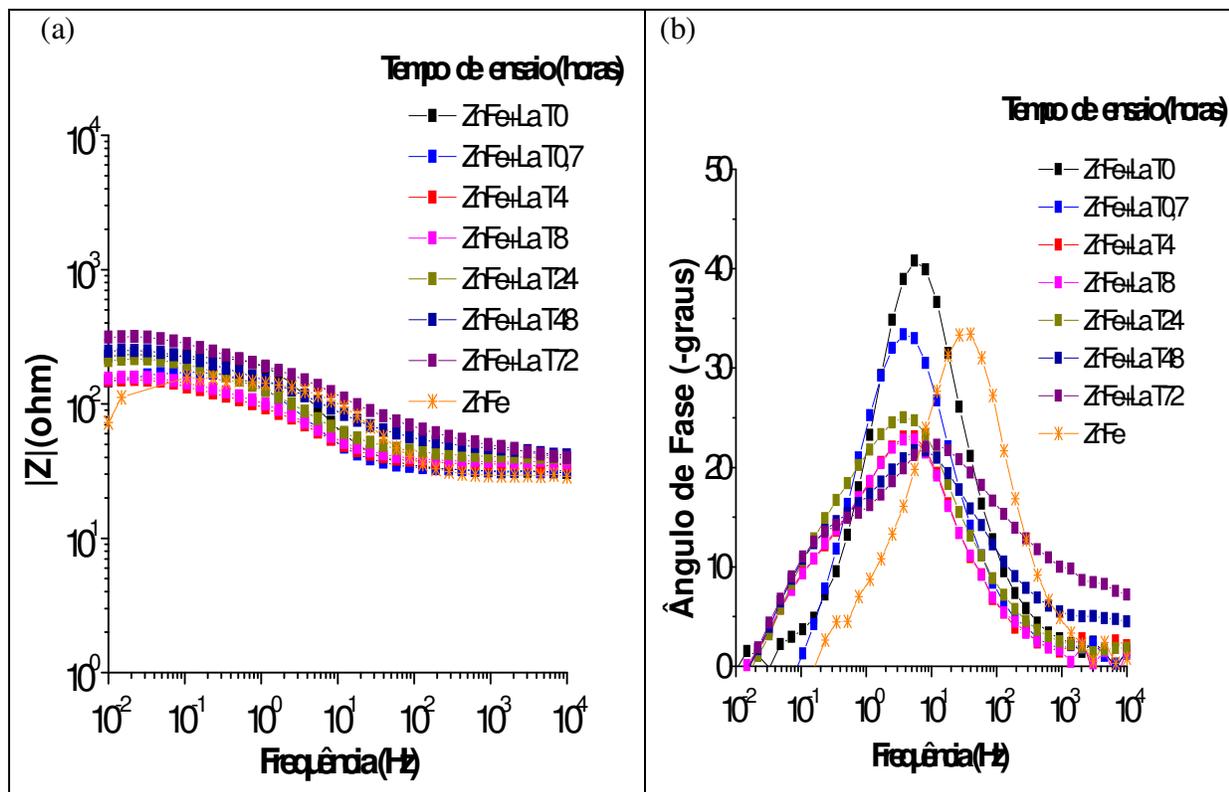


Figura 4.3.2 – Diagrama de Bode para a liga de ZnFe + La em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio ($t=0$).

Íons de La podem ser usados como inibidores de soluções aquosas para proteção do Alumínio, Magnésio e aço ABALLE, et al. (2001); RUDD, BRESLID e MANSFELD, (2000) e BERNAL, et al. (1995). A proteção a corrosão da liga ZnFe na presença de átomos de La pode ser atribuída a formação de um filme composto de La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ e pequenas quantidades de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e ZnO e os resultados de impedância indicam esse comportamento.

As Figuras 4.3.3 e 4.3.4 apresentam as micrografias das amostras de ZnFe + Ce e ZnFe + La antes e depois dos ensaios de corrosão em solução de NaCl 0,05M. Como pode ser visto, as superfícies das amostras antes dos ensaios apresentam-se sem nenhum defeito aparente. Após 72 horas de reação a amostra ZnFe + Ce apresenta vários, porém pequenos pontos negros espalhados de forma homogênea, como podem ser observados na Figura 4.3.3b.

A técnica de EDS não é ideal para a detecção dos elementos leves, e as microanálises realizadas nas amostras foram úteis, no sentido de se conhecer os elementos químicos presentes. Através das análises pontuais pode-se assumir oxidação nos pontos 1, 2 e 3 que na Tabela 4.2 pode estar indicando a formação de Ce_2O_3 e $Ce(OH)_3$ sobre as regiões catódicas, formando assim um filme de óxidos que fosse capaz de impedir a continuidade da reação de redução de oxigênio.

Tabela 4.2 – Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce. após 72 horas de ensaio de corrosão.

	<i>O-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Zn-K</i>	<i>Ce-L</i>
<i>ZnFe+Ce_pt1</i>	33.12	36.76	29.95	0.17
<i>ZnFe+Ce_pt2</i>	30.75	40.20	28.86	0.18
<i>ZnFe+Ce_pt3</i>	43.77	28.56	27.33	0.34
<i>ZnFe+Ce_pt4</i>	14.26	12.44	73.00	0.30

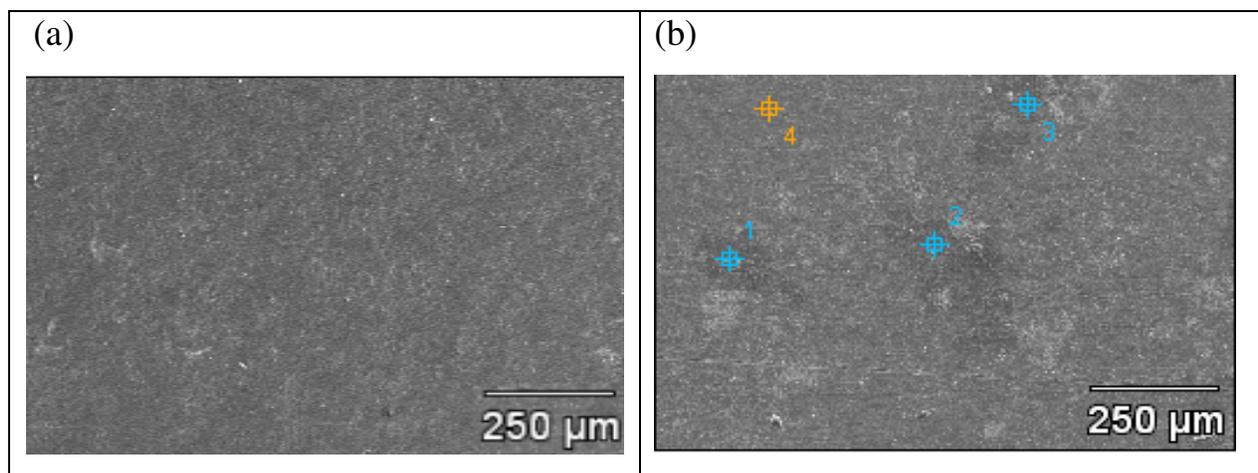


Figura 4.3.3: Imagens obtidas por MEV da amostra de ZnFe + Ce (a) sem corrosão; (b) 72horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5kV e 25kV respectivamente.

A Figura 4.3.4b apresenta a micrografia da superfície da amostra ZnFe+La após 72 horas de ensaio de corrosão em solução de NaCl, podendo-se observar pontos de oxidação no formato de largos círculos e bastante espalhada pela amostra, o que corrobora com as informações fornecidas pelos diagramas de impedância. Na Figura 4.3.2(b), nota-se após 48 horas de ensaio, ocorre o surgimento de uma segunda constantes de tempo em baixas frequências, sugerindo a formação de compostos como La_2O_3 , $La(OH)_3$ e pequenas quantidades de $Zn(OH)_2$ e ZnO . Através das análises pontuais na Tabela 4.3, essa oxidação pode estar ocorrendo nos pontos 1 e 2 visto que, ocorre um aumento da quantidade relativa de oxigênio e diminuição da quantidade

relativa de Zn nessas regiões. O ponto 3 apresenta-se praticamente intacto, devido à alta quantidade relativa de Zn e pequena de Fe.

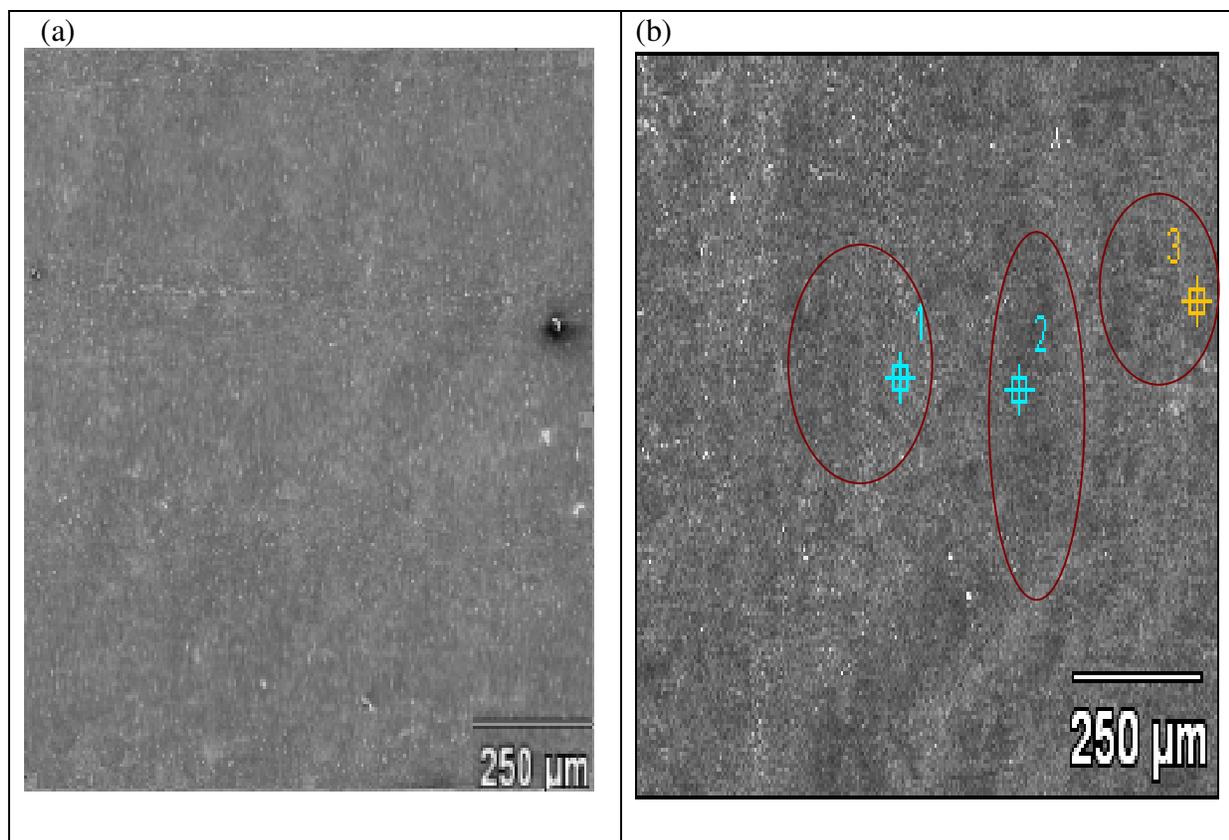


Figura 4.3.4: Imagens obtidas por MEV da amostra de ZnFe + La (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5kV e 25kV respectivamente.

Tabela 4.3 – Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ La, após 72 horas de ensaio de corrosão.

	<i>O-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Zn-K</i>	<i>La-L</i>
<i>ZnFe+La pt1</i>	35.68	40.87	43.00	0.25
<i>ZnFe+La pt2</i>	32.12	50.04	17.60	0.24
<i>ZnFe+La pt3</i>	20.99	8.70	70.20	0.11

As Figuras 4.3.5, 4.3.6, 4.3.7 e 4.3.8 apresentam as análises por EDS, que acoplado ao MEV, permitiu a realização da microanálise semiquantitativa sobre as amostras buscando dessa forma, conhecer a distribuição dos átomos nos sistemas estudados antes dos ensaios de corrosão.

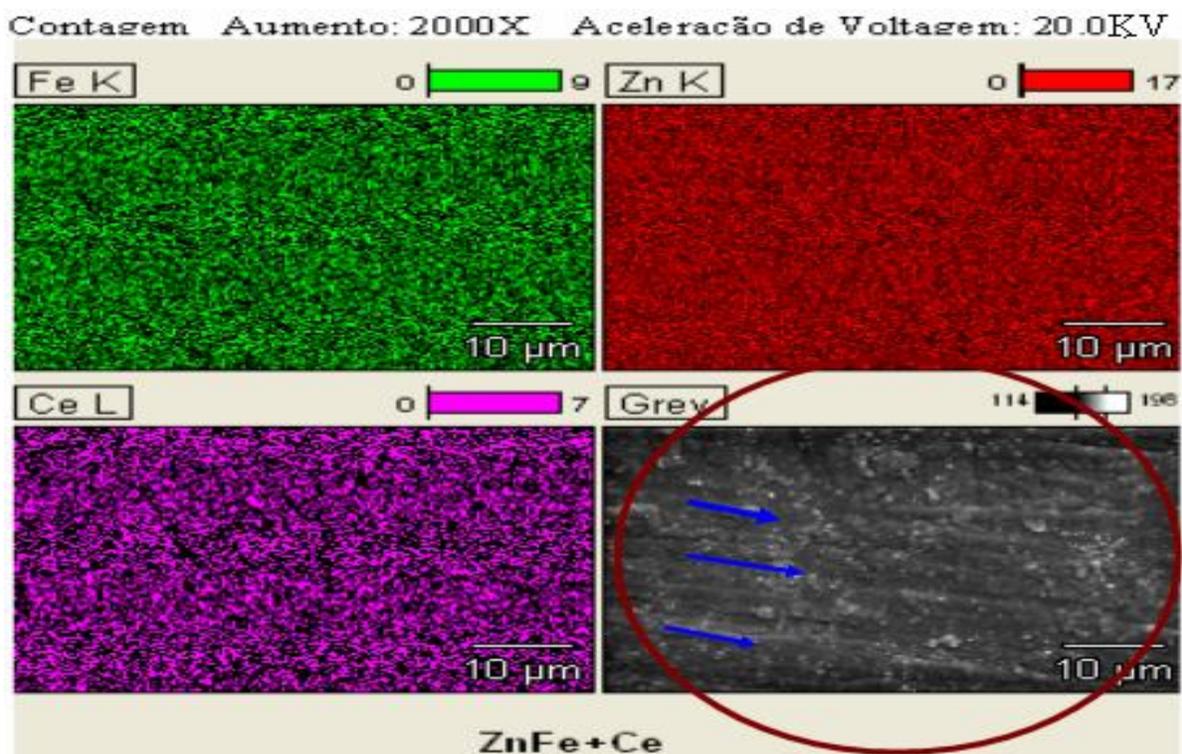


Figura 4.3.5: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ Ce antes do ensaio de corrosão.

No mapeamento apresentado na Figura 4.3.5, podemos notar uma distribuição bem homogênea dos elementos por toda a superfície da amostra. A micrografia circutada mostra o relevo da superfície com ausência do mapeamento. Nota-se uma preferência horizontal na deposição dos filmes de óxidos; obtidos pelo processo de imersão da liga ZnFe na solução contendo Ce^{3+} , e essa morfologia é corroborada pelos estudos realizados por LUPP (2003).

Tabela 4.4 – Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce antes do ensaio de corrosão.

<i>Elementos</i>	<i>Quantidade</i>	<i>Conc % Peso</i>	<i>Concentração %Atômica</i>
<i>Fe K</i>	7464	6.84	8.00
<i>Zn K</i>	43291	91.28	91.13
<i>Ce L</i>	1617	1.87	0.87
<i>Total</i>		100.00	100.00

A Figura 4.3.6, apresenta o espectrograma fornecido pela análise de EDS para o sistema ZnFe+Ce antes do ensaio de corrosão e na Tabela 4.4 observam-se as médias dos valores quantificados. A quantidade relativa de Fe e Zn confirma os depósitos realizados da liga ZnFe sobre o aço carbono e a quantidade relativa de cério embora o filme seja fino, indica uma satisfatória deposição do mesmo no sistema.

Contagem na escala 6345

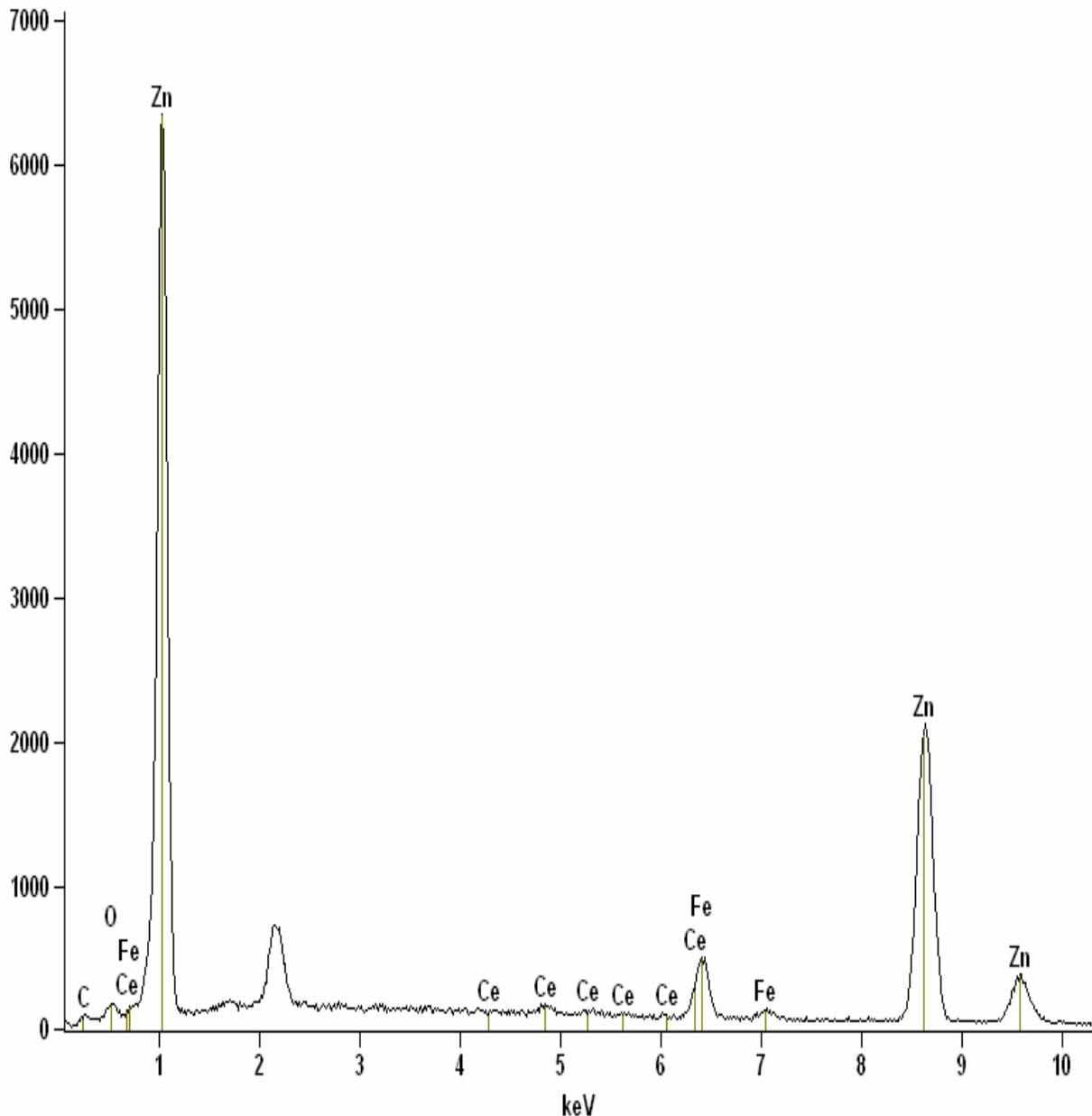


Figura 4.3.6: Espectro de EDS realizado sobre a amostra ZnFe+ La antes do ensaio de corrosão.

Contagem Aumento 2000X Voltagem 20KV

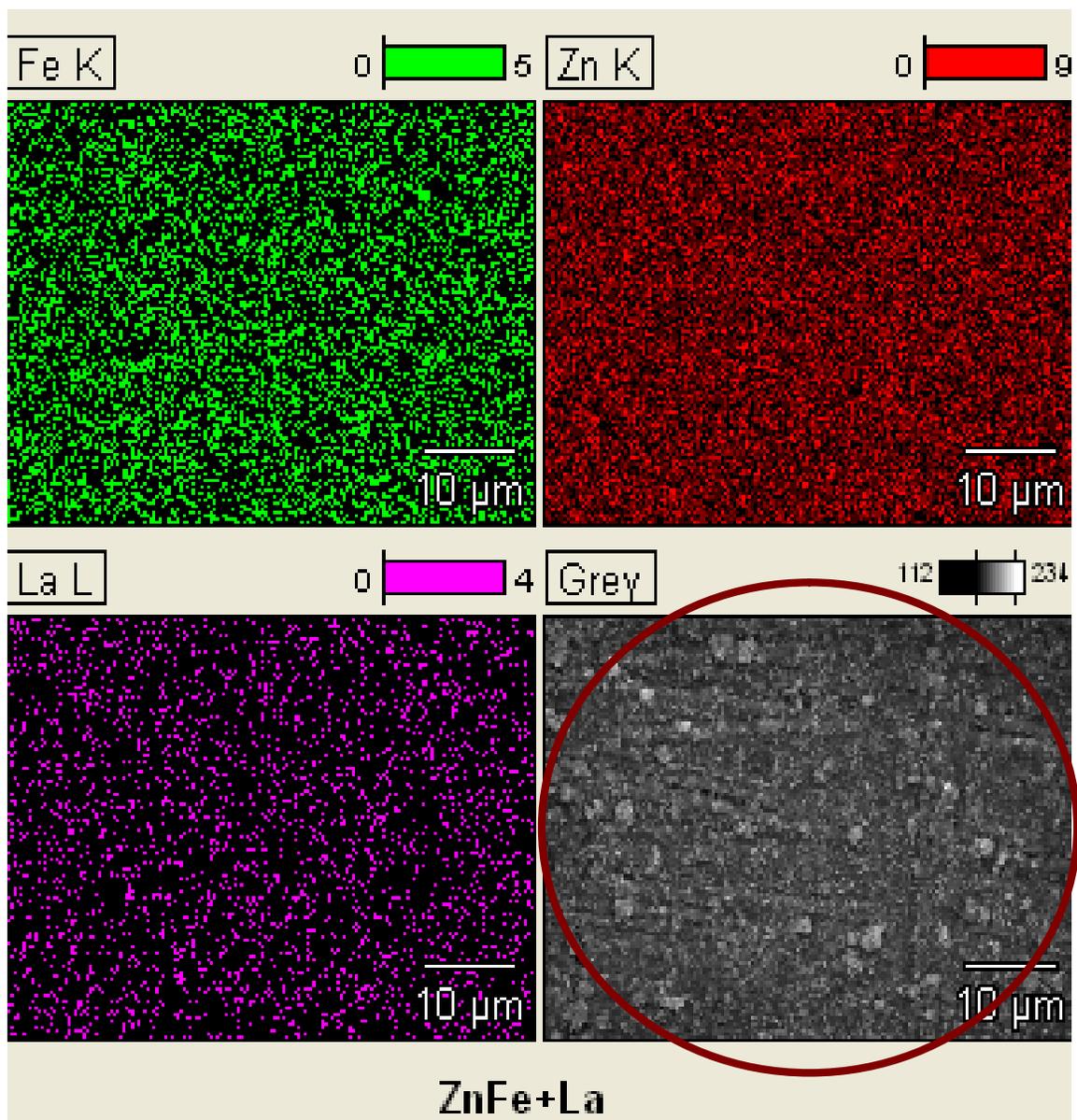


Figura 4.3.7: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ La antes do ensaio de corrosão.

No mapeamento apresentado pela Figura 4.3.7 para o sistema ZnFe+La, podemos notar uma distribuição bem homogênea dos elementos por toda a superfície da amostra como no caso da amostra de ZnFe + Ce. Uma observação mais cuidadosa revela pequenas áreas não recobertas pelos elementos e através da comparação com a micrografia circulada pode-se notar, que onde existe diferentes grãos formados durante a deposição da liga ZnFe sobre o aço carbono é justamente a área não recoberta por esses elementos.

A Figura 4.3.8, apresenta o espectrograma geral fornecido pela análise de EDS para esse sistema, e na Tabela 4.5 observam-se às médias dos valores quantificados. A quantidade relativa de Fe e Zn confirma o depósito realizado da liga sobre o aço carbono e a quantidade relativa de Lantânio indica sua existência no sistema.

Tabela 4.5 – Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ La antes do ensaio de corrosão.

<i>Elementos</i>	<i>Quantidade</i>	<i>Conc % Peso</i>	<i>Concentração %Atômica</i>
<i>Fe K</i>	1732	7.94	9.22
<i>Zn K</i>	8582	90.90	90.24
<i>La L</i>	208	1.16	0.54
<i>Total</i>		100.00	100.00

Contagem na escala 1949

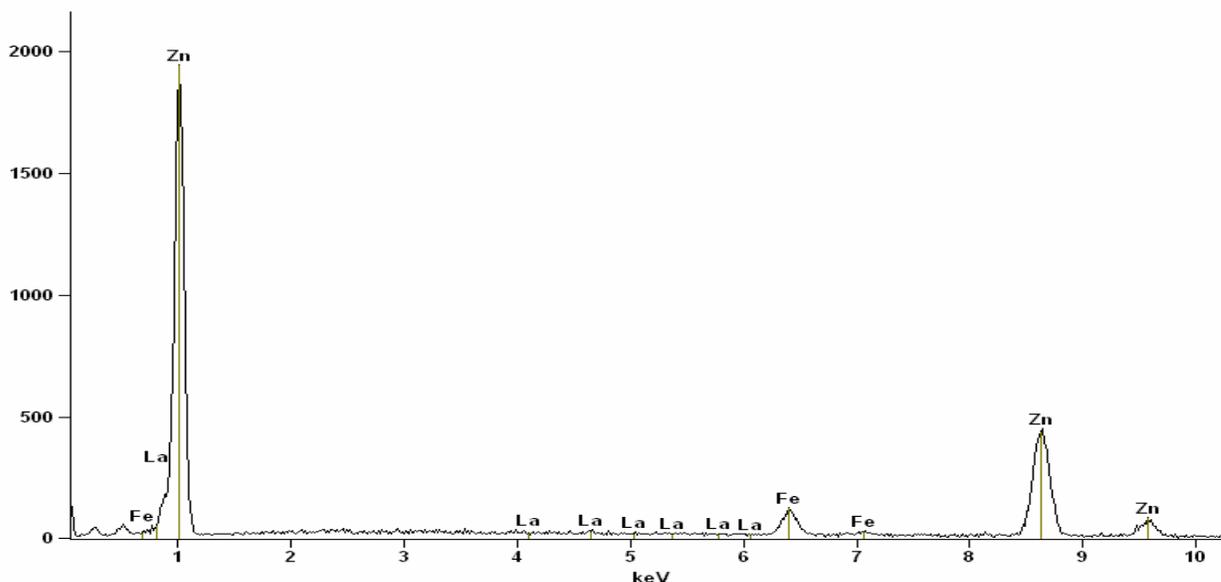


Figura 4.3.8: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe +La antes do ensaio de corrosão.

A Figura 4.3.9, apresenta as micrografias das amostras de ZnFe, ZnFe + Ce e ZnFe + La respectivamente antes dos ensaios de corrosão. A Figura mostra três superfícies com características bastante distintas entre si. A simples observação das micrografias nos fornece informações a respeito das modificações proporcionadas sobre a liga ZnFe realizadas pela adição dos inibidores. Assim sendo, a adição dos inibidores fornece uma primeira camada capaz de recobrir possíveis imperfeições como poros e trincas que possam por ventura existir na superfície da camada de liga ZnFe.

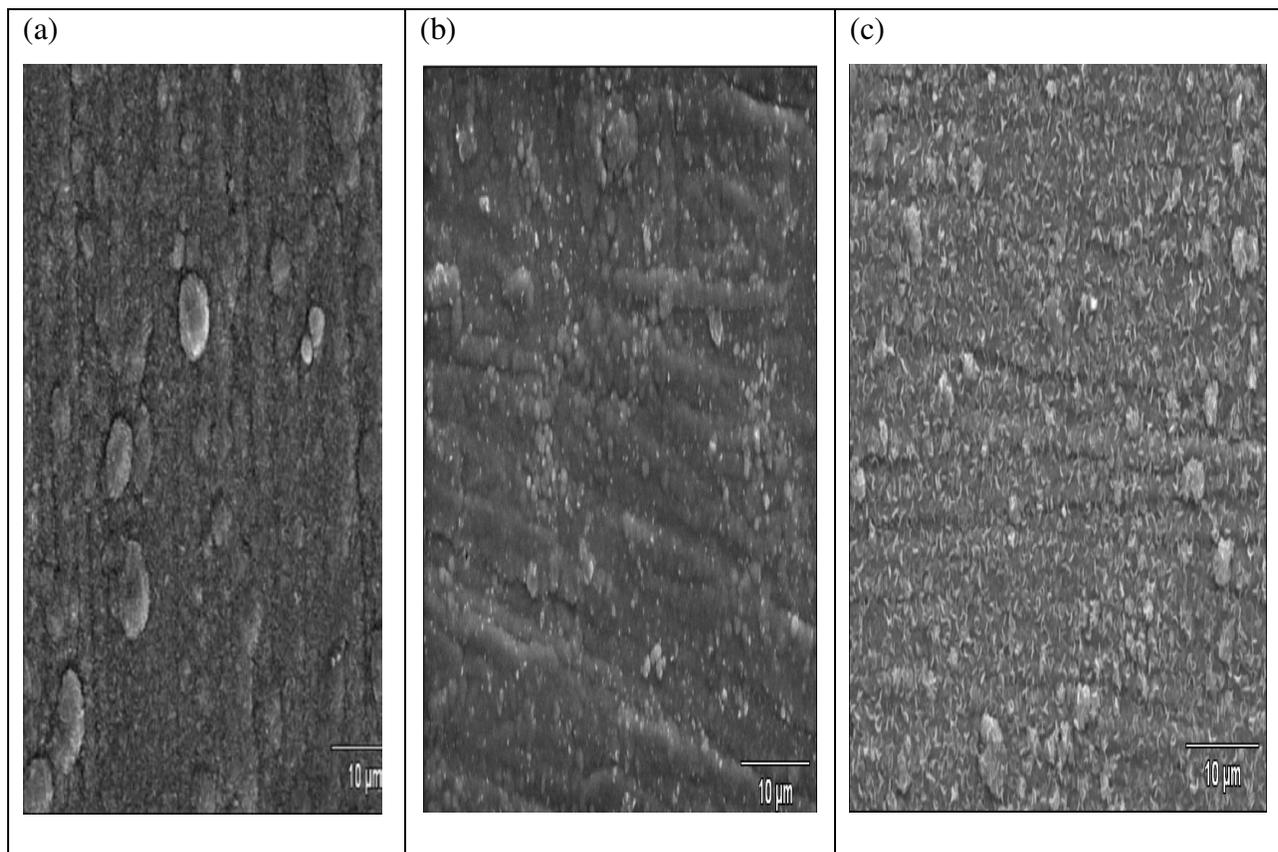


Figura 4.3.9: Imagens obtidas por MEV da superfície das amostras antes dos ensaios de corrosão: (a) liga de ZnFe; (b) ZnFe + Ce e (c) ZnFe + La . Aceleração de voltagem: 25 kV

4.3.2 – Filmes contendo sais de cério e de lantânio somado ao filme do silano não funcional BTSE (Sistemas ZnFe+Ce+BTSE e ZnFe+La+BTSE)

As Figuras 4.3.10 e 4.3.11 apresentam os resultados de EIE obtidos para os sistemas ZnFe+Ce+BTSE e ZnFe+La+BTSE em diferentes tempos de ensaio de corrosão em NaCl 0,05M. Como pode ser observado nos diagramas de módulo de impedância, figura 4.3.10a, as amostras de ZnFe+Ce+BTSE apresentam valores de módulo de impedância maiores que os encontrados para a liga ZnFe em todos os tempos de imersão para toda faixa de frequência. No diagrama de Bode Fase 4.3.10b, observa-se a presença de três constantes de tempo a partir de 24 horas de ensaio.

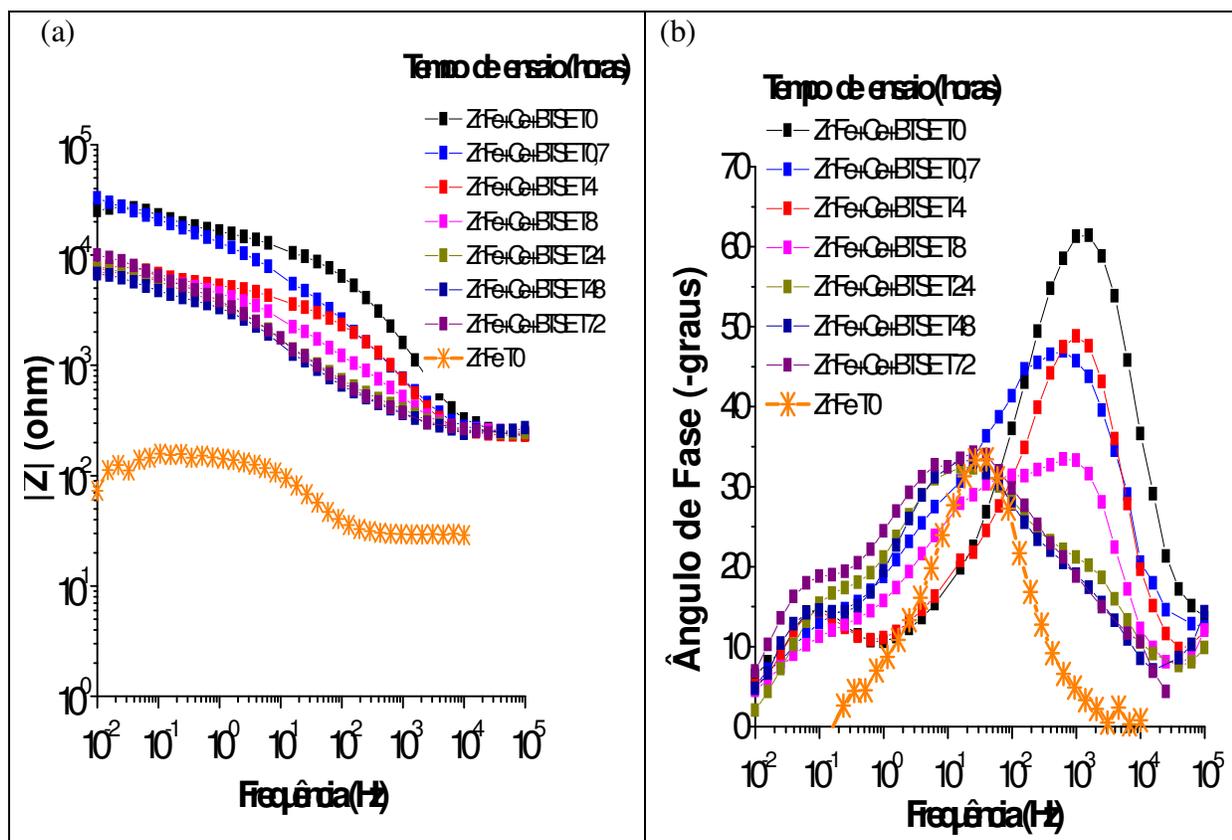


Figura 4.3.10– Diagrama de Bode para a liga de ZnFe + Ce+BTSE em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0).

Pode-se dizer que a primeira constante de tempo em altas frequências está associada à resistência do filme de silano a segunda constante de tempo à resistência da camada inorgânica interfacial, indicando uma proteção por barreira para a camada de liga ZnFe e a terceira constante de tempo em baixas frequências a processos de corrosão.

