

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEM

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS COMPÓSITOS  
DE ZINCO COM TALCO E BENTONITA

TIAGO LEMOS MENEZES

Dissertação para obtenção do título  
de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2008

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEM

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS COMPÓSITOS  
DE ZINCO COM TALCO E BENTONITA

TIAGO LEMOS MENEZES  
Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2008

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração ciência dos materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação

Orientadora: Profª Drª Jane Zoppas Ferreira

Co-Orientadora: Profª Drª Célia de Fraga Malfatti

Banca examinadora:

- 1- Profª. Drª Cláudia Trindade Oliveira FEEVALE
- 2- Profª. Drª Denise Scherman Azambuja – IQ- UFRGS
- 3- Profº. Drº Álvaro Meneguzzi – DEMAT - UFRGS

Profº Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGEM

"Logo que, numa inovação, nos mostram alguma coisa de antigo, ficamos sossegados."

Friedrich Nietzsche

Dedico esta conquista a meus pais e minha esposa Adriana Moog  
por todo o apoio incondicional...

## AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

À minha orientadora, Profª Jane Zoppas Ferreira, por confiar em meu potencial e pela orientação.

À minha co-orientadora, Profª Célia de Fraga Malfatti pela orientação valorosa durante todo o percurso e pela amizade.

Ao pesquisador Jean Pierre Bonino e o pessoal do CIRIMAT em Toulouse por sua grande acolhida no meu estágio e pela colaboração com meu trabalho.

À Profª Andréa que foi a responsável pela minha entrada no LACOR.

Ao Prof. Álvaro por sua contribuição ao trabalho.

À Profª Cláudia Trindade Oliveira pela valiosa ajuda nas medidas de impedância.

Aos colegas Lacorianos Jonathan, Monica, Luciano, Vanderlei e demais pelo apoio.

Aos bolsistas de iniciação científica João Brancher e Paulo pela grande ajuda durante meu trabalho.

Aos colegas do LACER, Antônio Takimi e Cibele.

Aos colegas do ELETROCOR Joel Rodrigues e Daniel Dalla Corte que também contribuíram de alguma forma.

À Empresa Biometal por todo o apoio logístico.

## ÍNDICE

### Sumário

1- INTRODUÇÃO .....	16
2.1 – Revestimentos de zinco .....	18
2.2 – Composição dos eletrólitos de zinco ácido.....	20
2.3 – ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS COMPÓSITOS METAL- PARTÍCULAS.....	22
2.3.1-PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA CO-DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS:.....	25
2.3.1.1 – Concentração de partículas em solução .....	25
2.3.1.2 – Densidade de corrente .....	26
2.3.1.3 – Influência da agitação .....	26
2.3.1.4 – Constituintes do eletrólito .....	27
2.3.1.5 - Temperatura .....	27
2.3.1.6 - Granulometria .....	28
2.3.1.7 - Condutividade .....	28
2.3.1.8 – pH da solução .....	28
2.3.1.9 – Efeito dos surfactantes.....	29
2.4 – Revestimentos compósitos de zinco e zinco-ligas .....	30
2.5 TALCO .....	31
2.6 –BENTONITA.....	33
3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	35
3.1. Elaboração dos revestimentos.....	35
3.2 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA .....	39
3.2.1 – Interferometria Óptica .....	39
3.2.2. - Rugosidade Média (Ra) .....	39
3.2.3. - Parâmetro Rq-(Rms) – Desvio médio quadrático do perfil de rugosidade .....	41

3.2.4. - Parâmetro Rt-(PV) – Altura total do perfil de rugosidade .....	42
3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS).....	44
3.2.6 – Difração de Raios-X .....	44
3.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA .....	44
3.3.1 – Curvas de Polarização Potenciostática .....	44
3.3.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	45
3.2.3 – Ensaio acelerado de corrosão: névoa salina.....	46
3.5 – CARACTERIZAÇÃO QUANTO AO COMPORTAMENTO MECÂNICO	47
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	48
4.1 - Caracterização morfológica .....	48
4.2 - Caracterização eletroquímica .....	55
4.3 – Ensaio Acelerados em Névoa Salina .....	75
4.4 – Ensaio de resistência ao desgaste.....	76
5. CONCLUSÃO.....	80
6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
7 - AGRADECIMENTOS .....	82
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:.....	83



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de Pourbaix para o zinco. ....	20
Figura 2: Representação esquemática dos diferentes estados da co-deposição eletroquímica <sup>(30)</sup> .....	23
Figura 3: Modelo proposto por Celis et al. para descrever o mecanismo de incorporação de partículas em revestimentos compósitos <sup>(30)</sup> .....	24
Figura 4: Representação esquemática das partículas de talco (Silicato de magnésio $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) utilizadas na elaboração dos revestimentos compósitos Zinco-Talco.....	32
Figura 5: Representação da unidade básica lamelar da bentonita.....	34
Figura 6: Fluxograma do processo utilizado para eletrodeposição dos revestimentos compósitos .....	36
Figura 7: Representação esquemática do sistema utilizado para elaboração dos revestimentos. ....	37
Figura 8: Micrografia obtida no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) para as partículas de talco (a); micrografia obtida no MEV/FEG Partícula de Talco da empresa LUZENAC Europe SAS (b).....	38
Figura 9: micrografia Micrografia obtida no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) bentonita fornecida pela empresa Corral- Argentina.....	38
Figura 10: Representação da medição do Ra .....	40
Figura 11: Representação gráfica do parâmetro Rt (PV) .....	42
Figura 12: Interferômetro utilizado para análise da rugosidade dos revestimentos de zinco e zinco compósito. ....	43
Figura 13: Sistema utilizado para fazer os ensaios eletroquímicos: a) Imagem da montagem b) Representação esquemática da célula .....	46
Figura 14: (a) esquema do sistema pino-disco e (b) equipamento utilizado para aquisição do coeficiente de fricção.....	48
Figura 15: micrografias obtidas no MEV: (A) revestimento de zinco e (B) revestimento de zinco - corte transversal. (C) revestimento compósito zinco-talco. (D) corte transversal do revestimento zinco-talco (E) revestimento compósito zinco-bentonita e (F) corte transversal do revestimento zinco-bentonita.....	49

Figura 16: EDS realizado nas amostras de (A) zinco-talco e (B) zinco-bentonita .....	51
Figura 17: Imagem obtidas a partir das análises de interferometria óptica:(A) Zinco puro, (B) Zinco-talco e (C) Zinco-Bentonita. ....	52
Figura 18: Difratoograma de raios-X para revestimento de zinco .....	53
Figura 19: Difratoograma de raios-X para revestimento de zinco-talco.....	54
Figura 20: Difratoograma de raios-X para revestimento de zinco-bentonita .....	54
Figura 21: curvas de polarização potenciostática realizada em solução de NaCl 0,6M (velocidade de varredura 1mV/s). ....	56
Figura 22: Diagramas de impedância para os revestimentos após 5 min de imersão em NaCl 0,6M.....	61
Figura 23: Diagramas de impedância para os revestimentos após 1 hora de imersão em NaCl 0,6M.....	62
Figura 24: Diagramas de impedância para os revestimentos após 4 horas de imersão em NaCl 0,6M.....	63
Figura 25: Diagramas de impedância para os revestimentos após 24 horas de imersão em NaCl 0,6M.....	64
Figura 26: Diagramas de impedância para os revestimentos após 48 horas de imersão em NaCl 0,6M.....	65
Figura 27: Diagramas de impedância para os revestimentos após 72 horas de imersão em NaCl 0,6M.....	66
Figura 28: Circuito equivalente para os revestimento de zinco e compósito até 4 horas de imersão em NaCl 0,6 M.....	67
Figura 29: Circuito equivalente para os revestimento de zinco e compósito entre 24 e 72 horas de imersão em NaCl 0,6 M.....	67
Figura 30: Diagrama indicando a variação da Resistência da camada de produto de corrosão em função do tempo de imersão. (arco alta freqüência) .	71
Figura 31: Diagrama indicando a variação da Resistência da camada de troca de carga em função do tempo de imersão.(arco baixa freqüência).....	71
Figura 32: Diagrama indicando a variação do Potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão. ....	72
Figura 33: Diagrama indicando a variação da Capacitância do revestimento em função do tempo de imersão. ....	72

Figura 34: Revestimento de Zinco: (a) Micrografia obtida no MEV e (b) EDS, após o ensaio de EIE, ou seja, após 72 horas de imersão em NaCl 0,6 M.....	73
Figura 35: Revestimento compósito zinco-talco: (a) Micrografia obtida no MEV e (b) EDS, após o ensaio de EIE, ou seja, após 72 horas de imersão em NaCl 0,6 M. ....	74
Figura 36: Revestimento compósito zinco-bentonita: (a) Micrografia obtida no MEV e (b) EDS, após o ensaio de EIE, ou seja, após 72 horas de imersão em NaCl 0,6 M. ....	75
Figura 37: Diagramas dos ensaios pino-disco para os revestimentos de zinco e zinco-compósitos.....	78
Figura 38: Diagramas dos ensaios pino-disco para os revestimentos de zinco e zinco-compósitos nos ciclos iniciais. ....	79

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: relação entre processo de obtenção e a faixa de espessura obtida,	18
Tabela 2: Composição e parâmetros de operação de um eletrólito de zinco ácido à base de KCl <sup>(18)</sup> .....	21
Tabela 3: composição do eletrólito utilizado.....	36
Tabela 4: Taxa de incorporação das partículas no revestimento .....	51
Tabela 5: Rugosidade (Rms) para os revestimentos de zinco, zinco-talco e zinco-bentonita .....	51
Tabela 6: Elementos obtidos na simulação das retas de Tafel com o programa GPES da AUTOLAB.....	56
Tabela 7: Elementos do circuito elétricos equivalentes, por simulação. (Separe essa tabela por revestimento; já que ela não caberá em uma única pagina).	70
Tabela 8: Tempo de início da corrosão branca e corrosão vermelha em névoa salina dos revestimentos de zinco e zinco-partícula. ....	76

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A - área superficial da amostra,  $\text{cm}^2$

E – potencial, mV

I – corrente elétrica, A

i – densidade de corrente,  $\text{A}/\text{dm}^{-2}$

f – frequência, Hz

MEV – microscopia eletrônica de varredura

EIE – espectroscopia de impedância eletroquímica

$R_e$  – resistência do eletrólito

$R_{PC}$  – resistência associada ao produto de corrosão

$R_{TC}$  – resistência associada à transferência de carga

ECS – eletrodo de calomelano saturado

$CPE_{PC}$  – elemento de fase constante associado à capacitância do produto de corrosão

$CPE_{TC}$  – elemento de fase constante associado à capacitância da transferência de carga

$C_{DL}$  - capacitância da dupla camada, F

$\mu$  - coeficiente de fricção

## RESUMO

Revestimentos de zinco são utilizados, há muito tempo, como revestimentos protetores e decorativos para peças metálicas. A escolha do zinco se deve ao baixo custo do mesmo. No entanto, aplicações industriais têm exigido revestimentos à base de zinco com melhor desempenho com relação à resistência à corrosão e à resistência ao desgaste. Nesse sentido, ligas de zinco, bem como, revestimentos compósitos de zinco têm sido desenvolvidos, visando, por exemplo, a substituição de revestimentos de cádmio na indústria aeronáutica. Os revestimentos compósitos de zinco podem ser geralmente obtidos em banhos de zinco contendo partículas de argilo-minerais. Com base nisso, neste trabalho foi estudado o efeito da incorporação de partículas cerâmicas à matriz metálica de zinco. Partículas de talco e de bentonita foram utilizadas considerando o baixo custo e o caráter lubrificante das mesmas. Os revestimentos obtidos foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica, ensaios de polarização potencioestática, ensaios acelerados de corrosão, ensaio de desgaste do tipo pino-disco, interferometria ótica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que o comportamento eletroquímico do revestimento de zinco não é prejudicado pela incorporação de partículas. Além disso, a presença de partículas promove a redução da rugosidade do revestimento e atribui um caráter lubrificante ao revestimento ainda que reduções importantes do coeficiente de atrito não sejam observadas.

Palavras-chave: corrosão, revestimentos compósitos, eletrodeposição de zinco; talco, bentonita e resistência ao desgaste;

## ABSTRACT

Zinc coatings have been used for long time as a protection coatings and decorative to metals parts. Zinc was chosen due to a low cost. However, industry applications have been requiring Zinc coatings, which have a better efficiency at corrosion resistance and wear resistance. Zinc alloys and composites coatings of Zinc have been developed to replace cadmium coatings in aircraft industry, for example. Zinc composite coatings can be obtained in electrolytes that contain zinc plus ceramic particles. Because of that, the present work aim studying the ceramic particles, talc or bentonite, on their incorporation into metal matrix. Talc and bentonite particles were used due to their low cost and lubricant feature. The coatings obtained were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy, potentiostatic polarization, salt spray, pin and disc wear, optical interferometry and scanning electron microscopy. The results showed that the features of the electrochemical zinc coating are not affected by the particles presence. Moreover, the particles presence promote the coating roughness decrease and gives to the coating a lubricant character although a decrease the friction coefficient had not been observed.

Key Words: Corrosion, composite coatings, zinc electrodeposition

## 1- INTRODUÇÃO

Revestimentos de zinco são muito atrativos devido ao baixo custo e à facilidade de aplicação. Apesar de o valor agregado ao zinco ter recebido uma elevação nesses últimos anos, ainda permanece como o revestimento mais utilizado para peças de aço em geral. Esses revestimentos têm sido empregados visando principalmente à proteção contra corrosão de substratos de ferro fundido e aço <sup>(1, 2)</sup>.