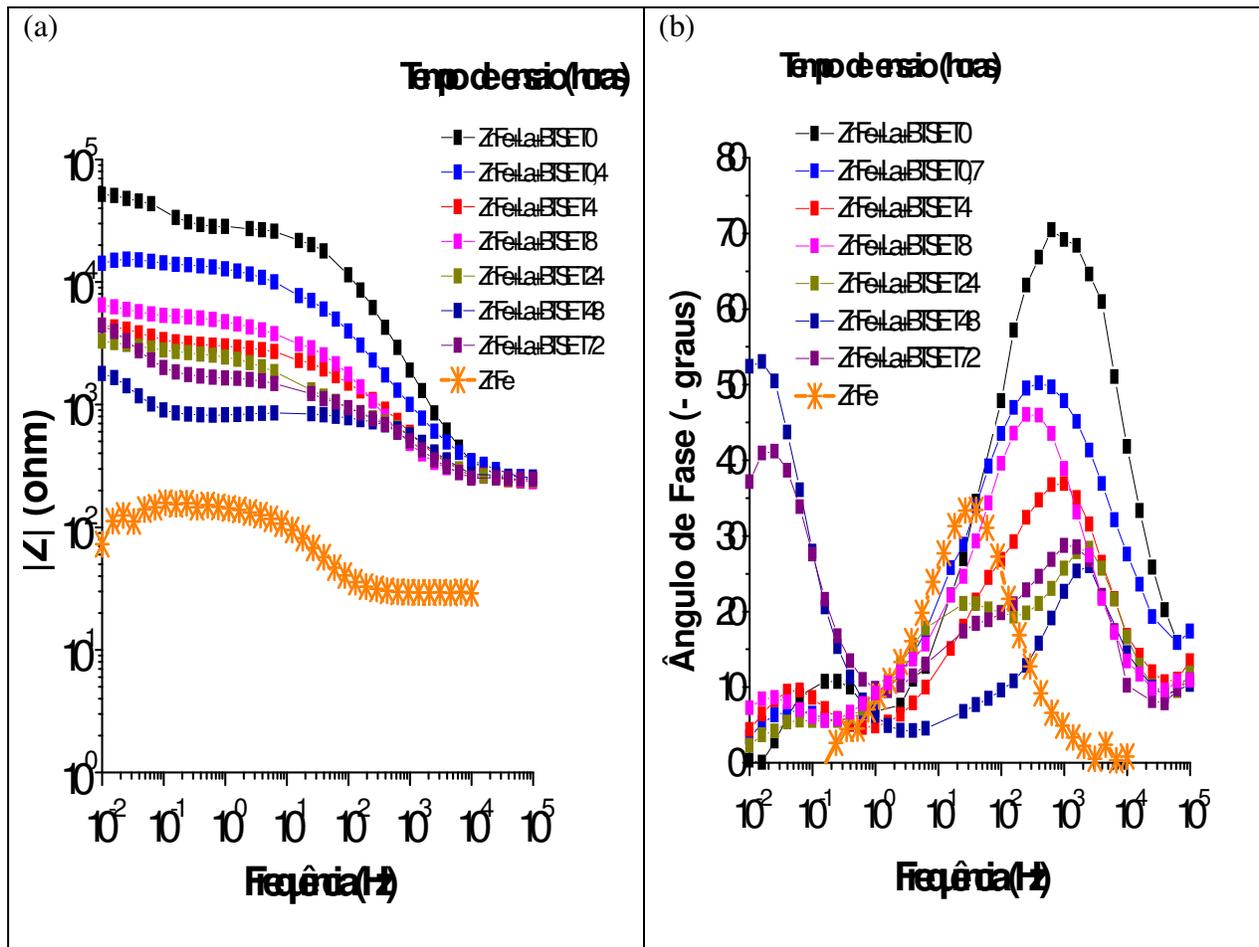


Figura 4.3.11 – Diagrama de Bode para a liga de ZnFe + La + BTSE em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio ($t=0$).

A Figura 4.3.11a, representa a amostra ZnFe+La+BTSE, com valores de módulo de impedância maior que o encontrado para a liga ZnFe em todos os tempos de ensaio de corrosão, porém esses valores de módulo de Z caem em torno de duas décadas logarítmica com o tempo de ensaio. No diagrama de Bode Fase 4.3.11b, observa-se a presença de três constantes de tempo a partir de 4h de ensaio, antes desse tempo duas constantes de tempo são observadas. Nos tempos de 48 e 72 horas há uma elevação significativa da constante de tempo em baixas frequências o que parece indicar um processo mais complexo de interação sistema/meio.

As Figuras 4.3.12 e 4.3.13 apresentam as superfícies das amostras de ZnFe + Ce + BTSE e ZnFe + La +BTSE antes e depois de 72 horas do ensaio em solução de NaCl. Como podem ser

vistas, as superfícies das amostras antes dos ensaios apresentam-se quase sem nenhum defeito, observando-se apenas o aspecto irregular da superfície na Figura 4.3.12a. Após 72 horas de ensaio na solução de NaCl a amostra ZnFe + Ce + BTSE apresenta uma região descamada como pode ser observado na Figura 4.3.12b; isso pode ter ocorrido devido ao espalhamento não uniforme do filme sobre a liga ZnFe ficando certas áreas menos recoberta que outras.

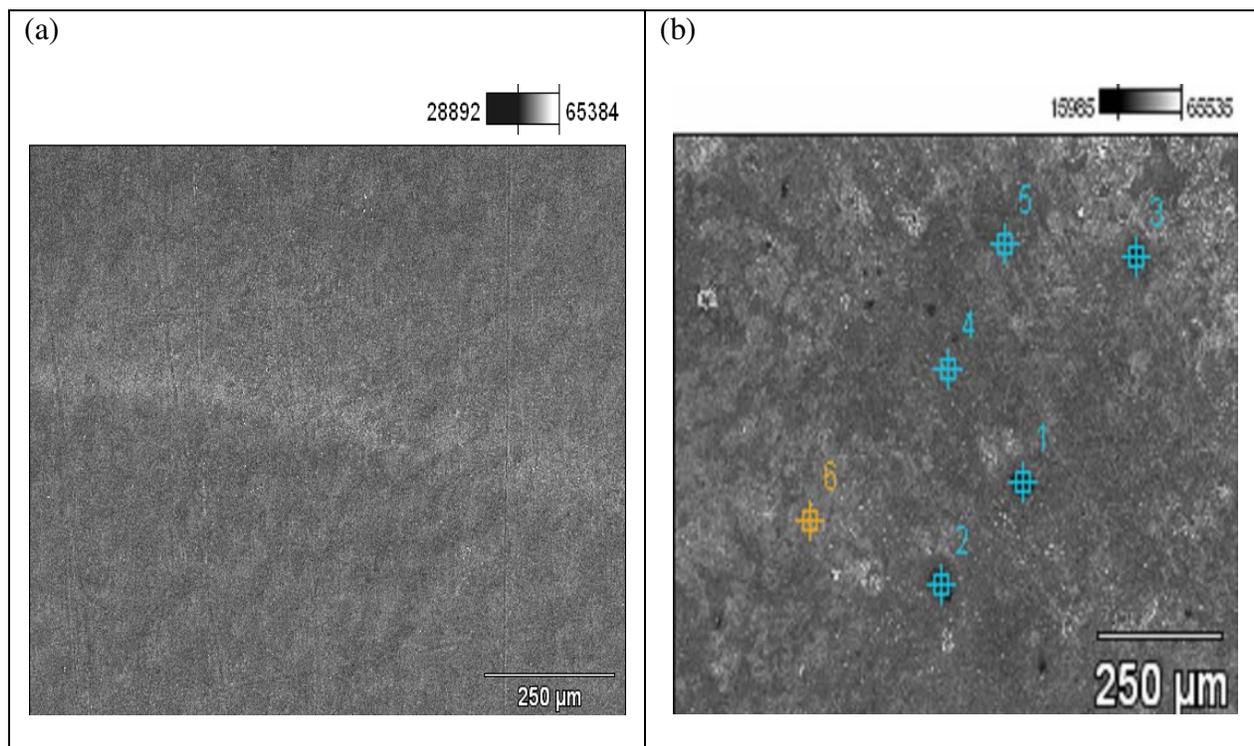


Figura 4.3.12: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + Ce +BTSE (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente.

Os pontos 1, 2, 3 e 4 na Tabela 4.6 revelam a presença do inibidor, assim como os pontos 1, 2 e 3 uma maior quantidade relativa de oxigênio o que pode estar associado aos óxidos formados por cério.

Tabela 4.6 - Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce +BTSE após 72 horas de ensaio.

	<i>O-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Zn-K</i>	<i>Ce-L</i>
<i>BTSE+Ce pt1</i>	31.48	15.68	3.45	49.27	0.11
<i>BTSE+Ce pt2</i>	22.04	8.77	4.00	64.96	0.22
<i>BTSE+Ce pt3</i>	24.95	5.88	4.14	64.87	0.16
<i>BTSE+Ce pt4</i>	14.83	7.84	4.40	72.76	0.17
<i>BTSE+Ce pt5</i>	15.49	8.39	3.95	72.17	0.00
<i>BTSE+Ce pt6</i>	14.61	17.12	3.90	64.36	0.00

A Figura 4.3.13b, para o sistema ZnFe+La+BTSE, após 72 horas de imersão em solução de NaCl apresenta-se bem degradada corroborando com as informações fornecidas pelos diagramas de impedância. Para ambos os sistemas nota-se após 72 horas de ensaio de corrosão, o aparecimento da terceira constante de tempo em baixas frequências sugerindo produtos de corrosão.

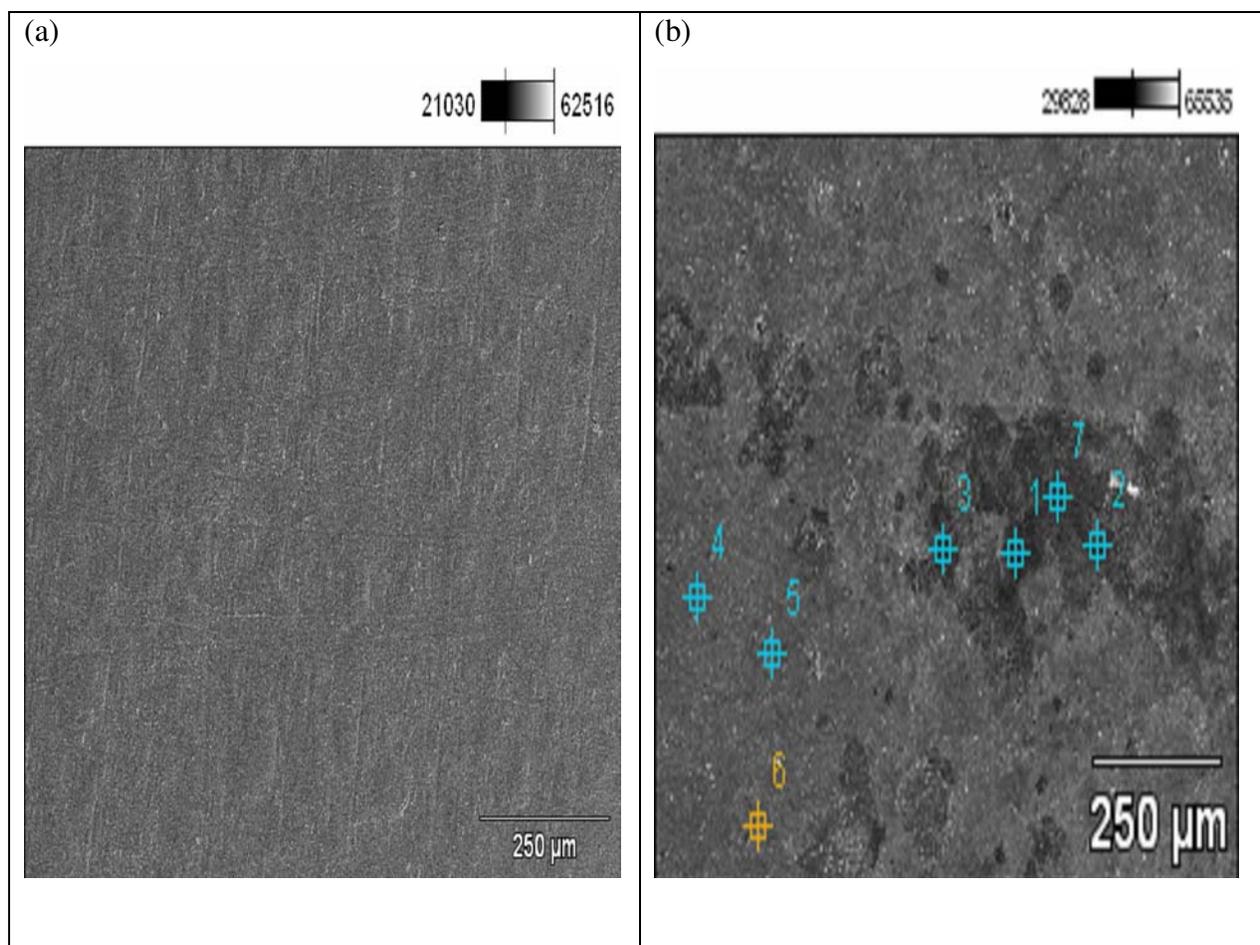


Figura 4.3.13: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + La + BTSE (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente.

Nota-se ainda, que os pontos 1, 2 e 3 da Tabela 4.7 apresentam uma quantidade relativa maior de lantânio e de oxigênio, o que pode estar indicando óxidos de lantânio nessas áreas.

Tabela 4.7– Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + La+ BTSE após 72 horas de ensaio.

	<i>O-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Zn-K</i>	<i>La-L</i>
<i>BTSE+La pt1</i>	29.77	8.42	32.34	29.02	0.32
<i>BTSE+La pt2</i>	38.35	8.98	23.85	28.62	0.20
<i>BTSE+La pt3</i>	45.18	9.46	13.24	32.02	0.10
<i>BTSE+La pt4</i>	12.77	3.55	4.46	79.22	0.00
<i>BTSE+La pt5</i>	18.44	4.97	4.29	72.30	0.00
<i>BTSE+La pt6</i>	13.67	3.66	4.77	77.99	0.01
<i>BTSE+La pt7</i>	32.81	4.67	21.05	41.31	0.17

As Figuras 4.3.14, 4.3.15, 4.3.16 e 4.3.17 apresentam a microanálise semiquantitativa sobre as amostras e a distribuição dos elementos constituintes nos sistemas estudados, principalmente o Silício (Si) provavelmente das ligações Si-O-Si, Si-O-C, Si-O-Fe e Si-O-Zn.

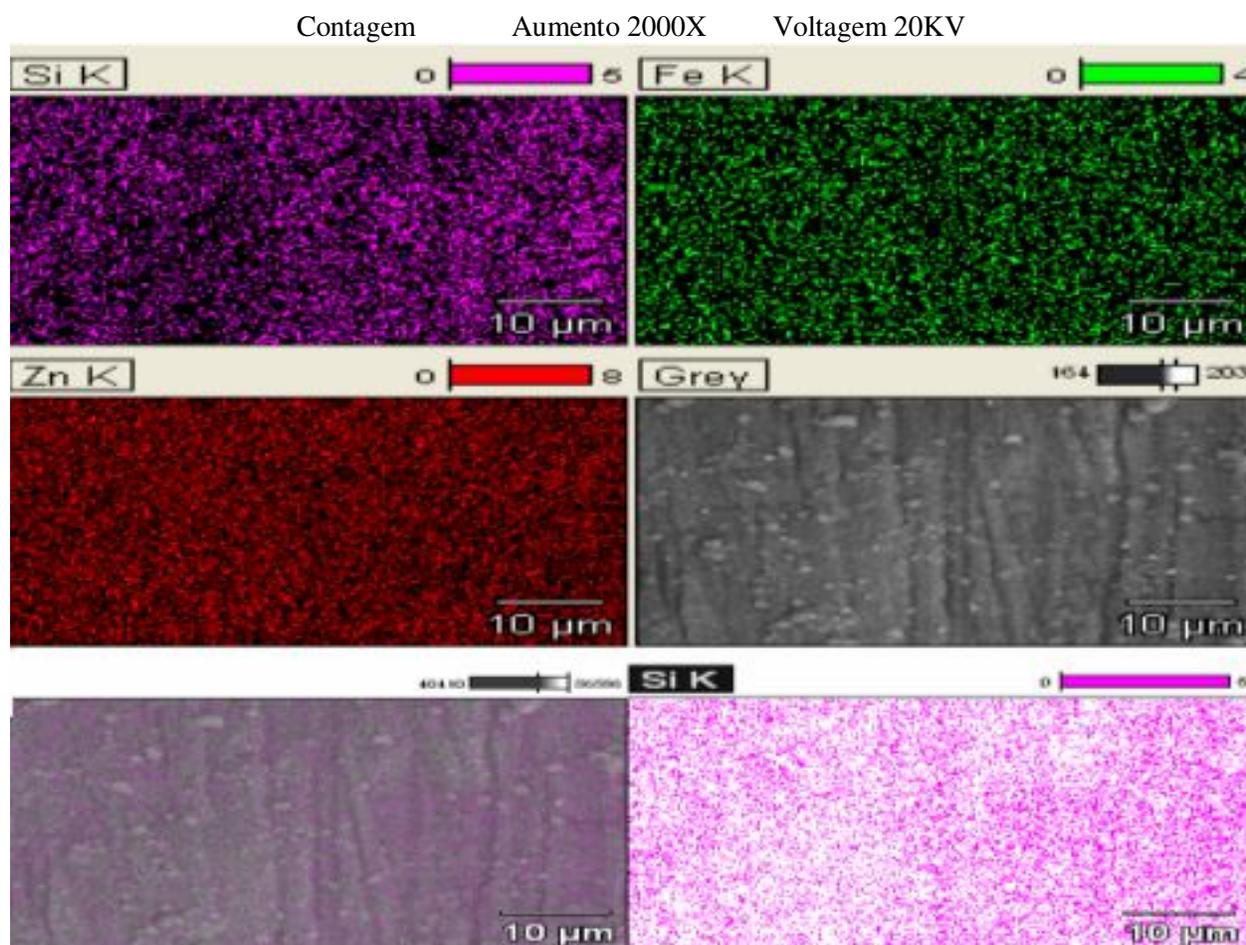


Figura 4.3.14: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ Ce+ BTSE antes do ensaio de corrosão.

A Figura 4.3.15, apresenta o espectrograma fornecido pela análise de EDS para o sistema ZnFe+ Ce+ BTSE e na Tabela 4.8 observa-se a média dos valores quantificados. A quantidade relativa de Fe e Zn confirma os depósitos realizados da liga sobre o aço carbono e a quantidade de silício confirma a existência do silano BTSE no sistema.

Tabela 4.8- Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce+BTSE antes do ensaio de corrosão.

<i>Elementos</i>	<i>Quantidade</i>	<i>Conc % Peso</i>	<i>Concentração %Atômica</i>
<i>Si K</i>	1774	8.24	17.20
<i>Fe K</i>	1367	7.27	7.63
<i>Zn K</i>	6839	83.26	74.66
<i>Ce L</i>	185	1.24	0.52
<i>Total</i>		100.00	100.00

Contagem na escala 1139

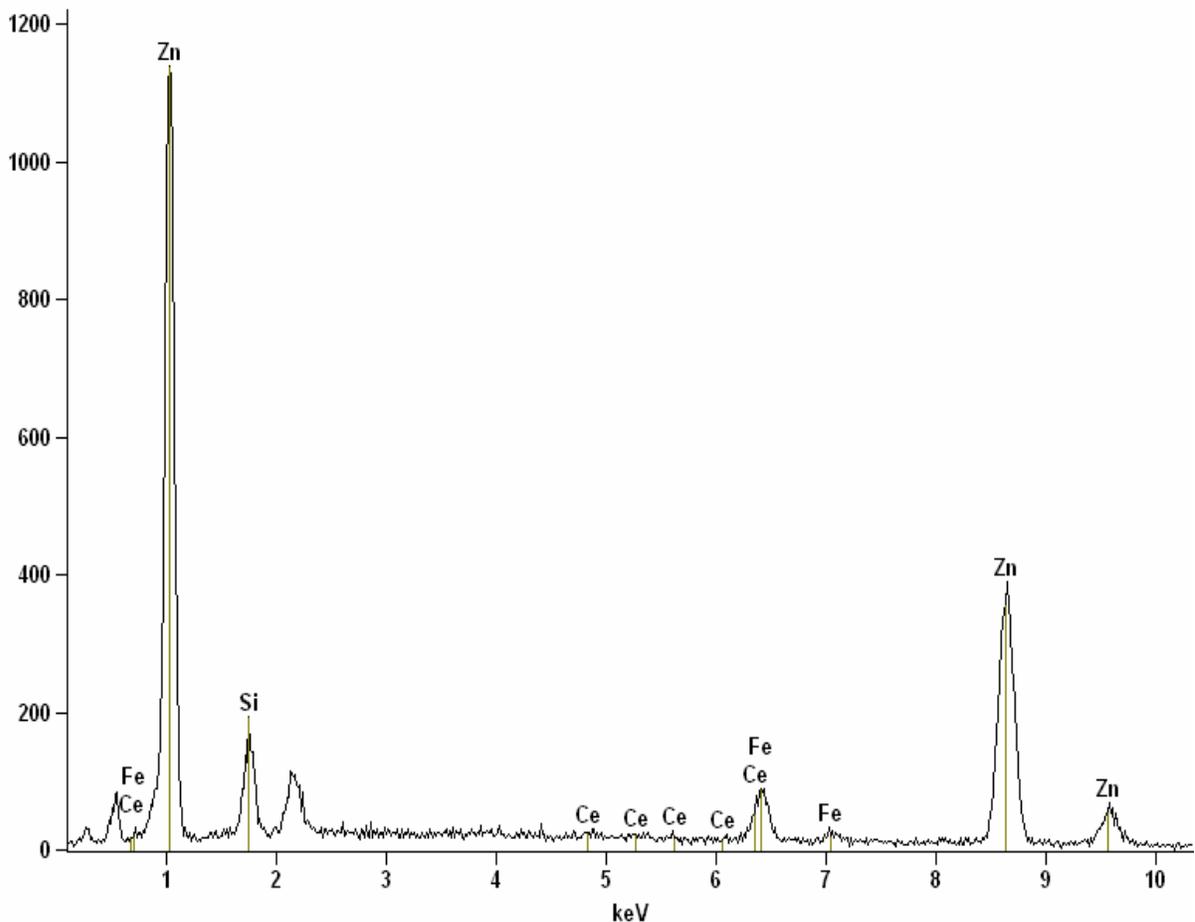


Figura 4.3.15: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe +Ce +BTSE antes do ensaio de corrosão

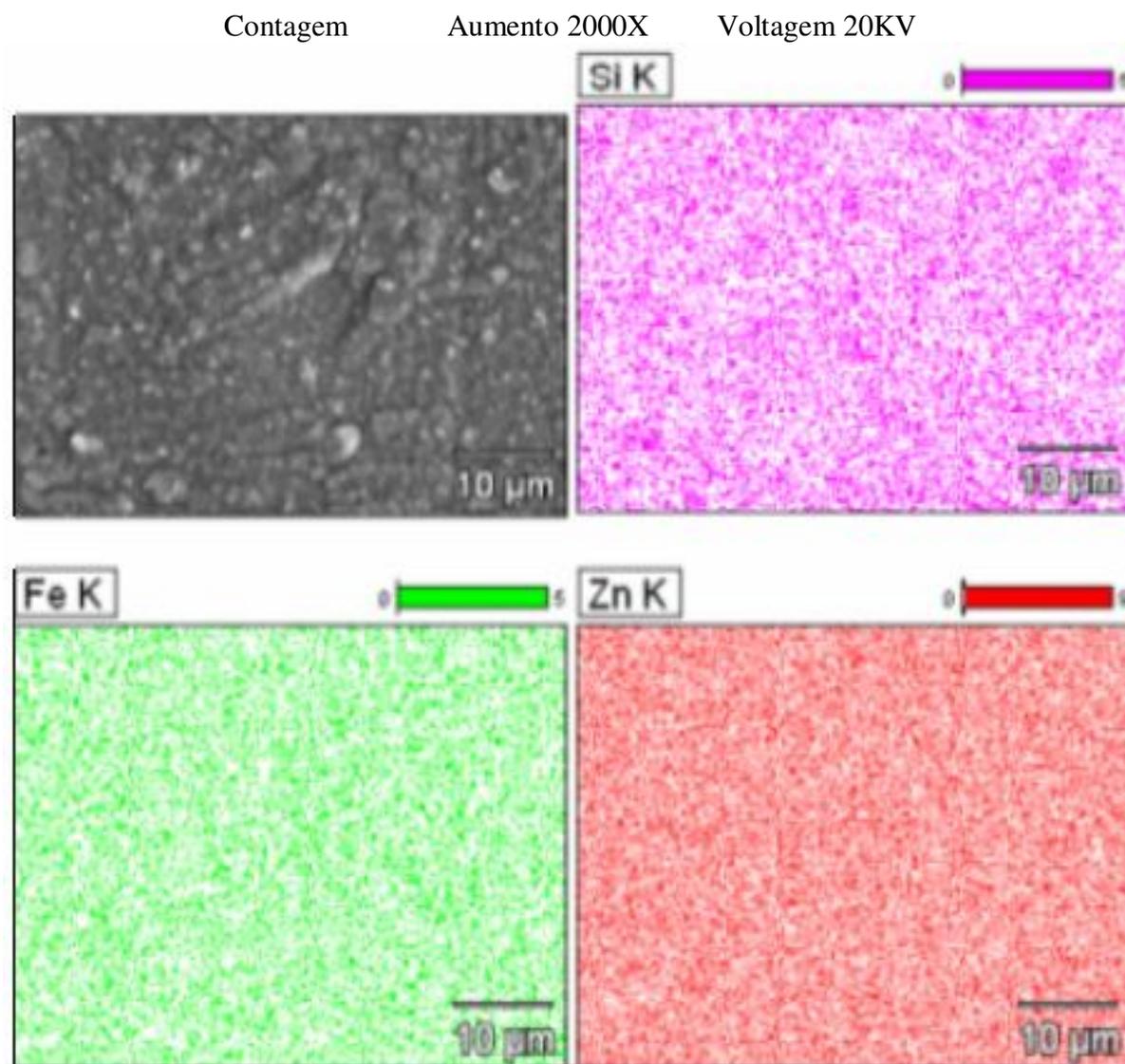


Figura 4.3.16: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ La.+BTSE antes do ensaio de corrosão.

A Figura 4.3.17, apresenta o espectrograma fornecido pela análise de EDS para o sistema ZnFe+La+BTSE e na Tabela 4.9 observa-se a média dos valores quantificados. A quantidade relativa de Fe e Zn confirma os depósitos realizados da liga sobre o aço carbono e a quantidade de silício confirma a existência do silano BTSE no sistema; uma pequena quantidade de La também pode ser detectada.

Tabela 4.9- Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + La+ BTSE antes do ensaio de corrosão.

<i>Elementos</i>	<i>Quantidade</i>	<i>Conc % Peso</i>	<i>Concentração %Atomica</i>
<i>Si K</i>	2428	6.30	13.42
<i>Fe K</i>	2223	6.56	7.03
<i>Zn K</i>	12689	86.74	79.38
<i>La L</i>	110	0.40	0.17
<i>Total</i>		100.00	100.00

Contagem 1990

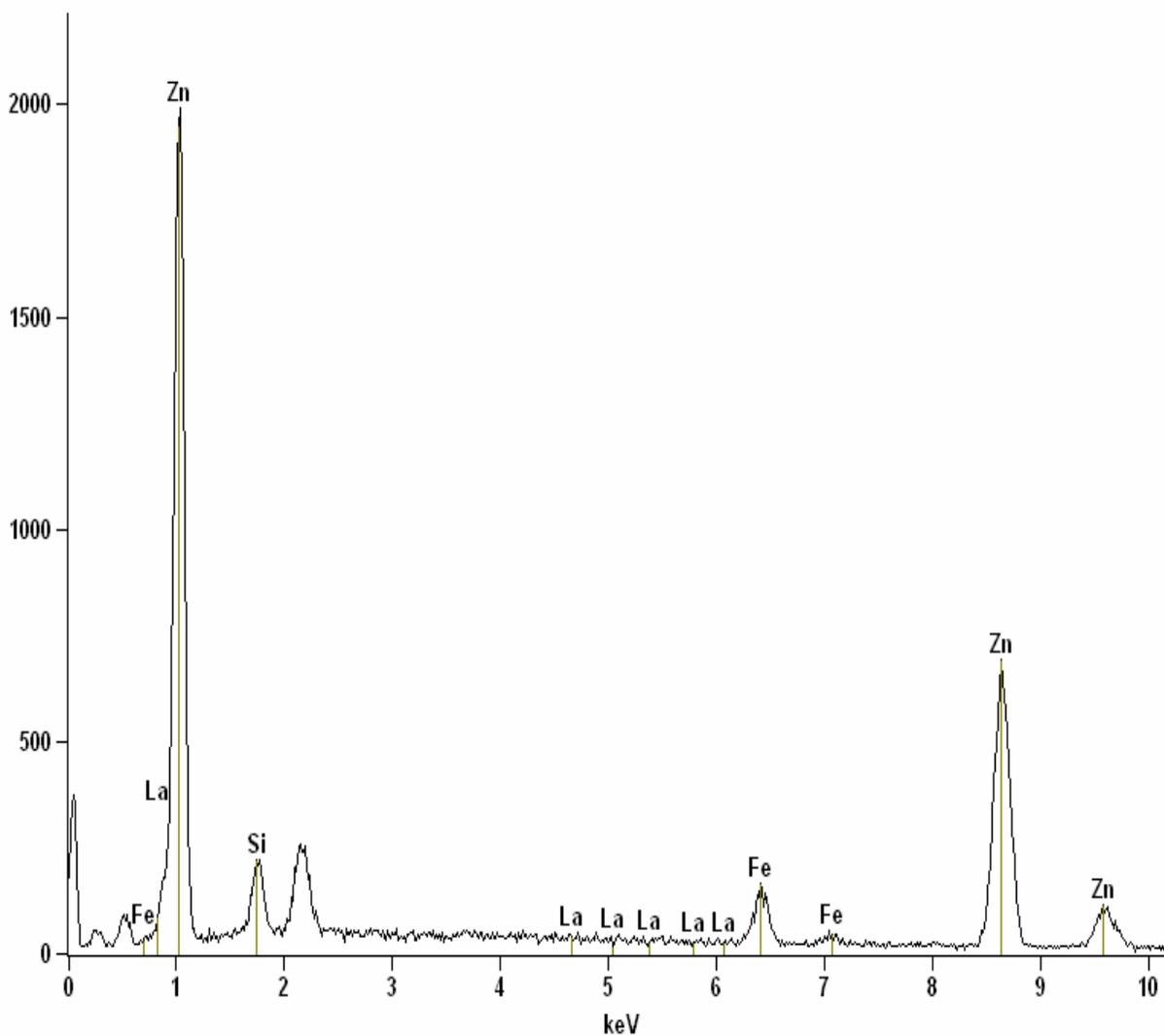


Figura 4.3.17: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe +La +BTSE antes do ensaio de corrosão.

4.3.3 – Filmes contendo sais de cério e de lantânio somado ao filme bis-trialcoxisilano BTESPTS (Sistemas ZnFe + Ce + BTESPTS e ZnFe + La + BTESPTS)

As Figuras 4.3.18 e 4.3.19 apresentam os resultados de EIE obtidos para os sistemas ZnFe + Ce + BTESPTS e ZnFe + La + BTESPTS em diferentes tempos de ensaio de corrosão em NaCl 0,05M. Como pode ser observado nos diagramas de $|Z|$ 4.3.18a e 4.3.19a, as amostras apresentam valores de módulo de impedância superiores ao encontrado para a liga de ZnFe em todos os tempos de imersão para toda faixa de frequência. No diagrama de ângulo de fase 4.3.18b, a partir de T48 observa-se a presença de duas constantes de tempo sendo que, a primeira constante de tempo em mais altas frequências indica a presença do silano BTESPTS e a segunda constante em baixas frequências, produtos de corrosão precipitados. Se compararmos este sistema com os demais até então apresentados, temos o maior valor de $|Z|$ e ângulo de fase em altas frequências.

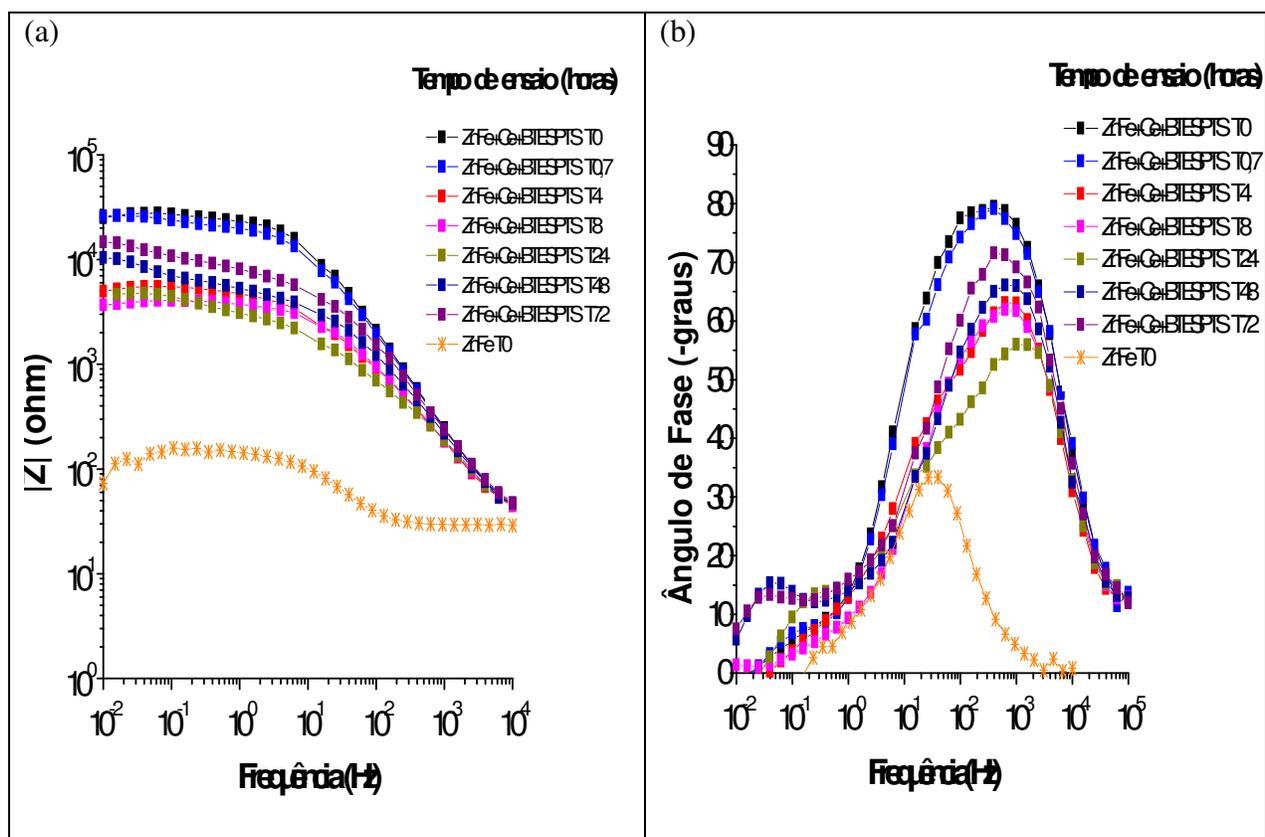


Figura 4.3.18 – Diagrama de EIE para a liga de ZnFe + Ce + BTESPTS em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio ($t=0$).

Na Figura 4.3.19b, observa-se à presença de uma constante de tempo entre 10^3 a 10^5 Hz. Se compararmos os sistemas ZnFe + Ce + BTESPTS e ZnFe + La + BTESPTS observa-se, que ambos os diagramas de impedância são muito semelhantes. O valor de $|Z|$ na Figura 4.3.19a, cai cerca de uma década e meia logarítma até 48 horas e em 72 horas torna a subir meia década, esse comportamento indica produtos de corrosão precipitados.

A quantidade relativa de S (enxofre) original da molécula de BTESPTS pode estar, nos sistemas ZnFe + Ce + BTESPTS e ZnFe + La + BTESPTS reagindo com a liga ZnFe devido à afinidade do enxofre (S) com o zinco (Zn), esse comportamento é corroborado por estudos realizados em aço galvanizado por MONTEMOR e FERREIRA (2004) e FERREIRA, DUARTE, et al (2004). Ainda segundo esses autores, a união do filme contendo BTESPTS e TR intensifica o aumento da resistência à corrosão do aço galvanizado.

As Figuras 4.3.20 e 4.3.21 apresentam a superfície das amostras para os sistemas ZnFe + Ce + BTESPTS e ZnFe + La + BTESPTS antes e depois dos ensaios de corrosão em 72 horas na solução de NaCl 0,05M. Como pode ser visto, as superfícies das amostras antes dos ensaios apresentam-se sem nenhum defeito, no entanto, após 72 horas de imersão a amostra ZnFe + Ce + BTESPTS apresenta pontos brancos distribuídos de forma desigual pela superfície (melhor visualizado nos círculos) e pontos negros nas setas. A Figura 4.3.21b ilustra a superfície da amostra ZnFe + La + BTESPTS após 72 horas de ensaio de corrosão em NaCl, com especial atenção para uma mancha central negra.

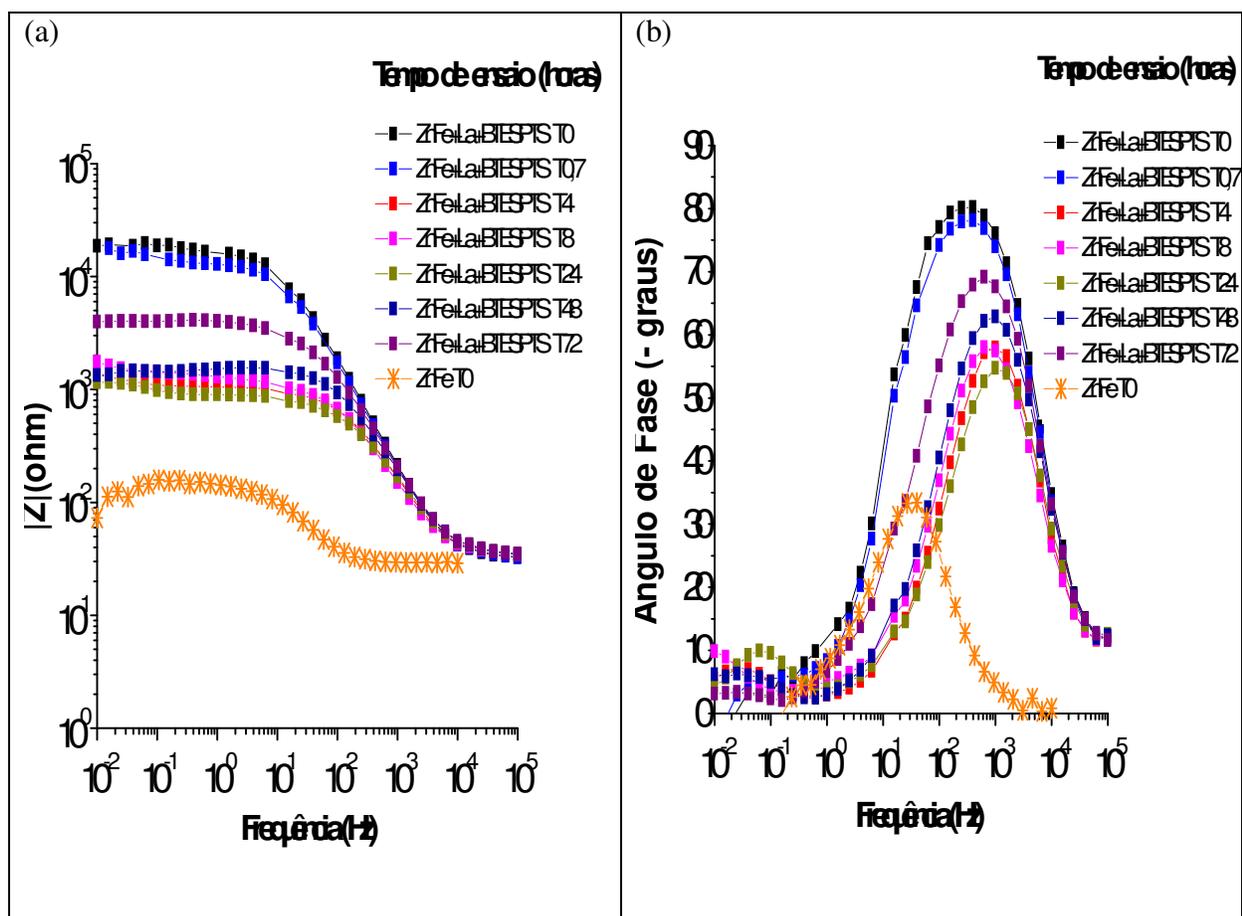


Figura 4.3.19 – Diagrama de EIE para a liga de ZnFe + La + BTESPTS em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio ($t=0$).

Na Tabela 4.10 é apresentado o resultado das microanálises pontuais para o sistema contendo cério após ensaio de corrosão em solução de NaCl; admitindo que o aumento na quantidade relativa de oxigênio esteja formando nos pontos 5, 6 e 7 Ce_2O_3 e $Ce(OH)_3$ sobre as regiões catódicas, pode-se considerar que há formação de um filme de óxido capaz de impedir a continuidade da reação de redução de oxigênio. Esses mesmos pontos apresentam aumento na quantidade relativa de S e de Ce e diminuição na quantidade de Zn e de Fe, o que parece razoável se considerar que o enxofre esteja desempenhando a função de sulfeto na cadeia reticular externa e o cério presente nos produtos de corrosão. Nos pontos 1, 2, 3 e 4 destaca-se a presença de Zn, Fe, e Si e nenhuma detecção de cério na amostragem, e nos pontos 5, 6 e 7 observa-se a presença mais acentuada de oxigênio, podendo indicar um processo de corrosão na camada.

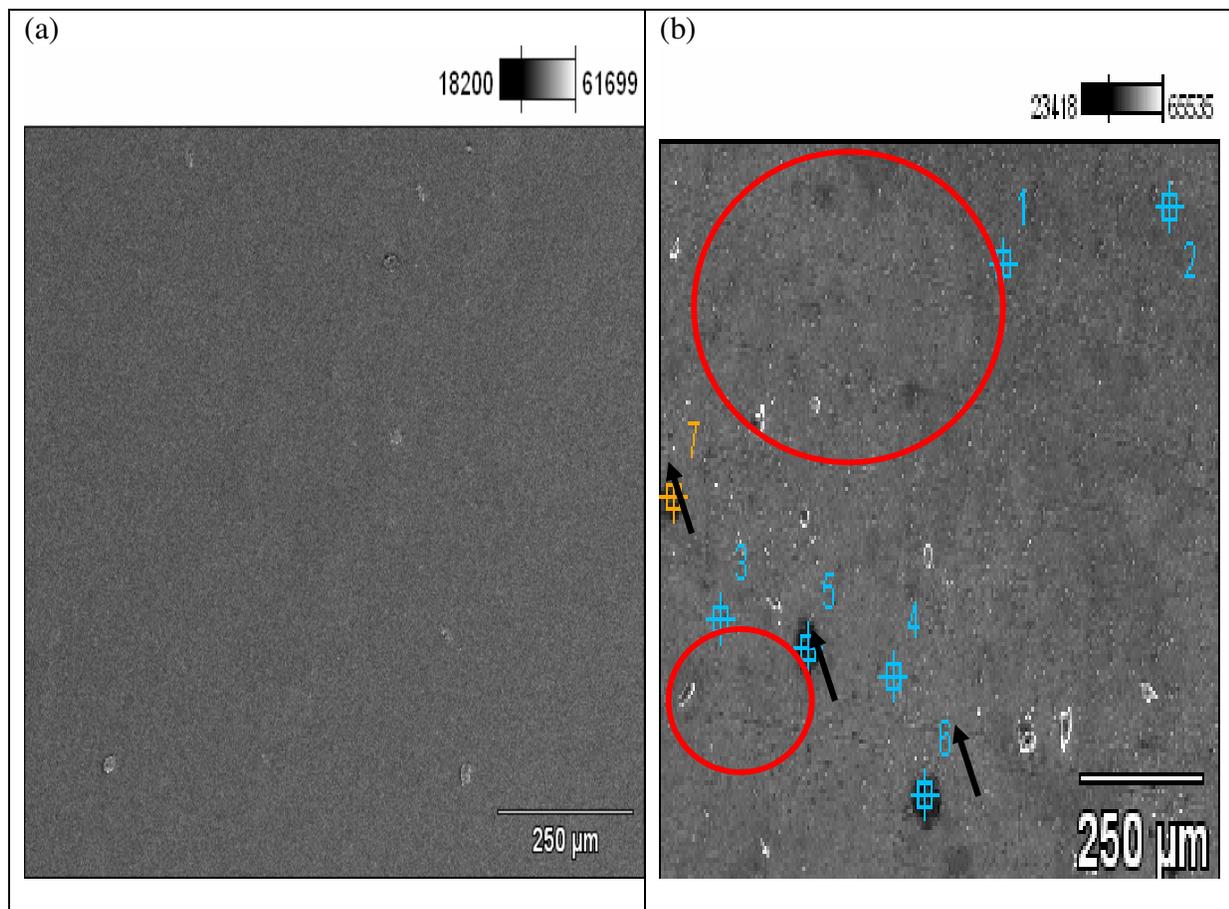


Figura 4.3.20 - Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + Ce + BTESPTS (a) sem corrosão; (b) após 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente.

Tabela 4.10- Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+Ce+BTESPTS após 72 horas de ensaio de corrosão.

	<i>O-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>S-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Zn-K</i>	<i>Ce-L</i>
<i>ZnFe+Ce+BTESPTS pt1</i>	11.98	8.81	3.70	9.97	65.55	0.00
<i>ZnFe+Ce+BTESPTS pt2</i>	13.81	8.90	3.45	9.44	64.40	0.00
<i>ZnFe+Ce+BTESPTS pt3</i>	16.09	10.47	3.16	9.19	61.10	0.00
<i>ZnFe+Ce+BTESPTS pt4</i>	18.02	6.74	2.08	10.24	62.92	0.00
<i>ZnFe+Ce+BTESPTS pt5</i>	22.77	6.87	5.57	7.37	57.28	0.14
<i>ZnFe+Ce+BTESPTS pt6</i>	24.38	6.68	5.35	17.16	46.22	0.22
<i>ZnFe+Ce+BTESPTS pt7</i>	31.60	7.69	4.94	7.01	48.65	0.11

Na Figura 4.3.21b observa-se a superfície da amostra recoberta com o sistema ZnFe + La + BTESPTS e na Tabela 4.11 tem-se o resultado da microanálise pontuais para o sistema contendo lantânio após ensaio de corrosão na solução de NaCl. No ponto 1 observa-se razoável quantidade

de Si e S e nos pontos 3 e 4, dentro da mancha escura, La e S que pode indicar que essa região foi atacada pela solução eletrolítica.

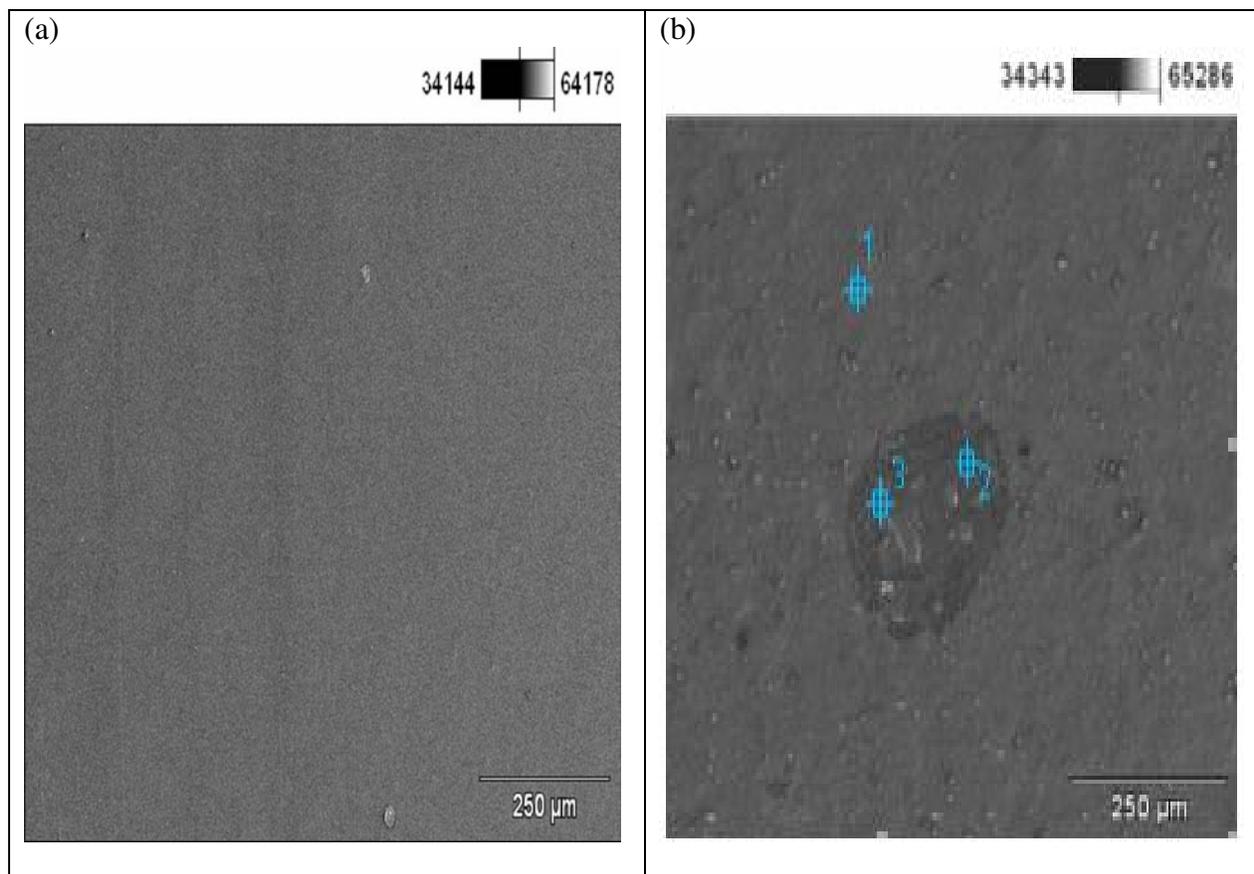


Figura 2.3.21: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + La + BTESPTS (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente.

Tabela 4.11 - Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ La + BTESPTS após 72 horas de ensaio de corrosão.

	<i>O-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>S-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Zn-K</i>	<i>La-L</i>
<i>ZnFe+La+BTESPTS pt1</i>	20.54	16.08	3.02	24.32	35.99	0.05
<i>ZnFe+La+BTESPTS pt2</i>	24.95	11.21	6.81	30.68	26.12	0.23
<i>ZnFe+La+BTESPTS pt3</i>	21.52	10.20	6.76	22.93	38.40	0.19

As Figuras 4.3.23, 4.3.24, 4.3.25 e 4.3.26 apresentam a microanálise semiquantitativa fornecidas por EDS para as amostras de ZnFe + Ce + BTESPTS e ZnFe + La + BTESPTS onde o silício (Si) possivelmente é das ligações Si-O-Si, Si-O-C, Si-O-Fe e Si-O-Zn. Uma atenção

especial é dada para as amostras pertencente à Figura 4.3.22, devido à homogeneidade apresentada pelas mesmas no aumento de 2000X, porém com tensão de aceleração de 5kV.

Variação na energia do feixe primário da microsonda eletrônica para menores valores, ou seja, de 20Kv para 5Kv inibe a emissão de elétrons secundários dos elementos mais pesados existentes na liga de ZnFe + TR, o que não acontece com os elementos mais leves como o Si, C e O constituintes do filme de BTESPTS e essa diferença de emissão torna possível a obtenção de imagens capazes de revelar o filme do silano.

A Figura 4.3.22 ilustra a real condição de espalhamento do filme sobre a superfície, mostrando como esses filmes homogêneos são capazes de reduzir porosidades e pequenas imperfeições anteriormente visualizadas nas amostras. Assim sendo, temos duas camadas importantes (TR+ silano) que unidas impedem o encharcamento do filme e conseqüentemente o princípio da corrosão.

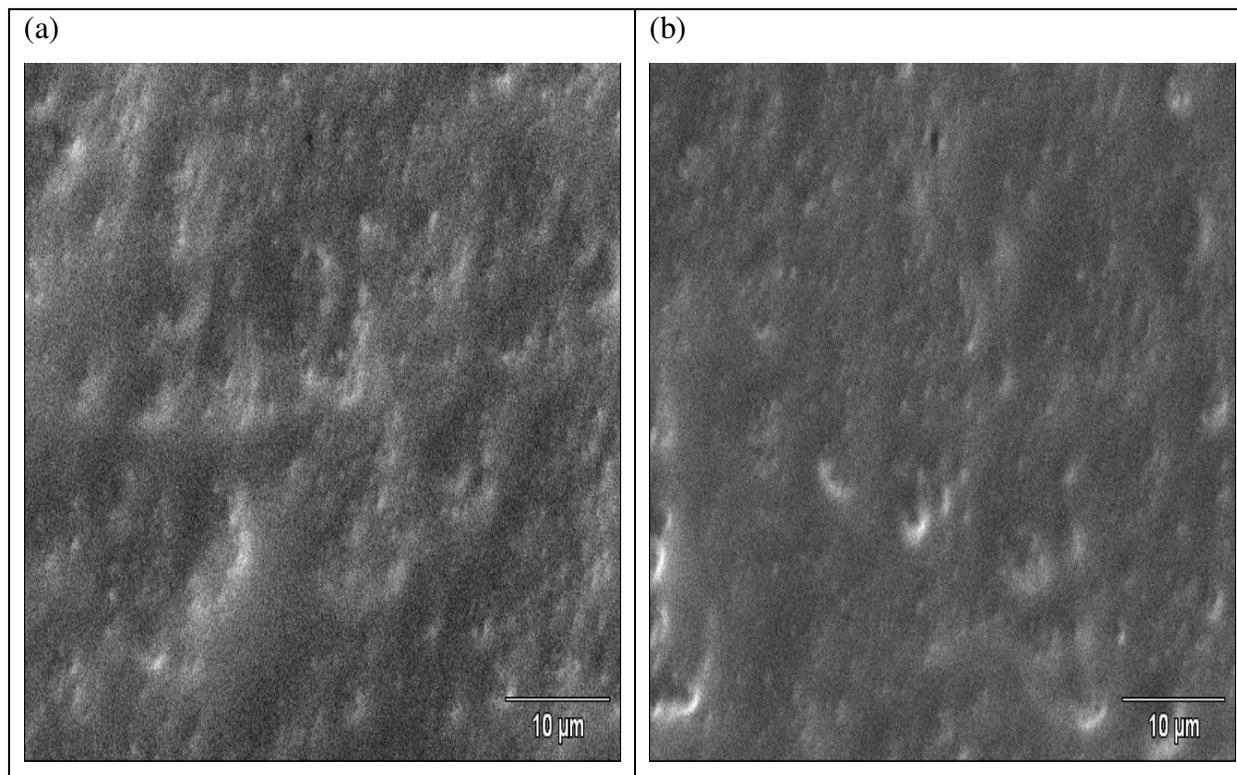


Figura 4.3.22: Imagens obtidas por MEV das superfícies das amostras antes dos ensaios de corrosão: (a) ZnFe + Ce + BTESPTS e (B) ZnFe + La + BTESPTS. Aumento de 2000X, porém com aceleração de voltagem de 5KV.

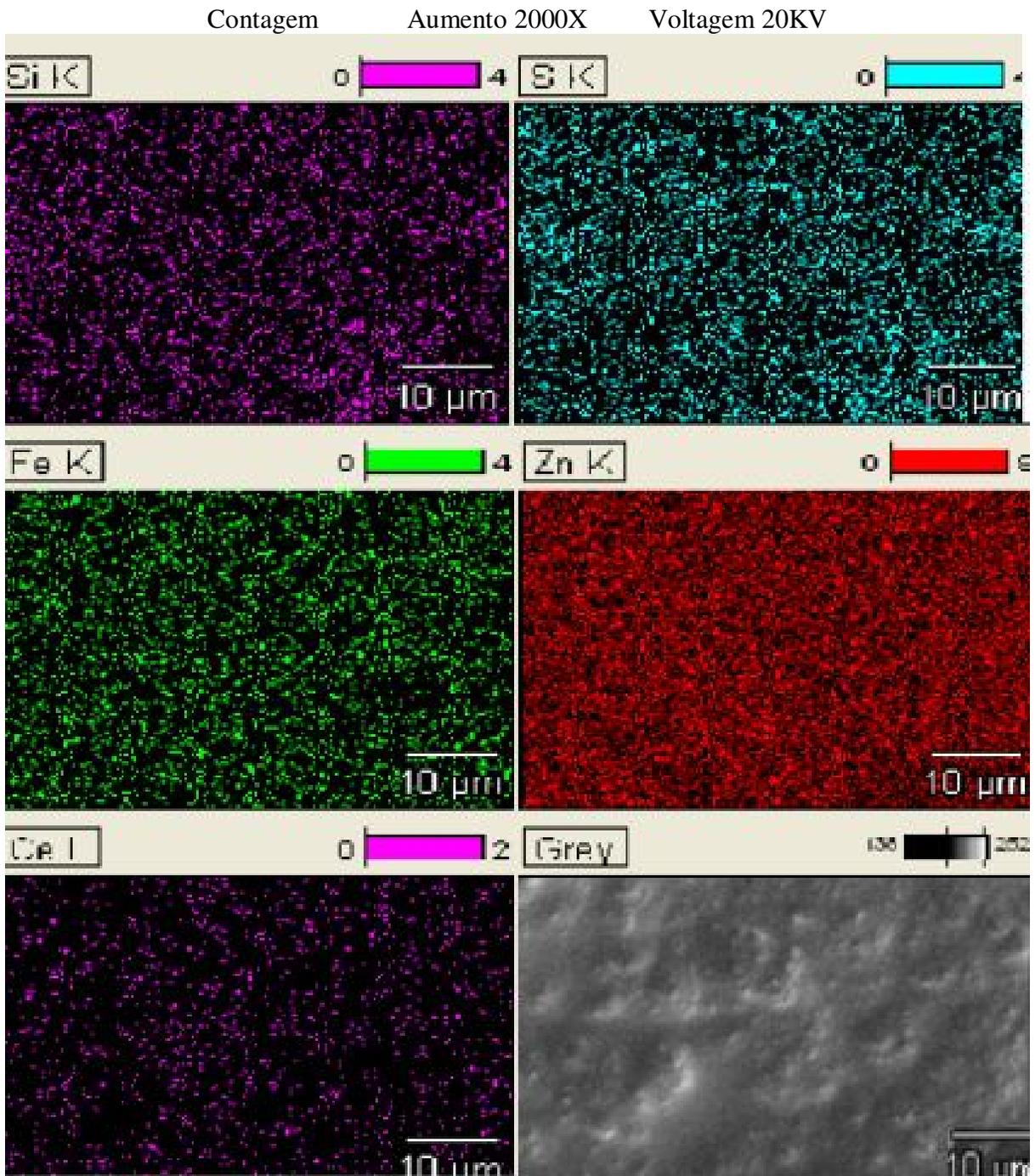


Figura 4.3.23: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ Ce+BTESPTS antes do ensaio de corrosão.

As Figuras 4.3.24 e 4.3.25, apresentam os espectrogramas fornecidos pelas análises de EDS e nas Tabelas 4.12 e 4.13 observam-se as médias dos valores quantificados. A presença das quantidades relativas de Fe e Zn confirma os depósitos realizados da liga sobre o aço carbono e a

quantidade aproximadamente de 20% de silício e enxofre confirma a existência do silano bis-trialcoxilano BTESPTS no sistema.

Tabela 4.12 - Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce + BTESPTS antes do ensaio de corrosão.

<i>Elementos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Conc % Peso</i>	<i>Concentração %Atômica</i>
<i>Si K</i>	3438	13.98	24.33
<i>S K</i>	3850	14.58	22.23
<i>Fe K</i>	959	5.30	4.64
<i>Zn K</i>	5287	64.48	48.22
<i>Ce L</i>	241	1.66	0.58
<i>Total</i>		100.00	100.00

Contagem 612

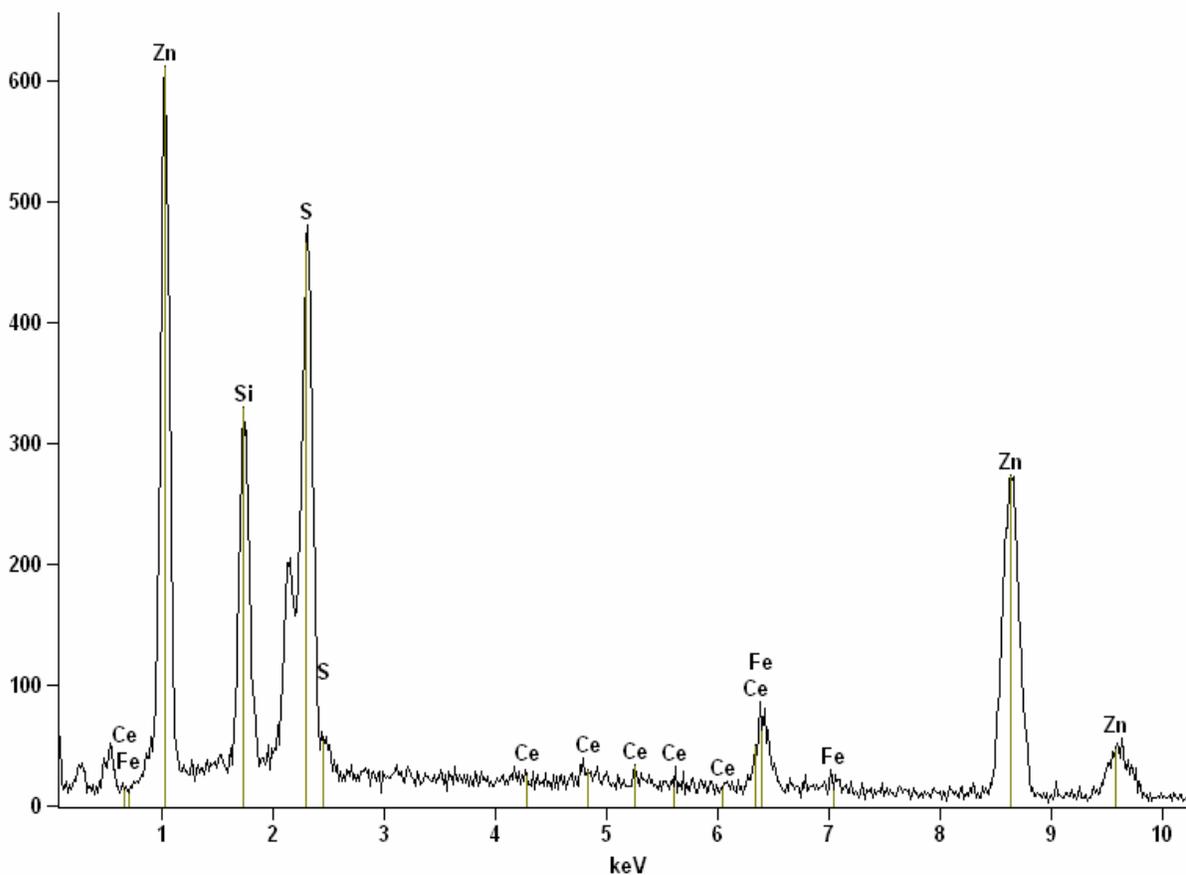


Figura 4.3.24: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + Ce + BTESPTS antes do ensaio de corrosão.

Contagem 1575

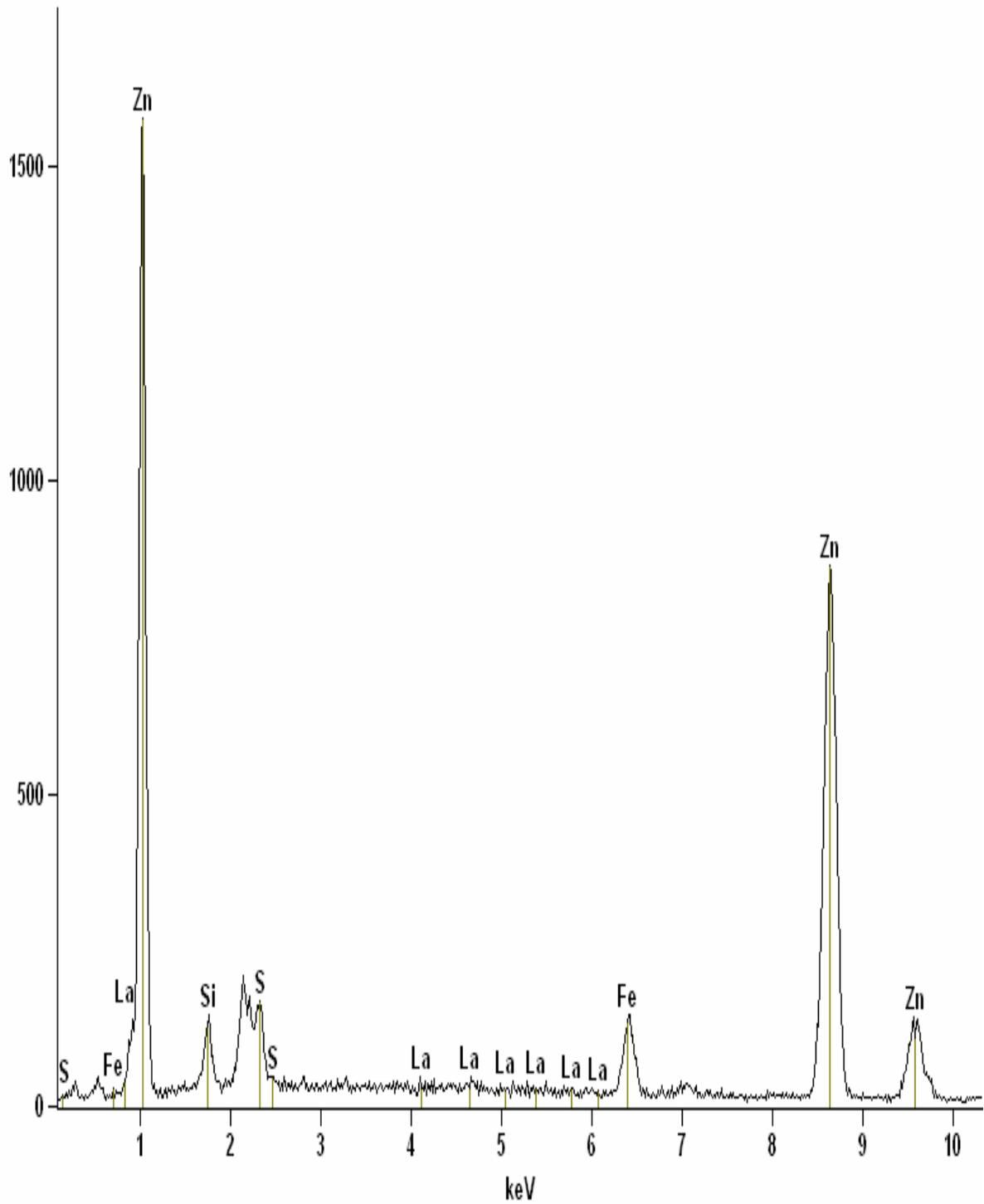


Figura 4.3.25: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + La + BTESPTS antes do ensaio de corrosão.

Tabela 4.13 - Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + La + BTESPTS antes do ensaio de corrosão.

<i>Elementos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Conc % Peso</i>	<i>Concentração %Atômica</i>
<i>Si K</i>	1280	4.70	10.09
<i>S K</i>	562	1.59	2.98
<i>Fe K</i>	1932	5.35	5.77
<i>Zn K</i>	15374	87.70	80.87
<i>La L</i>	178	0.67	0.29
<i>Total</i>		100.00	100.00

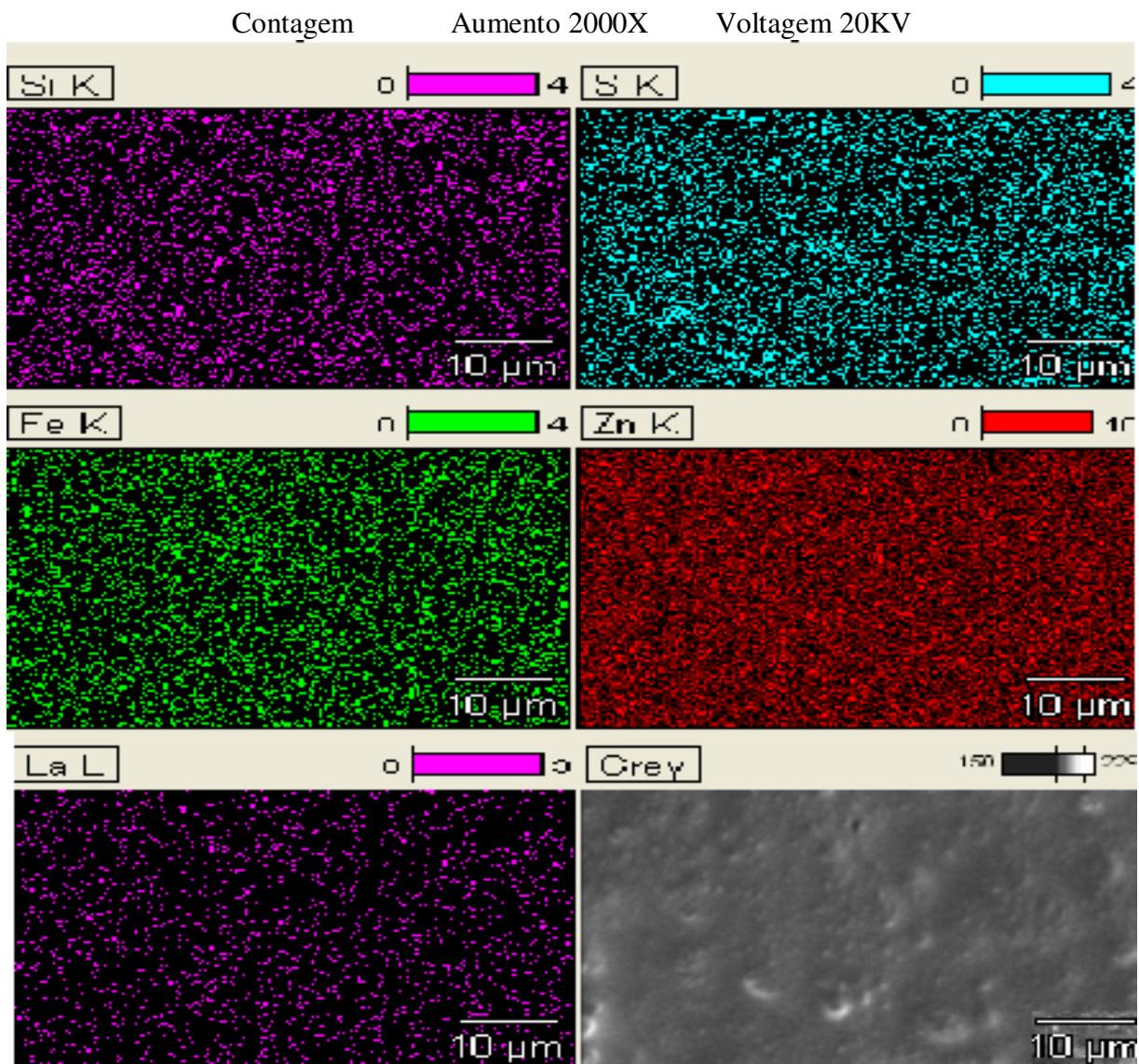


Figura 4.3.26: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ La.+BTESPTS antes do ensaio de corrosão.

4.3.4 - Filmes constituídos de sais de cério e de lantânio somado aos filmes contendo silanos não funcional e bis-trialcoxissilano (Sistemas ZnFe+Ce+BTSE+BTESPTS e ZnFe+La+BTSE+BTESPTS)

Nessa parte do trabalho, tomando por base os resultados apresentados no Anexo III, foram realizadas modificações nos parâmetros de deposição dos filmes sobre a liga ZnFe.

No item 3.5.2 do Capítulo 3, é apresentado o segundo estudo para aplicação das soluções de silanos e terras raras encorajadas por 2 fatores:

Primeiro: Os resultados das análises por EIE apresentavam valores de $|Z|$ e ângulo de fase muito abaixo do esperado.

Segundo: As imagens de MEV apresentavam para as superfícies das amostras ZnFe + Ce + BTSE + BTESPTS e ZnFe + La + BTSE + BTESPTS antes e depois do ensaio de corrosão de 72 horas, excesso de gotas esféricas, provavelmente do segundo silano depositado, ou seja, o BTESPTS. Esse fato indicou a parcial ou quase nenhuma molhabilidade do silano BTESPTS sobre o BTSE; uma possível explicação para este fato pode estar relacionada a secagem de 24 horas sofrida pelo BTSE em temperatura ambiente antes da aplicação do BTESPTS; dessa forma esse sistema pode ter sofrido algum tipo de reação já comentada no item 2.7 do Capítulo 2. Por essa mesma razão, os sistemas ZnFe+Ce+BTSE+VS e ZnFe+La+BTSE +VS também foram refeitos.

As Figuras 4.3.27, 4.3.28, 4.3.44 e 4.3.45 apresentam os resultados de EIE com a nova preparação, obtidos para os sistemas ZnFe+Ce+BTSE+BTESPTS, ZnFe+La+BTSE +BTESPTS, ZnFe+Ce+BTSE+VS e ZnFe+La+BTSE +VS em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05M.

Como pode ser observado nos diagramas de Fase 4.3.27a, 4.3.28a, 4.3.44a e 4.3.45a as amostras apresentam valores de módulo de impedância superiores ao encontrado para o sistema liga ZnFe em todos os tempos de ensaio para toda faixa de frequência. Esses resultados foram superiores aos obtidos para as amostras estudadas com os outros parâmetros, o que significa, que as modificações nos parâmetros de deposição e cura foram eficazes para a síntese de filmes mais

compatíveis entre si e fortemente ligados oferecendo consequentemente, melhor proteção à corrosão da liga ZnFe.

No diagrama de ângulo de fase apresentado na Figura 4.3.27b obtido para o sistema ZnFe + Ce + BTSE +BTESPTS, observa-se a presença de três constantes de tempo respectivamente, em alta, média e baixa frequência a partir de 24 horas; após esse tempo começa a ocorrer uma ligeira queda no ângulo de fase para a primeira constante de tempo em torno de 60° e aumento na segunda e terceira constante de tempo nas médias e baixas frequências. Essa segunda constante de tempo pode estar associada a presença dos óxidos de cério na camada intermediária do sistema.

Na Figura 4.3.28b, relativa ao sistema ZnFe + La + BTSE + BTESPTS, observa-se a presença de uma constante em altas frequências que cai em 24 horas de imersão de 70 a 40° até 120 horas aproximadamente e em seguida sobe novamente nas mesmas frequências para 60° em 216 horas de imersão. Isso indica a resistência ao encharcamento do filme de silano à penetração da solução de NaCl 0,05M, que atinge o equilíbrio em torno de 192 horas de imersão, e o fenômeno do intumescimento é então inibido, devido ao aumento da resistência à expansão e reordenação das cadeias de siloxanos RATNER (1989). No diagrama de Bode $|Z|$, ocorre uma estabilidade similar do filme em torno de duas décadas e meia logarítima, para todos os tempos de imersão em toda faixa de frequência para todas as amostras em relação a liga de ZnFe. Esses resultados foram também superiores a todas as amostras estudadas. O estudo temporal das amostras em NaCl 0,05M também foi acompanhado por mais tempo, ou seja, 216 horas de ensaio para verificação de sua resistência a corrosão até o surgimento da camada intermediária e/ou corrosão.

As Figuras 4.3.29 e 4.3.30 apresentam a superfície das amostras de ZnFe + Ce + BTSE + BTESPTS e ZnFe + La + BTSE + BTESPTS com novo tratamento, antes e depois do ensaio de 216 horas das amostras em solução de NaCl 0,05M.