No entanto, nos últimos anos, aplicações industriais têm exigido que revestimentos à base de zinco tenham também melhor desempenho com relação à resistência à corrosão e à resistência ao desgaste. Nesse sentido, ligas de zinco <sup>(3, 4, 5, 6, 7, 8, 9)</sup> bem como revestimentos compósitos de zinco <sup>(10, 11, 12, 13)</sup> têm sido desenvolvidos, visando, por exemplo, a substituição de revestimentos de cádmio na indústria aeronáutica.

Resultados obtidos por outros autores para revestimentos compósitos de zinco com incorporação de  $\text{TiO}_2$  e nanotubos de carbono indicaram melhor desempenho desses revestimentos quanto ao comportamento eletroquímico e mecânico comparativamente ao de zinco puro <sup>(10, 11)</sup>.

Revestimentos compósitos obtidos por vias química e eletroquímica têm sido objeto de numerosos trabalhos e patentes nas quais aparece uma grande diversidade de associação partículas-matrizes <sup>(9, 13, 14, 15)</sup>. Entre esses, os revestimentos compósitos carregados de partículas lubrificantes PTFE e  $\text{MoS}_2$  <sup>(16)</sup> apresentam propriedades de autolubrificação importantes.

Estudos realizados para revestimentos compósitos com incorporação de talco (Ni-P/Talco) mostraram melhorias quanto ao desempenho mecânico comparativamente às ligas Ni-P. A incorporação de partículas de talco nessa matriz metálica promoveu o aumento da resistência ao desgaste por adesão do revestimento, pois a presença de talco torna o revestimento auto-lubrificante <sup>(15)</sup>.

O presente trabalho foi dedicado à elaboração por eletrodeposição de revestimentos compósitos de zinco a partir de um eletrólito de zinco ácido contendo partículas de bentonita ou talco em suspensão. Dessa forma foram



obtidos revestimentos com comportamento eletroquímico e mecânico otimizado comparativamente à matriz de zinco puro.

A obtenção dos revestimentos foi feita a partir da associação dessa matriz metálica de baixo custo, com partículas compatíveis em custo e oferta no território nacional, pois os estudos mencionados na literatura têm como proposta a incorporação de partículas de elevado custo a revestimentos de zinco <sup>(10, 11)</sup>.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – Revestimentos de zinco

O interesse crescente pelos revestimentos de zinco se deve em grande parte à proteção contra corrosão que esses revestimentos promovem a substratos de aço e ferro fundido. Os processos de eletrodeposição e imersão à quente são os mais empregados para obtenção de revestimentos de zinco, sendo o seu uso bastante difundido na indústria automotiva e de construção civil, bem como na fabricação de produtos químicos para indústria de tintas e farmacêutica. <sup>(17, 18)</sup>

De acordo com o processo de obtenção é possível obter a espessura requerida para os revestimentos de zinco, conforme Tabela 1. <sup>(18)</sup>

Tabela 1: relação entre processo de obtenção e a faixa de espessura obtida para revestimentos de zinco. <sup>(18)</sup>

Processo de obtenção	Espessura
Eletrodeposição	até 40 $\mu\text{m}$
Imersão a quente	até 125 $\mu\text{m}$
Aspersão térmica	até a 200 $\mu\text{m}$

Até a década de 70, a maioria dos revestimentos de zinco eletrodepositados era obtida a partir de banhos à base de cianetos. No entanto, devido aos problemas causados pelo cianeto, a partir desta data vem ocorrendo a substituição desses banhos por banhos à base de cloretos (ácidos) os quais apresentam melhor desempenho e baixa toxicidade <sup>(18)</sup>.

O processo de eletrodeposição tem como objetivo a deposição de uma camada metálica aderente sobre um substrato metálico visando assegurar propriedades ou dimensões diferentes daquelas do metal base <sup>(19, 20)</sup>. Estes depósitos (ou revestimentos) podem ter finalidade decorativa, proteger contra a corrosão, mudar as dimensões do substrato, promover melhores propriedades

elétricas e magnéticas, melhorar a soldabilidade, melhorar as propriedades mecânicas visando processos de conformação, etc <sup>(20)</sup>.

O processo de eletrodeposição do zinco produz revestimentos com melhor aspecto decorativo, constituído de zinco puro e sem camada intermetálica, como no caso da imersão à quente, e com isso permite um melhor controle da espessura <sup>(18, 21)</sup>. Por fim, a eletrodeposição do zinco é adequada para peças relativamente pequenas como parafusos e rebites, chapas e fios produzidos em processos contínuos além de peças para uso interno em ambientes pouco poluídos <sup>(18,21)</sup>.

A propriedade de proteção contra a corrosão do zinco mostra que apesar de apresentar um valor de potencial padrão de redução mais eletronegativo que o aço, o zinco apresenta taxas de corrosão inferiores ao aço em atmosferas naturais <sup>(18)</sup>.

Assim, sua adequação como revestimento protetor do aço é devida a dois fatores:

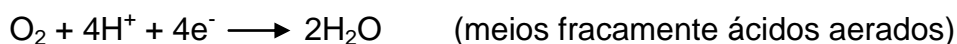
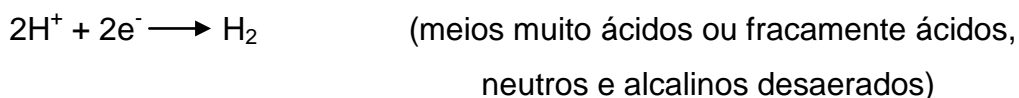
- Proteção catódica oferecida ao aço nas discontinuidades do revestimento.
- Taxas de corrosão baixas permitindo longos períodos de proteção.

O mecanismo de corrosão do zinco pode ser exemplificado através da Figura 1. As principais reações eletroquímicas responsáveis pela corrosão do zinco em meios naturais são <sup>(21, 27)</sup>:

Reação anódica:



Reações catódicas:



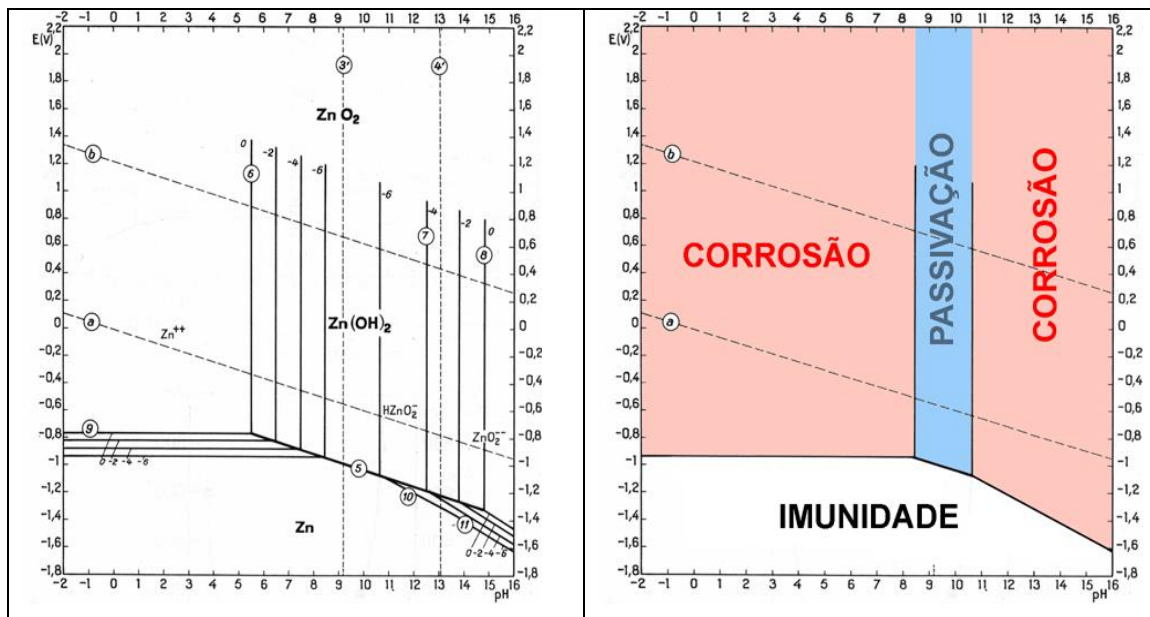


Figura 1: Diagrama de Pourbaix para o zinco.

Assim, caso os produtos das reações acima formem compostos insolúveis, constituindo uma camada aderente, será obtida uma diminuição da taxa de corrosão, pois essa camada restringirá o acesso do oxigênio ou do íon hidrogênio ou de qualquer oxidante à superfície metálica <sup>(18)</sup>.

Os eletrólitos utilizados para eletrodeposição de revestimentos de zinco podem ser classificados em: ácidos, alcalinos e, entre esses, soluções com cianetos. No processo de eletrodeposição, a matéria-prima utilizada é normalmente à base de sais ou óxidos de zinco. A pureza dos revestimentos de zinco obtidos por processo de eletrodeposição chega a 99,95 %.

## 2.2 – Composição dos eletrólitos de zinco ácido

Entre os eletrólitos ácidos de zinco o mais utilizado atualmente é a base de cloreto de potássio (KCl) (Tabela 2) que além desse sal utiliza na formulação sais como: cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>), ácido bórico (HBO<sub>3</sub>) e às vezes cloreto de sódio (NaCl). Esse eletrólito vem sendo empregado para diversas aplicações e em inúmeros países <sup>(22)</sup>.

Tabela 2: Composição e parâmetros de operação de um eletrólito de zinco ácido à base de KCl <sup>(18)</sup>

Componentes e Parâmetros	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )
<b>Cloreto de Zinco</b>	42 a 82
<b>Cloreto de Potássio</b>	200 a 220
<b>Cloreto de sódio</b>	127 a 150
<b>Ácido bórico</b>	20
<b>pH</b>	4,8 a 5,2
<b>Temperatura</b>	21 a 35°C
<b>Agitação</b>	Mecânica

O cloreto de zinco atua como fornecedor de Zn metálico para solução. A densidade de corrente aumenta com o aumento da concentração de zinco. <sup>(21, 22)</sup>

O cloreto de potássio tem como função manter a concentração de íons a pH elevado e com isso também aumenta a condutividade do meio. <sup>(27)</sup>

O ácido bórico possui função tamponante, principalmente na interface cátodo/banho, onde ocorre o aumento do pH devido ao consumo de íons H<sup>+</sup> pela formação de H<sub>2</sub>. O ácido bórico dissocia-se parcialmente mantendo o equilíbrio com os cátions de H<sup>+</sup>, de acordo com a reação <sup>(27)</sup>:



Nesse caso havendo uma elevação do pH (diminuição de íons H<sup>+</sup>), a reação vai se deslocar no sentido da dissociação do ácido bórico aumentando assim a concentração de íons H<sup>+</sup>. <sup>(27)</sup>

Já o uso de aditivos em eletrólitos de eletrodeposição é extremamente importante devido à influência dos mesmos no crescimento e morfologia dos depósitos. A presença de aditivos <sup>(23, 24)</sup> pode modificar propriedades físicas e mecânicas dos eletrodepósitos exercendo influências sobre: o tamanho de grão, a rugosidade, a tensão interna, a presença de pites e a composição química. Nos últimos anos, muitos estudos foram realizados sobre os efeitos

dos aditivos no processo de eletrodeposição de metais como zinco, cobre e níquel, entre outros <sup>(22, 25; 26, 32)</sup>.

No caso do eletrólito de zinco ácido a base de cloreto de potássio podem ser citados como vantagens <sup>(27)</sup>:

- Alta eficiência catódica (em torno de 92 – 95%).
- Brilho excelente.
- Permite deposição direta sobre ferro fundido e aços temperados.
- Bom poder de nivelamento.
- Baixa evolução de gases no ambiente.
- Tratamento de águas de efluentes mais simples.

Como desvantagens podem apresentar:

- Soluções agressivas para os equipamentos.
- Pré-tratamento mais cuidadoso.
- Peças com geometria complexa requerem maior peso de zinco depositado para se obter camadas mínimas em áreas de baixa densidade de corrente.
- Possibilidade de corrosão branca em peças estampadas ou soldadas pela retenção de líquido de alto cloreto nestas áreas.

### 2.3 – ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS COMPÓSITOS METAL-PARTÍCULAS

Os revestimentos constituídos por uma matriz metálica com incorporação de partículas são denominados de revestimentos compósitos <sup>(28, 29)</sup>. O tipo de partícula a ser introduzida na matriz metálica depende das propriedades requeridas para aplicação e da elaboração dos compósitos visa à associação de propriedades da partícula e da matriz. Dessa forma, obtém-se um compósito com características distintas daquelas que seriam possíveis somente com a partícula ou com a matriz metálica.

A técnica de co-deposição eletroquímica consiste em incorporar partículas (adicionadas intencionalmente ao eletrólito) à matriz metálica durante o processo de eletrodeposição. Vários autores propuseram modelos com o objetivo de explicar o fenômeno de co-deposição de partículas não condutoras

durante a formação de um depósito catódico durante a eletrodeposição. Em 1972, Guglielmi apresentou um modelo no qual o fenômeno de co-deposição é regido pela lei de adsorção sobre as superfícies ativas <sup>(30)</sup>.