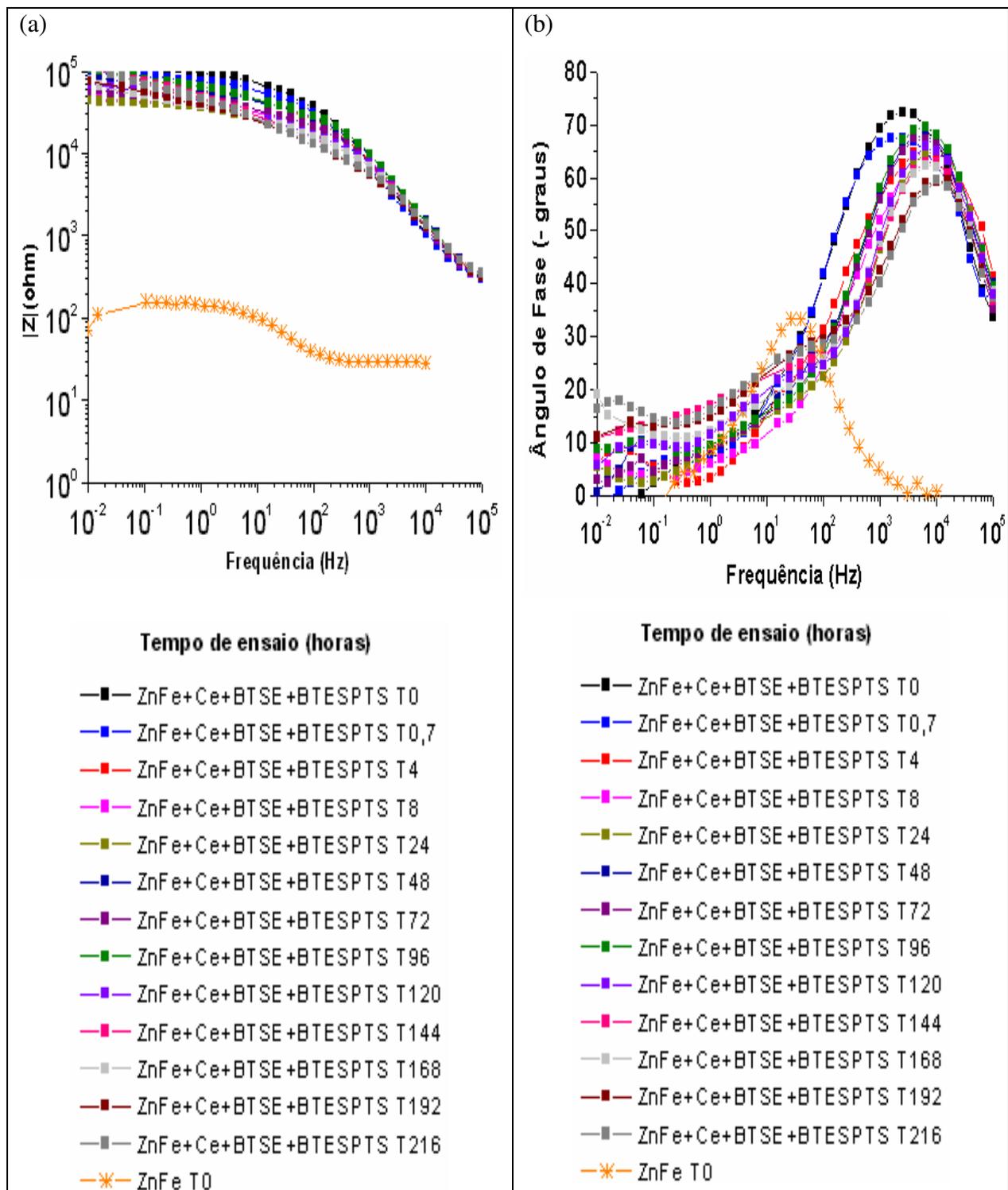


Figura 4.3.27 – Diagrama de EIE para a amostra de ZnFe + Ce + BTSE + BTESPTS com novo tratamento em vários tempos de ensaio de corrosão em NaCl 0,05M e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0).

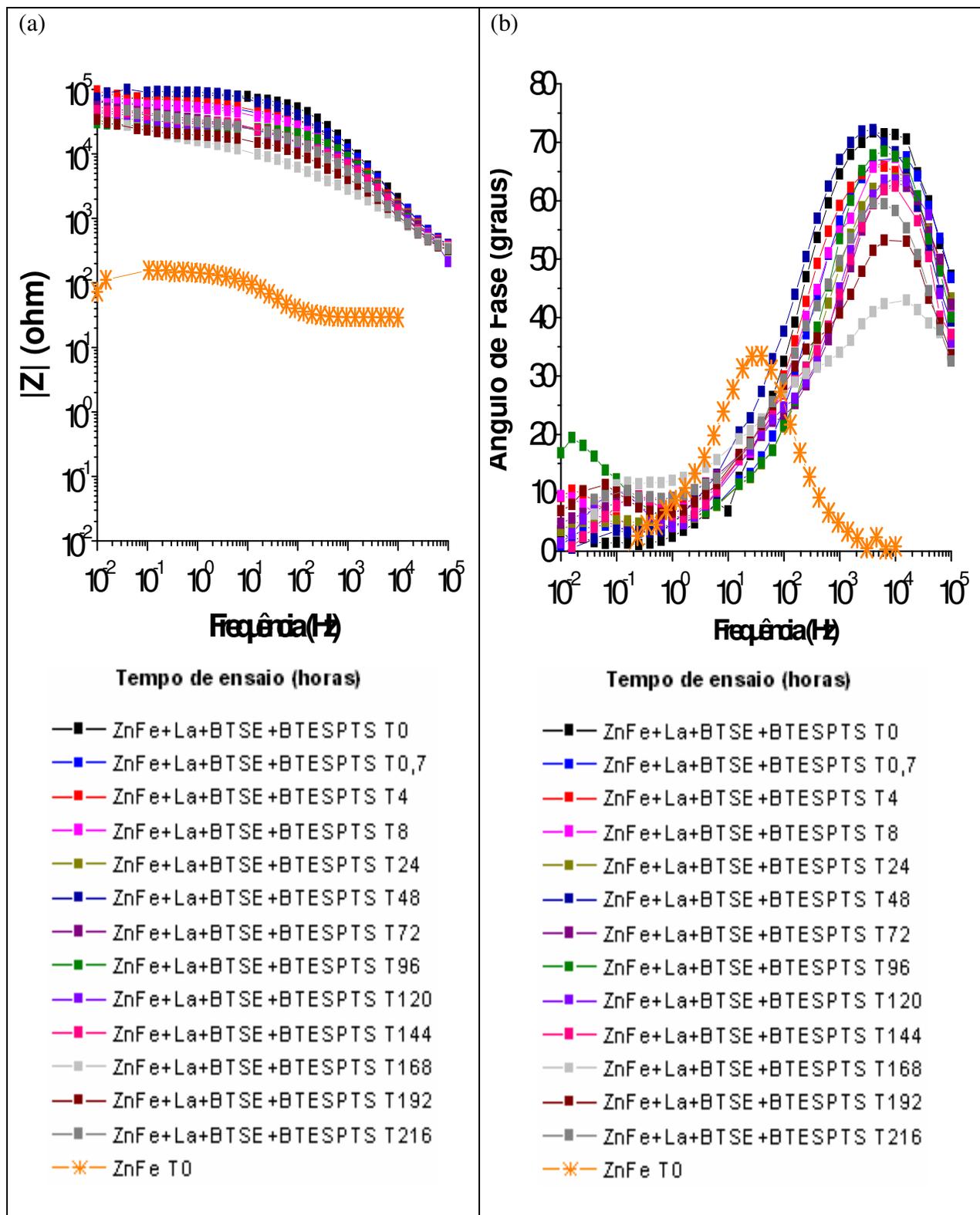


Figura 4.3.28 – Diagrama de EIE para a amostra de ZnFe + La + BTSE + BTESPTS com novo tratamento em vários tempos de ensaio de corrosão em NaCl 0,05M e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0).

Como podem ser observadas, as superfícies das amostras antes dos ensaios apresentam um único tom escuro cinza escuro em sua cor e aspecto uniforme de relevo, porém após 216 horas de ensaio de corrosão em solução salina, passa a apresentar duas regiões distintas na cor uma cinza escura e outra esbranquiçada além de um aspecto mais rugoso de relevo.

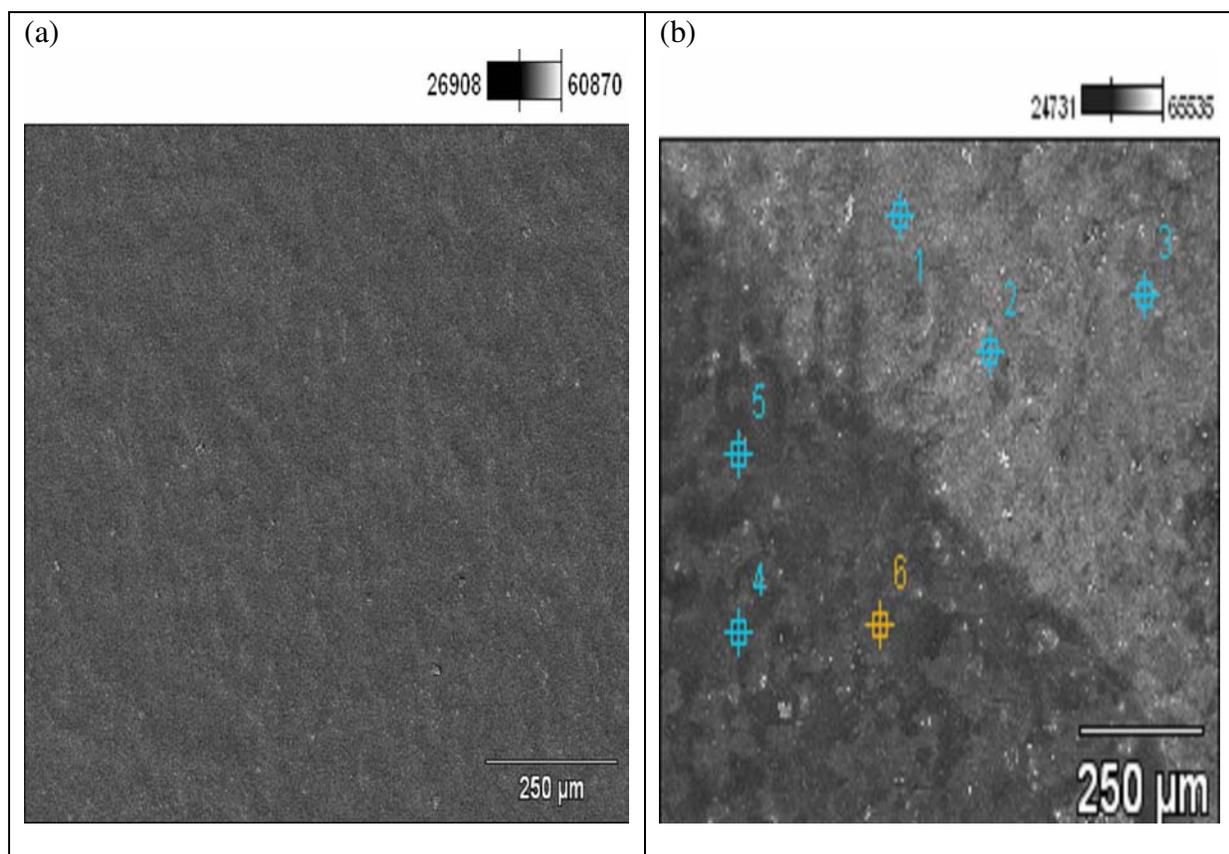


Figura 4.3.29: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + Ce + BTSE + BTESPTS com novo tratamento (a) sem corrosão; (b) 216 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5kV e 25 kV respectivamente.

Analisando a Figura 4.3.29b, com o auxílio da análise pontual por EDS, mostrada na Tabela 4.14, podemos afirmar que não há nenhuma alteração significativa com exceção do ponto 3 que de uma forma geral apresentou os menores valores na quantidade relativa de silício e de enxofre o que pode estar indicando, em relação às demais regiões, uma menor quantidade de silanos. A quantidade relativa de ferro e de zinco é compatível com os demais resultados. O cério não foi detectado nessa amostragem.

Tabela 4.14 - Análise por EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+Ce +BTSE+BTESPTS com novo tratamento após 216 horas de ensaio de corrosão.

	<i>O-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>S-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Zn-K</i>	<i>Ce-L</i>
<i>ZnFe+Ce+BTSE+BTESPTS pt1</i>	20.34	16.45	12.64	2.88	47.69	0.00
<i>ZnFe+Ce+BTSE+BTESPTS pt2</i>	18.62	15.43	11.21	2.63	52.12	0.00
<i>ZnFe+Ce+BTSE+BTESPTS pt3</i>	19.26	12.04	4.05	3.29	61.36	0.00
<i>ZnFe+Ce+BTSE+BTESPTS pt4</i>	16.70	17.12	12.57	3.05	50.55	0.00
<i>ZnFe+Ce+BTSE+BTESPTS pt5</i>	16.80	15.70	11.43	2.81	53.25	0.00
<i>ZnFe+Ce+BTSE+BTESPTS pt6</i>	17.21	14.43	9.56	3.20	55.60	0.00

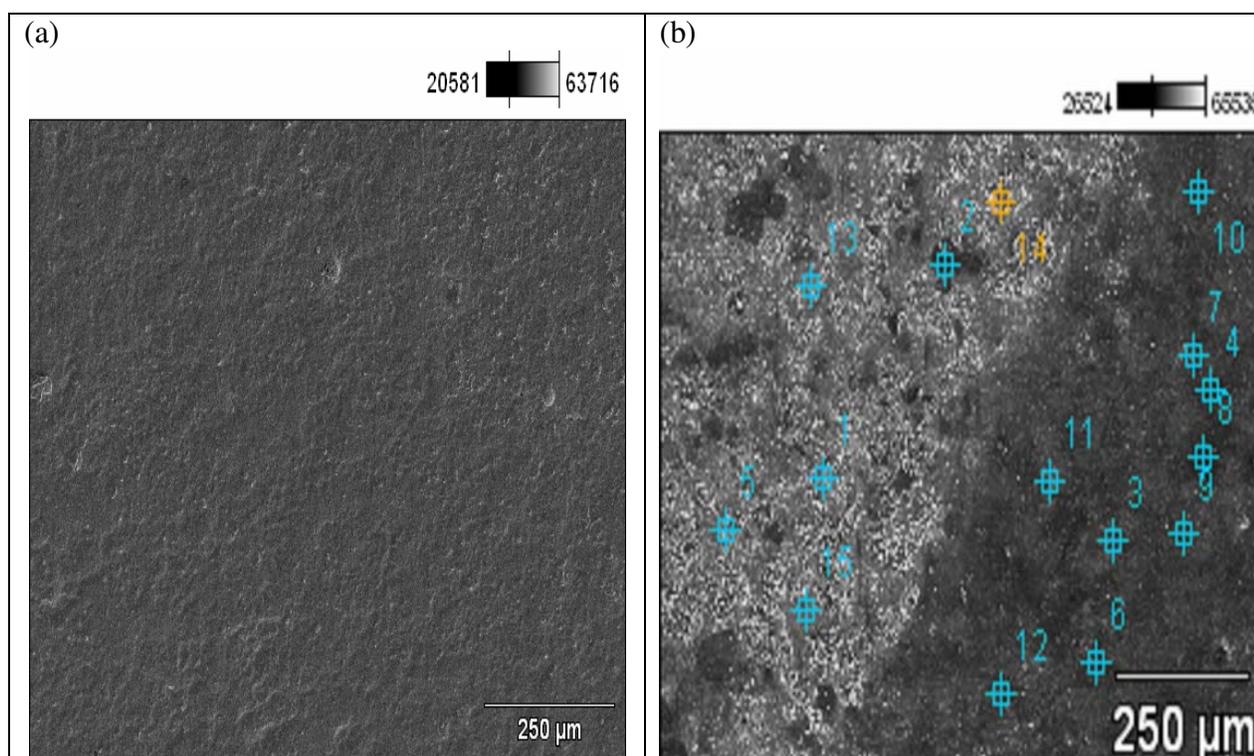


Figura 4.3.30: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + La + BTSE + BTESPTS com novo tratamento (a) sem corrosão; (b) 216 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente.

A região mostrada na Figura 4.3.30b foi bastante explorada pela microanálise pontual por EDS; os resultados são apresentados na Tabela 4.15, e com exceção do ponto 8 na região mais escura da micrografia que demonstra bastante proteção pelos filmes nessa área especificamente, todos os demais resultados são considerados bons do ponto de vista de proteção física por barreira contra a solução eletrolítica; esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por EIE em se tratando de proteção contra corrosão do substrato, somente com a atuação dos filmes e quase sem atuação do inibidor contendo lantânio.

Tabela 4.15- Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + La+BTSE+BTESPTS com novo tratamento após 216 horas de ensaio de corrosão.

	<i>O-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>S-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Zn-K</i>	<i>La-L</i>
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt1</i>	47.08	15.70	3.71	2.02	31.48	0.02
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt2</i>	19.58	20.91	20.26	2.54	36.71	0.00
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt3</i>	14.02	16.26	10.28	4.16	55.18	0.11
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt4</i>	19.51	21.44	19.12	3.21	36.71	0.00
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt5</i>	36.66	14.61	4.66	2.55	41.52	0.00
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt6</i>	18.34	22.30	22.77	2.52	34.07	0.00
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt7</i>	18.32	16.01	9.48	3.57	52.59	0.04
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt8</i>	23.59	22.48	23.87	2.21	27.86	0.00
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt9</i>	16.72	14.24	7.31	3.91	57.82	0.01
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt10</i>	17.80	17.85	10.08	3.09	51.12	0.05
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt11</i>	19.09	14.76	7.14	3.40	55.61	0.00
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt12</i>	18.35	15.75	8.23	3.77	53.91	0.00
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt13</i>	27.02	17.00	9.98	2.71	43.28	0.02
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt14</i>	44.89	15.41	5.47	2.06	32.17	0.00
<i>ZnFe+La+BTSE+BTESPTS pt15</i>	20.01	17.20	12.89	3.20	46.62	0.08

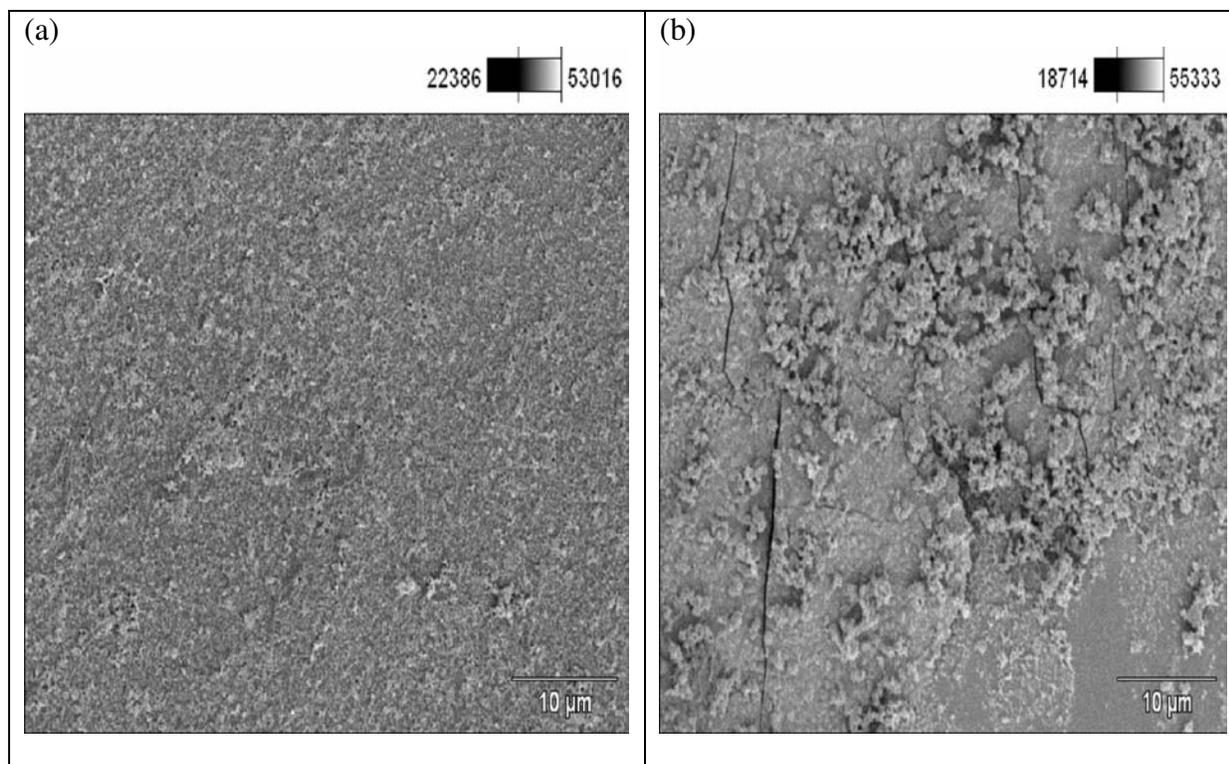


Figura 4.3.31: Imagens obtidas por MEV das superfícies das amostras de ZnFe + Ce + BTSE + BTESPTS e ZnFe + La + BTSE + BTESPTS com novo tratamento, após 216 horas de ensaio de corrosão em solução de NaCl 0.05M. Aceleração de voltagem: 5.0 kV Aumento: 2000X

Nas imagens apresentadas na Figura 4.3.31 podemos notar a alta densidade de reticulação dos filmes formados sobre a liga ZnFe, o que está relacionado à elevada resistência observada

através dos resultados de EIE que esses sistemas ZnFe +Ce + BTSE+ BTESPTS e ZnFe + La + BTSE + BTESPTS apresentaram. Muito embora possam ser notadas trincas no sistema ZnFe + La + BTSE+ BTESPT a junção dos dois silanos, BTSE mais BTESPT, parece quase não sentir os efeitos das trincas uma vez que estão fortemente reticulados, espessos e resistentes, fato esses corroborados pelos resultados obtidos após 216 horas de ensaio de corrosão em solução de NaCl 0,05M.

As Figuras 4.3.32, 4.3.33, 4.3.34 e 4.3.35 apresentam as microanálises semiquantitativas fornecidas por EDS para as amostras de ZnFe + Ce + BTSE + BTESPTS e ZnFe + La + BTSE + BTESPTS onde o Si quantificado é possivelmente proveniente das ligações Si-O-Si, Si-O-C, Si-O-Fe e Si-O-Zn, o S da molécula de BTESPTS e o Ce e La das terras raras.

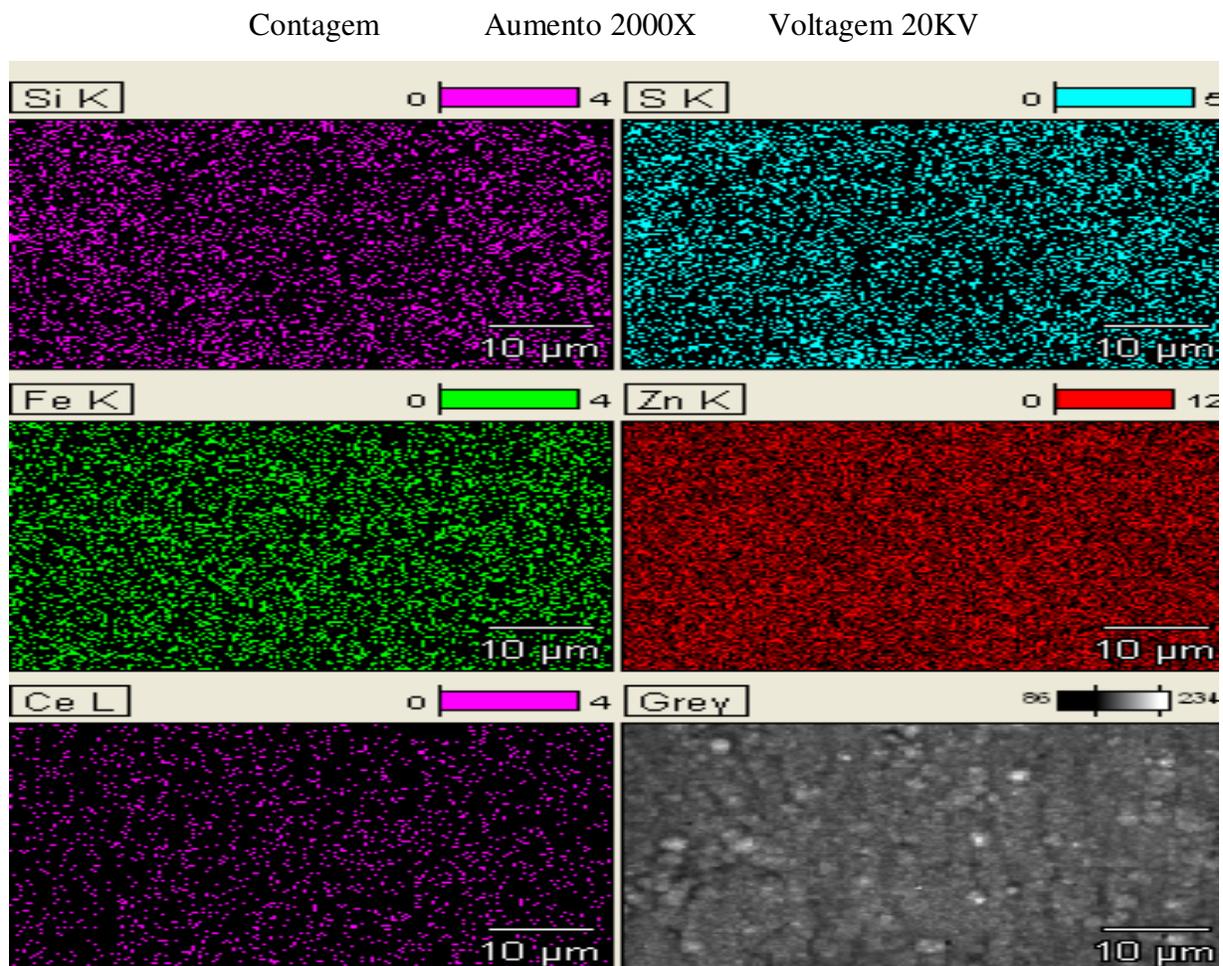


Figura 4.3.32: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe + Ce+ BTSE + BTESPTS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão.

O Mapeamento representado pela Figura 4.3.32 é extremamente importante, pois apresenta distribuição relativa dos elementos detectados por toda a amostra; como pode ser observada essa distribuição tem sido bem homogênea para as amostras.

As Figuras 4.3.33 e 4.3.35 apresentam o espectrograma fornecido pelas análises de EDS e nas Tabelas 4.16 e 4.17 observam-se as médias dos valores quantificados. A quantidade relativa de Fe e Zn confirma os depósitos realizados da liga sobre o aço carbono e a grande quantidade de silício e de enxofre indica a existência dos silanos BTESPTS e o BTSE nos sistemas.

Tabela 4.16 - Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce+ BTSE+ BTESPTS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão.

<i>Elementos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Conc. % Peso</i>	<i>Concentração %Atômica</i>
<i>Si K</i>	1056	5.07	10.74
<i>S K</i>	603	2.23	4.15
<i>Fe K</i>	1477	5.38	5.73
<i>Zn K</i>	11588	87.20	79.34
<i>Ce L</i>	24	0.12	0.05
<i>Total</i>		100.00	100.00

Contagem 1290

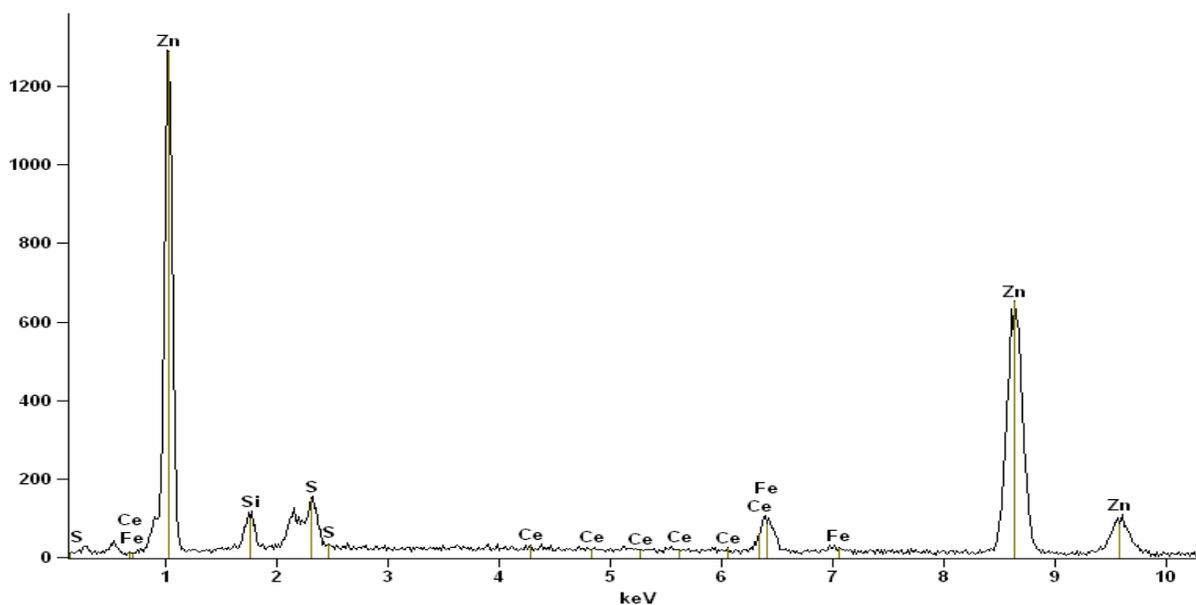


Figura 4.3.33: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + Ce + BTSE + BTESPTS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão.

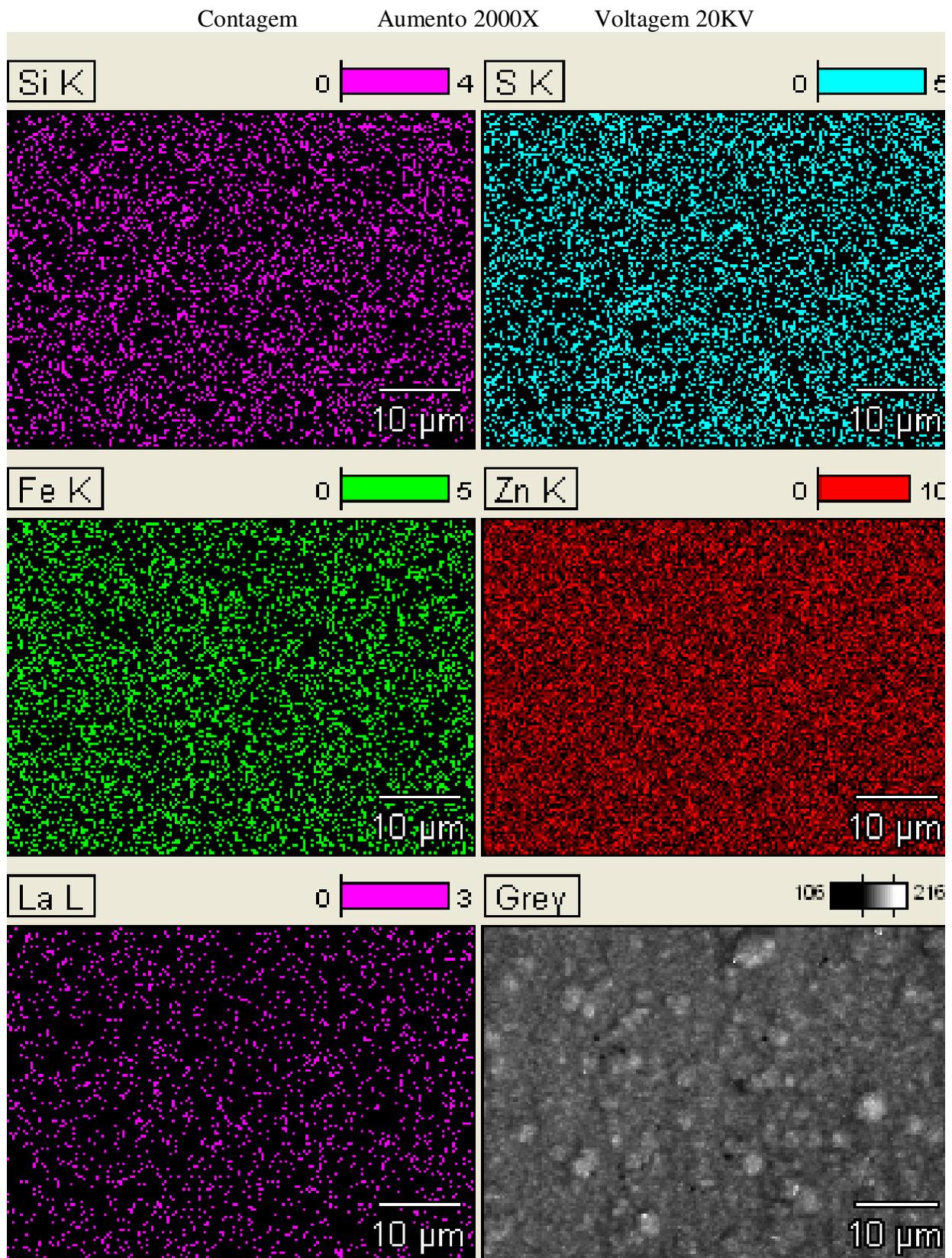


Figura 4.3.34: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ La+BTSE+ BTESPTS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão.

Tabela 4.17- Análise por EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ La.+BTSE+ BTESPTS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão.

<i>Elementos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Conc % Peso</i>	<i>Concentração %Atômica</i>
<i>Si K</i>	958	4.73	10.11
<i>S K</i>	509	1.93	3.62
<i>Fe K</i>	1169	4.31	4.64
<i>Zn K</i>	11605	88.90	81.59
<i>La L</i>	25	0.12	0.05
<i>Total</i>		100.00	100.00

Contagem 1193

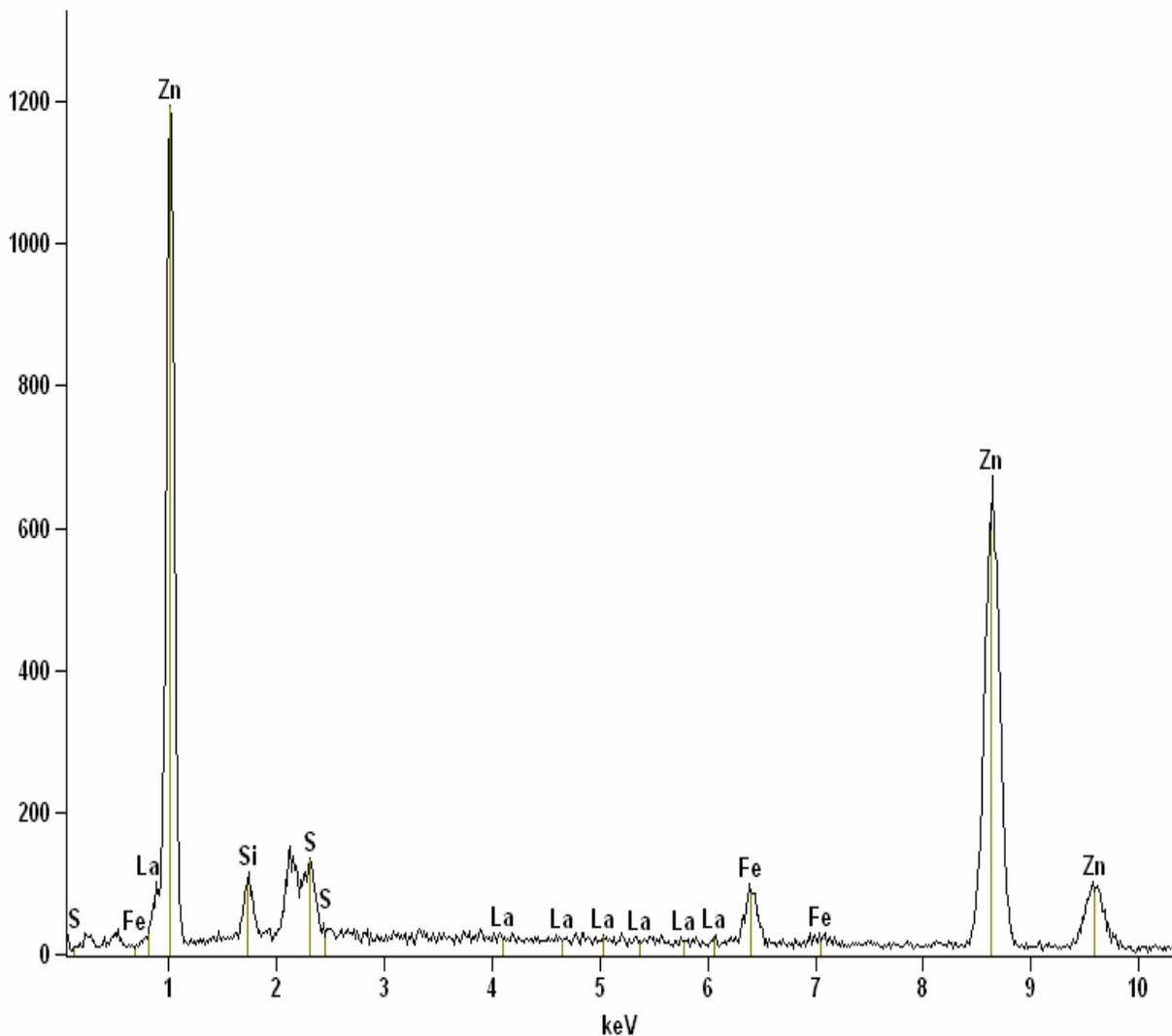


Figura 4.3.35: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + La + BTSE + BTESPTS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão.

4.3.5 – Filmes obtidos a partir dos sais de cério e de lantânio somado ao filme do silano funcional VS (Sistemas ZnFe + Ce + VS e ZnFe+ La + VS)

As Figuras 4.3.36 e 4.3.37 apresentam os resultados de EIE obtidos para os sistemas ZnFe+ Ce + VS e ZnFe + La+ VS em diferentes tempos de ensaio de corrosão em NaCl 0,05M. Como pode ser observado nos diagramas de $|Z|$ Figuras 4.3.36a e 4.3.37a, as amostras apresentam valores de módulo de impedância superiores aos da liga ZnFe porém com queda acentuada em seus valores de acordo com o tempo de ensaio.