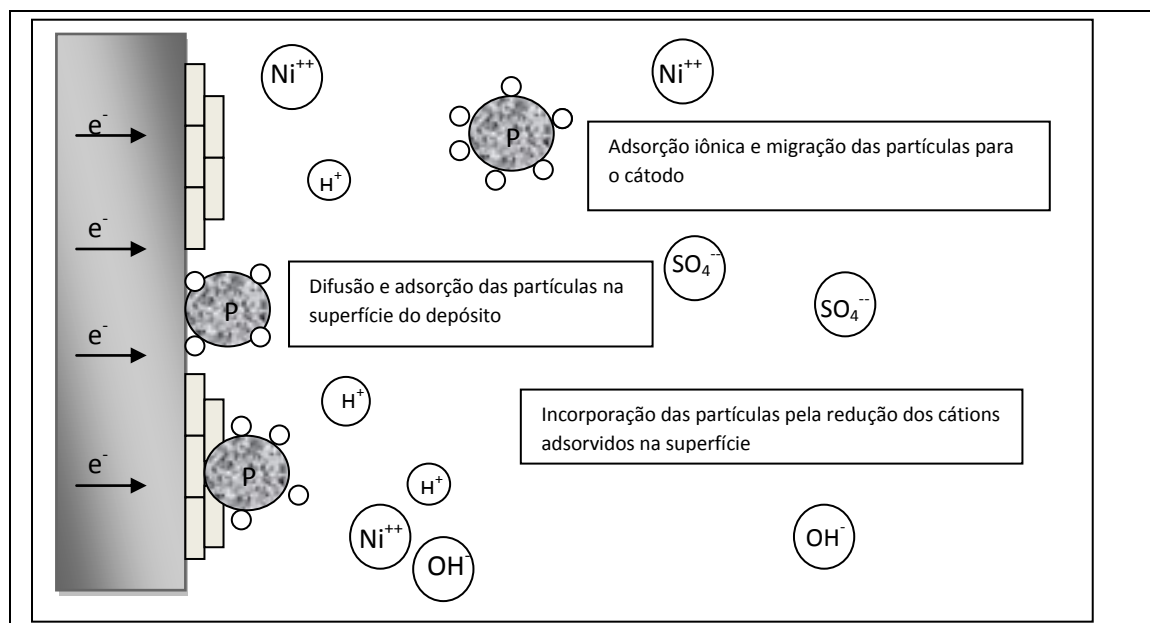


Figura 2: Representação esquemática dos diferentes estados da co-deposição eletroquímica <sup>(30)</sup>.

Esse modelo baseia-se em uma adsorção em duas etapas (Figura 2):

1. A primeira etapa, essencialmente física, corresponde a uma adsorção fraca das partículas sobre a superfície catódica externa.
2. A segunda etapa, de natureza eletroquímica, corresponde a uma adsorção irreversível das partículas dentro do campo elétrico.

De qualquer forma, esse modelo não é válido para todos os casos porque vários parâmetros importantes não são considerados: natureza e tamanho das partículas, constituintes do banho, pH, temperatura e condições hidrodinâmicas.

Outro modelo foi proposto mais recentemente por Célis, Roos e Buelens <sup>(30)</sup> (Figura 3) no qual a incorporação de partículas em uma matriz metálica se verifica através de cinco etapas:

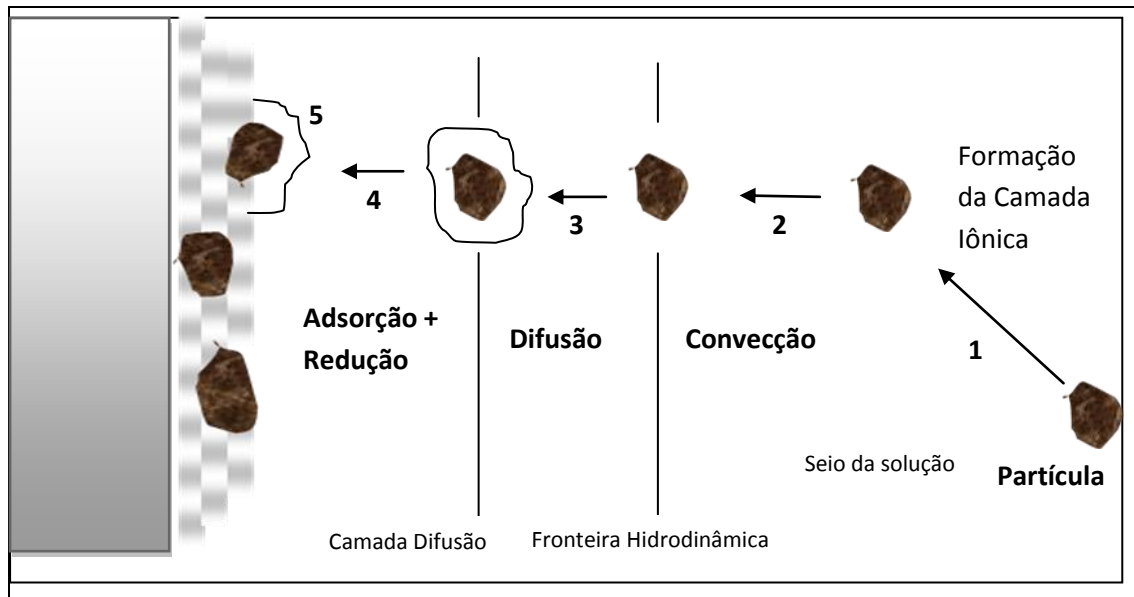


Figura 3: Modelo proposto por Celis et al. para descrever o mecanismo de incorporação de partículas em revestimentos compostos <sup>(30)</sup>

1. Na primeira etapa ocorre a adsorção de íons e moléculas na superfície das partículas em suspensão no eletrólito.
2. Na segunda etapa as partículas são transferidas até a fronteira hidrodinâmica por convecção.
3. Na terceira etapa há a difusão das partículas através da camada de difusão do cátodo.
4. Na quarta etapa as partículas se adsorvem na superfície do depósito.
5. Na quinta etapa, ocorre o aprisionamento das partículas no depósito pela redução dos íons adsorvidos na superfície das mesmas e pelo crescimento da matriz metálica.

Este modelo, mais completo, é o que tem sido aceito para a explicação da formação do composto.



## 2.3.1-PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA CO-DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS:

### 2.3.1.1 – Concentração de partículas em solução

A concentração de partículas em solução exerce grande influência na taxa de incorporação e é um parâmetro utilizado para controlar a quantidade de partículas incorporadas <sup>(31, 32, 33)</sup>.

A quantidade de partículas incorporadas é normalmente expressa em percentual em volume ( $\alpha_v$ ) e a concentração das partículas em suspensão em um determinado eletrólito é um parâmetro muito importante, pois a taxa de incorporação em volume de partículas no depósito é uma função crescente da concentração de partículas no eletrólito <sup>(30, 34)</sup>.

Em vários estudos ficou evidenciado que o aumento da quantidade de partículas em suspensão provoca o aumento do percentual em volume de partículas incorporadas ao revestimento até atingir um valor limite. Em geral,  $\alpha_v = f(C)$  possui um limite assintótico, geralmente atingido quando C excede 30% em volume no eletrólito <sup>(31)</sup>.

No entanto, segundo Malfatti <sup>(31, 32)</sup>, ainda que o percentual de partículas incorporadas apresente um valor limite, o número de partículas incorporadas por unidade de área do depósito evolui associado a um fenômeno de seletividade do tamanho das partículas incorporadas. Para revestimentos NiP-SiC, foi observado que o aumento do número de partículas de SiC incorporadas à matriz metálica de NiP está associado à diminuição do tamanho das mesmas no co-depósito. Neste caso, ainda que o volume de partículas incorporadas  $\alpha_v$  atingisse um limite de incorporação, o número de partículas por unidade de área apresentou evolução crescente. O mesmo estudo comprovou que o aumento da concentração de partículas no eletrólito, acima de certo limite, pode acarretar problemas técnicos relacionados com a homogeneização da suspensão. Neste caso, a viscosidade da solução aumenta podendo

interferir na redução dos íons e causar problemas operacionais em determinadas instalações.

Além disso, alguns autores <sup>(30, 34)</sup> ainda citam que a quantidade de partículas incorporadas pode variar com o tipo de partículas escolhida, com o metal depositado e também em função da densidade de corrente aplicada. Isto explica as diferenças existentes entre cada sistema partícula/eletrólito.

#### 2.3.1.2 – Densidade de corrente

Segundo alguns autores <sup>(30)</sup>, depois da concentração de partículas em suspensão, a densidade de corrente é o parâmetro que mais influência exerce sobre a incorporação de partículas nos revestimentos e tem sido objeto de estudo para diversos sistemas partículas/eletrólitos. Segundo Masclau <sup>(30)</sup> vários autores têm constatado a variação da taxa de incorporação de partículas com a densidade de corrente imposta. Segundo Lavanant, citado por Malfatti <sup>(31)</sup>, foi observado que a quantidade de partícula incorporada variava de acordo com o tamanho de partícula. Com isso, para partículas com tamanho maior que 3  $\mu\text{m}$ , o autor observou um aumento na quantidade de partículas incorporadas com o aumento da densidade de corrente. Por outro lado, para partículas muito pequenas ele observou um decréscimo linear do percentual em relação ao logaritmo da densidade de corrente.

#### 2.3.1.3 – Influência da agitação

A agitação do eletrólito possui um papel importantíssimo na co-deposição de partículas devido a vários fatores <sup>(30, 31)</sup>:

- A agitação mantém as partículas em suspensão, o que promove uma dispersão homogênea evitando assim a sedimentação das partículas.

- A agitação comanda a frequência de colisão partícula/cátodo e deve ser otimizada a fim de evitar a remoção das partículas que estão em fase de adsorção.
- A agitação influencia no modo com que as partículas vão entrar em contato com o cátodo e o tempo que essas partículas ficarão adsorvidas ao mesmo.

#### 2.3.1.4 – Constituintes do eletrólito

Segundo Hovestad <sup>(34)</sup> existem na literatura relatos sobre a incorporação de diferentes tipos de partículas nos mais variados eletrólitos. Nesses mesmos relatos há a indicação de que os constituintes do eletrólito tem um papel importante na co-deposição das partículas.

Hovestad <sup>(34)</sup> menciona que Brander e Goldthorpe observaram a co-deposição de partículas de  $Al_2O_3$  em banhos de Cu e Ni, no entanto, isso não foi possível para o caso de banhos de cromatos. Além disso, eles não conseguiram produzir um bom revestimento de Cu- $Al_2O_3$  com um banho de sulfato de cobre enquanto que em cianeto de cobre eles obtiveram uma boa co-deposição. Assim, em contraste com a extensa evidência qualitativa, ainda há pouca informação quantitativa sobre os efeitos dos constituintes do eletrólito.

#### 2.3.1.5 - Temperatura

A temperatura atua, de acordo com a literatura, sobre diversos parâmetros que caracterizam as propriedades físicas da suspensão (viscosidade, velocidade de sedimentação, etc.), a cinética de redução dos cátions livres e adsorvidos, bem como a adsorção eventual de partículas ao cátodo no processo de fixação. O resultado global é, então, dificilmente previsível e, em ausência de bons conhecimentos do mecanismo geral não é

possível, geralmente, identificar o parâmetro que é mais modificado pela temperatura <sup>(30,31)</sup>.

#### 2.3.1.6 - Granulometria

Como já foi mencionado anteriormente <sup>(31, 32)</sup> estudos evidenciaram a influência da concentração de partículas no eletrólito sobre o tamanho das partículas incorporadas no depósito tendo sido observada a diminuição do tamanho das partículas incorporadas em função da quantidade de partículas, com ampla faixa de distribuição granulométrica, em suspensão.

De acordo com a literatura, a granulometria das partículas co-depositadas pode variar na ordem de nanômetros a micrometros <sup>(30)</sup>. Lavanant, citada por Malfatti <sup>(31)</sup>, estudou a incorporação de partículas de SiC com tamanho entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 3  $\mu\text{m}$  a partir de um eletrólito de níquel Watts e verificou um aumento da taxa de incorporação de partículas na matriz metálica com o aumento do tamanho de partícula.

#### 2.3.1.7 - Condutividade

Segundo Masclau <sup>(30)</sup>, vários autores já mostraram que é muito mais fácil a incorporação de partículas condutoras do que de partículas isolantes. Masclau mencionou que Foster e Cameron verificaram que partículas condutoras como  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ( $\rho=50 \mu\Omega.\text{cm}$ ) são rapidamente incorporadas ao depósito, e os depósitos obtidos são muito rugosos, dendríticos e pouco uniformes. Porém, trabalhos recentes indicam que, por corrente pulsada, a rugosidade dos revestimentos pode ser controlada.

#### 2.3.1.8 – pH da solução

Vários autores citam que as investigações sobre o efeito do pH são consistentes <sup>(30, 35)</sup>. Segundo Sauter, citado por Hovestad <sup>(35)</sup>, não foi encontrada influência do pH, acima de pH 2, na incorporação de partículas

para os revestimentos Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esse estudo foi confirmado por outros autores, para outros sistemas.

#### 2.3.1.9 – Efeito dos surfactantes

O uso de surfactantes promove a estabilidade da suspensão aumentando a molhabilidade das partículas nesse meio através da adsorção do mesmo na superfície das partículas <sup>(30)</sup>.

Helle, citado por Hovestad <sup>(34)</sup>, investigou que a combinação de surfactantes catiônicos e não iônicos produziu suspensões estáveis de partículas de PTFE em eletrólito de Ni e promoveu uma co-deposição de mais de 7 % de partículas de PTFE no revestimento compósito.

Lavanant, citado por Malfatti <sup>(31)</sup>, observou que a adição de agentes tensoativos aniônicos provocou uma diminuição na incorporação de SiC à matriz metálica, conseguindo inclusive inibi-la completamente. Já o aumento da concentração de agentes tensoativos catiônicos em um eletrólito contendo 50 g.L<sup>-1</sup> de SiC, provocou inicialmente a diminuição da taxa de incorporação e posteriormente, um importante aumento da percentagem em peso de SiC incorporado no depósito.

Resultados obtidos por outros autores <sup>(32)</sup> mostraram que a adição de surfactantes aniônico (SDS) ou catiônico (CTAHS), em um eletrólito para elaboração compósitos NiP-SiC, exerceu influência sobre a taxa de incorporação das partículas na matriz metálica. Independentemente da carga do surfactante, os autores verificaram a diminuição da quantidade de partículas incorporadas, o que está relacionado à redução da tensão superficial promovida pela adição do agente surfactante. Contudo, a diminuição da concentração de partículas incorporadas foi ainda mais significativa para o surfactante aniônico.

#### 2.3.1.10 – Potencial Zeta

Vários autores <sup>(31, 34)</sup> citam a existência de interação eletrostática, entre a partícula e o eletrodo, necessária à fixação da partícula. Partículas com superfície carregada (potencial zeta) formam suspensões mais estáveis porque devido à repulsão mútua entre as partículas diminui a chance de aglomeração

das mesmas. Segundo Helle citado por Hovestad <sup>(34)</sup> a co-deposição de partículas é menor quando o potencial zeta é negativo, totalmente inibida quando fica igual a zero e aumenta quando o potencial zeta fica positivo. Contudo, devido a dificuldade de correlacionar os resultados obtidos na medida de potencial zeta (geralmente realizada em eletrólitos de baixas concentrações de íons) com o comportamento de uma partícula em um eletrólito empregado para eletrodeposição (ou seja, com elevada concentração de íons) muitos autores não reconhecem essa influência.

#### 2.4 – Revestimentos compósitos de zinco e zinco-ligas

Revestimentos compósitos de zinco apresentam-se como uma categoria promissora de revestimentos onde a matriz metálica de zinco é associada à partículas cerâmicas ou poliméricas <sup>(10)</sup>. O revestimento compósito têm sido obtido a partir de uma suspensão contendo sais de zinco e partículas dispersas, além de aditivos <sup>(36, 37)</sup>.

As propriedades dos revestimentos compósitos dependem dos parâmetros eletroquímicos como densidade de corrente, potencial de eletrodeposição, etc. Os revestimentos compósitos possuem várias propriedades interessantes como resistência ao desgaste e corrosão. Alguns trabalhos citam revestimentos de zinco com nanotubos de carbono com excelente resistência a corrosão comparados ao revestimento de zinco <sup>(29)</sup>.

Praveen <sup>(10)</sup> estudou revestimentos compósitos de zinco com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> visando melhoria das propriedades mecânicas e eletroquímicas. Nesse caso, o autor obteve compósitos com um aumento da resistência ao desgaste comparativamente ao revestimento de zinco puro. Além disso, o autor também verificou um melhor desempenho quanto à resistência à corrosão para o revestimento compósito Zn-TiO<sub>2</sub>. Isto foi atribuído ao fato de que as nanopartículas formam uma barreira física e ocupam as microfissuras e ou defeitos da matriz metálica.

Em outro estudo de Praveen <sup>(11)</sup> foram obtidos revestimentos compósitos de zinco com nanotubos de carbono visando nesse caso a substituição do cádmio para utilização em ambientes mais agressivos do ponto de vista da corrosão. Nesse estudo Praveen comparou revestimento de zinco puro com

zinco-nanotubos. Em todos os testes o revestimento compósito zinco-nanotubos obteve maior resistência à corrosão, onde é atribuído ao fato de as nanopartículas preencherem os defeitos do revestimento atuando como barreira.

Outra pesquisa reporta o uso de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  em revestimentos de zinco obtidos por imersão a quente <sup>(38)</sup>. Nesse estudo verificou-se que a introdução das nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  aumentou a resistência à corrosão em comparação ao revestimento de zinco puro.

Outro fator que aumenta o interesse quanto ao uso revestimentos compósitos é a disponibilidade crescente de nanopartículas. Além da aplicação na área de revestimentos protetores, os revestimentos compósitos também têm sido desenvolvidos visando outras aplicações como por exemplo: materiais fotoativos, modificação de eletrodos, eletro-catálise, adsorção de materiais dentre outros <sup>(29)</sup>.

Enfim, a literatura mostra a existência de vários estudos com diversos revestimentos compósitos de zinco e zinco-ligas. Em todos os casos as partículas utilizadas são de alto custo, o que pode tornar difícil uma aplicação em larga escala. No presente estudo, visando melhorar as características do revestimento de zinco foram incorporadas à matriz metálica de zinco partículas de talco e bentonita. Essas partículas possuem baixo custo, são naturais e apresentam importante oferta no Brasil.

## 2.5 TALCO

O talco é um mineral natural que, depois de uma década, invadiu o domínio dos materiais. Este mineral de textura laminada é constituído de uma superposição de lâminas entre as quais existem fracas ligações, do tipo Van der Waals. Essas ligações se rompem permitindo o deslizamento dessas lâminas quando uma força de cisalhamento é aplicada. Esse efeito promove um baixo coeficiente de fricção tornando esse mineral lubrificante. Além disso, o talco se decompõe por volta de  $950^\circ\text{C}$ , motivo pelo qual ele pode constituir um lubrificante sólido de excelente resistência a altas temperaturas, associado ao caráter biocompatível atestado.

O talco é uma argila laminar da família dos filossilicatos (Figura 4) de fórmula  $Mg_3 Si_4 O_{10}(OH)_2$ . Cada lâmina elementar de uma espessura de 0,93nm é constituída de um plano octaedro  $[Mg_3 (OH)_2]_n^{2n}$  (tipo brucita) inserido entre dois planos de tetraedro  $[Si_2 O_5]_n^{2n}$  (tipo sílica). A coesão entre as partículas é assegurada pelas ligações de Van der Waals.

Partículas de talco têm sido utilizadas em revestimentos compósitos de ZnNi-talco, Ni-talco e também NiP-talco <sup>(39)</sup>. Segundo Bonino, a incorporação de partículas de talco na matriz metálica de ZnNi diminuiu o coeficiente de fricção do revestimento comparativamente ao revestimento sem adição de partículas.

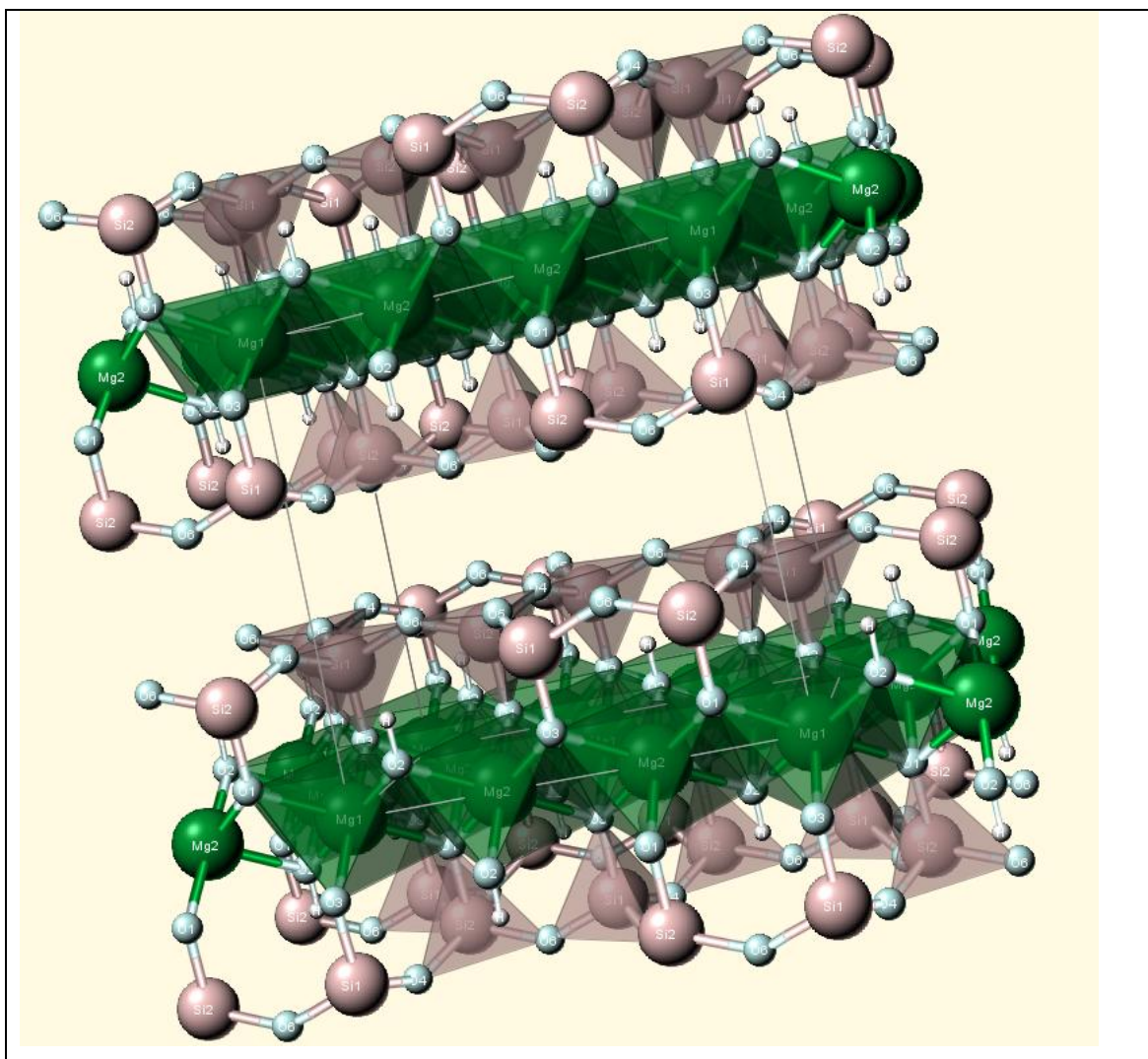


Figura 4: Representação esquemática das partículas de talco (Silicato de magnésio  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  ) utilizadas na elaboração dos revestimentos compósitos Zinco-Talco.



## 2.6 –BENTONITA

O termo bentonita tem sido limitado para indicar aquelas argilas altamente plásticas e coloidais encontradas em camadas cretáceas, compostas principalmente de minerais de argila do grupo da esmectita (quase sempre montmorilonita). De acordo com Souza Santos, citado por De León <sup>(40)</sup>, o termo bentonita tem sido empregado comercialmente para qualquer argila plástica, coloidal e expansiva sem qualquer referência a um particular modo de origem.

A bentonita (Figura 5) apresenta a propriedade específica e peculiar de aumentar (inchar) várias vezes o seu volume inicial se umedecida com água e formar géis tixotrópicos em meio aquoso em concentrações baixas <sup>(40)</sup>. Para uso industrial há dois tipos de bentonitas: um tipo é a bentonita sódica cujas aplicações industriais estão diretamente ligadas à formação de géis tixotrópicos; e a bentonita cálcica.

As bentonitas sódicas e cálcicas têm respectivamente, o sódio e o cálcio essencialmente como cátions trocáveis e, de acordo com o maior ou menor grau de hidratação desses cátions, essas bentonitas podem ser divididas em dois grupos: as bentonitas que incham e as bentonitas que não incham. As bentonitas que tem menor grau de inchamento são constituídas pelo argilomineral montmorilonita propriamente dito ou de um subgrupo esmectítico, cujo cátion adsorvido é o cálcio.

Quando expostas à umidade atmosférica, as bentonitas cálcicas adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares. Em meio aquoso, a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorre, o inchamento é pequeno e as partículas se depositam (precipitam ou flocculam) rapidamente quando em dispersões aquosas. A espessura da camada de água interlamelar das bentonitas varia com a natureza do cátion adsorvido e com a quantidade de água disponível.

Alguns autores citam o uso da bentonita em nanocompósitos poliméricos que são materiais híbridos em que substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas estão dispersas em uma matriz polimérica. Leite et al. citam esses híbridos baseados em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas com um campo promissor <sup>(41)</sup>.

Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas são similares aos compósitos poliméricos convencionais, pois estes usam cargas para melhorar as propriedades não disponíveis nos polímeros não carregados. Entretanto, os nanocompósitos têm propriedades únicas quando comparadas aos polímeros, pois apresentam elevadas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional em baixos níveis de carregamento, tipicamente 1-5 % em massa <sup>(42)</sup>.