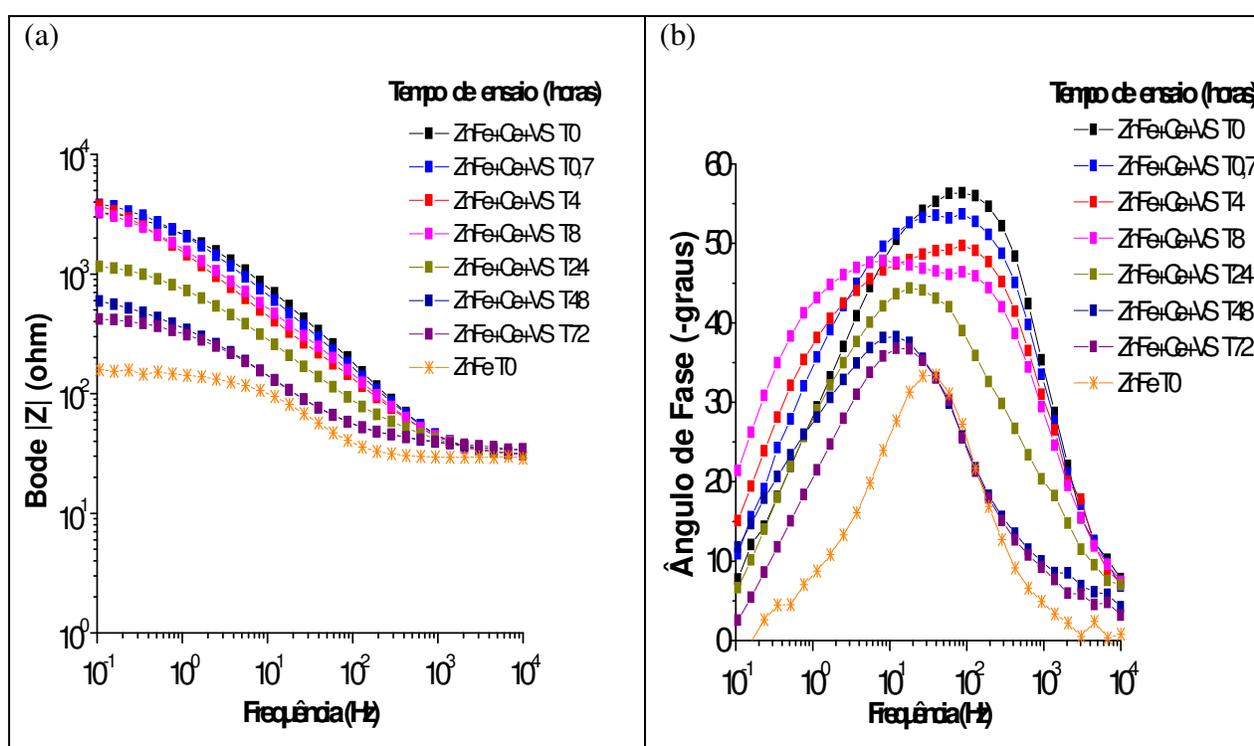


Figura 4.3.36 – Diagrama de EIE para a amostra de ZnFe + Ce + VS em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio ($t=0$).

No diagrama de ângulo de fase 4.3.36b, observa-se a presença de uma constante de tempo em médias frequências no intervalo de 0 a 0,7 horas de imersão; para tempos de imersão maiores começa a ocorrer separação em duas constantes de tempo em médias e baixas frequências. Após 24 horas surge apenas uma constante de tempo com deslocamento para a faixa de menor frequência, menor até que a liga ZnFe. Esse comportamento possui uma tendência à similaridade em frequência e ângulo de fase com a camada intermediária contendo os óxidos de cério, essa

afirmação é corroborada pelo comportamento do sistema representado pela Figura 4.3.1b em 24horas de ensaio na solução salina.

No diagrama de ângulo de fase 4.3.37b, relativo ao sistema ZnFe+La+VS, observa-se a presença de uma única constante de tempo com deslocamento de médias para baixas frequências, mantendo-se mais à esquerda que a liga ZnFe; esse comportamento também lembra a constante de tempo representada pela Figura 4.3.2b. No diagrama de Bode $|Z|$, o valor do módulo de Z cai com o passar do tempo, porém mais lentamente que o sistema ZnFe + Ce + VS, sugerindo maior estabilidade quando imerso na solução de NaCl.

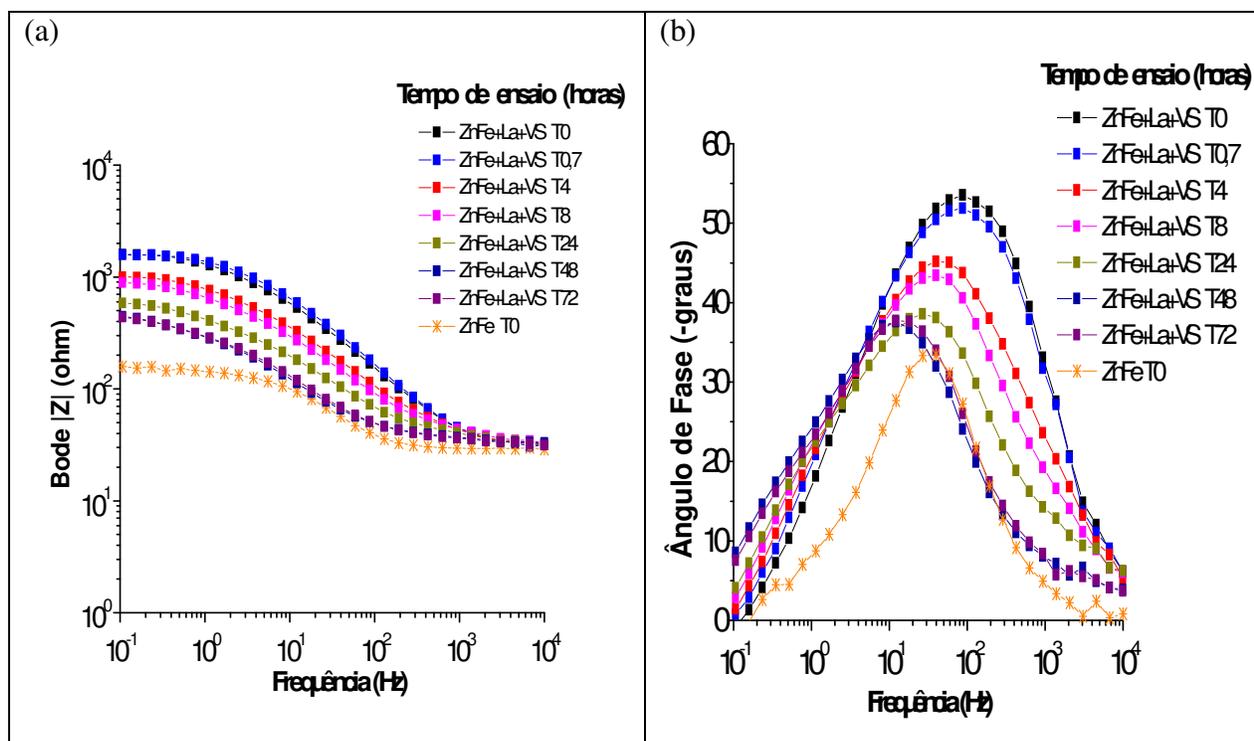


Figura 4.3.37 – Diagrama de EIE para amostra de ZnFe + La + VS em vários tempos de ensaio e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio ($t=0$).

As Figuras 4.3.38 e 4.3.39 apresentam as micrografias das superfícies das amostras de ZnFe + Ce + VS e ZnFe + La + VS antes e depois do ensaio de corrosão por 72 horas em solução de NaCl 0,05M. Como podem ser vistas, as superfícies das amostras antes e depois dos ensaios apresentam regiões oxidadas na película.

As análises por EDS apresentadas na Tabela 4.18 para o sistema de ZnFe+Ce+VS realizadas dentro e fora da região oxidada (Figura 4.3.38b), indicaram maior quantidade relativa de silício e oxigênio nos pontos 1 e 6. Nos pontos 1,2 e 3 é detectado cério. Pode-se supor com essas informações, que as regiões 2 e 3 foram atacadas pela solução de NaCl o que reduziu a quantidade de silício na região e facilitou a leitura do cério presente na primeira camada do sistema.

Tabela 4.18- Análise por EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ Ce.+VS após 72 horas de ensaio de corrosão.

	<i>O-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Zn-K</i>	<i>Ce-L</i>
<i>VS +Ce pt1</i>	41.48	10.68	3.45	49.27	0.11
<i>VS +Ce pt2</i>	22.04	8.77	4.00	64.96	0.22
<i>VS +Ce pt3</i>	24.95	5.88	4.14	64.87	0.16
<i>VS +Ce pt4</i>	14.83	8.01	4.40	72.76	0.00
<i>VS +Ce pt5</i>	15.49	8.39	3.95	72.17	0.00
<i>VS +Ce pt6</i>	14.61	17.12	3.90	64.36	0.00

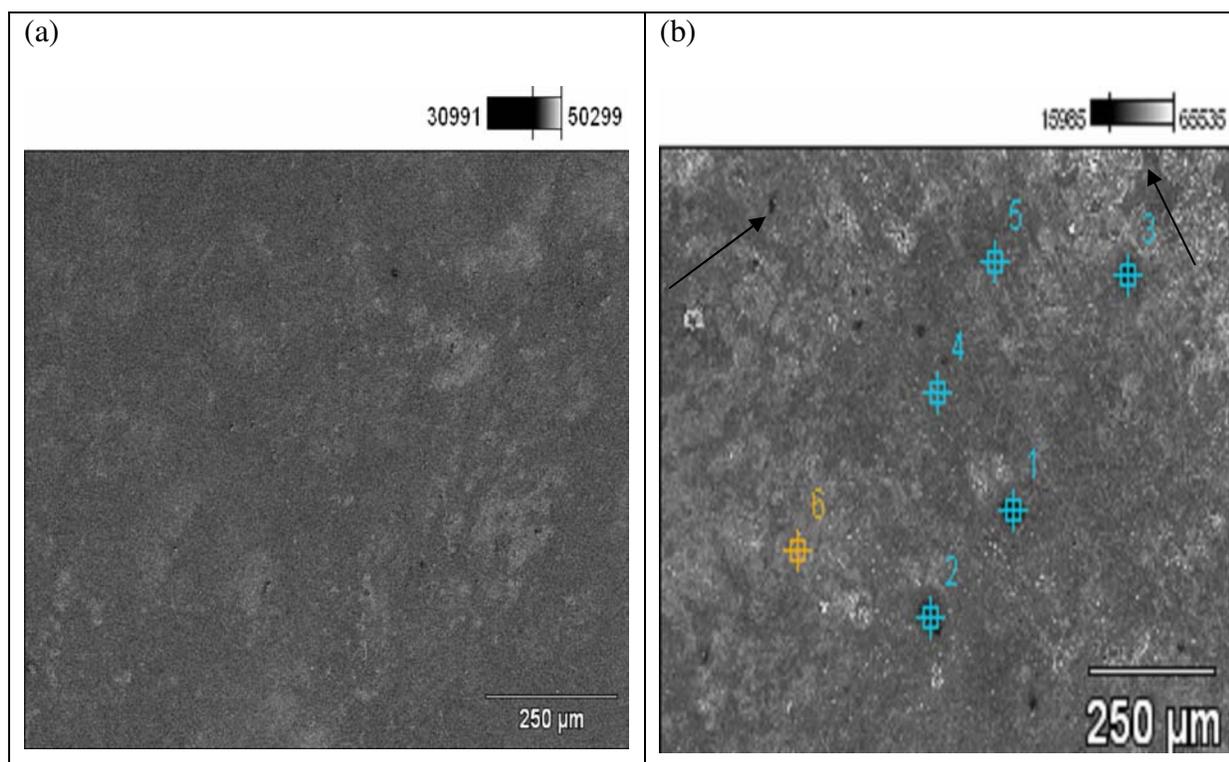


Figura 4.3.38: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + Ce + VS (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5kV e 25kV respectivamente.

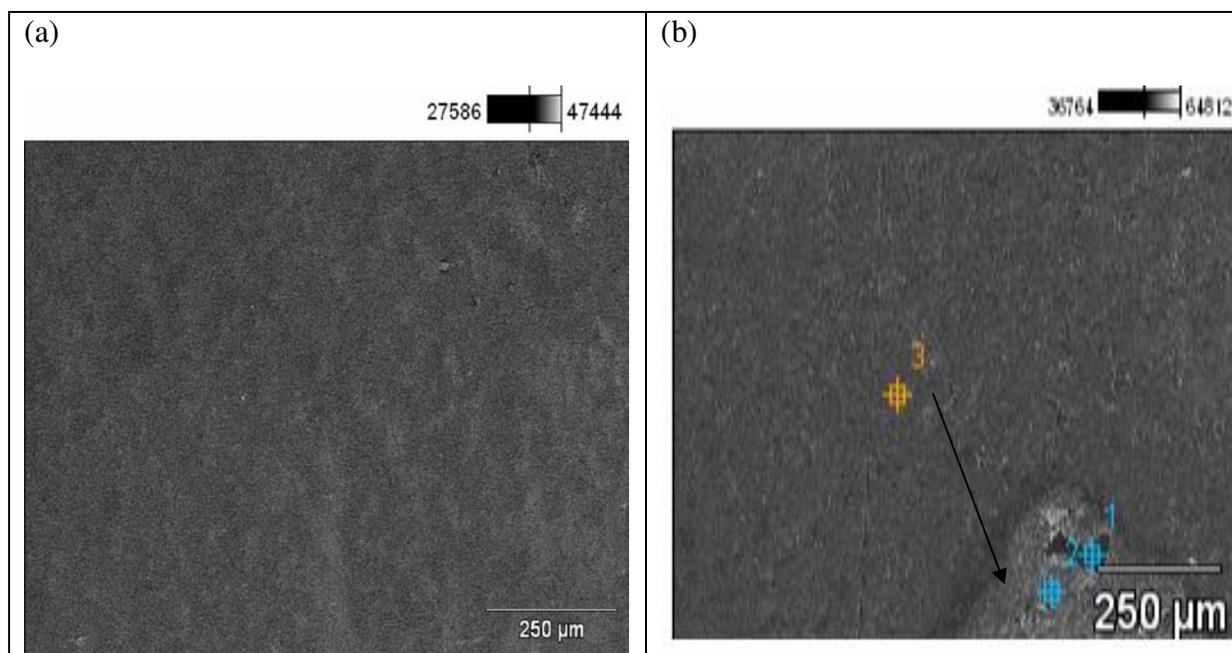


Figura 4.3.39: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + La + VS (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5kV e 25kV respectivamente.

Os resultados das microanálises semiquantitativas por EDS apresentados na Tabela 4.19, relativos ao sistema ZnFe+ La + VS, indicaram dentro e fora da região oxidada (Figura 4.3.39b), maior quantidade relativa de silício no ponto 2. Indicou também, a presença do oxigênio e do silício no ponto 3 e maior quantidade de cério no ponto 1, observa-se o detalhe da baixa quantidade relativa de Fe e alta quantidade de Zn (constituição da liga ZnFe), além da baixa quantidade de Si e alta quantidade de oxigênio, o que pode estar indicando também oxidação. Pode-se supor com essas informações, que a região 1 foi a mais atacada pela solução de NaCl, o que reduziu a quantidade de silício na região e facilitou a leitura do lantânio presente na primeira camada do sistema.

Tabela 4.19- Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ La.+ VS após o ensaio de corrosão.

	<i>O-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Zn-K</i>	<i>La-L</i>
<i>II(I)_pt1</i>	36.02	2.60	8.52	82.00	0.18
<i>II(I)_pt2</i>	41.40	9.49	21.46	27.64	0.01
<i>II(I)_pt3</i>	30.34	3.73	36.45	29.47	0.01

As Figuras 4.3.40, 4.3.41, 4.3.42, 4.3.43 apresentam as microanálises semiquantitativas fornecidas por EDS para as amostras de ZnFe + Ce + VS e ZnFe + La + VS onde o Si provavelmente das ligações Si-O-Si, Si-O-C, Si-O-Fe e Si-O-Zn é também analisado.

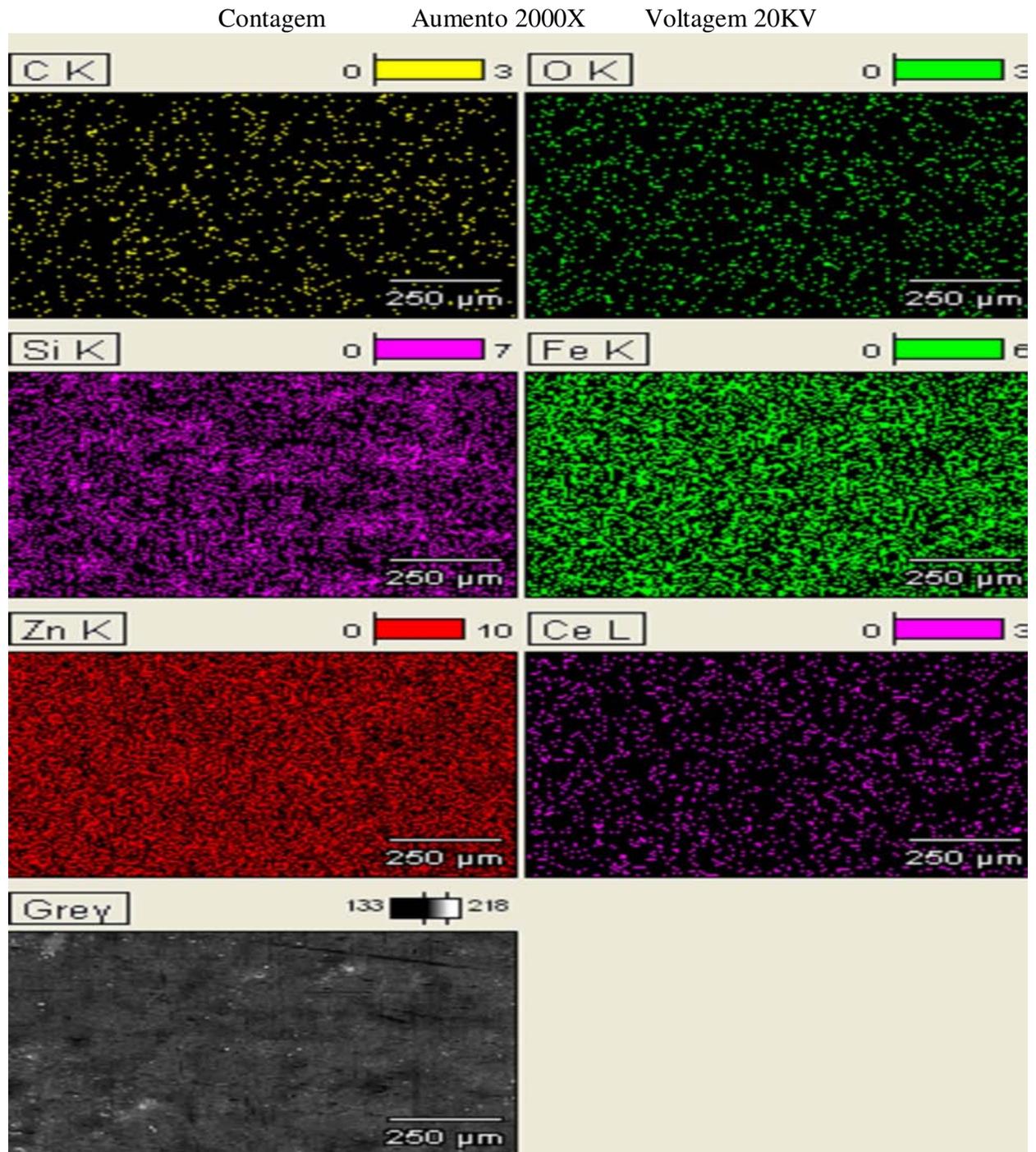


Figura 4.3.40: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ Ce.+ VS antes do ensaio de corrosão.

O mapeamento por EDS apresentado na Figura 4.3.40 revela que o silício está mal distribuído, o que indica que o filme de silano (VS) na amostra de ZnFe+ Ce+ VS não é homogêneo.

Nas Tabelas 4.20 e 4.21 observam-se as médias dos valores quantificados. As quantidades relativas de Fe e Zn confirmam os depósitos da liga ZnFe sobre o aço carbono. O silício e o oxigênio encontrados confirmam a existência do silano e o Ce e La a presença das TR

Tabela 4.20- Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + Ce+VS antes do ensaio de corrosão.

<i>Elementos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Conc % Peso</i>	<i>Concentração %Atômica</i>
<i>O K</i>	547	6.83	20.48
<i>Si K</i>	3359	10.54	18.01
<i>Fe K</i>	3252	8.46	7.26
<i>Zn K</i>	13949	73.73	54.10
<i>Ce L</i>	125	0.44	0.15
<i>Total</i>		100.00	100.00

Contagem 1411

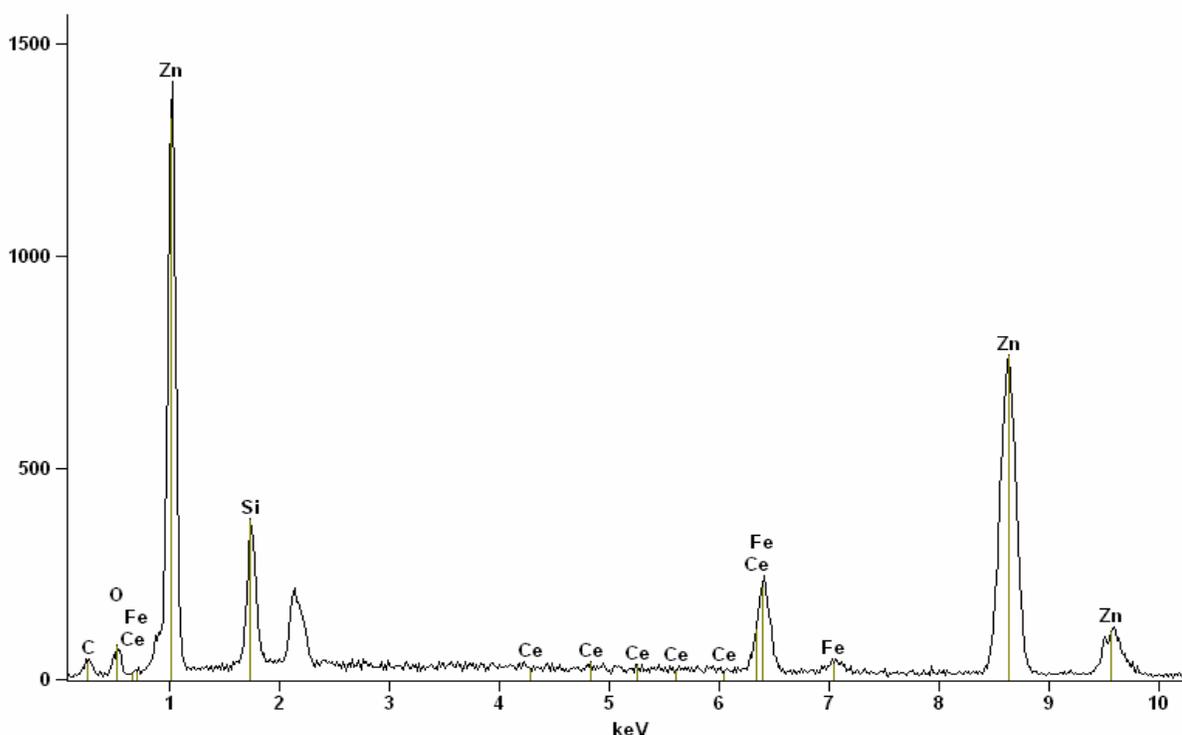


Figura 4.3.41: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + Ce+VS antes do ensaio de corrosão.

Contagem

Aumento 2000X

Voltagem 20KV

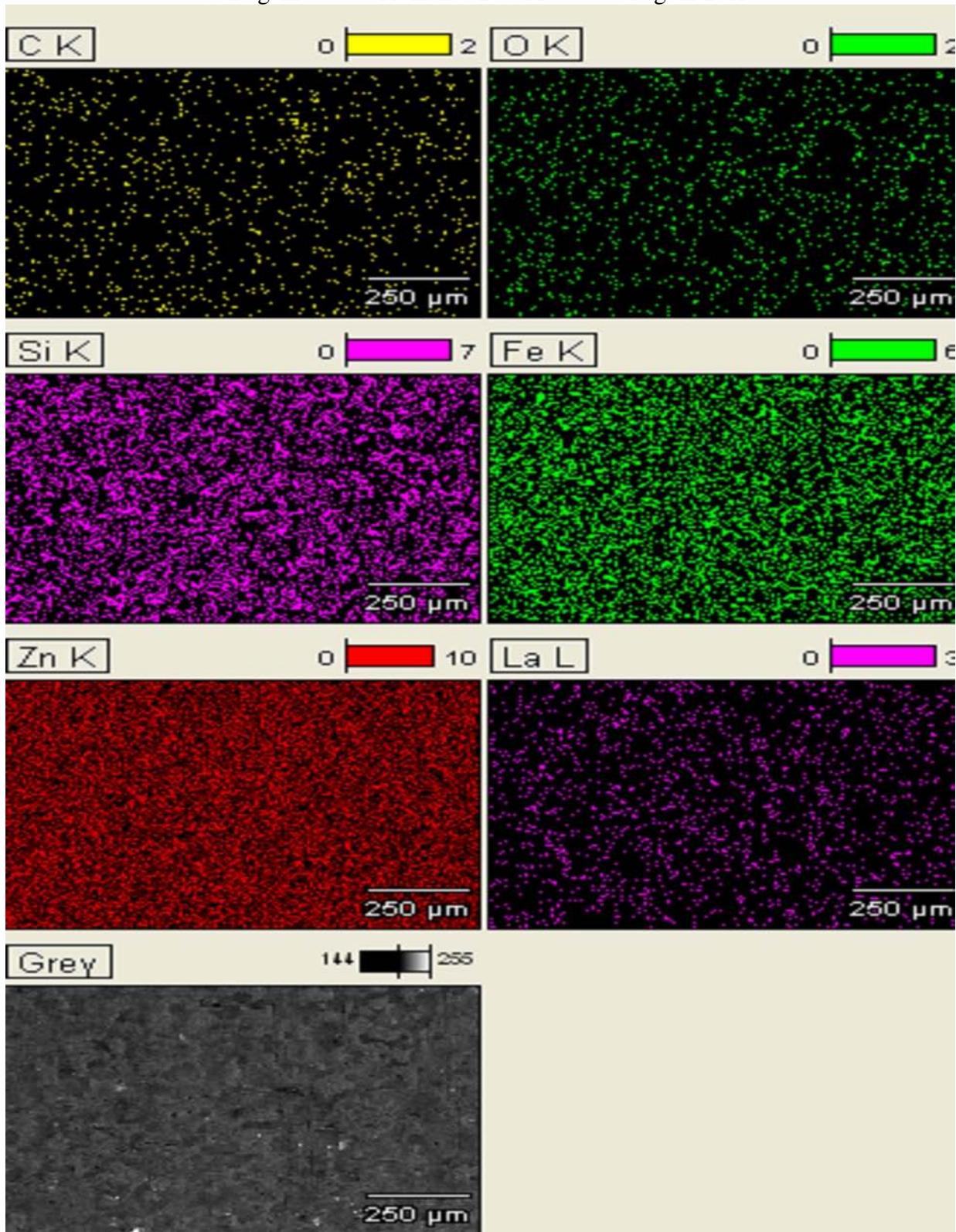


Figura 4.3.42: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ La+VS antes do ensaio de corrosão.

O mapeamento por EDS apresentado na Figura 4.3.42 revela que o silício está relativamente bem distribuído, o que indica que o filme de silano (VS) na amostra de ZnFe+ La+ VS se comparado com a amostra de ZnFe+ Ce+ VS é mais homogêneo.

Tabela 4.21- Análise por EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + La+VS antes do ensaio de corrosão.

<i>Elementos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Conc % Peso</i>	<i>Concentração %Atômica</i>
<i>O K</i>	275	5.14	16.22
<i>Si K</i>	1990	9.50	17.09
<i>Fe K</i>	1975	7.61	6.88
<i>Zn K</i>	9826	77.04	59.55
<i>La L</i>	141	0.72	0.26
<i>Total</i>		100.00	100.00

Contagem 937

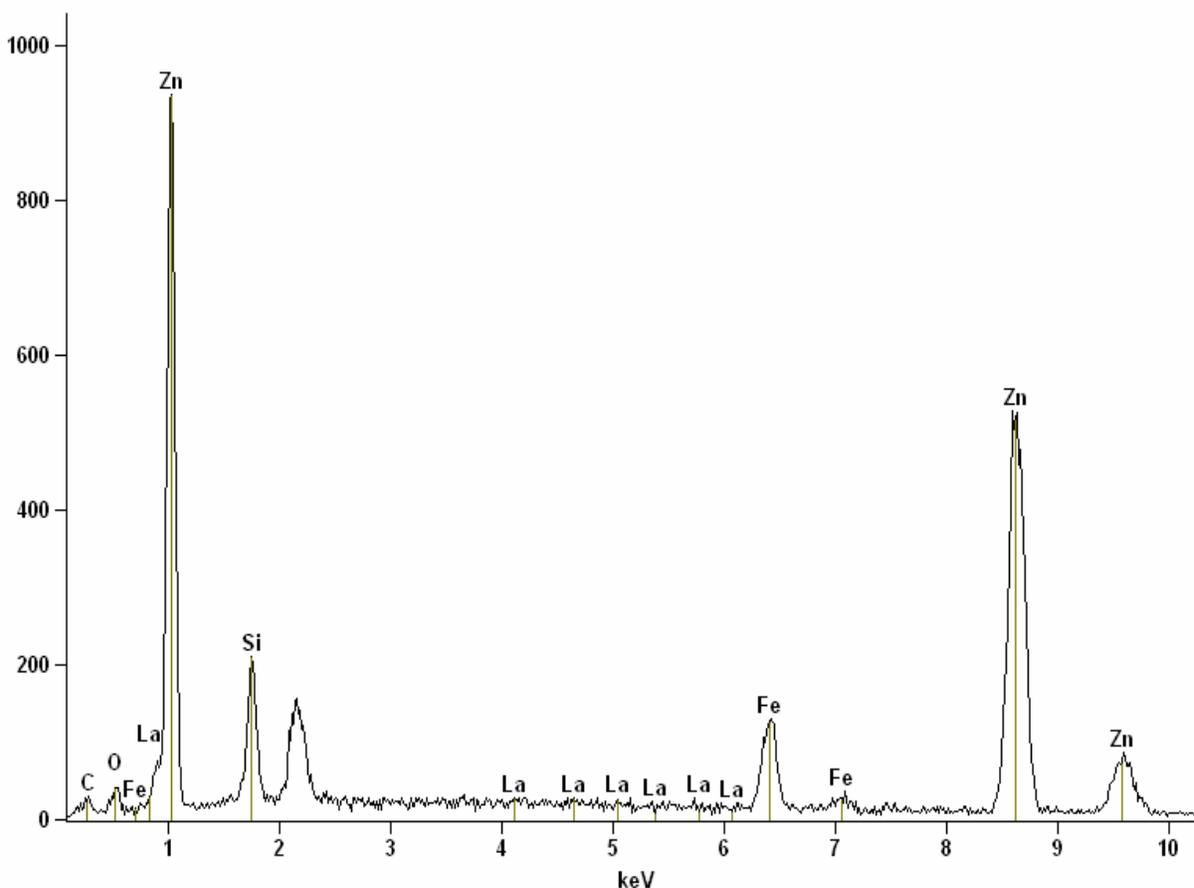


Figura 4.3.43: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + La + VS antes do ensaio de corrosão.

4.3.6 – Filmes obtidos a partir de sais de cério e de lantânio somado aos filmes dos silanos não funcional BTSE e funcional VS (Sistemas ZnFe+Ce+BTSE+VS e ZnFe+La+ BTSE + VS)

As Figuras 4.3.44 e 4.3.45 apresentam os resultados de EIE obtidos para os sistemas ZnFe+ Ce +BTSE + VS e ZnFe + La+ BTSE+ VS com novo tratamento em diferentes tempos de ensaio em NaCl 0,05M. Como podem ser observados os valores de módulo de $|Z|$ nas Figuras 4.3.44a e 4.3.45a apresentam-se superiores aos encontrados para a liga ZnFe. Na Figura 4.3.44b observa-se três constantes de tempo a partir de 8 horas de imersão. O deslocamento da segunda constante de tempo possui uma tendência a aparecer aos 35 graus nas frequências de 10^0 Hz a 10^1 Hz correspondentes à camada intermediária que contém os óxidos de cério a partir de 24 horas de ensaio (ver Figura 4.2.1b).

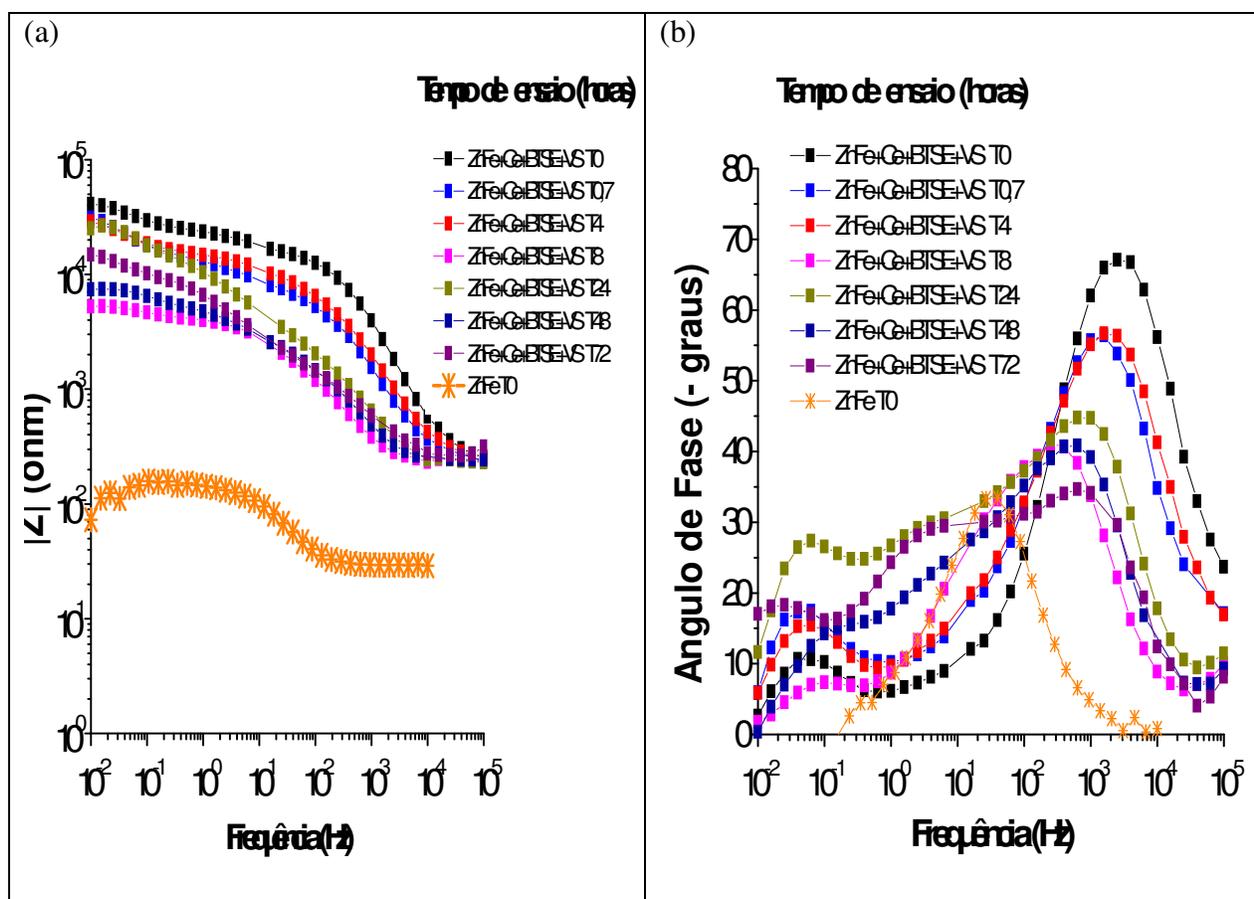


Figura 4.3.44 – Diagrama de EIE para a amostra de ZnFe + Ce + BTSE + VS com novo tratamento em vários tempos de ensaio e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0).

A Figura 4.3.45 apresenta os resultados obtidos por EIE para o sistema ZnFe + La + BTSE + VS. Na Figura 4.3.45a, observamos queda do valor de $|Z|$ para o primeiro tempo de ensaio de corrosão e a partir de 0,7h o módulo de Z se mantém estável em 10^4 Hz e duas décadas logarítmicas acima da liga ZnFe na faixa de baixa frequência, demonstrando assim a proteção desse sistema oferecida à liga ZnFe. Para a Figura 4.3.45b o diagrama de ângulo de fase apresenta duas constantes de tempo, sendo que a primeira apresenta queda de ângulo de fase nos primeiros 40 minutos do ensaio de corrosão e a segunda constante de tempo aumenta com o tempo de ensaio o que parece sugerir um novo processo de interação sistema/meio.