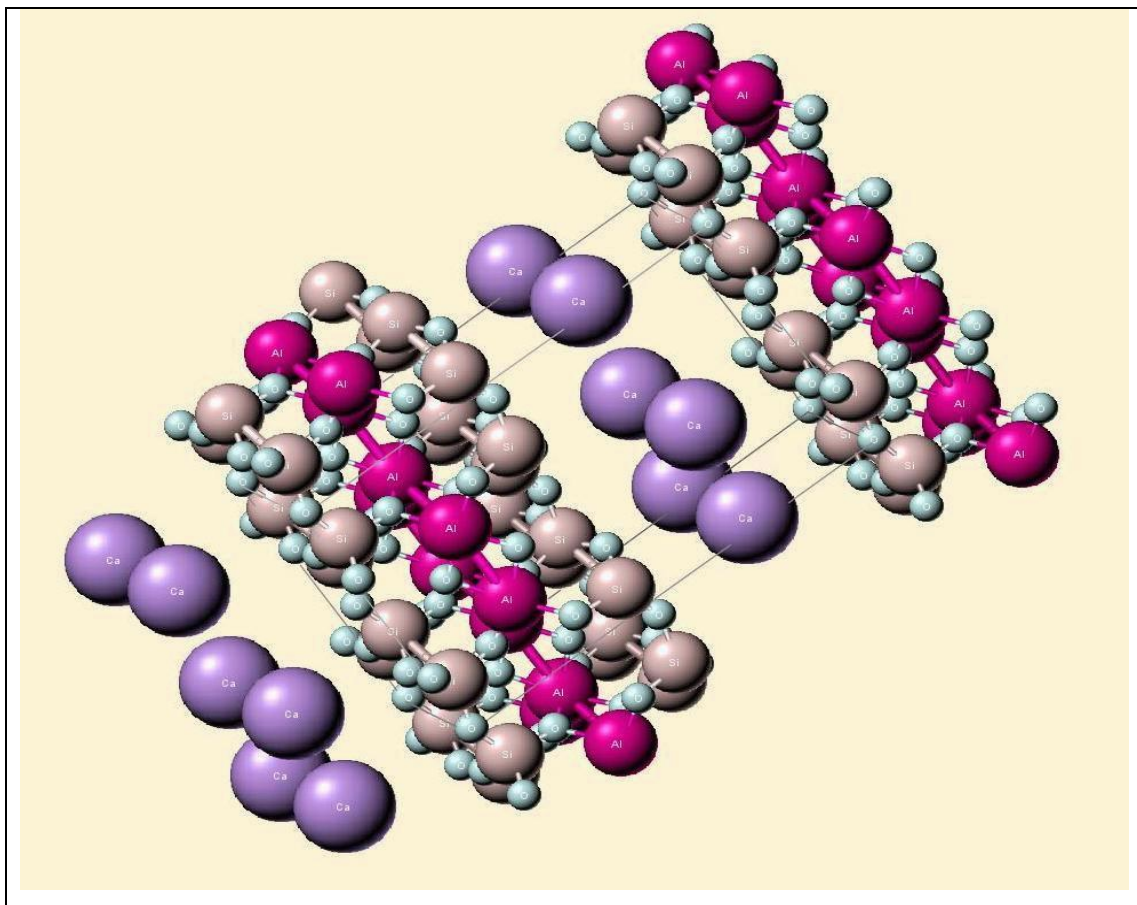


Figura 5: Representação da unidade básica lamelar da bentonita.

### 3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Elaboração dos revestimentos

O processo de preparação dos corpos de prova e eletrodeposição foi elaborado de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 6.

O substrato utilizado foi aço carbono simples (SAE 1020) de composição:

- 0,18 – 0,23 % de Carbono.
- 0,30 – 0,60 % de Manganês.

Na etapa de preparação superficial do aço 1020 foi utilizado desengraxante alcalino, segundo formulação utilizada no Lacor, no qual a peça foi mergulhada durante 10 minutos a temperatura de 60°C. Na etapa de decapagem ácida as peças foram imersas em solução de HCl (30%) durante um minuto para ativação da superfície antes da eletrodeposição.

Para elaboração dos revestimentos utilizou-se um eletrólito com a composição mostrada na

Tabela 3. O sistema utilizado (Figura 7) para eletrodeposição dos revestimentos compósitos de zinco foi constituído por uma célula na qual foram imersos dois eletrodos, em um eletrólito contendo partículas cerâmicas em suspensão. As partículas de talco foram obtidas junto ao CIRIMAT, em Toulouse (ver Figura 8) enquanto as partículas de bentonita (ver Figura 9) foram obtidas junto ao LACER na UFRGS.

Agitação mecânica foi empregada para manter as partículas em suspensão e favorecer o deslocamento das mesmas em direção ao cátodo (ver Figura 7). A temperatura de operação foi entre 20°C e 35 °C e o pH foi mantido entre 4,8 – 5,2. Os revestimentos foram obtidos sobre um substrato de aço 1020 com uma área de  $1,15 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$  e utilizou-se zinco com uma área de 48  $\text{cm}^2$  como anodo. A eletrodeposição foi realizada a uma densidade de corrente de 2  $\text{A.dm}^{-2}$  por 30 minutos. Esses parâmetros permitiram a obtenção de revestimentos com espessura aproximadamente de 20 $\mu\text{m}$ .

Tabela 3: composição do eletrólito utilizado

Produtos utilizados	Concentração no eletrólito
ZnCl <sub>2</sub> (Merck, P.A)	85 g.L <sup>-1</sup>
KCl (Merck, P.A)	210 g.L <sup>-1</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (Merck, P.A)	25 g.L <sup>-1</sup>
Partículas de Talco (Figura 8)	120 g.L <sup>-1</sup>
Partículas de Bentonita (Figura 9)	20 g.L <sup>-1</sup>

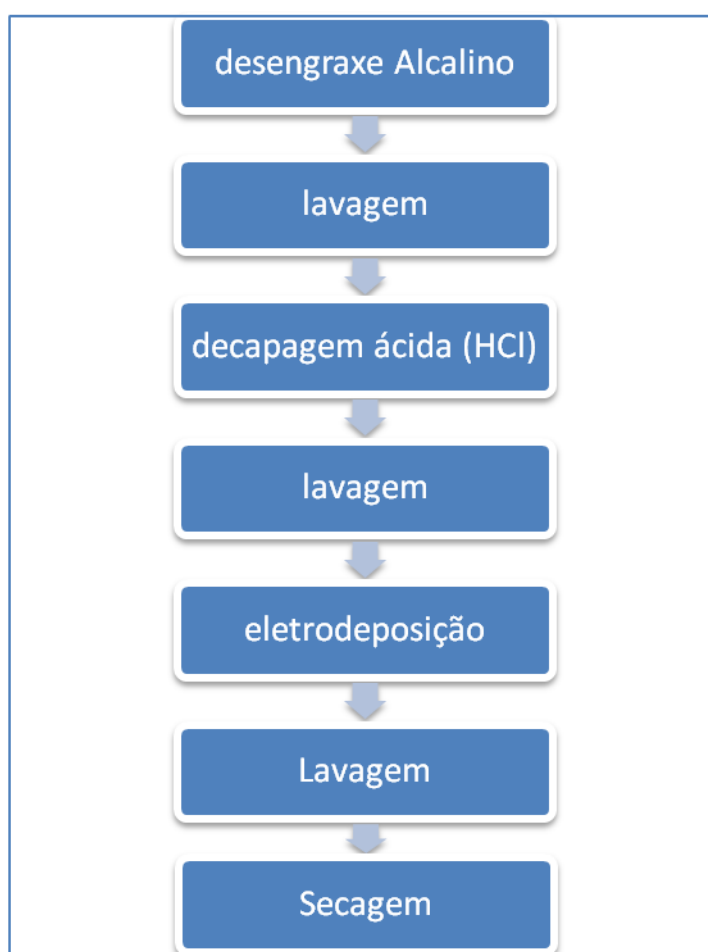


Figura 6: Fluxograma do processo utilizado para eletrodeposição dos revestimentos compósitos

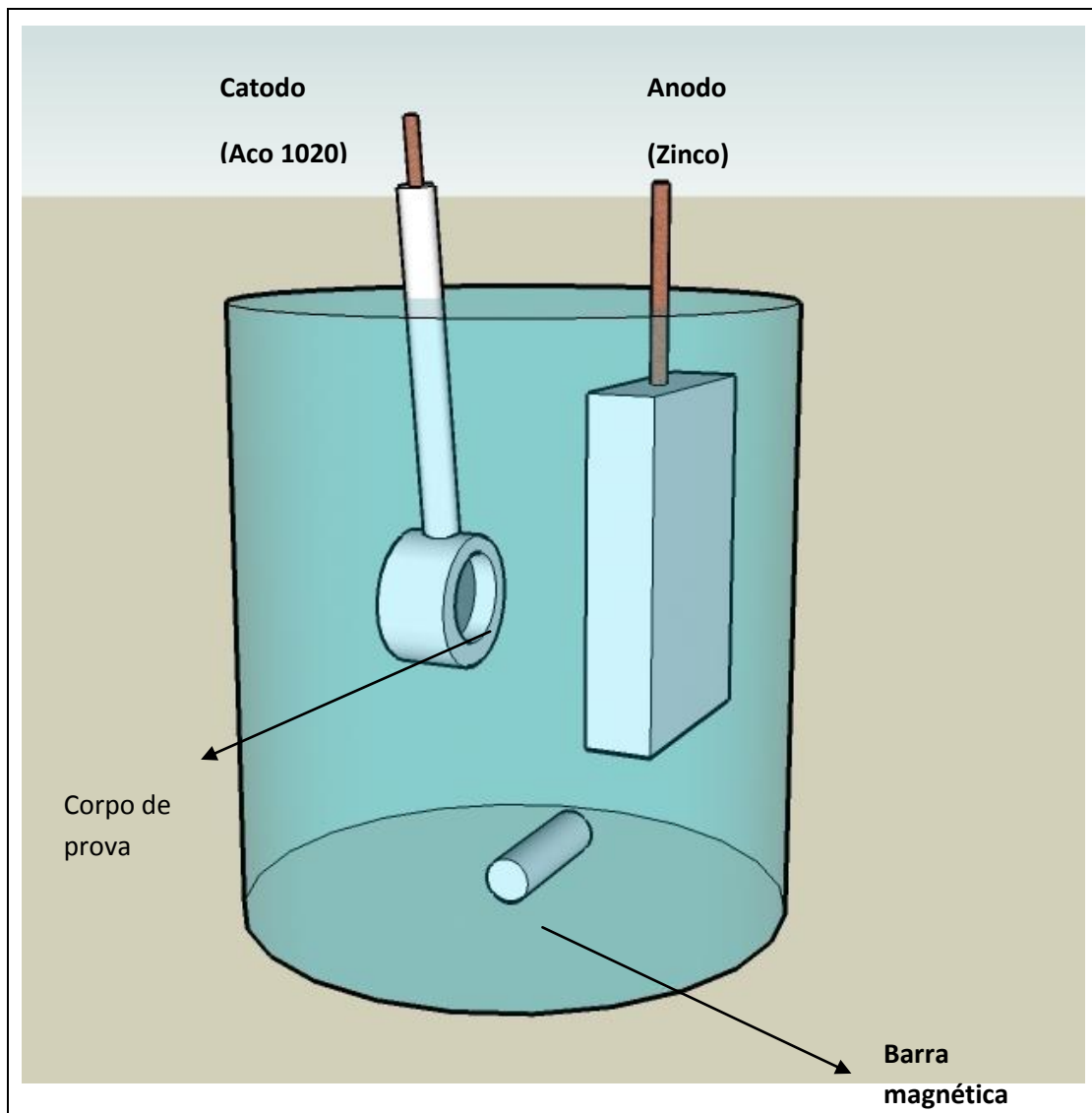


Figura 7: Representação esquemática do sistema utilizado para elaboração dos revestimentos.

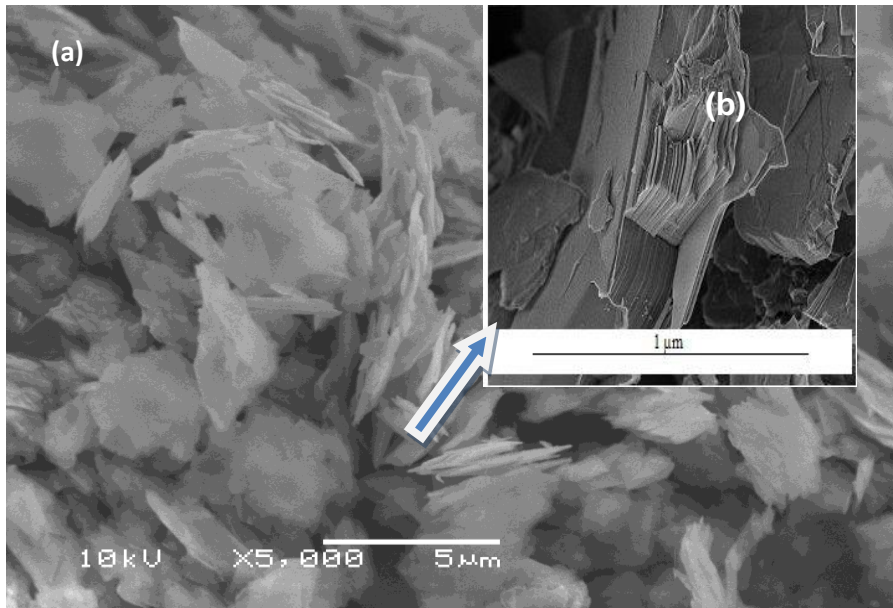


Figura 8: Micrografia obtida no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) para as partículas de talco (a); micrografia obtida no MEV/FEG Partícula de Talco da empresa LUZENAC Europe SAS (b)

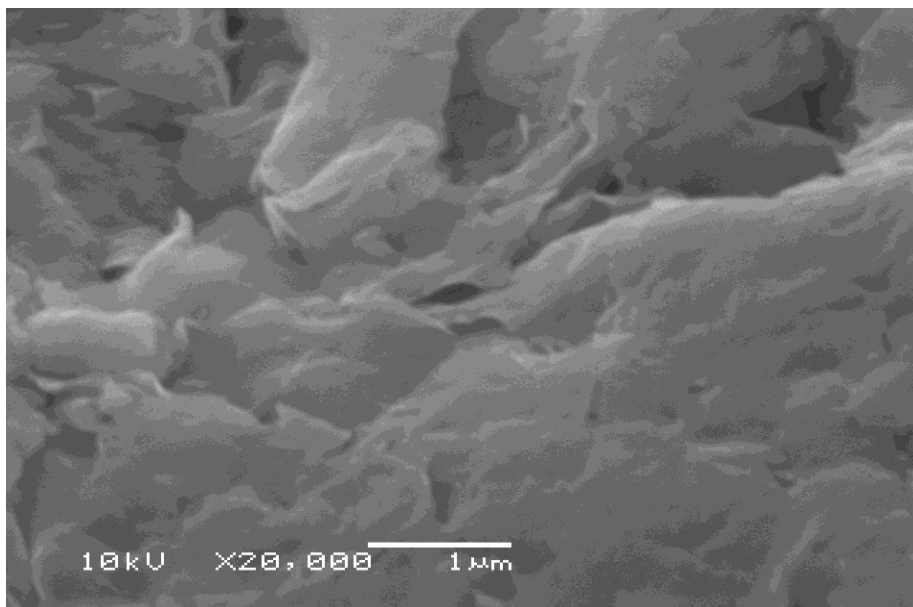


Figura 9: micrografia Micrografia obtida no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) para partícula de bentonita fornecida pela empresa Corral-Argentina.