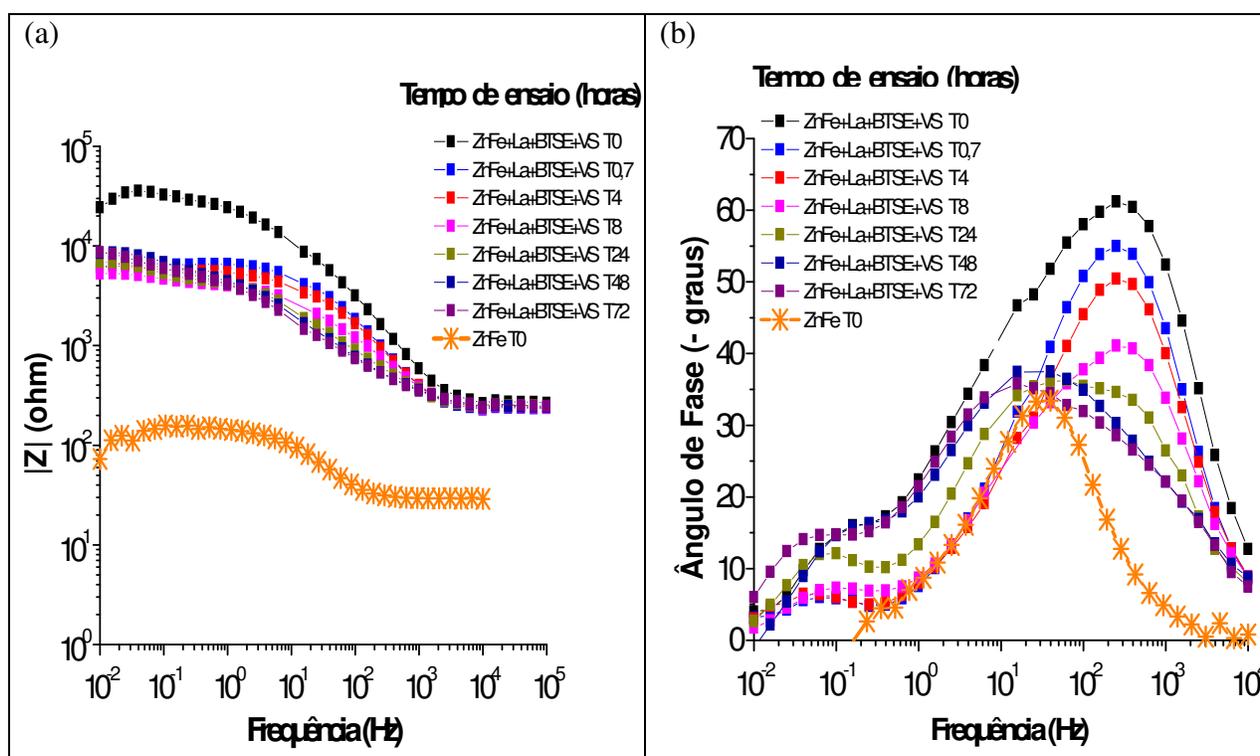


Figura 4.3.45 – Diagrama de Bode para a amostra de ZnFe + La + BTSE + VS com novo tratamento em vários tempos de ensaio de corrosão e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio ($t=0$).

Segundo van Ooij e Bexel (2003), os filmes formados a partir da soma do silano não funcional BTSE e do silano funcional VS, formam duas camadas com forte ancoragem no substrato e com um elevado grau de organofuncionalidade nas camadas superficiais.

Para o sistema BTSE + VS em estudo, tem-se ligações entre a camada intermediária de óxidos/hidróxidos de Ce ou La com o filme de BTSE + VS que é estável em água ou soluções salinas e essa estabilidade do sistema foi indicada pelas análises de EIE. Essas amostras somente são inferiores aos sistemas formados por ZnFe + Ce + BTSE + BTESPTS e ZnFe + La + BTSE + BTESPTS uma vez que os mesmos possuem o bis-trialcoxissilano BTESPTS que contém em sua fórmula química o elemento enxofre (S), responsável por ligações químicas estáveis e fortes nos filmes.

As Figuras 4.3.46 e 4.3.47 apresentam as superfícies das amostras de ZnFe + Ce + BTSE + VS e ZnFe + La + BTSE + VS antes e depois do ensaio de corrosão por 72 horas em solução de NaCl 0,05M. Como podem ser observadas, as superfícies das amostras antes dos ensaios apresentam-se quase sem nenhum defeito, apenas um relevo mais irregular é observado para a Figura 4.3.46a. No entanto, após 72 horas de ensaio ambas as amostras apresentam regiões degradadas, com perda de massa polimérica, destacamento e trincas.

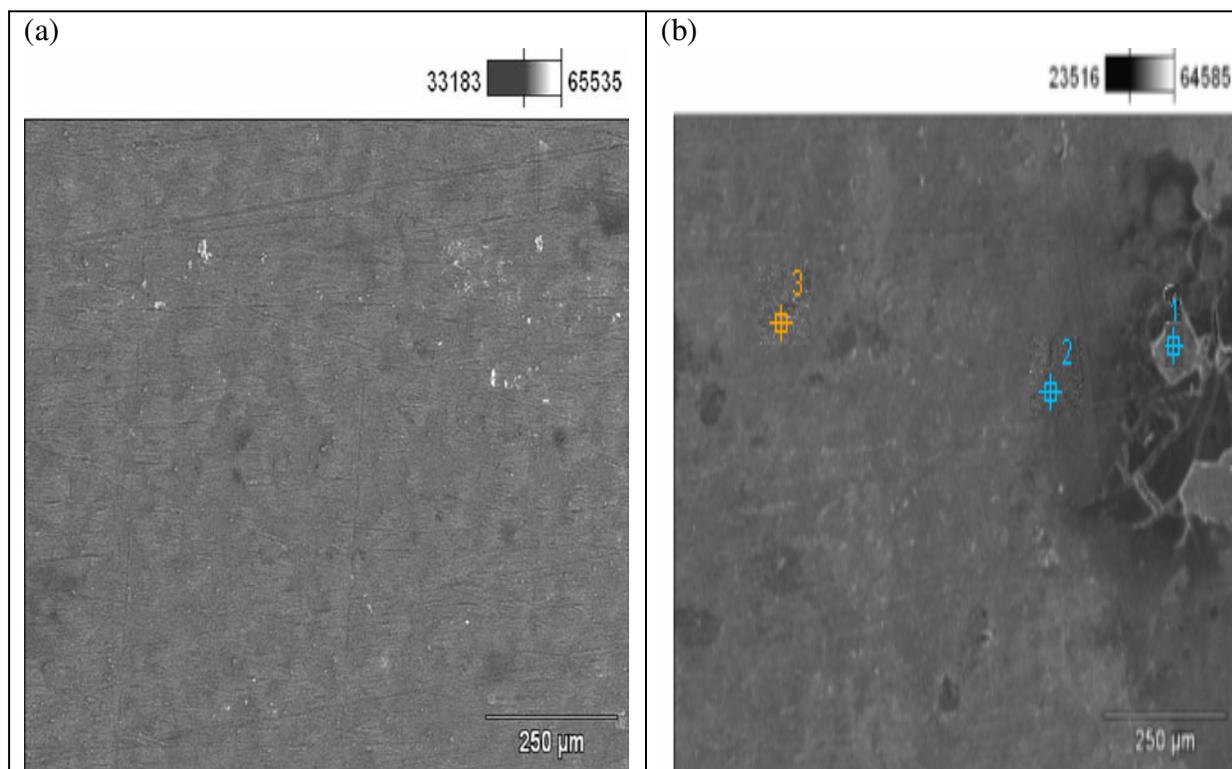


Figura 4.3.46: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + Ce + BTSE+ VS com novo tratamento (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5kV e 25kV respectivamente.

Na Figura 4.3.46b com o auxílio das microanálises por EDS apresentadas na Tabela 4.22, é possível observar no ponto 2 perda de átomos de O e Si em relação ao ponto 3, o que sugere perda de massa de silano. No ponto 1 ocorre a detecção do Ce e grande quantidade relativa de Fe e Zn o que indica perda da proteção dos silanos e presença da camada intermediária. No ponto 3 observamos grande quantidade de átomos de O e Si indício da presença dos silanos e pequena quantidade de átomos de Zn e Fe representando a liga ZnFe recoberta pelos filmes de silanos.

Tabela 4.22 - Análise por EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + Ce+ BTSE+VS com novo tratamento após o ensaio de corrosão.

	<i>O-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Zn-K</i>	<i>Ce-L</i>
<i>ZnFe+Ce+BTSE+VS degradada_pt1</i>			10.17	89.57	0.26
<i>ZnFe+Ce+BTSE+VS degradada_pt2</i>	26.24	31.87	4.26	37.60	0.04
<i>ZnFe+Ce+BTSE+VS degradada_pt3</i>	37.07	59.39	1.46	2.04	0.04

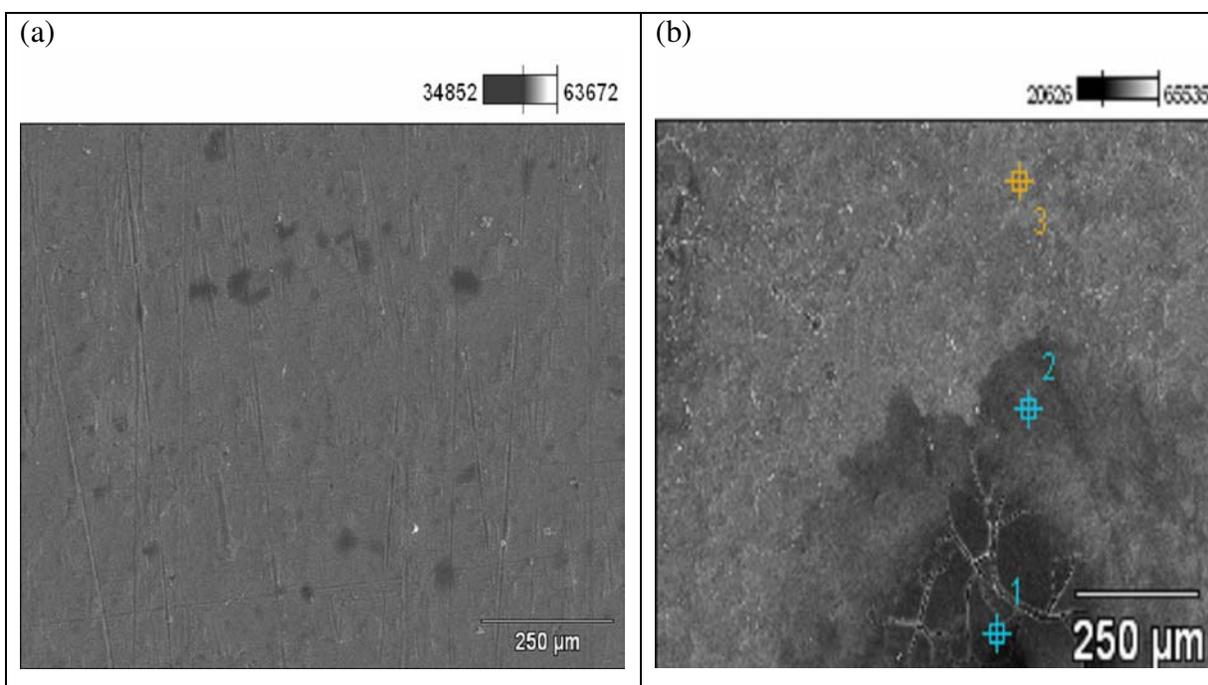


Figura 4.3.47: Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra de ZnFe + La +BTSE+ VS com novo tratamento (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente.

A Figura 4.3.47 apresenta as imagens obtidas para a amostra de ZnFe + La +BTSE+ VS antes e depois do ensaio de corrosão por 72 horas em solução de NaCl 0,05M. Na Figura 4.3.47b, com o auxílio das análises por EDS apresentadas na Tabela 4.23, é possível observar no

ponto 2 e no ponto 3 grande quantidade relativa de O e Si, o que sugere proteção dos filmes de silanos. No ponto 1 a quantidade relativa de Si e O são menores sugerindo perda de massa do filme ao mesmo tempo, também ocorre a detecção do aumento do Fe, porém principalmente a do Zn indicando proximidade da liga ZnFe. No ponto 1 e 2 e 3 observamos nitidamente 3 regiões distintas, sendo que a região 1 apresenta trincas provavelmente da última camada de filme, ou seja, o silano VS.

Tabela 4.23 - Análise por EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe+ La.+BTSE+VS com novo tratamento após o ensaio de corrosão.

	<i>O-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Zn-K</i>	<i>La-L</i>
<i>ZnFe+La+BTSE+VS degradada_pt1</i>	16.26	4.18	8.08	71.48	0.00
<i>ZnFe+La+BTSE+VS degradada_pt2</i>	24.87	57.62	2.37	15.14	0.00
<i>ZnFe+La+BTSE+VS degradada_pt3</i>	25.91	35.53	7.72	30.85	0.00

As Figuras 4.3.48, 4.3.49, 4.3.50, 4.3.51 apresentam as microanálises semiquantitativas fornecidas por EDS para as amostras de ZnFe + Ce + BTSE + VS e ZnFe + La + BTSE + VS onde o silício (Si) provavelmente das ligações Si-O-Si, Si-O-C, Si-O-Fe e Si-O-Zn é também analisado.

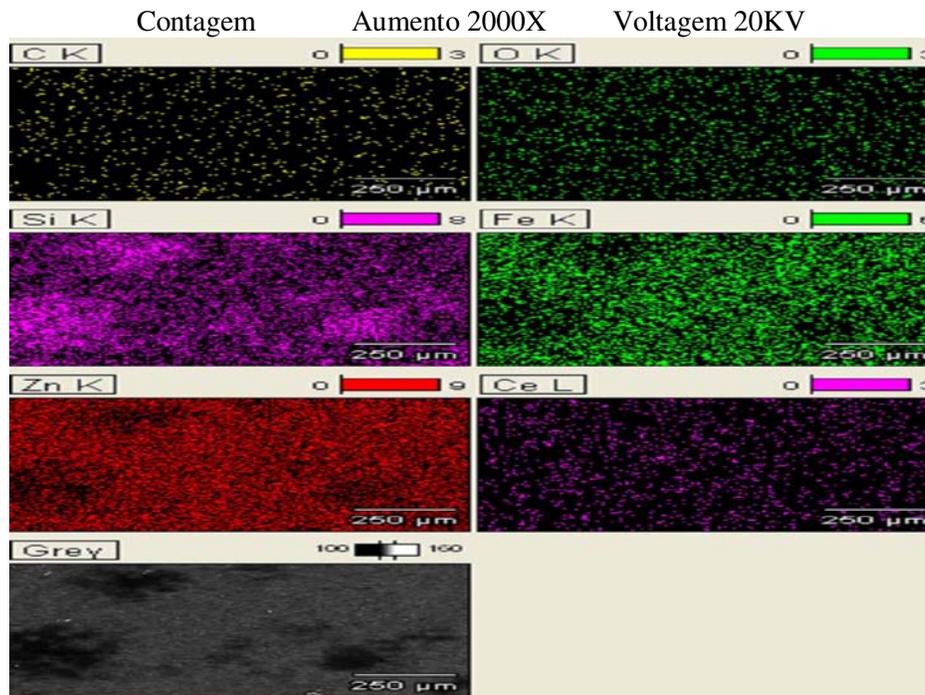


Figura 4.3.48: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ Ce.+ BTSE+ VS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão.

Nas Tabelas 4.24 e 4.25 observam-se as médias dos valores quantificados. A presença de Fe e Zn confirma os depósitos realizados da liga sobre o aço carbono. O silício encontrado confirma a existência dos silano não funcional BTSE somado ao silano funcional VS e a detecção do Ce e do La confirma a existência das TR.

Tabela 4.24- Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + Ce.+ BTSE + VS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão.

<i>Elementos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Conc % Peso</i>	<i>Concentração %Atômica</i>
<i>O K</i>	521	7.93	22.03
<i>Si K</i>	4639	16.28	25.75
<i>Fe K</i>	2888	9.15	7.28
<i>Zn K</i>	10355	65.76	44.67
<i>Ce L</i>	207	0.88	0.28
<i>Total</i>		100.00	100.00

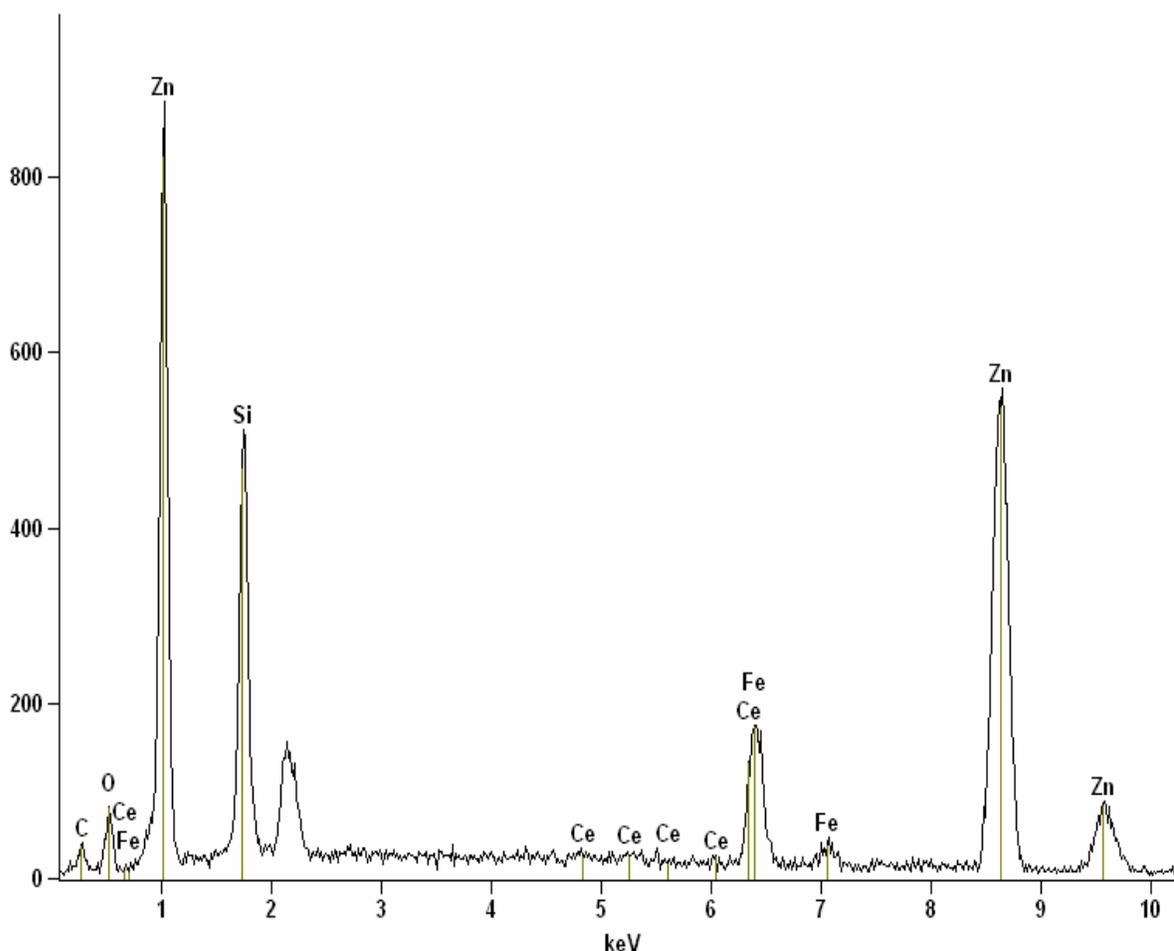


Figura 4.3.49: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + Ce + BTSE + VS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão.

Contagem Aumento 2000X Voltagem 20KV

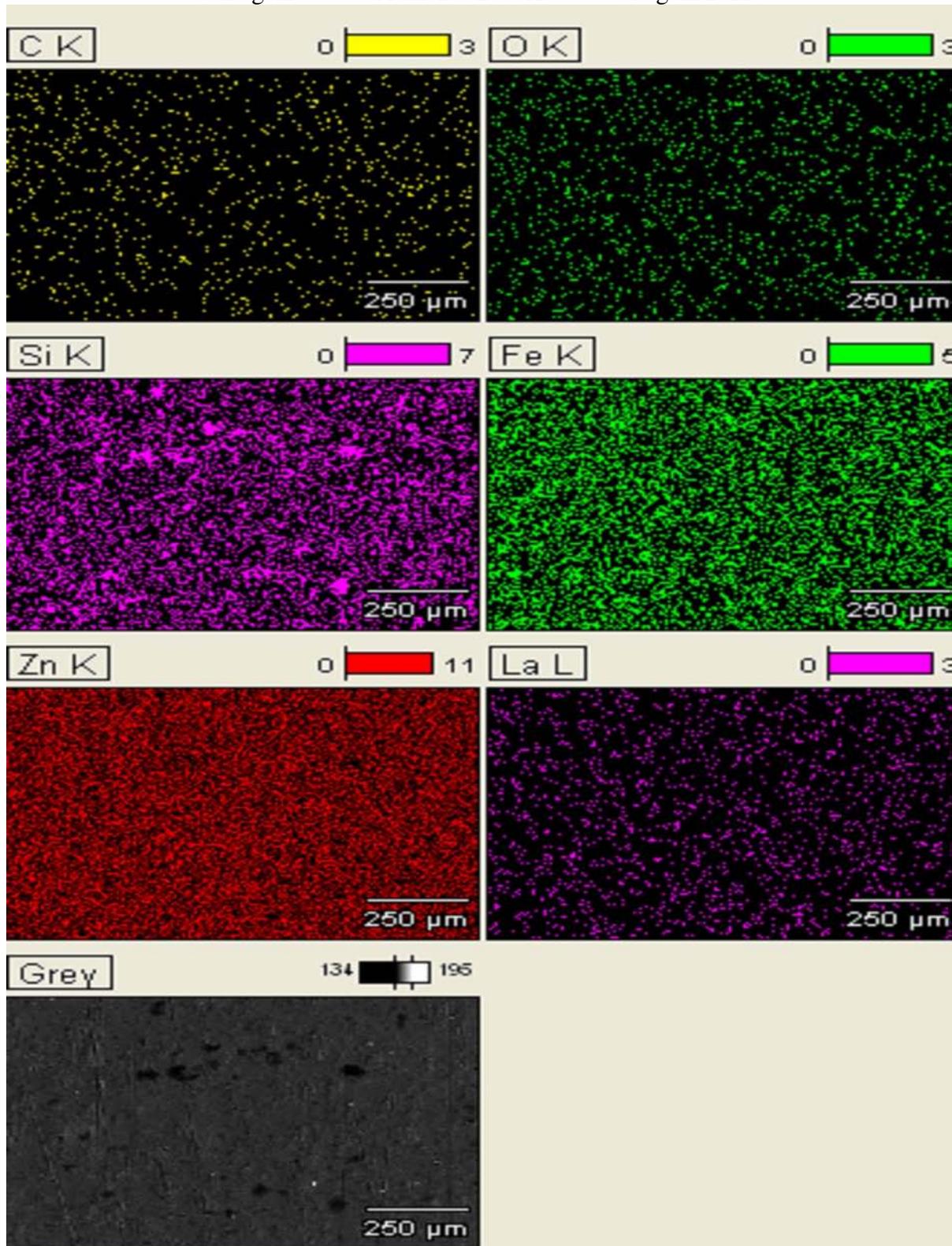


Figura 4.3.50: Mapeamento por EDS da superfície da amostra de ZnFe+ La+ BTSE+ VS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão.

Tabela 4.25- Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de ZnFe + La.+ BTSE + VS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão.

<i>Elementos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Conc % Peso</i>	<i>Concentração %Atômica</i>
<i>O K</i>	428	5.81	18.20
<i>Si K</i>	2465	8.65	15.43
<i>Fe K</i>	2638	7.39	6.63
<i>Zn K</i>	13571	77.80	59.61
<i>La L</i>	91	0.34	0.12
<i>Total</i>		100.00	100.00

Contagem 1321

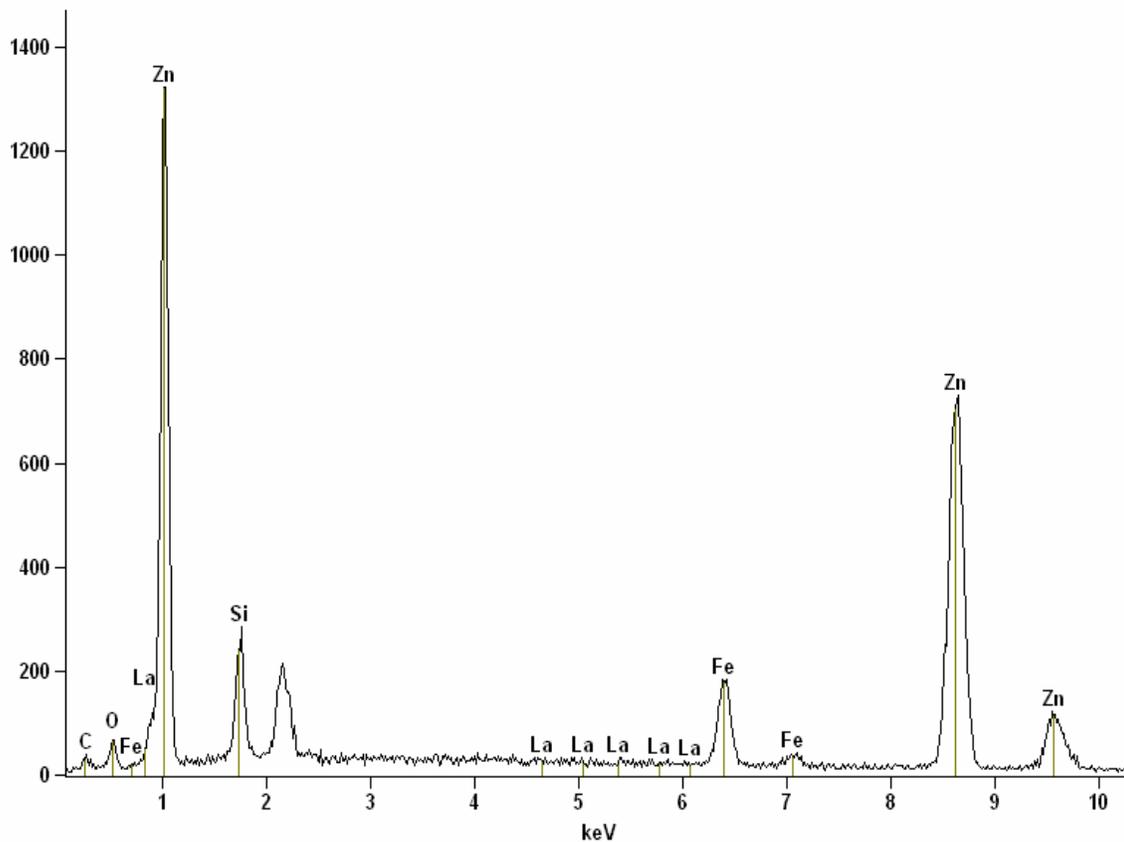


Figura 4.3.51: Espectro de EDS realizado sobre a amostra de ZnFe + La+ BTSE + VS com novo tratamento antes do ensaio de corrosão.

4.4 - Ensaio de Polarização

O comportamento eletroquímico da liga ZnFe e das amostras analisadas anteriormente por EIE, foram avaliados através da técnica de polarização potenciodinâmica.

A Figura 4.4.1 apresenta as curvas de polarização anódicas e catódicas para a liga ZnFe e para as amostras ZnFe+Ce, ZnFe+La, ZnFe+Ce+BTSE, ZnFe+La+BTSE, ZnFe+Ce+BTESPTS, ZnFe+La+BTESPTS, ZnFe+Ce+BTSE+BTESPTS e ZnFe+La+BTSE+BTESPTS.

Os resultados mostraram que os tratamentos realizados provocaram o deslocamento do ramo anódico das curvas de polarização em duas ordens de grandeza na corrente de resposta; entretanto, a diminuição da corrente na região catódica foi mais marcante, comprovando o efeito resistivo dos filmes.

O ramo catódico da curva de polarização apresentou decréscimo nos valores das correntes de resposta em duas ordens de grandeza quando a liga ZnFe foi tratada só com as TR e em quatro ordens de grandeza para os sistemas contendo as TR+silanos.

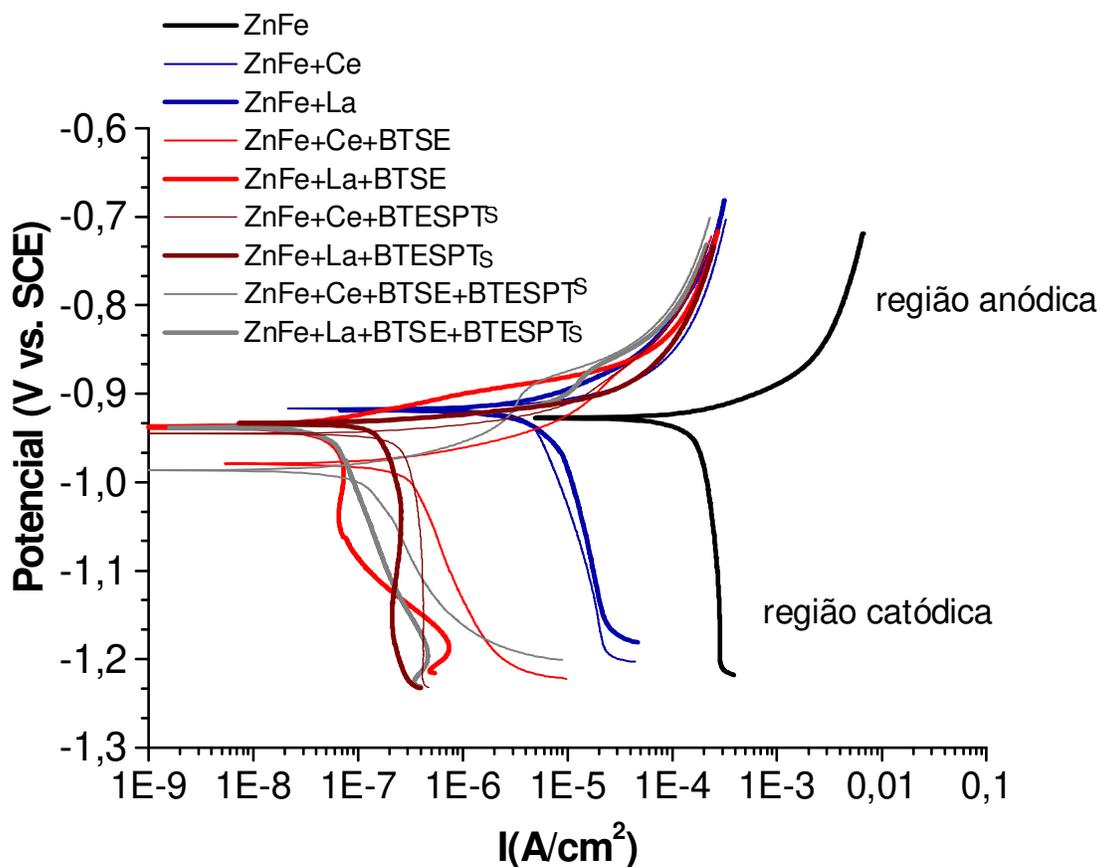


Figura 4.4.1: Curvas de polarização da liga ZnFe e de diferentes amostras ensaiadas em solução de NaCl 0,05M. (tempo de ensaio=20 minutos).

A Figura 4.4.2 apresenta as curvas de polarização para a liga ZnFe e para as amostras ZnFe+Ce, ZnFe+La, ZnFe+La+VS, ZnFe+Ce+VS, ZnFe+La+BTSE+VS, ZnFe+Ce+BTSE+VS +VS.

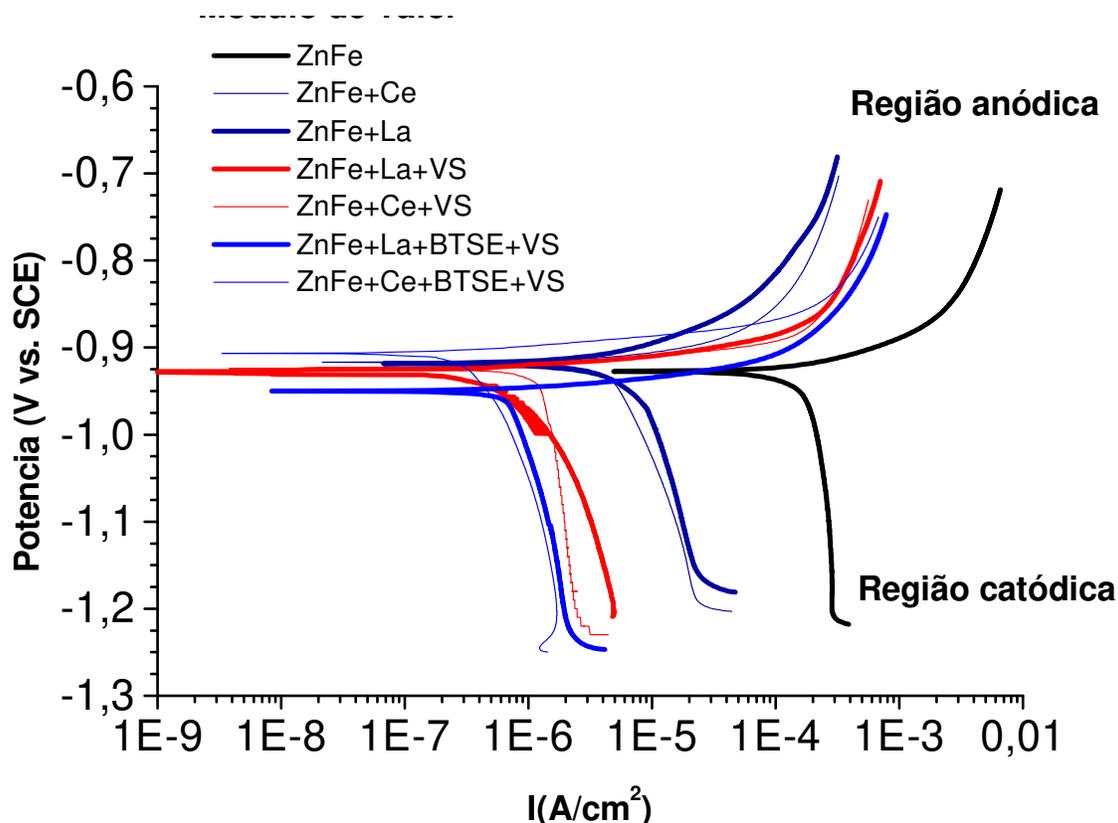


Figura 4.4.2: Curvas de polarização da liga ZnFe e de diferentes amostras ensaiadas em solução de NaCl 0,05M. (tempo de ensaio=20 minutos).

Os resultados mostraram que os tratamentos realizados provocaram um deslocamento do ramo anódico da curva de polarização de uma a uma ordem e meia de grandeza na corrente de resposta; entretanto, o efeito resistivo dos filmes na região catódica foi mais marcante.

O ramo catódico da curva de polarização apresentou decréscimo de duas ordens e meia de grandeza na corrente de resposta quando a liga ZnFe foi tratada com as terras raras e em três ordens de grandeza quando tratada com TR+silanos, podendo-se observar o domínio catódico no processo eletroquímico. A diminuição na corrente de resposta, quando comparada a liga de ZnFe, é evidente para todas as amostras.

A predominância do controle catódico é evidente quando se combina TR+silanos, sendo que a presença do inibidor contendo La parece ser mais eficaz se comparado com o contendo Ce para todas as combinações de silanos avaliados na Figura 4.4.1. Na Figura 4.4.2 o inibidor contendo Ce mostra-se mais eficaz que o La para todas as combinações de silanos.

Para os sistemas com o VS apresentado na Figura 4.4.2, também ocorre o forte controle catódico quando da presença das TR+silanos. A diminuição da corrente resultante se comparada à liga ZnFe é evidente para todas as amostras.

A fim de conhecer melhor o comportamento das amostras que apresentaram redução significativa de corrente resultante na região catódica das curvas de polarização, os ensaios de polarização anódica e catódica foram realizados separadamente para as amostras: ZnFe+La+BTSE+BTESPTS, ZnFe+Ce+BTSE+BTESPTS e para a liga ZnFe e também, para os sistemas ZnFe+La+BTSE+VS, ZnFe+Ce+BTSE+VS e liga ZnFe mostrados nas Figuras 4.4.3 e 4.4.4 respectivamente.

A Figura 4.4.3 apresenta a curva anódica para a liga ZnFe e para as amostras ZnFe+La+BTSE+BTESPTS e ZnFe+Ce+BTSE+BTESPTS.

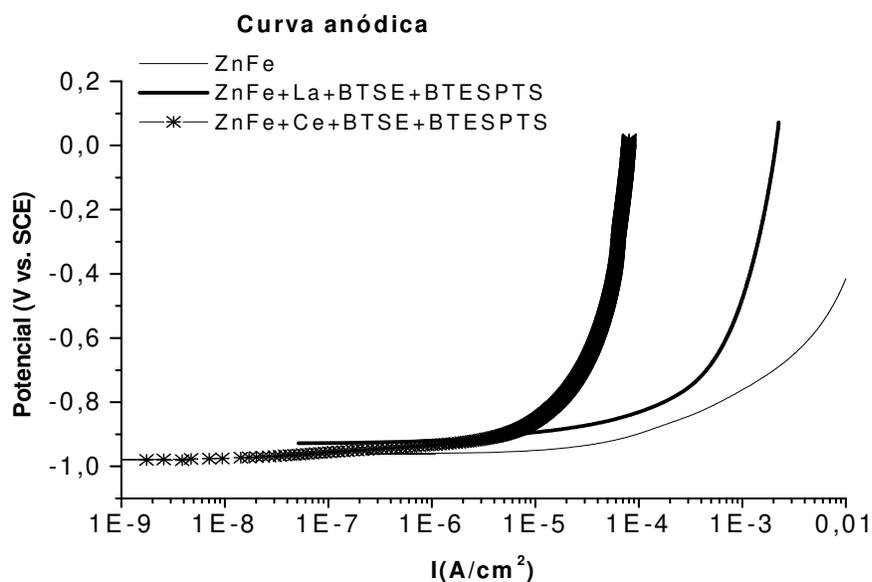


Figura 4.4.3: Curva anódica para a a liga ZnFe e para as amostras ZnFe+Ce+BTSE+BTESPTS e ZnFe+La+BTSE+BTESPTS ensaiadas em solução de NaCl 0,05M (tempo de ensaio=20 minutos).

As curvas mostram redução de corrente de resposta na seguinte ordem: ZnFe > ZnFe+ La+ BTSE + BTESPTS > ZnFe + Ce+ BTSE + BTESPTS. Nota-se que ao se elevar a faixa de potencial anódico o comportamento da corrente se modifica, com deslocamento no eixo de corrente em até três décadas se compararmos a amostra ZnFe + Ce+ BTSE + BTESPTS em relação a liga ZnFe, o que sugere a inibição do processo de dissolução anódica da liga ZnFe.

A Figura 4.4.4 apresenta a curva anódica para a liga ZnFe e para as amostras ZnFe+Ce+BTSE+VS e ZnFe+La+BTSE+VS.