## 3.2 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

### 3.2.1 – Interferometria Óptica

Pelo método de interferometria óptica é possível estabelecer a rugosidade de uma superfície qualquer. Nessa técnica, um feixe emerge de uma fonte de luz e se divide em dois, onde um incide na amostra e o outro em uma superfície de referência interna (perfeitamente plana). Após a reflexão dos feixes, eles se recombinam dentro do interferômetro produzindo o fenômeno de interferência construtiva e destrutiva gerando uma imagem ponto a ponto da amostra <sup>(46)</sup>.

Existem vários parâmetros importantes que devem ser considerados antes de determinar a rugosidade. O que regula todos esses parâmetros são normas internacionais como ISO 12085, ISO 4287 e ISO 13565 <sup>(43)</sup>.

A rugosidade de um revestimento pode explicar a sensibilidade do mesmo à corrosão, ao desgaste além de explicar propriedades de aderência, abrasão, etc <sup>(43)</sup>.

### 3.2.2. - Rugosidade Média (Ra)

Parâmetro Ra é a média aritmética dos valores absolutos das distâncias Y(x) do perfil real ao perfil médio. O cálculo do valor de Ra pode ser feito pela equação 2 <sup>(44, 45)</sup> e a representação gráfica deste parâmetro pode ser observado na Figura 10.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Y(x)| \cdot dx \quad \text{equação 2}$$

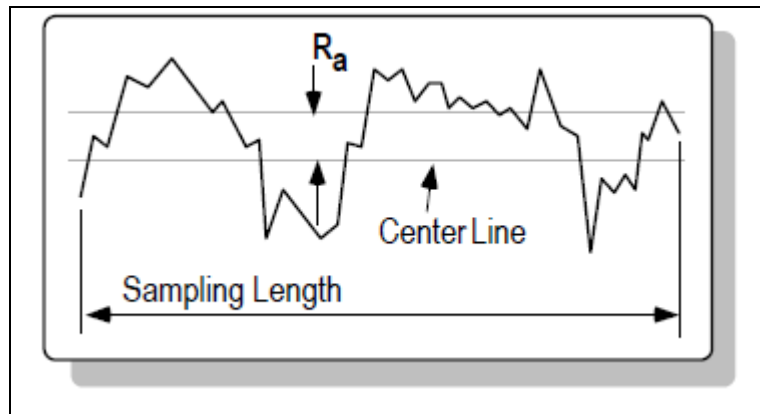


Figura 10: Representação da medição do Ra <sup>(44)</sup>

O parâmetro Ra pode ser usado nos seguintes casos:

- Quando for necessário o controle contínuo da rugosidade nas linhas de produção;
- Em superfícies em que o acabamento apresenta sulcos de usinagem bem orientados (torneamento, fresagem etc.);

Vantagens do parâmetro Ra

- É o parâmetro de medição mais utilizado.
- É aplicável na maioria dos processos de fabricação.
- Devido a sua grande utilização, quase todos os equipamentos apresentam esse parâmetro.
- Os riscos superficiais inerentes ao processo não alteram muito seu valor.
- Para a maioria das superfícies, o valor da rugosidade nesse parâmetro está de acordo com a curva de Gauss, que caracteriza a distribuição de amplitude.

Desvantagens do parâmetro Ra

- Valor de Ra em um comprimento de amostragem indica a média da rugosidade. Por isso, se um pico ou vale não típico aparecer na superfície, o valor da média não sofrerá grande alteração, ocultando o defeito.



- Valor de Ra não define a forma das irregularidades do perfil. Dessa forma, poderemos ter um valor de Ra para superfícies originadas de processos diferentes de usinagem.
- Nenhuma distinção é feita entre picos e vales.
- Para alguns processos de fabricação com frequência muito alta de vales ou picos, como é o caso dos sintetizados, o parâmetro não é adequado, já que a distorção, provocada pelo filtro eleva o erro a altos níveis.

### 3.2.3. - Parâmetro Rq-(Rms) – Desvio médio quadrático do perfil de rugosidade

O parâmetro Rq corresponde à rugosidade calculada a partir da raiz quadrada da média quadrática do desvio da linha central do perfil. Este é um método de cálculo de uma média quadrática de cada valor e, depois, tendo a raiz quadrada da média <sup>(46)</sup>

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^1 Y^2(x) dx} \quad \text{equação 3}$$

onde L é o número de elementos descritos e  $Y_x$  é a altura dos elementos ao longo do perfil. Este parâmetro é usado principalmente em superfícies onde o parâmetro Ra tem pouca resolução.

Como vantagens podemos citar:

- Comparado com o Ra, este parâmetro fornece peso extra para altos valores.
- Em superfícies onde é importante a detecção de picos ou vales, o parâmetro Rq-(Rms) torna-se importante porque evidencia mais que o Ra uma vez que eleva o erro ao quadrado evidenciando-o.

Como desvantagens, temos:

- É pouco utilizado ainda
- É mais difícil de obter graficamente que o Ra
- Não define a forma das irregulares como o Ra
- Normalmente deve vir acompanhado de um parâmetro como o Rt.

### 3.2.4. - Parâmetro Rt-(PV) – Altura total do perfil de rugosidade

Este parâmetro é definido como a soma da altura máxima dos picos do perfil com a profundidade máxima dos vales, dentro do comprimento total de avaliação. Este parâmetro pode ser obtido graficamente como mostra a Figura 11.

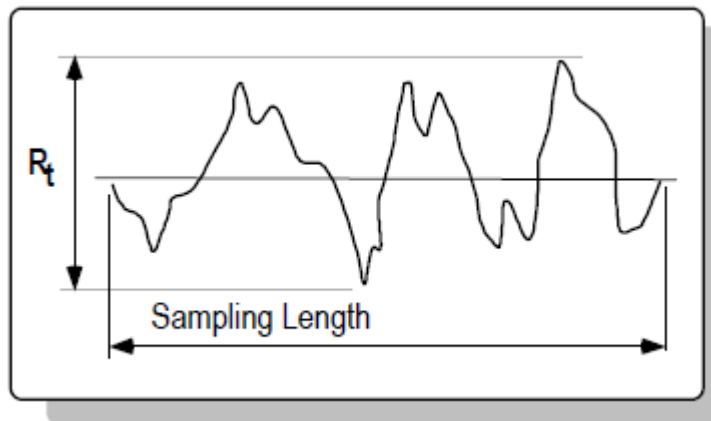


Figura 11: Representação gráfica do parâmetro Rt (PV) <sup>(44)</sup>

Este parâmetro corresponde à altura total de todo o perfil de rugosidade, e neste caso é independente dos valores de rugosidade para cada comprimento de amostragem.

Podemos citar como vantagens desse parâmetro:

- Informa a máxima deterioração da superfície vertical da peça.
- Tem grande aplicação.
- Fornece informações complementares ao parâmetro Ra.

Como desvantagens podemos citar:

- Em alguns casos, a rigidez da avaliação conduz a resultados pouco confiáveis.
- Nesse caso, pode dar uma imagem errônea da superfície, pois avalia erros que muitas vezes não representam a superfície como um todo.
- Individualmente não apresenta informações suficientes a respeito da forma da superfície.

As medidas de rugosidade foram realizadas a partir de um interferômetro modelo ZYGO New View 200, no CIRIMAT em Toulouse/França, conforme Figura 12.



Figura 12: Interferômetro utilizado para análise da rugosidade dos revestimentos de zinco e zinco compósito.

### 3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

A morfologia dos revestimentos também foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram utilizados dois equipamentos para caracterização: um microscópio JEOL 5800 acoplado a um equipamento de análise dispersiva de raios-X (EDS), marca Noran e outro microscópio JEOL 6060, ambos com sistema computacional de aquisição de imagens. As amostras foram observadas de topo para identificação da morfologia superficial e também em corte transversal para observação da camada de revestimentos. Foi realizada também aquisição de micrografias após ensaio de impedância eletroquímica para verificar o efeito do meio corrosivo sobre a amostra.

### 3.2.6 – Difração de Raios-X

Também foram realizadas análises por Difração de Raios-X em equipamento Philips X-PERT PW 3719 com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e os difratogramas foram registrados no intervalo de  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ .

## 3.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

### 3.3.1 – Curvas de Polarização Potenciostática

O ensaio eletroquímico de polarização potenciostática <sup>(47)</sup> foi realizado com um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o contra-eletrodo de platina. A medida foi realizada em solução aerada de NaCl 0,6 M (pH 6,0) e o intervalo de varredura foi de -200 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 1000 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Os dados obtidos das medidas de polarização potenciostática foram tratados com o software GPES da AUTOLAB para a obtenção da taxa de corrosão, potencial de corrosão, corrente de corrosão, etc.

### 3.3.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido o método mais utilizado para estudos de deterioração e processos corrosivos nos sistemas metal/revestimento. EIE é um método não destrutivo, e fornece vários parâmetros do sistema como a capacitância e a resistência do filme. Além disso, podem ser obtidas informações sobre os processos de difusão e transferência de carga que estejam ocorrendo na interface metal/revestimento (48, 49).

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica não estacionária baseada na análise da resposta do sistema eletroquímico à aplicação de uma perturbação senoidal de potencial ou corrente de baixa amplitude.

Uma das aplicações da impedância eletroquímica é o estudo de eletrodos recobertos com filme de alta resistência, onde a técnica de polarização é praticamente inoperante, ou ainda como complementação dos métodos de polarização possibilitando grandes avanços no estudo de corrosão. Com o uso da técnica de impedância eletroquímica é possível obter parâmetros importantes de interface, como por exemplo: resistência do filme, sua capacitância, ou seja, as características eletroquímicas do filme.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas no potencial de circuito aberto, à temperatura ambiente, na faixa de frequência de  $10^{-3}$  a  $10^5$  Hz, utilizando-se para isso um equipamento AUTOLAB modelo PGSTAT 302. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV. Todas as medidas foram realizadas em solução aquosa de NaCl 0,6 M sendo a área exposta de eletrodo de 0,63 cm<sup>2</sup>. Os sistemas foram monitorados durante 72 horas.

A figura 13 apresenta a montagem para a realização de medidas eletroquímicas e o desenho esquemático da célula utilizada.

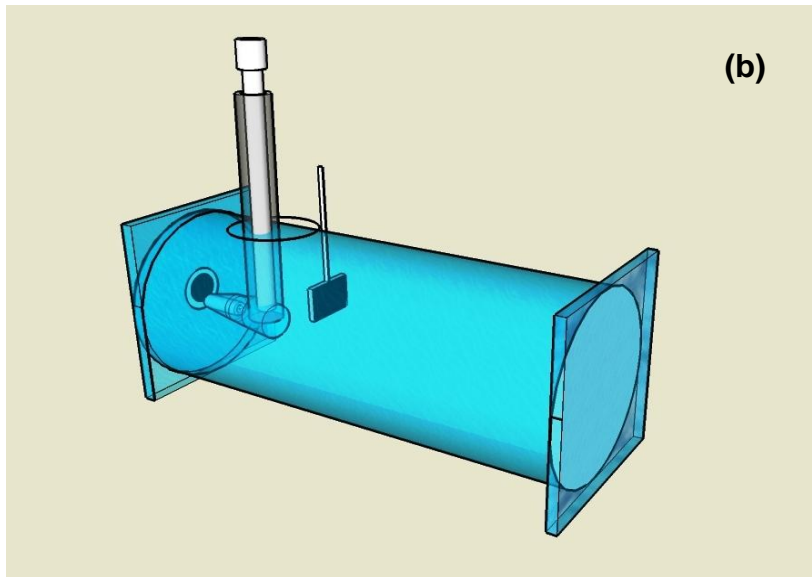
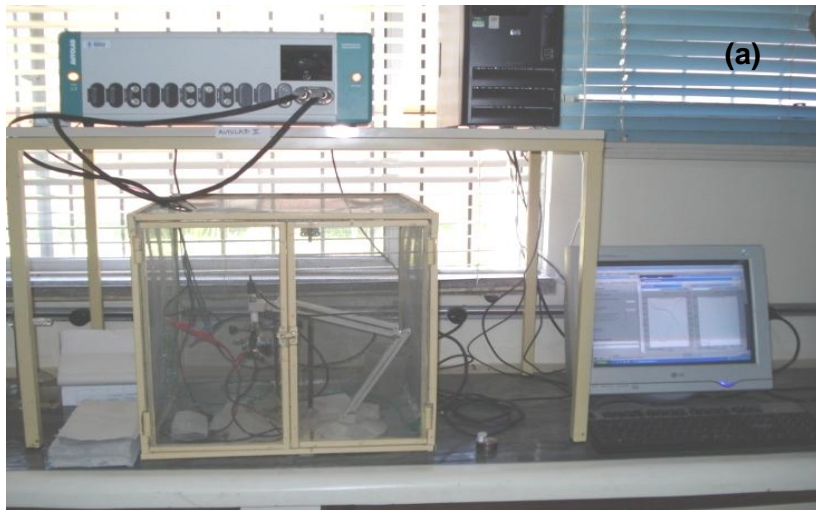


Figura 13: Sistema utilizado para fazer os ensaios eletroquímicos: a) Imagem da montagem b) Representação esquemática da célula

### 3.2.3 – Ensaio acelerado de corrosão: névoa salina

Foram também realizados ensaios de exposição em câmara de névoa salina conforme a norma ASTM B-117-90. No teste de névoa salina, uma bomba de recirculação succiona uma solução salina de NaCl 5 % para o

interior da câmara e um compressor de ar comprimido auxilia a aspersão da solução em um ambiente de temperatura e pressão controladas <sup>(49)</sup>.

Medidas periódicas de controle do pH da solução, da concentração do vapor e do seu condensado e o processo de aspersão e condensação asseguram a constância das condições de ensaio ao longo de sua execução.

É um dos métodos acelerados (destrutivos) mais empregados pela indústria para avaliar a resistência à corrosão de componentes em geral.

A norma para esse ensaio já foi alterada várias vezes desde a sua primeira proposta, contudo, existe um consenso de que não há correlação entre um ensaio feito em condições acelerada em laboratório e a exposição natural de uma amostra. Mesmo assim, a norma ASTM B117 é tomada como padrão de ensaio de corrosão.

Alguns argumentos freqüentes ao seu emprego recaem sobre os seguintes pontos fracos:

- Inspeção visual (portanto sujeita à influência da percepção e subjetividade do examinador).
- Baixa correlação das condições de degradação do material submetido ao teste com aquelas observáveis na vida real.
- Baixa correlação com o tempo de durabilidade do material antes de manifestar qualquer sinal de degradação nas condições de ensaio com o tempo real em condições de serviço.

Entretanto, esse ensaio é muito aplicado como ensaio comparativo de desempenho de materiais frente à corrosão. Por ser acelerado, a comparação é feita em um tempo reduzido, auxiliando do desenvolvimento de produtos.

### 3.5 – CARACTERIZAÇÃO QUANTO AO COMPORTAMENTO MECÂNICO

Para avaliação quanto ao comportamento mecânico foi utilizado o ensaio de resistência ao desgaste do tipo pino disco mostrado na Figura 14. As condições do ensaio foram: carga de 1 N, esfera de alumina de 6 mm de diâmetro, 3000 rotações ou distância de 75 m , freqüência de 10 Hz e velocidade linear de 3,70 cm/s.

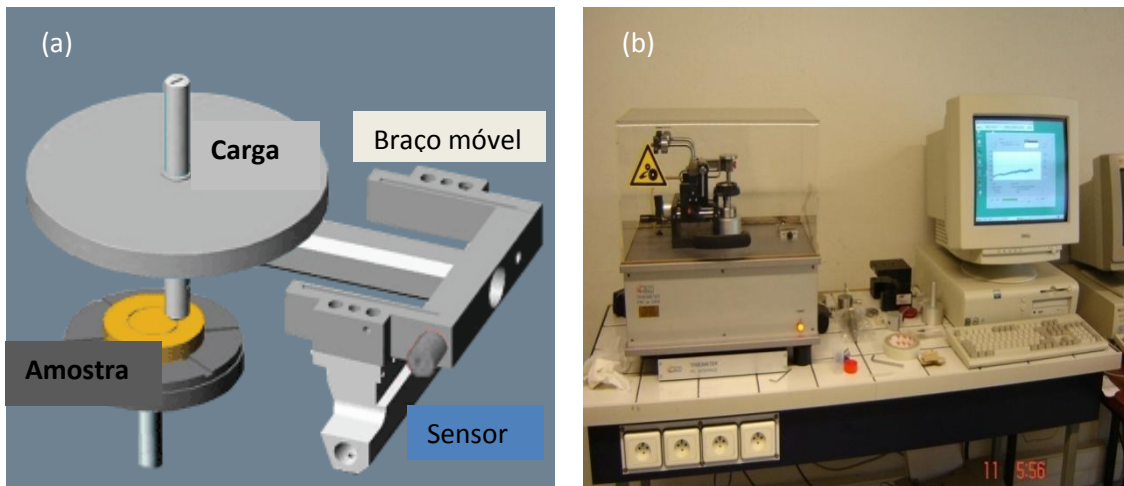


Figura 14: (a) esquema do sistema pino-disco e (b) equipamento utilizado para aquisição do coeficiente de fricção.

## 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Caracterização morfológica

A partir da análise morfológica da superfície dos revestimentos (Figura 15) pode-se observar que o revestimento de zinco puro (Figura 15 A) apresenta uma superfície bastante rugosa constituída por grãos grosseiros. Esse aspecto do revestimento de zinco já era esperado considerando-se que no presente trabalho não foi adicionado nenhum aditivo (nivelador, abrillantador, etc) ao eletrólito de zinco. Em aplicações industriais aditivos são normalmente empregados para conferir brilho e homogeneidade ao depósito de zinco. A partir da Figura 15 B pode-se observar a morfologia do revestimento em corte transversal e a espessura do revestimento.



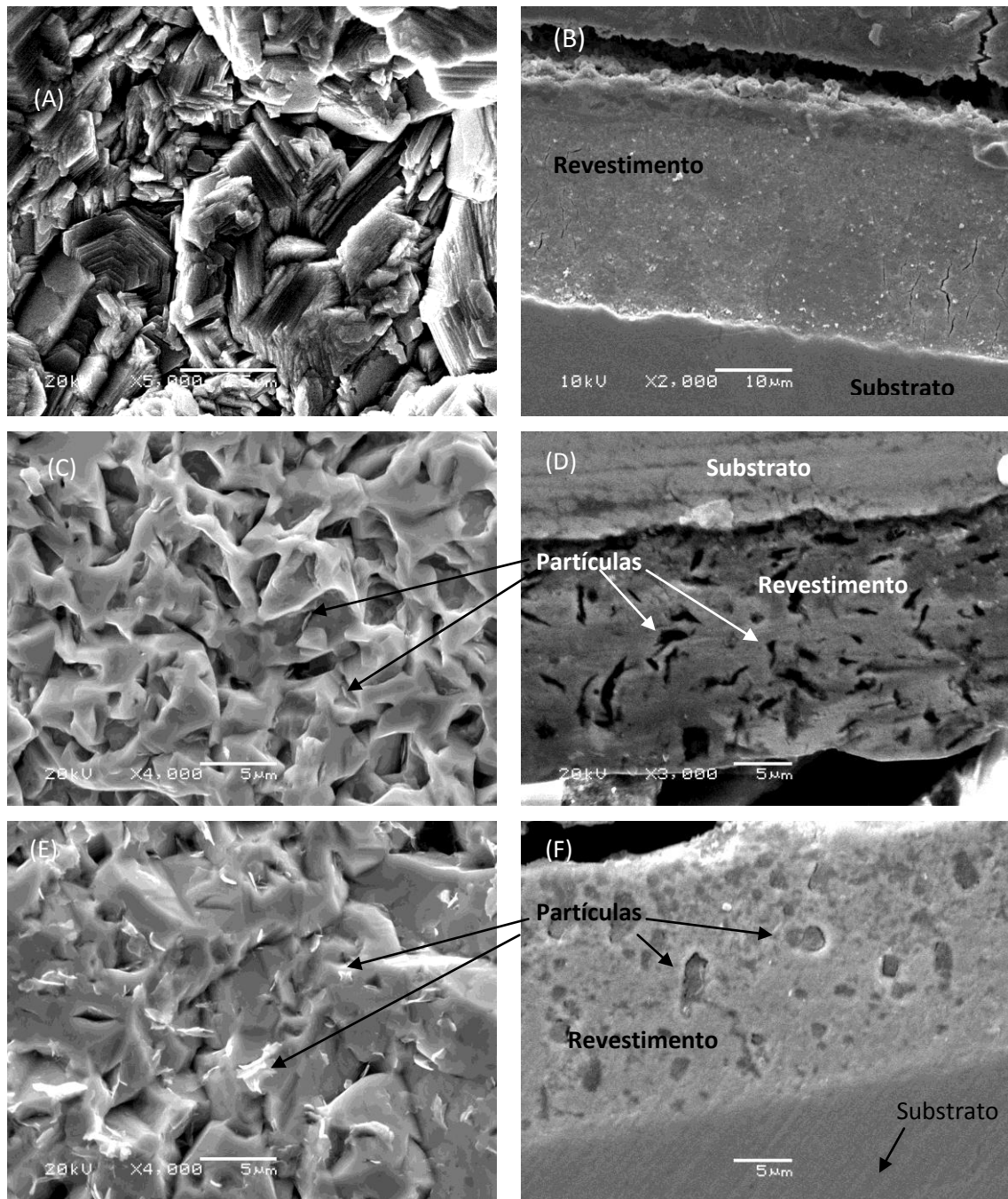
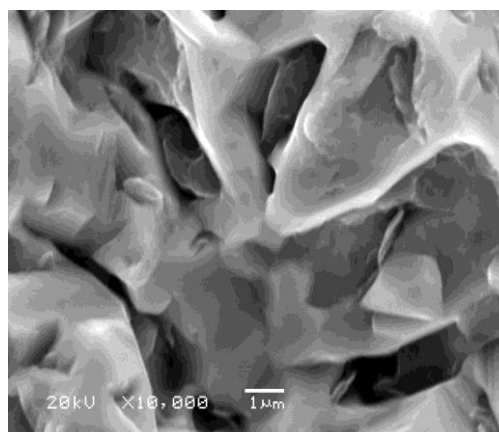
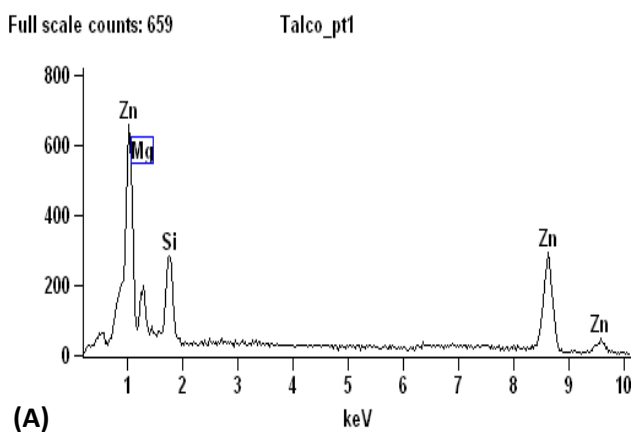


Figura 15: micrografias obtidas no MEV: (A) revestimento de zinco e (B) revestimento de zinco - corte transversal. (C) revestimento composto zinco-talco. (D) corte transversal do revestimento zinco-talco (E) revestimento composto zinco-bentonita e (F) corte transversal do revestimento zinco-bentonita.

A partir das Figura 15 C e D pode-se observar que os revestimentos compósitos zinco-talco apresentaram um grande número de partículas talco incorporadas à matriz metálica e que a distribuição de partículas ocorre de forma regular em toda a espessura do revestimento (Figura 15D). O mesmo pode ser verificado para o revestimento compósito zinco-bentonita (Figura 15 E F). Além disso, observou-se que, aparentemente, a incorporação de partículas promoveu uma diminuição da rugosidade dos revestimentos compósitos comparativamente ao zinco puro. Segundo alguns autores <sup>(11, 28)</sup> o tamanho de partícula pode interferir na rugosidade do revestimento, sendo que partículas pequenas tendem a exercer menor influência que partículas grandes sobre a rugosidade do revestimento compósito. A modificação da morfologia para a matriz de zinco no revestimento compósito pode inclusive ser resultado de alterações promovidas pelos choques das partículas em suspensão com o cátodo durante o processo de eletrodeposição do revestimento compósito.

A partir das análises por EDS foi possível confirmar, pela presença dos picos de Si e Mg e de Si e Al, a incorporação das partículas de talco e bentonita, respectivamente (Figura 16).



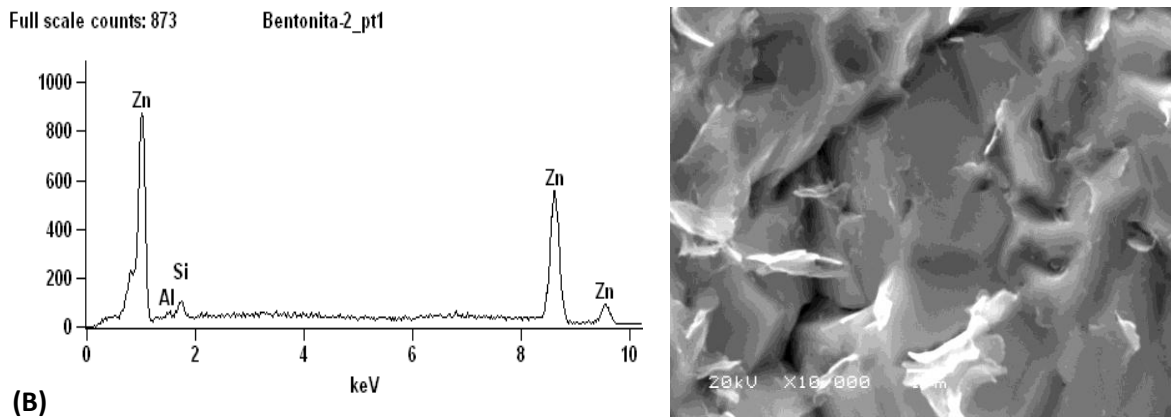


Figura 16: EDS realizado nas amostras de (A) zinco-talco e (B) zinco-bentonita

A quantidade de partícula incorporada no revestimento também foi estimada por estequiometria utilizando os dados obtidos por EDS e os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Taxa de incorporação das partículas no revestimento

Partícula	Taxa de incorporação (% em peso)
Talco	14,07
Bentonita	12,02

A Figura 17 apresenta as imagens dos revestimentos obtidas por interferometria óptica e a Tabela 5 apresenta um comparativo dos parâmetros escolhidos para determinar a rugosidade dos revestimentos estudados:

Tabela 5: Rugosidade (Rms) para os revestimentos de zinco, zinco–talco e zinco-bentonita.