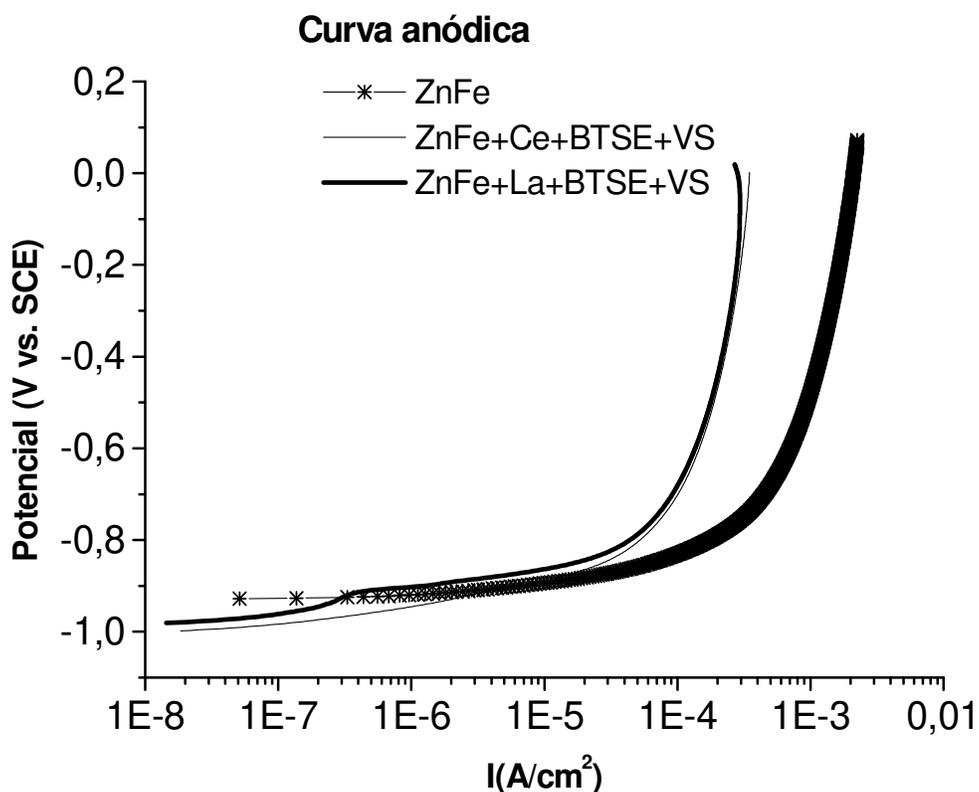


Figura 4.4.4: Curva anódica para a a liga ZnFe e para as amostras ZnFe+Ce+BTSE+VS e ZnFe+La+BTSE+VS ensaiadas em solução de NaCl 0,05M (tempo de ensaio=20 minutos).

As curvas mostram deslocamento do ramo anódico no eixo da corrente resultante na seguinte ordem: ZnFe > ZnFe+ Ce + BTSE + VS = ZnFe + La+ BTSE + VS. Nota-se assim, que ao se elevar à faixa de potencial anódico o comportamento da corrente se modifica com redução no seu valor em até uma década quando se utiliza a associação de terras raras e os silanos.

A Figura 4.4.5 apresenta as reações catódicas ocorridas na superfície da liga ZnFe e das amostras tratadas com terras raras mais os silanos BTSE e BTESPTS.

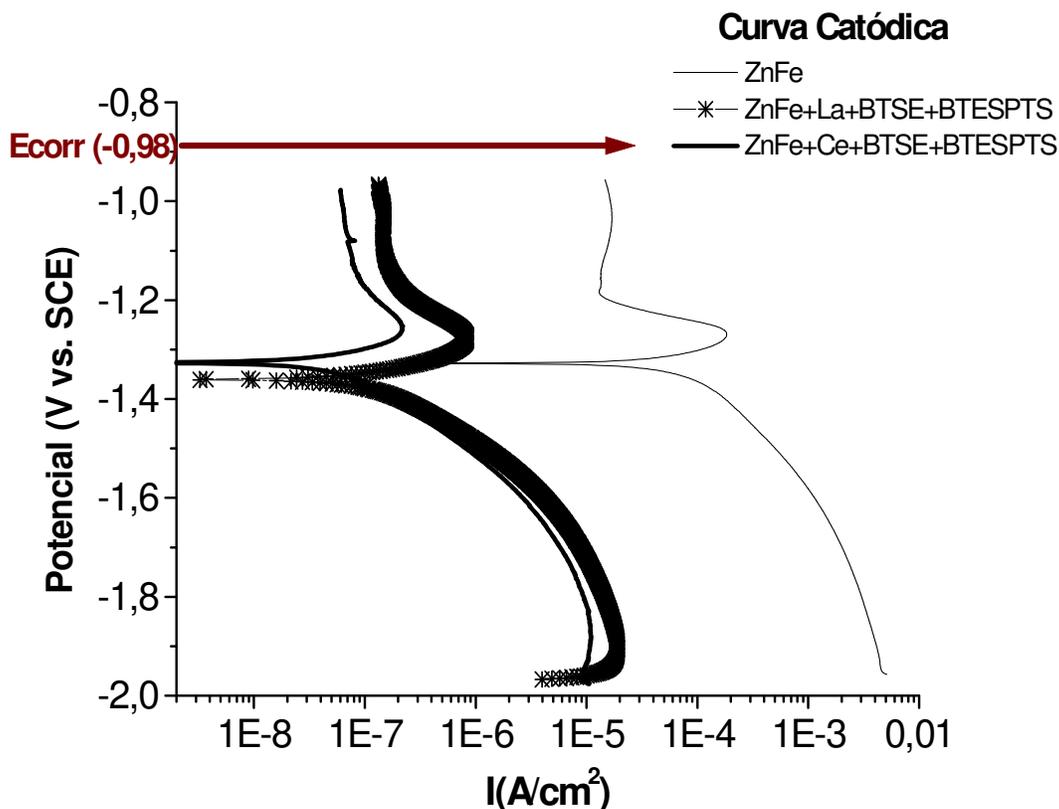


Figure 4.4.5: Curva catódica para o substrato de ZnFe e amostras ZnFe+La+BTSE+BTESPTS e ZnFe+La+BTSE+BTESPTS ensaiadas em solução de NaCl 0,05M. (tempo de ensaio=20 minutos).

As curvas mostram deslocamento do ramo catódico no eixo da corrente resultante na seguinte ordem: ZnFe > ZnFe+ La + BTSE + BTESPTS > ZnFe + Ce+ BTSE + BTESPTS. Levando em consideração as curvas de polarização das Figuras 4.4.1 e 4.4.2 e suas indicações de domínio catódico para as amostras, pode-se dizer que a inibição catódica ocorre por causa de um sinergismo entre o efeito físico de barreira dos filmes de silano responsáveis por reduzir a área ativa da superfície e os filmes de óxidos de terras raras que atuam sobre os sítios catódicos criando uma barreira ao processo de redução do oxigênio. Pode-se dizer ainda, que processo semelhante ocorreu para as amostras apresentadas na Figura 4.4.6.

A Figura 4.4.6 apresenta o deslocamento das curvas catódicas ocorridas para a liga ZnFe e para as amostras de ZnFe+Ce+BTSE+VS e ZnFe+La+BTSE+VS.

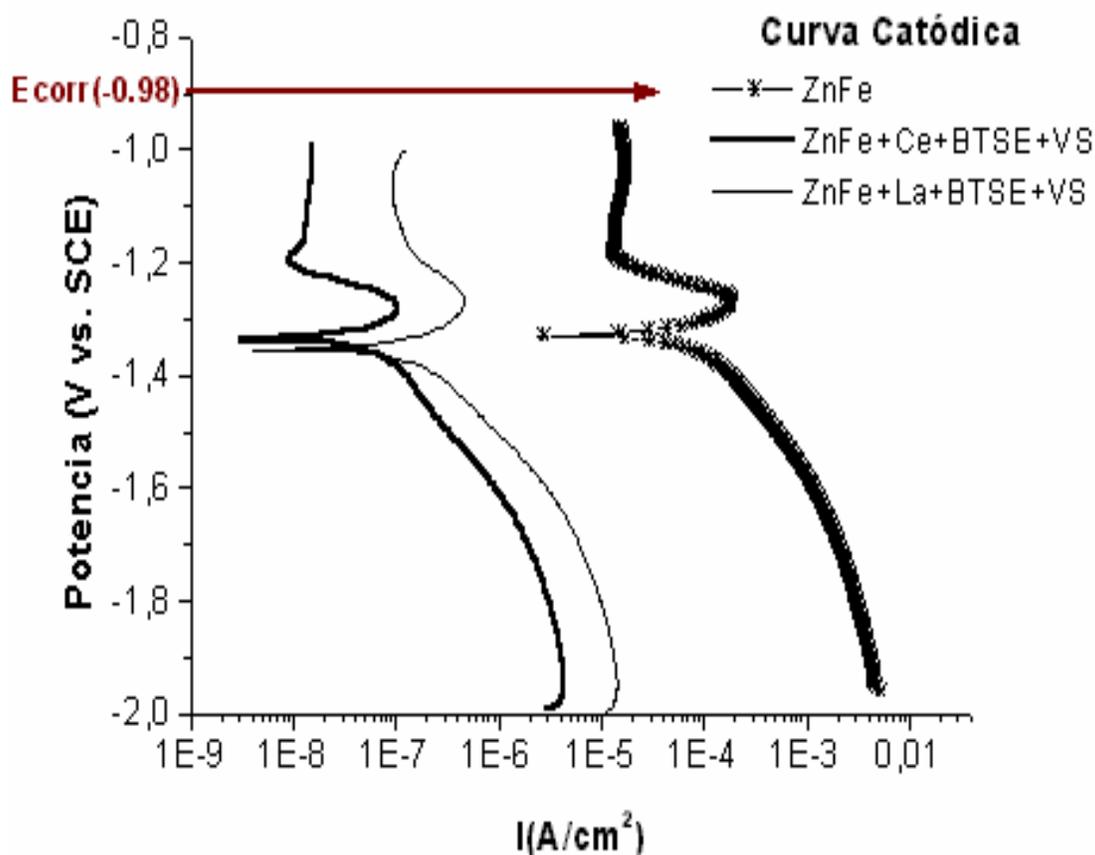


Figure 4.4.6: Curva catódica para a liga ZnFe e para as amostras ZnFe+Ce+BTSE+VS e ZnFe+La+BTSE+VS ensaiadas em solução de NaCl 0,05M. (tempo de ensaio=20 minutos)

4.5 – Comparação por EIE entre os sistemas estudados

A Figura 4.5.1 e 4.5.2, apresentam os diagramas de impedância de maneira comparativa para a liga ZnFe e para as amostras tratadas.

A Figura 4.5.1(a), apresenta todas as amostras com o óxido de lantânio na camada intermediária e nota-se que os valores de $|Z|$ para as amostras nos tempos de ensaio 72 horas, são superiores em relação a liga ZnFe. Para o diagrama de ângulo de fase Figura 4.5.1(b), destaca-se o valor do ângulo de fase na região de altas frequências para as amostras ZnFe+La+BTSE+BTESPTS e ZnFe+La+BTESPTS em relação aos demais sistemas,

comprovando mais uma vez a eficiência desses sistemas como protetores e inibidores de corrosão. Resultados semelhantes são observados na Figura 4.5.2, tendo apenas o Ce como diferencial.

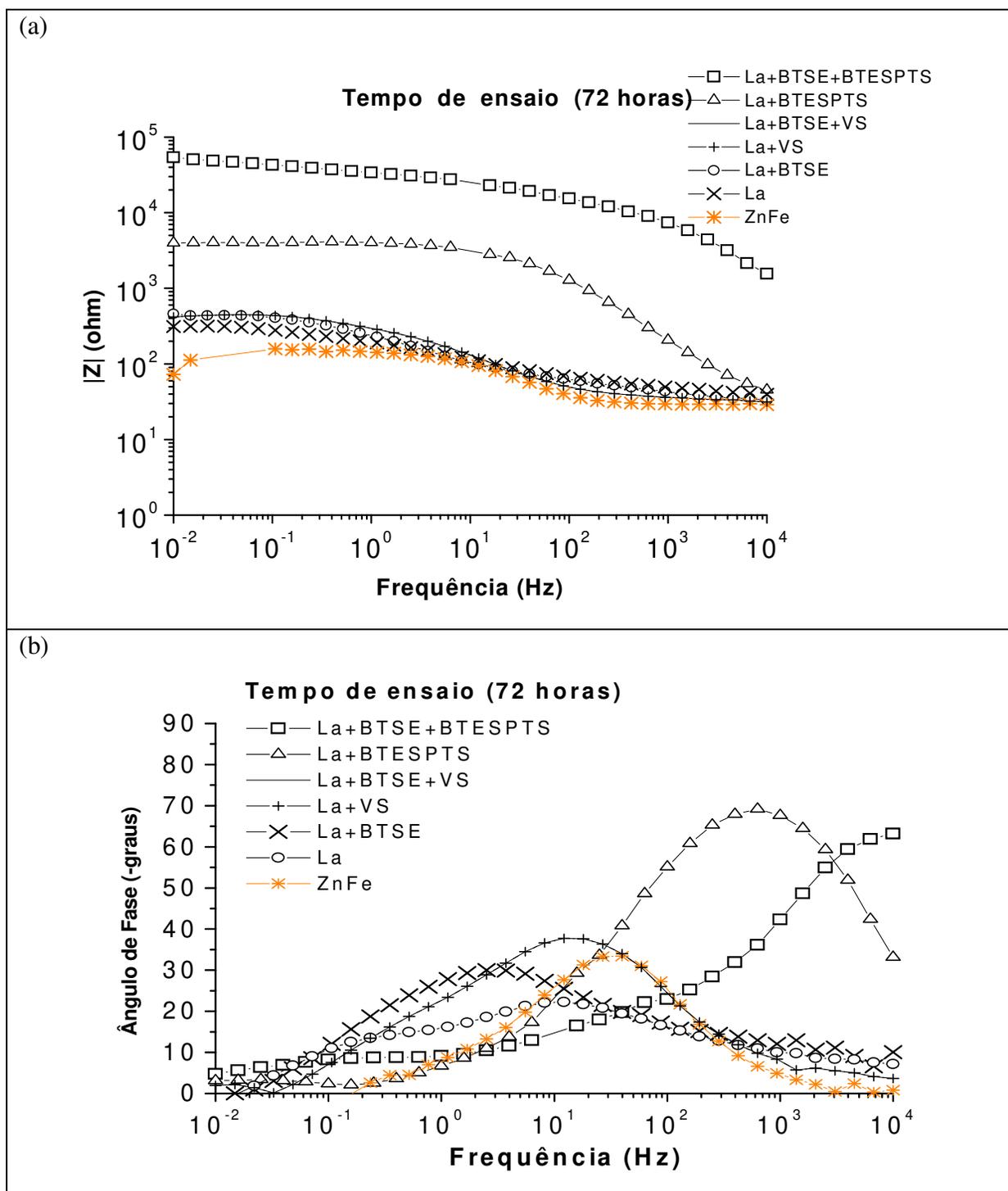


Figura 4.5.1 - Diagramas de Bode para os sistemas com camada intermediária contendo La.

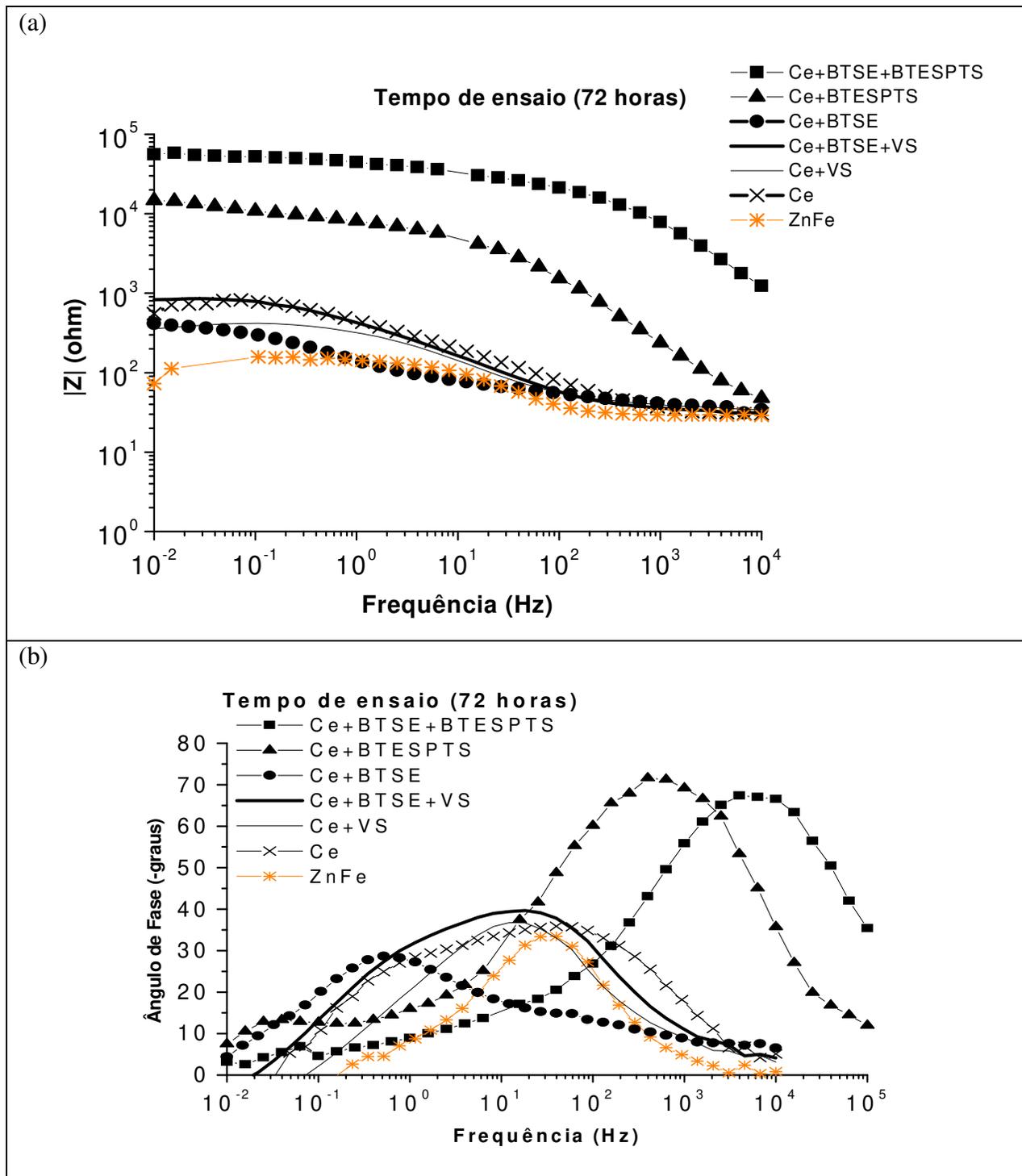


Figura 4.5.2: Diagramas de Bode para os sistemas com camada intermediária contendo Ce.

A Figura 4.5.3, apresenta uma comparação entre os dois sistemas que se mostraram mais eficientes ao longo do tempo de ensaio contra corrosão, e também revelam uma sutil diferença entre os sistemas óxidos de Ce e La, em que o Ce é mais eficiente.

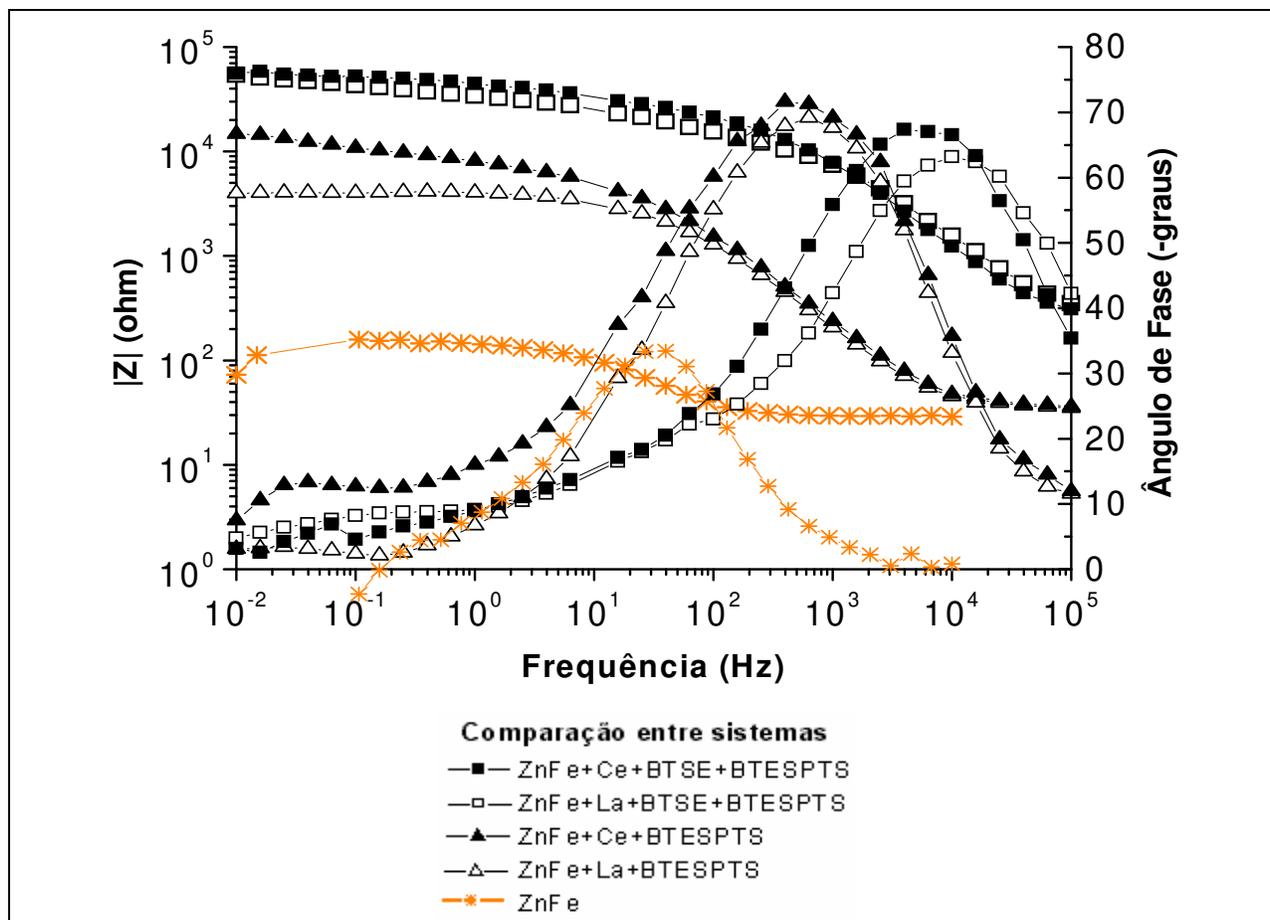


Figura 4.5.3: Diagramas de Bode comparativos para os sistemas com camada intermediária contendo La e Ce.

É nítida a resistência à corrosão desses dois sistemas em relação aos demais apresentados nas Figuras 4.5.1 e 4.5.2. Os sistemas representados pela adição de dupla camada com VS, apresentam menores valores de módulo de Z e ângulo de fase se comparados aos sistemas da Figura 4.5.3, mas não deve ser desconsiderada sua resistência ao longo do tempo de imersão se os mesmos não apresentam alteração em seus valores e superioridade quando comparados aos sistemas com BTSE somente.

4.6 - Fotografias do ataque químico dos filmes em solução de NaCl 0,05M por 72horas

A Figura 4.6.1 apresenta as fotografias obtidas com máquina digital comum da liga ZnFe e das amostras ZnFe+ Ce+BTSE+BTESPT, ZnFe+ La+BTSE+BTESPT, ZnFe+ Ce+BTSE+VS e ZnFe+ La+BTSE+VS antes e depois dos ensaios.

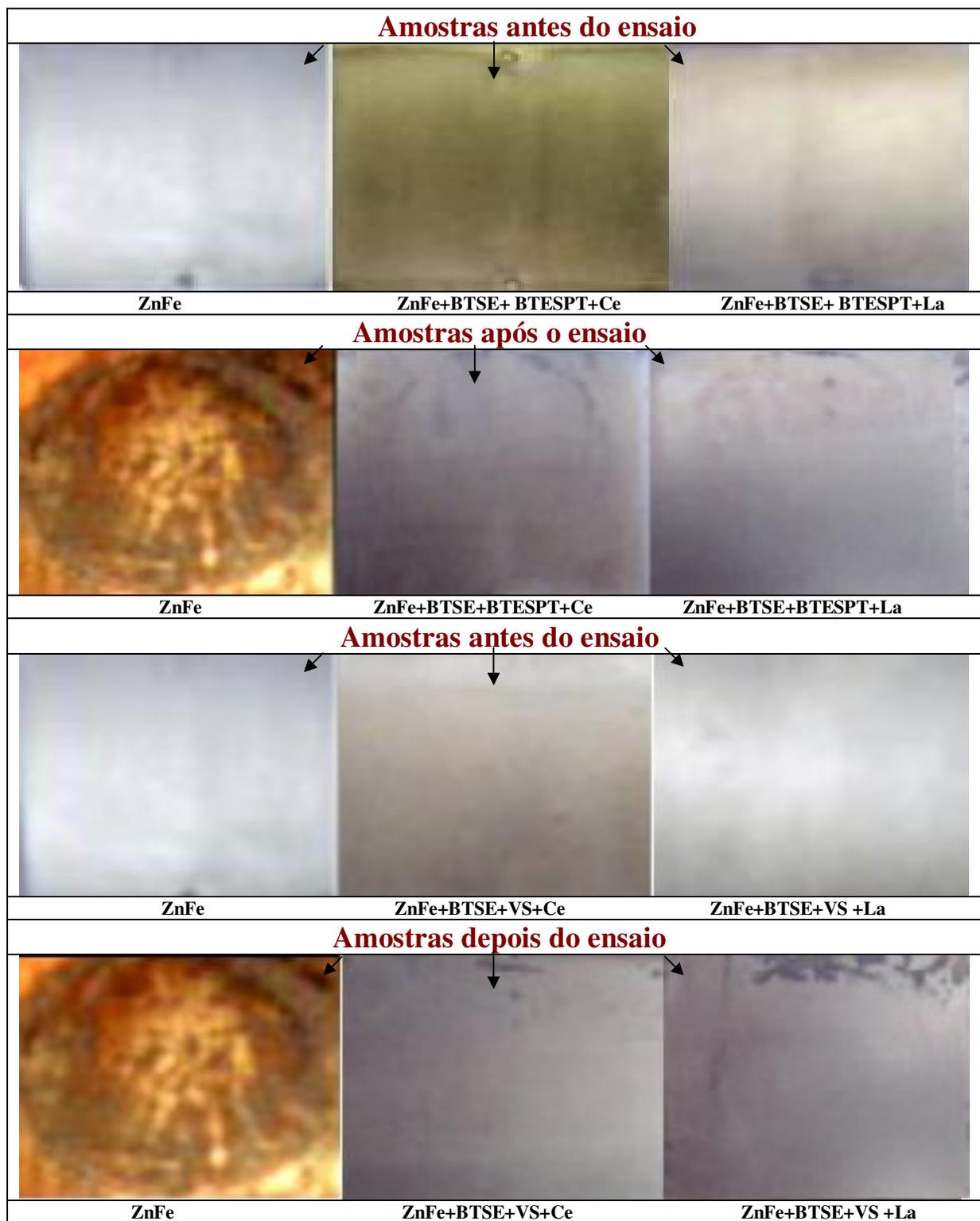


Figura 4.6.1: Fotografias com máquina digital comum da liga ZnFe e das amostras antes e após 72 horas de ensaio em NaCl 0,05M .

A Figura 4.6.1 mostra as imagens antes e após 72 horas de ensaio em solução de NaCl 0,05M para as melhores amostras e para a liga ZnFe. Observa-se que as amostras de ZnFe+BTSE+BTESPT+Ce e ZnFe+BTSE+BTESPT+La não apresentam quase nenhum sinal de degradação mesmo após 72 horas de ensaio. Para a liga ZnFe sem os filmes protetores a corrosão de sua superfície é evidente.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

- As análises de XPS compraram a presença de óxidos de Ce^{3+}/Ce^{4+} e La^{3+} .
- O tratamento usando os diferentes silanos mais uma camada intermediária contendo os óxidos de Ce ou La aumentou a proteção à corrosão comparativamente a liga de ZnFe sem tratamento;
- O tratamento com BTSE mais BTESPT mais a camada intermediária contendo os óxidos de Ce ou La é melhor que o tratamento com uma só camada de BTESPTS mais óxidos de Ce ou La. Ambos os sistemas foram os que apresentaram melhor desempenho dentre as amostras estudadas.
- Os ensaios de EIE foram muito eficientes na caracterização contra corrosão dos sistemas estudados, sendo capaz de evidenciar o melhor sistema entre diversas amostras.
- As curvas de polarização de uma maneira geral, mostraram que os tratamentos realizados provocaram diminuição das correntes de resposta nas curvas anódicas; entretanto, a diminuição das correntes de resposta nas curvas catódicas foi mais acentuada, comprovando o efeito resistivo dos filmes. Essas curvas também mostraram, que os sistemas contendo óxidos de cério são melhores que os contendo óxido de lantânio.

Sugestões para Próximos Trabalhos

- Ao invés do tratamento por imersão em etapas, sugiro a deposição de compósitos de Zn com óxidos de terras raras através do processo de eletrodeposição e depois a aplicação por imersão dos filmes de silano, buscando reduzir fases e baratear o processo.
- Aplicar sobre os sistemas mais eficientes tinta compatível e avaliar a interação dessas camadas com outras técnicas de caracterização, como por exemplo, ensaio de tribocorrosão.
- Aplicar os filmes de silano sobre as camadas de TR/ZnFe de uma outra maneira, como polimerização por plasma a fim de se obter camadas mais homogêneas.

Referências Bibliográficas

ABALLE A., BENTHECOURT M., BOTANA F.J., MARCUS A., CeCl₃ and LaCl₃ binary solutions as environment-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al–Mg alloy in NaCl solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 823-324, p. 855-858, 2001.

ABIBSI A., DENNIS J.K., SHORT N.R., The effect of plating variables on zinc-nickel alloy electrodeposition. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v. 69, n.4, p.145-148, 1991.

ALDYKIEWICZ, A.J., DAVENPORT, A.J., ISAACS, H.S., The investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum-copper alloys. *Journal of Electrochemical Society*, v. 142, n. 10, p. 3342-3350, 1995

ALDYKIEWICZ, A.J., DAVENPORT, A.J., ISAACS, H.S., Studies of the formation of cerium-rich protective films using x-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods. *Journal of Electrochemical Society*, v. 143, n. 1, p. 147-154, 1996

American Galvanizers Association (AGA) Zinc and Zinc coatings, web site: www.galvanizeit.org 2000

ANICAI L., SITEAVU M., GRUNWALDE Corrosion behavior of zinc and zinc alloy depositions. *Corrosion, prevencion & control*, v. 39, n.4, p.89-93, 1992.

ARAMAKI, K., Effects of organic inhibitors on corrosion of zinc in an aerated 0.5M NaCl solution. *Corrosion Science*, v. 43, p. 1985-2000, Nov. 2001

ARAMAKI, K., The inhibition effects of cation inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5M NaCl, *Corrosion Science*, v. 43, p.591-604,. July. 2001

ARAMAKI, K., The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5M NaCl – *Corrosion Science*, v. 43, p. 591-604, 2001.

ARAMAKI, K., Treatment of zinc surface with cerium (III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5M NaCl. *Corrosion Science*, v. 43, p. 2201-2215, Nov. 2001

ARAMAKI, K., Preparation of self-healing protective films on a zinc electrode treated in a cerium (III) nitrate solution and modified with sodium phosphate and cerium (III) nitrate. *Corrosion Science*. v. 46, p. 1565-1579, Sep. 2003

ARAMAKI, K., Self-healing protective films prepared on zinc electrodes by treatment in a cerium (III) nitrate solution and modification with sodium phosphate and calcium or magnesium nitrate. *Corrosion Science*. v. 45, p. 2361-2376, Jan. 2003

BALASUBRAMANIAM M., MELENDRES C.A., MANSOUR A.N., An X-ray absorption study of the local structure of cerium in electrochemically deposited thin films. *Thin Solid Films* v.347, p. 178-183, 1999.

BECCARIA, A.M., et al. The effect of pre-treatments with siloxanes on the corrosion resistance of aluminum in NaCl solution. *Surface and Coating Technology*, n.111, p. 240-246, 1999.

BERNAL S., BOTANA F.J., CALVINO J.J., MARCOS M., PÉREZ-OMIL J.A., VIDAL H., Lanthanide salts as alternative corrosion inhibitors. *Journal of Alloys and Compounds*,v. 225, p.638-641 , 1995.

BEXEL U., Surface Characterization using ToF-SIMS and XPS of silanes films and organic coatings deposited on metal substrate. 59 p., 2003. Thesis Doctoral. Faculty of Science and Technology, Uppsala University, 2003.

BRUUN N.K., Effect of surface preparation with silanes on corrosion resistance and paint adhesion on aluminum surfaces. FORCE Institut, p.1-11, Oct. 1999.

CABRAL E.R., MANNHEIMEN W.A., *Galvanização e sua aplicação em equipamentos elétricos*; Rio de Janeiro, ao livro técnico s/a, Indústria e Comércio, 1979.

CONNERS, K. D. Et al. Comparison of electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurement of plasma polymerised films as pretreatment for cold rolled steel. *British Corrosion Journal*, vol. 35, n. 2, p. 141-144, 2000.

DEFLORIAN F., FEDRIZZI L., ROSSI S., Effects of Mechanical Deformation on the Protection Properties of Coil Coating Products, *Corros. Sci.*, v.42, p.1283, 2000.

DEFLORIAN F., ROSSI S., FEDRIZZI L. Silane pre-treatments on copper and aluminium. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 6097-6103, 2006.

EG & G PARC Application Note AC-1, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), 1989.

EIJNSBERGEN VAN J.F.H., (Duplex Systems; Hot-Dip Galvanizing Plus Painting) Elsevier, Amsterdam, 1994.

FERREIRA M.G.S., DUARTE R.G., MONTEMOR M.F., SIMÕES A.M.P., Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanized steel, *Electrochimica acta*, v.49, p.2927-2935, 2004.

FRANQUET, A., PEN, C.L., TERRY H., VEREECKEN J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminum. *Electrochemistry Acta*, 48, p. 1245-1255, 2003.

FRANQUET A., LAET J.D., SCHRAM T., TERRY H., SUBRAMANIAN V., OOIJ W.J. van, VEREECKEN J. Determination of thickness of thin silane films on aluminum surface by means of spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Film*, v. 384, n 1, p. 37-45, 2001.

GASKE E., Coil Coatings, FSCT, Philadelphia, (1987)

HINTON B.R.W., Corrosion inhibition with rare earth metal salts. *Journal of Alloys and Compounds*, v.180, p.15-25, 1992.

HINTON B.R.W., Corrosion Science v. 34, p. 1773, 1983.

HOWNG W.Y., THORN R.J., Investigation of the electronic structure of $\text{La}_{1-x}(\text{M}^{+2})_x\text{CrO}_3$, Cr_2O_3 and La_2O_3 by X-Ray photoelectron-spectroscopy. *Journal Phys. Chem. Solids*, v.41,p. 75-81, 1980.

KAUTEC W., SAHRE M., PAATSH W. Transition metal effects in the corrosion protection of electroplated zinc alloy coatings. *Electrochimica Acta*, v.39, p.1151-1157, 1994.

KENDING M., BUCHHEIT R., Proc. Corrosion, NACE, Orlando ,2000.

KIM, H.J., ZHANG J., YOON R.H., GANDOUR R. Development of environmentally friendly nonchrome conversion coating for electrogalvanized steel. *Surface & Coatings Technology* 188-189 (2004) 762-767.

LU, Y.C., IVES, M.B., The improvement of the localized corrosion resistance of stainless steel by cerium. *Corrosion Science*, v. 34, n.11, p. 1773-1785, 1993.

LU, Y.C., IVES, M.B., Chemical treatment with cerium to improve the crevice corrosion resistance of austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, v. 37, n. 1, p. 145-155, 1995.

LUMPP, S. N., *Obtenção de filmes passivantes de molibdato de amônio e nitrato de cério para ligas de zinco eletrodepositadas*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005, 130p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica-Materiais).

MAC DONALD, J.R., *Impedance Spectroscopy* 1ed., Nova York, John Wiley e Sons, 1987.

Metalurgia –ABM, v.41, out (1985) e entrevistas BNDES, mar. (2000)

MONTEMOR M.F., SIMÕES A.M.P., FERREIRA M.G.S., Composition and behaviour of cerium films on galvanised steel. *Prog. Org. Coat.*,v.43, p. 274-281, 2001.

MONTEMOR M.F., SIMÕES A.M.P., FERREIRA M.G.S., *Prog. Org. Coat.*, v.44, p.79, 2002.

MONTEMOR, M.F.; ROSQVIST, A.; FAGERHOLM, H.; FERREIRA, M.G.S., The early corrosion behaviour of hot dip galvanized steel pre-treated with bis-1,2-(triethoxysilil)ethane. *Progress in Organic Coating*, n.51 p.188-194, 2004.

NARASIMHAMURTHY V., SHESHADRI B.S. Physico-chemical properties of ZnFe alloy deposits from on alkaline sulfhate bath containing trietanolamine, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 26, n.1, p. 90-94, 1996.

OJEC- Official Journal of the Europe Communities – End-Of-Life Vehicles - *Directive 2000/53/ec of the European Parliament and of the Concl*, 18- setembro 2000.

OLIVEIRA M. F., *Estudo da Influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço carbono por meio de técnicas eletroquímicas*. São Paulo: Departamento de Engenharia

Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006, 218 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).

OOIJ W.J. e CHILD T., Protecting Metals With Silane Coupling Agents, *CHEMTECH*, v. 28 n.2, p. 26-35, 1998.

OOIJ W.J. V., *Personal communication*, 16 March 2000.

PALOMINO, L. M., SUEGAMA, P. H. , AOKI, I. V., PASZTI, Z. ; MELO, H .G. Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium - silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1M NaCl. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 7496-7505, 2007.

PALOMINO, L. e M., AOKI, I. V., DEMELO, H. G. Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 5943-5953, 2006.

PENG T. e MAN R., Rare earth and silane as chromate replacers for corrosion protection on galvanized steel. *Journal of rare Earths*,v.27,p.159-163,2009.

PETRUNIN M.A., NAZAROV A.P., MIKHAILOVSKI, J. *Electrochem. Soc.*, v.157, p.885, 1999.

POURBAIX, M., ZOUBOV, N., Zinc – CEBELCOR, Section 15.1, p. 406-413.

POURBAIX, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, 1974.

PUOMI P., FAGERHOLM H.M., Characterization of hot-dip galvanized (HDG) steel treated with γ -UPS, VS, and tetrasulfide. *J. Adhesion Sci. Technol.*, v. 15, N° .5, pp. 509-533, (2001a).

PUOMI P., FAGERHOLM H.M., Characterization of hot-dip galvanized (HDG) steel treated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane and aminopropyltriethoxysilane. *J. Adhesion Sci. Technol.*, v. 15, N°.8, pp. 869-888, (2001b).

PLUEDDEMANN E.P., "Silane Coupling Agents" 2nd ed., Plenum Press., New York, 1991.

RAMMELT U., REINHARD G. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for charactering the corrosion-protective performance of organic coatings on metals. *Progress in Organic Coatings*, Lausanne, v. 21, n. 2-3, p.205-226, 1992.

RUDD A.L., BRESLID C.B., MANSFELD F., The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium. *Corrosion Science*, v.42, p.275-288 , 2000.

SANTOS, M.C.G. *Estudo de Filmes Poliméricos contendo Silanos α -UPS e VS como Revestimentos Promotores de Adesão em Superfícies Galvanizadas e Eletrodepósitos de Ligas Zn/Fe e Zn/Co.* Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas ,2005, 96p. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica – Materiais).

SOUZA, M.E.P., *Avaliação de Revestimentos Híbridos Organo-inorgânicos e de Resinas Polissiloxanas Aplicadas sobre Aço Galvanizado e sobre Camadas de ZnFe.* Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006, 180p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Materiais).

SUBRAMANIAM. V; OOLJ W.J. *Corrosion*, Vol. 28, p.204, 1998

SUBRAMANIAM. V., Ph.D. Dissertation, Department of Materials Science and Engineering, University of Cincinnati, 2000.

SUBRAMANIAM. G. P., M.S. Thesis, Department of Materials Science and Engineering, University of Cincinnati, 1999.

TOWSEND H.E., "Coated steel sheets for corrosion resistance automobilis", *Materials Performance*, v.30,p.60-65, 1991

TROMAT N., GAUTIER-SOYER M., BORDIER G., Formation of the Ce/Y₂O₃ interface: an in XPS study, *Surface Science*, v.345, p. 290-302, 1996.

ZHANG J., HU 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.

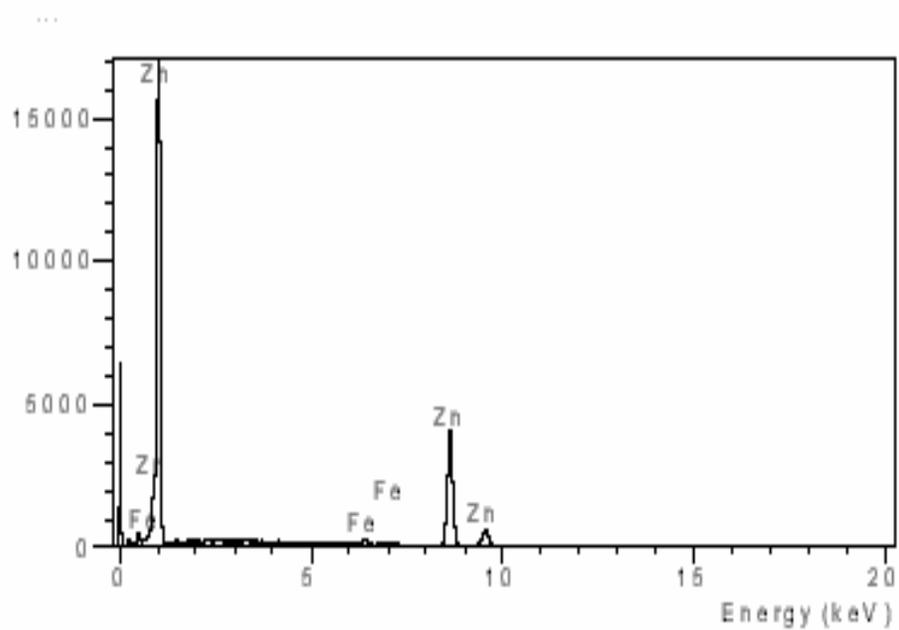
ZHU, D.; OOIJ W.J.; Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(trietoxisili)propyltetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: Mechanism for Corrosion Protection. *Corrosion Science*, n. 45 p. 2177-2197, 2003.

ZUCCHI, F., GRASSI V., FRIGNANI A., TRABANELLI G. Inhibition of copper corrosion by silane coatings. *Corrosion Science*, n. 46 p. 2853-2865, 2004.

Anexo I

Substrato de ZnFe

Contagem da escala



AI-1: Espectro de EDS do substrato ZnFe

Tabela I -1: Análise de EDS Concentração Atômica (%)

<i>Linha do Elementos</i>	<i>%Elemento</i>	<i>%Conc. Atomica</i>
<i>Fe K</i>	1.53	1,79
<i>Zn K</i>	98.57	98,21
<i>Total</i>	100.00	100.00

Anexo II

Espectros de XPS

Tabela AII –1 Energia de ligação dos elementos e compostos presentes nas amostras.

Energia de Ligação (eV)

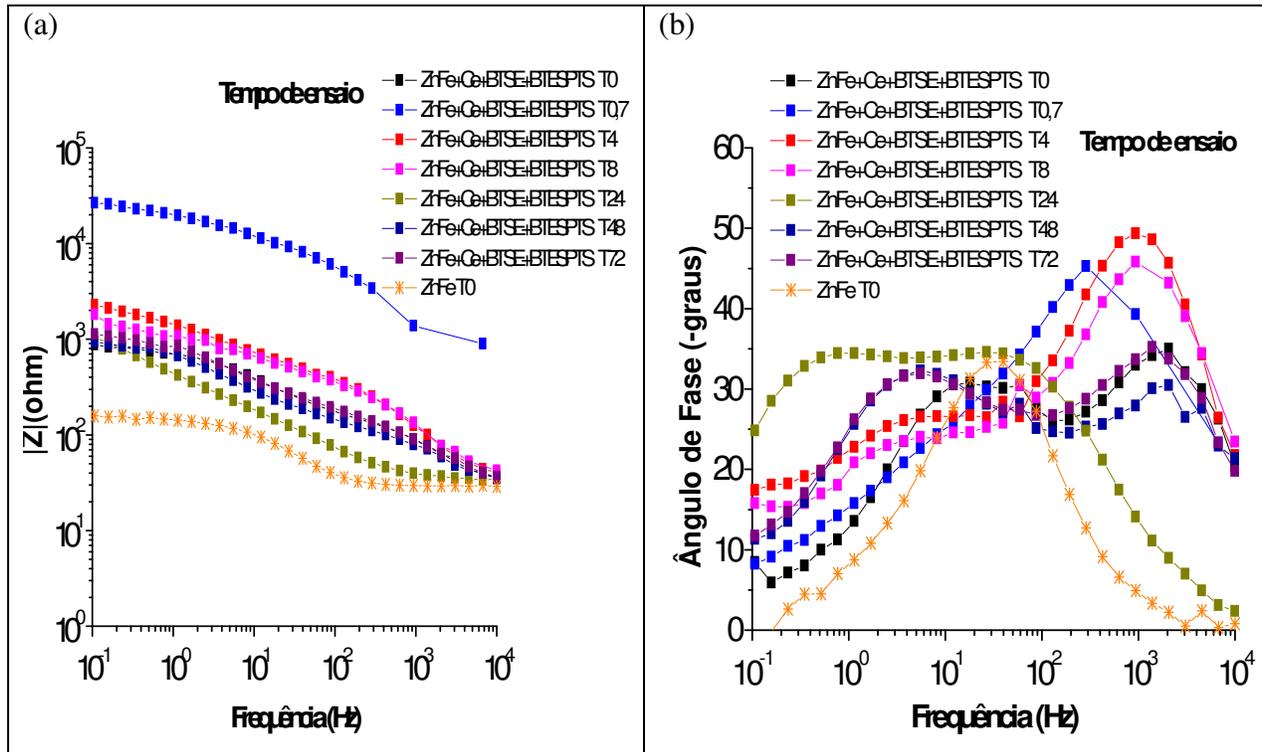
Amostras	O1s	Zn2p	La3d	Ce 3d
ZnFe+ La(NO) ₃	527.0 529.2* (2.3) (2.3)** [14] [86]***	1019.0 (2,5)	832.2 (3.2)	
ZnFe+ Ce(NO) ₃	528.6 530.4 (2.3) (2.4) [35] [65]	1020.0 (2.4)		880.4 882.2 (3.2) (3.2) [32] [15]

* Energia de ligação (eV) calibração foi feita usando a energia do C1s 284.6 eV

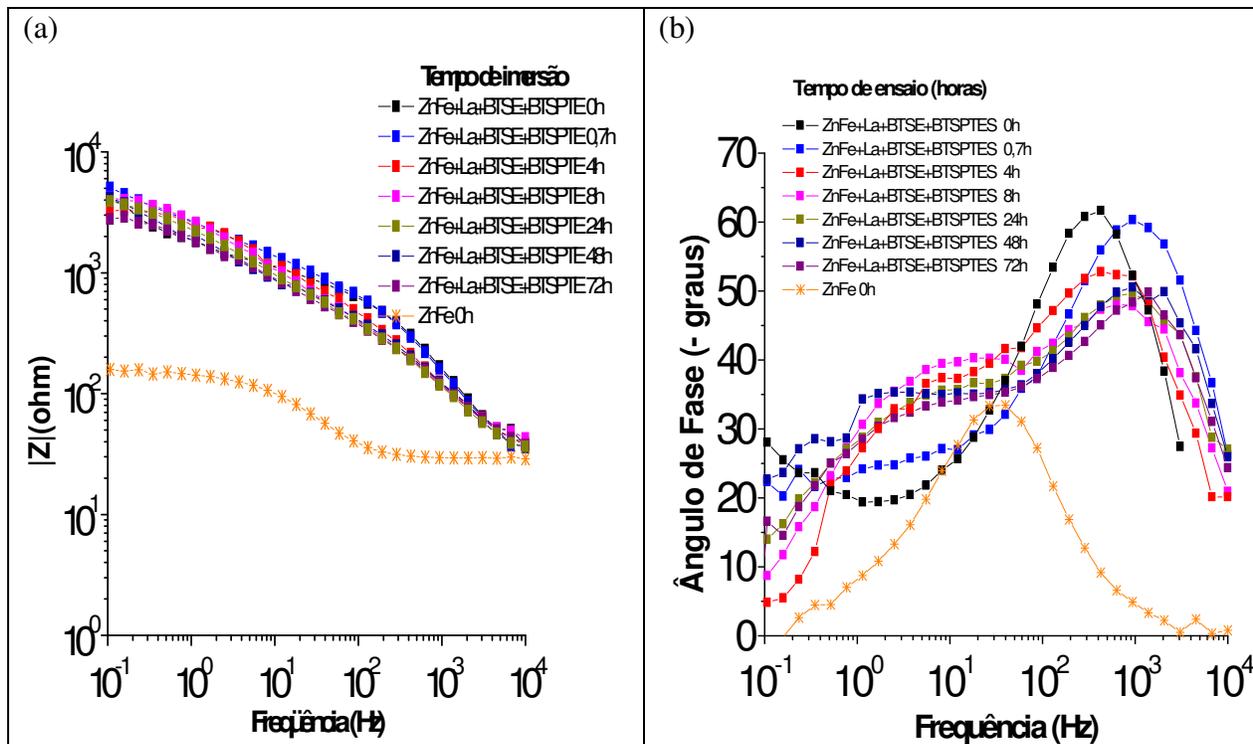
** Largura a meia altura em eV

*** Áreas Relativas

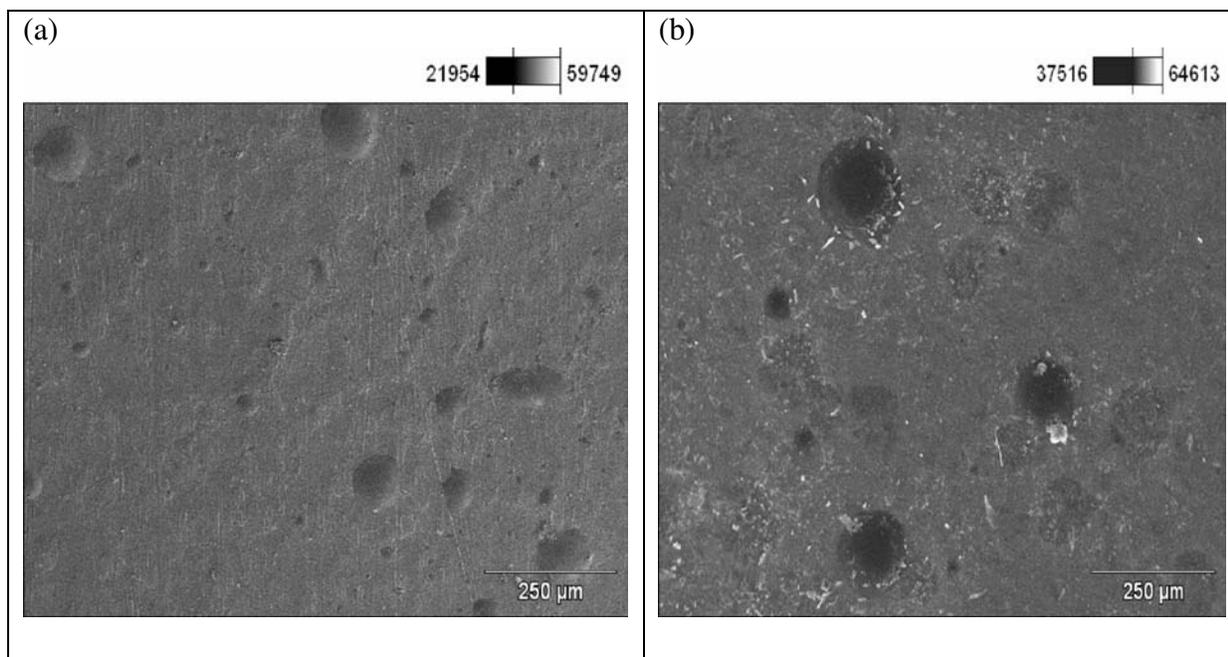
Anexo III



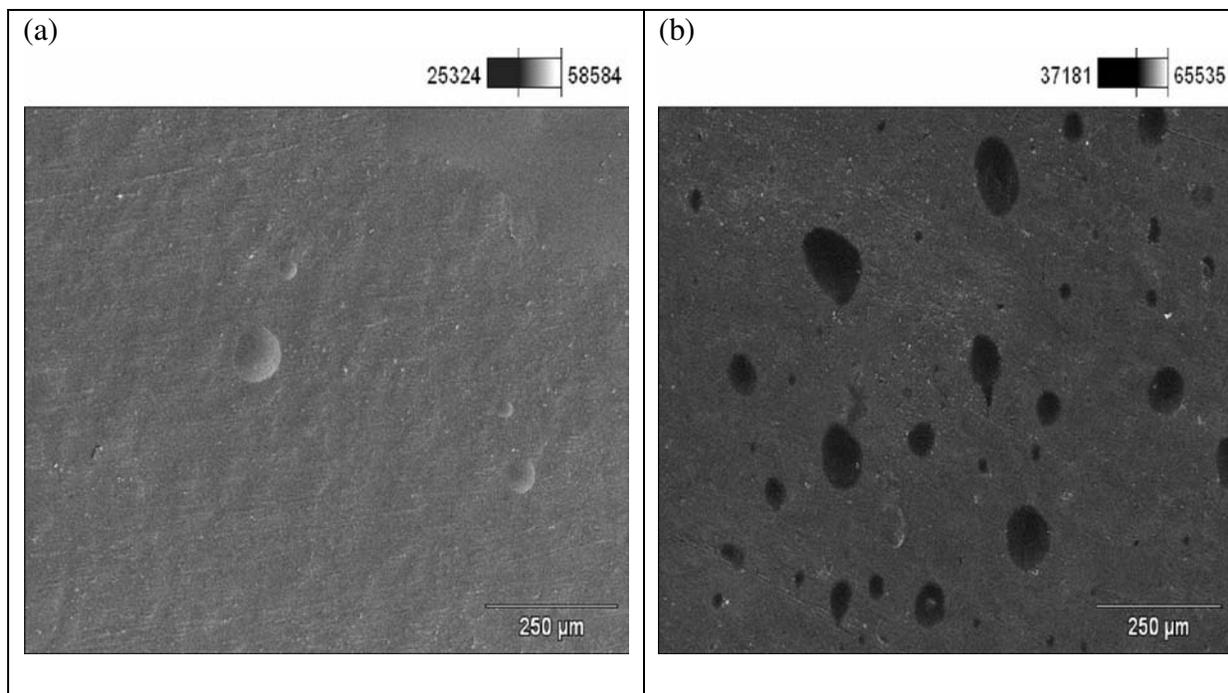
Anexo III-1 – Diagramas de EIE para a liga de ZnFe + Ce + BTSE + BTESPTS em vários tempos de ensaio e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio ($t=0$).



Anexo III-2 – Diagramas de EIE para a liga de ZnFe + La + BTSE + BTESPTS em vários tempos de ensaio e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0).



Anexo III-3: Imagens obtidas por MEV da amostra de ZnFe +Ce + BTSE+ BTESPTS (a) sem corrosão; (b) 72horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente.



Anexo III-4: Imagens obtidas por MEV da amostra de ZnFe + La + BTSE+ BTESPTS (a) sem corrosão; (b) 72horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente.

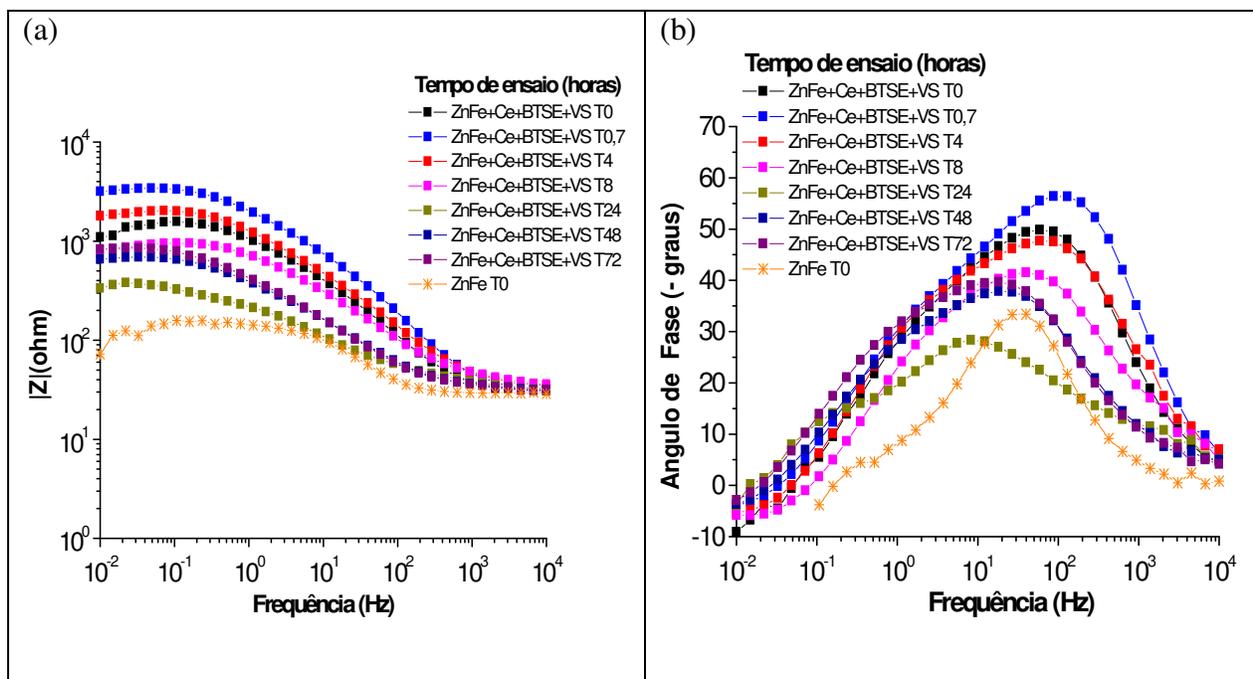


Figura III-5 Diagramas de EIE para a liga de ZnFe + Ce + BTSE + VS em vários tempos de ensaio e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio (t=0).

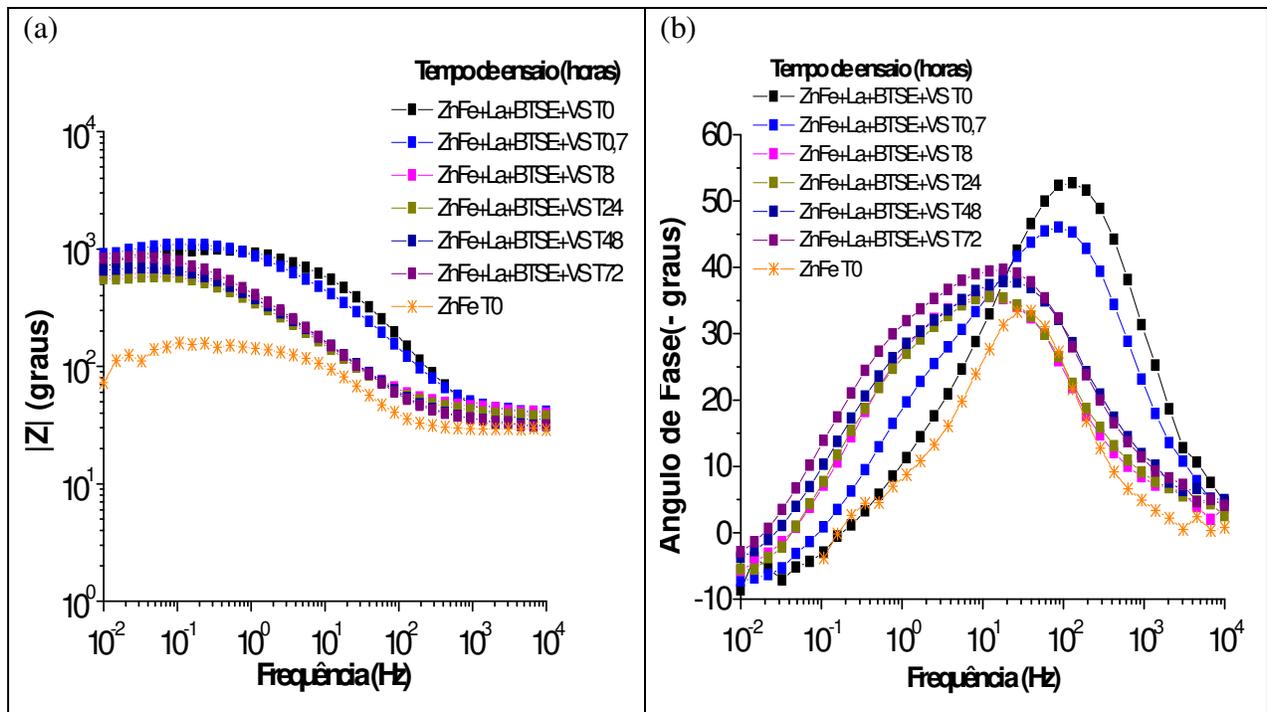


Figura III-6 – Diagrama de EIE para a liga de ZnFe + La + BTSE + VS em vários tempos de ensaio e para a liga ZnFe no primeiro tempo de ensaio ($t=0$).

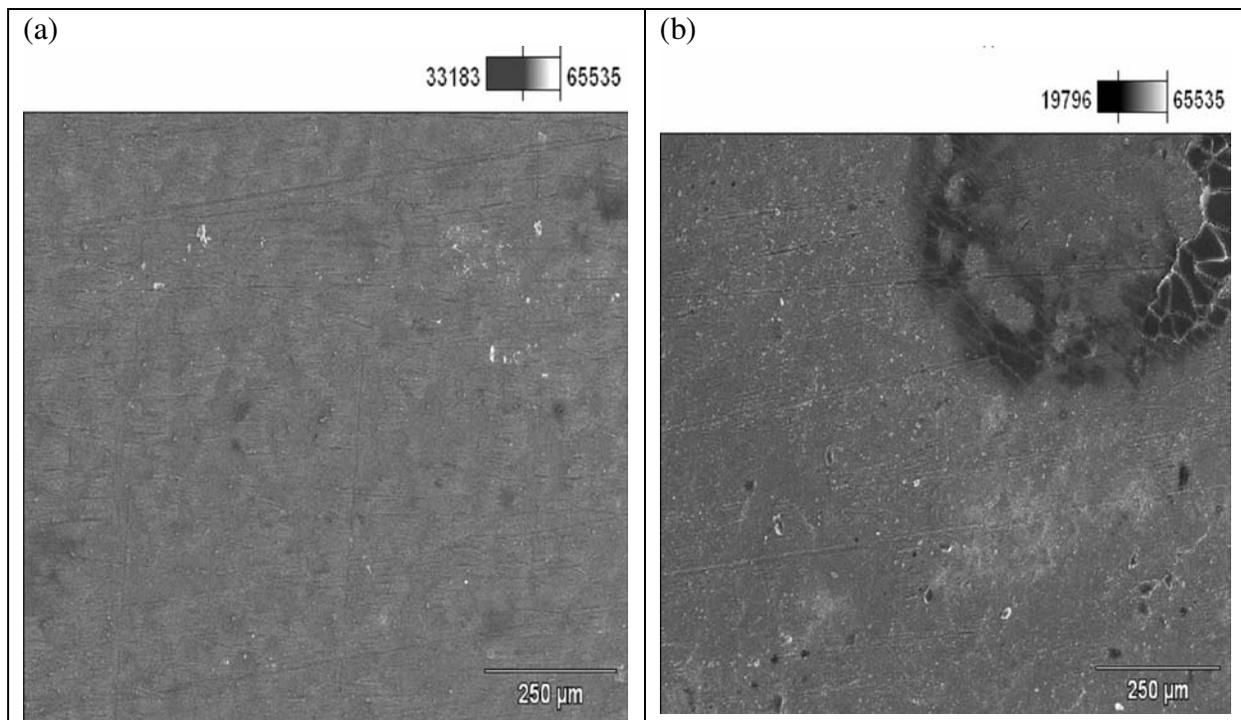


Figura III-7: Imagens obtidas por MEV da amostra de ZnFe + Ce + BTSE+ VS (a) sem corrosão; (b) 72 horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente.

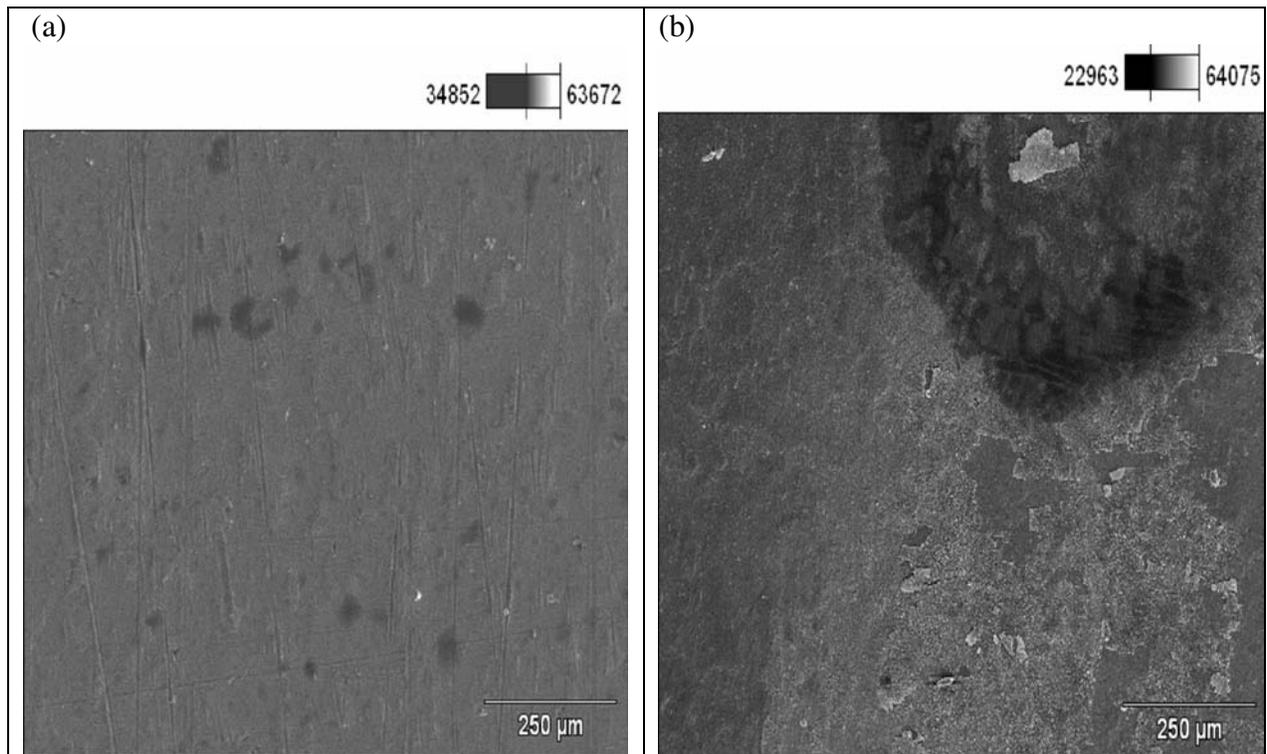
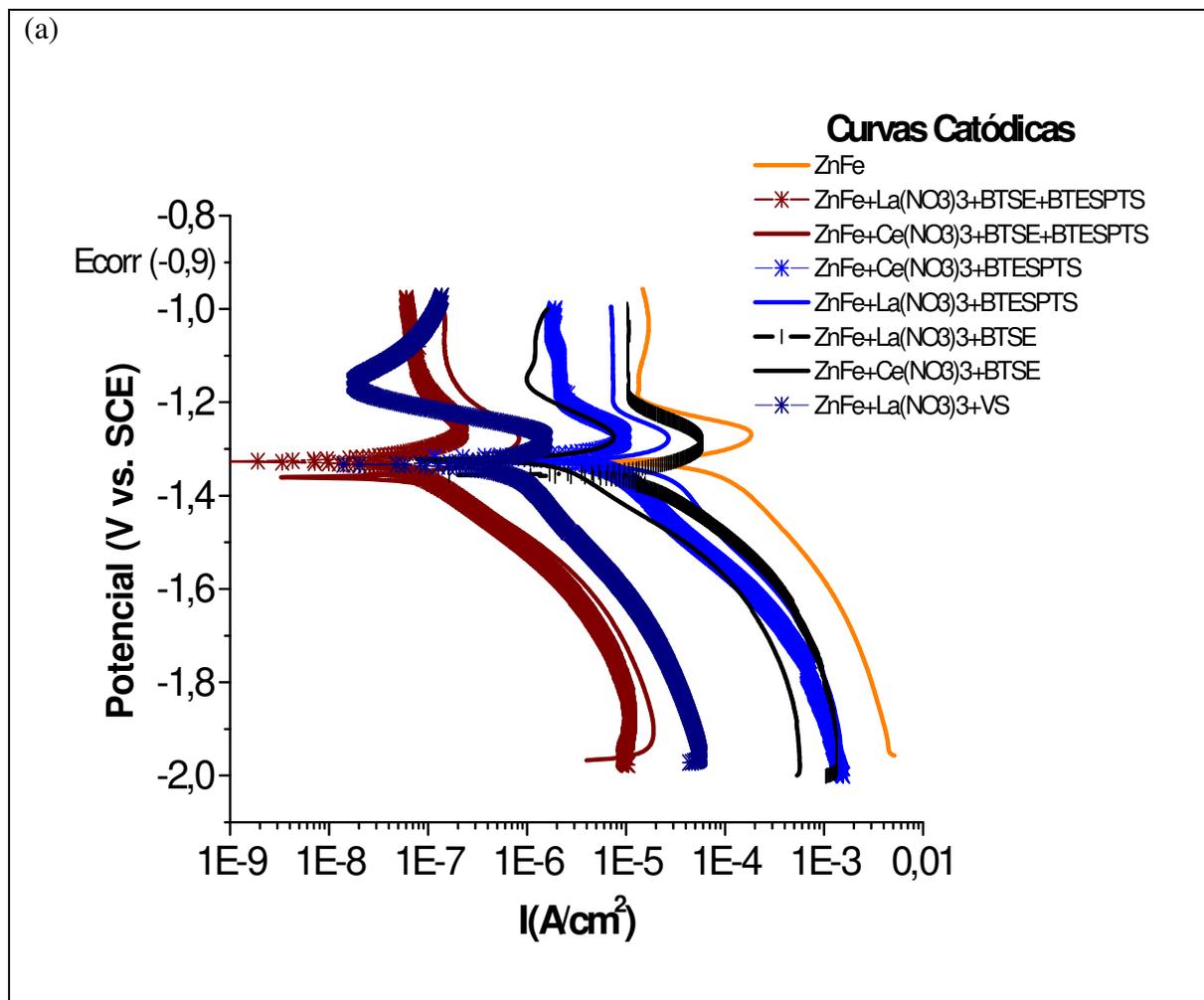
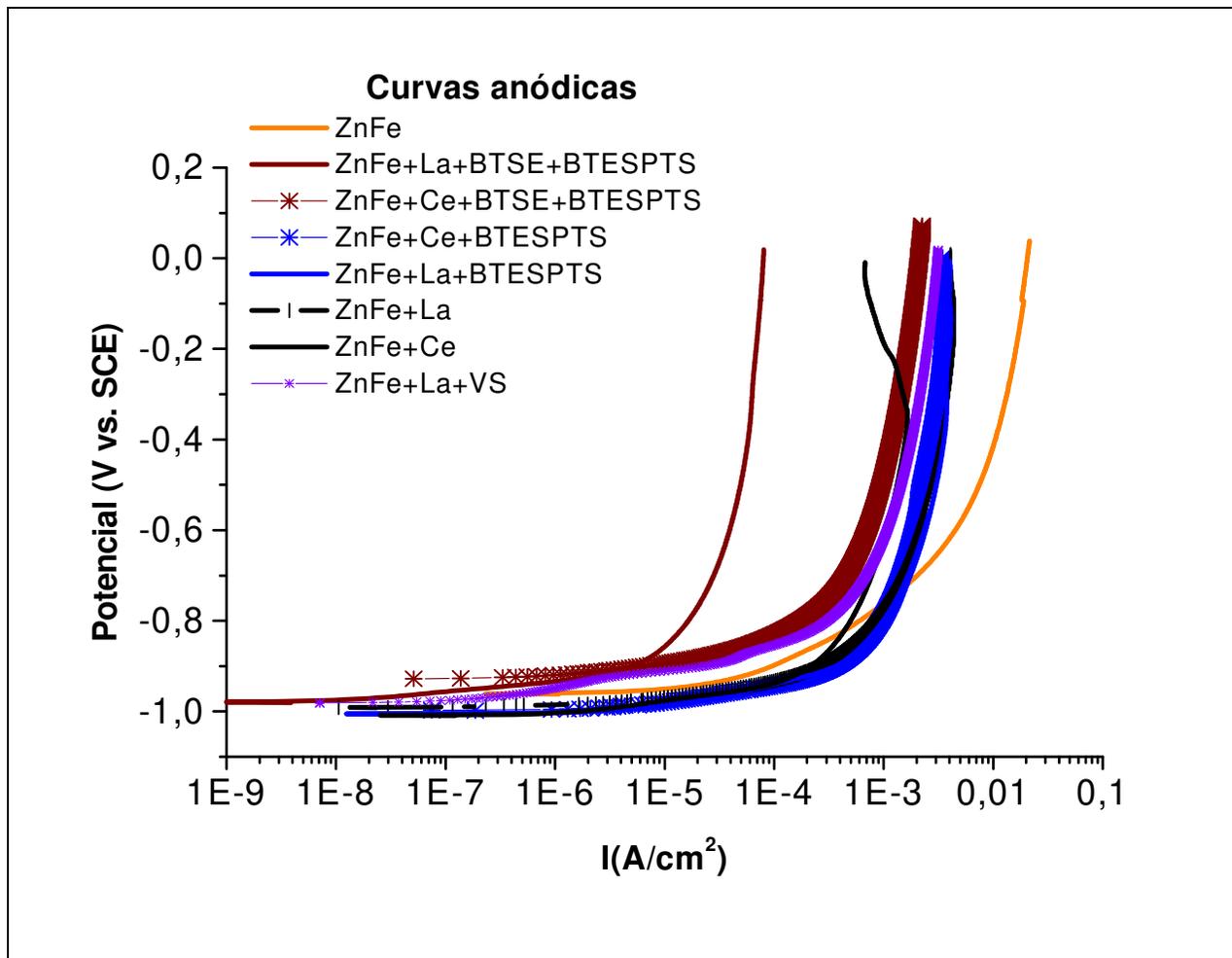


Figura III-8: Imagens obtidas por MEV da amostra de ZnFe + La +BTSE+ VS (a) sem corrosão; (b) 72horas de ensaio de corrosão. Aceleração de voltagem: 5.0 kV e 25kV respectivamente.

Anexo IV



Figuras IV-1 - Curvas de polarização catódica para as amostras e para a liga ZnFe.



Figuras IV-2 - Curvas de polarização anódica para as amostras e para a liga ZnFe.