AMOSTRA	Rms ( $\mu\text{m}$ )	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rt ( $\mu\text{m}$ )
Zinco	$6,9 \pm 0,25$	5,6	71,7
Zinco-Bentonita	$2,4 \pm 0,2$	1,9	53,1
Zinco-Talco	$2,2 \pm 0,3$	1,7	59,1

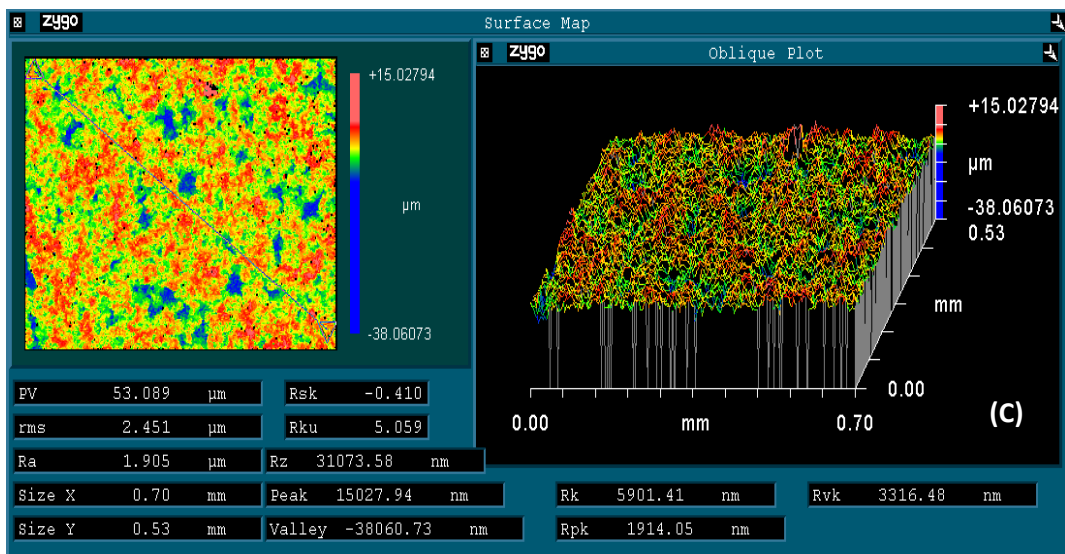
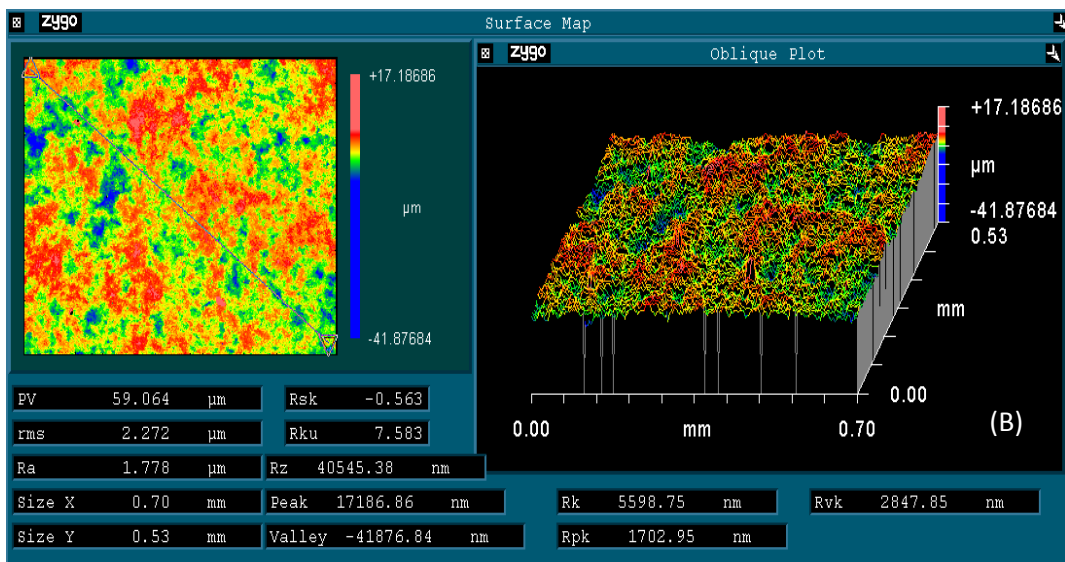
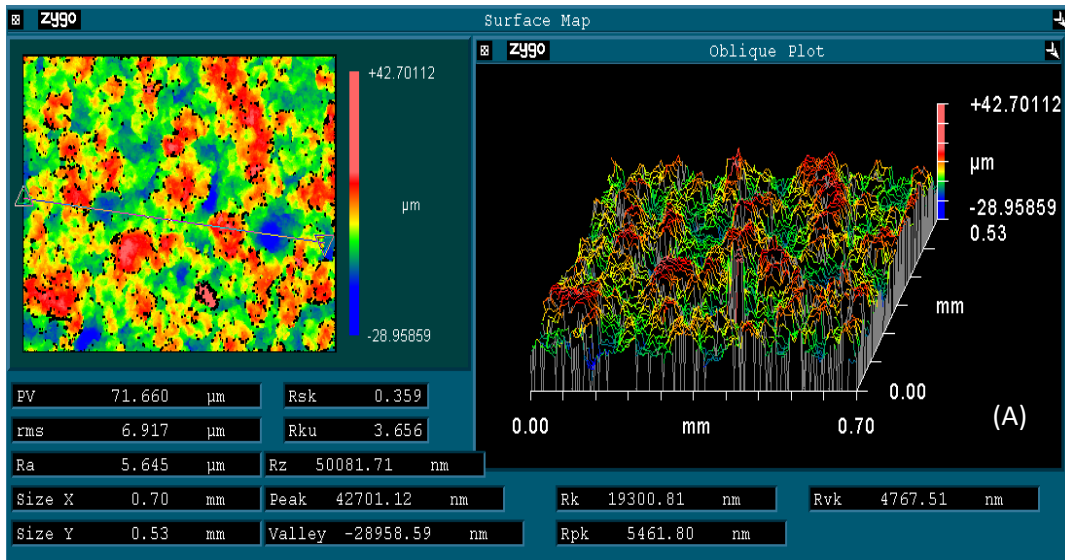


Figura 17: Imagem obtidas a partir das análises de interferometria óptica:(A) Zinco puro, (B) Zinco-talco e (C) Zinco-Bentonita.

Os resultados obtidos para a rugosidade (Tabela 5 e Figura 17) confirmam o que foi constatado pela análise morfológica da superfície (Figura 16), ou seja, a adição de partículas à matriz metálica de zinco diminui a rugosidade do revestimento. Os valores da distância  $R_t$  (PV) e  $R_a$  também demonstram que o revestimento de zinco puro apresenta maiores valores indicando assim uma morfologia com mais defeitos que os revestimentos compósitos.

Os difratogramas obtidos para os revestimentos elaborados mostram a presença de picos de Fe na Figura 18, indicando a possível presença de porosidade no revestimento de zinco puro. Para os outros revestimentos (Figura 19 e Figura 20) não se observou a presença de picos de Fe.

O difratograma obtido para o revestimento de zinco-talco (Figura 19), evidencia a presença de talco incorporado e além disso, picos de  $\text{SiO}_2$  também foram detectados. Para o revestimento de zinco com a incorporação de bentonita foi identificado apenas o pico de Si. Contudo, a análise morfológica por MEV confirmou que, de fato, há a incorporação de partículas de bentonita distribuídas ao longo de toda a espessura do revestimento compósito zinco-bentonita (Figura 15 E e F).

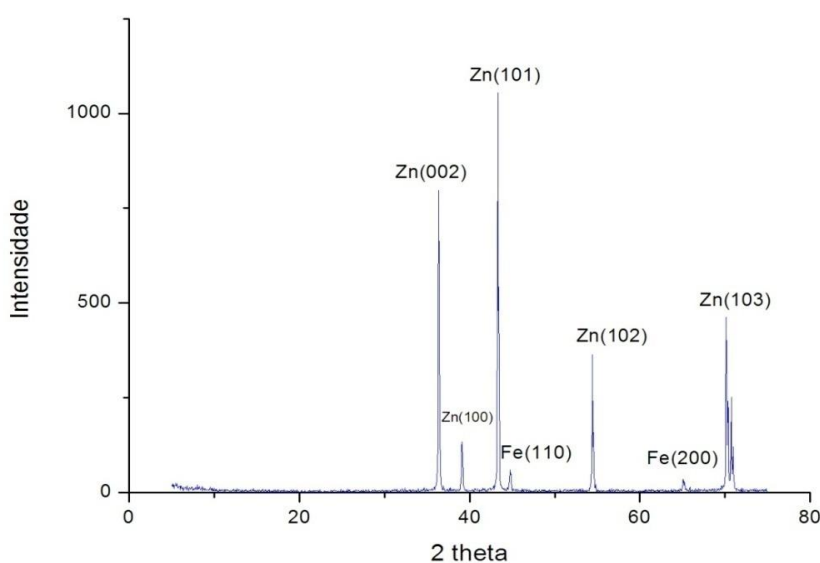


Figura 18: Difratograma de raios-X para revestimento de zinco

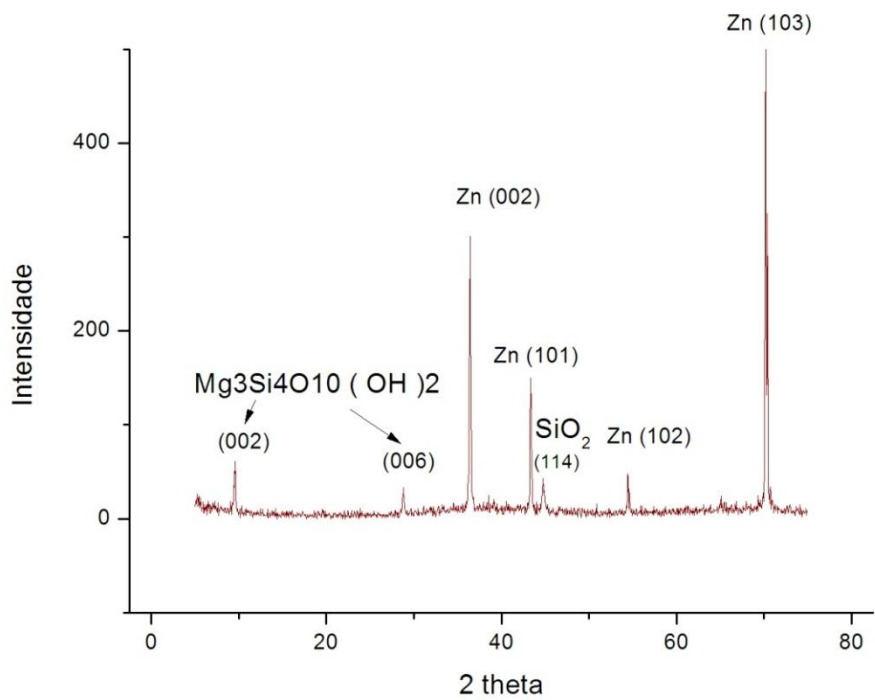


Figura 19: Difratoograma de raios-X para revestimento de zinco-talco

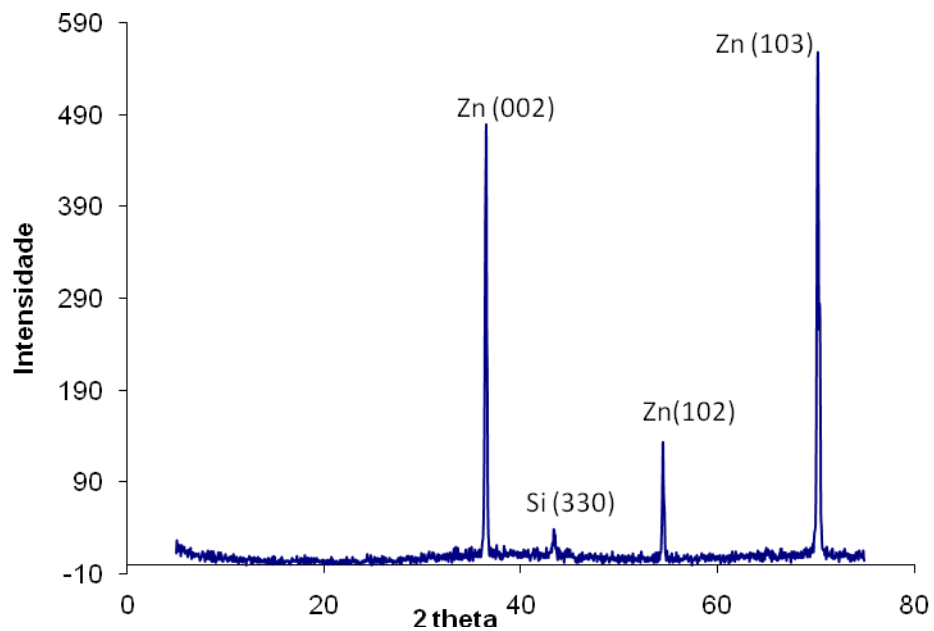


Figura 20: Difratoograma de raios-X para revestimento de zinco-bentonita

## 4.2 - Caracterização eletroquímica

### 4.2.1 – Ensaio potenciométrico – curvas de polarização

Pode-se observar a partir da Figura 21 as curvas de polarização obtidas para os revestimentos de zinco, zinco-talco, zinco-bentonita e aço (substrato sobre o qual foram eletrodepositados os revestimentos). Como mostra a Tabela 6 a adição de partículas não modificou praticamente os valores do potencial de corrosão e da densidade de corrente de corrosão para os revestimentos compósitos de zinco, comparativamente ao revestimento de zinco sem incorporação de partículas. Observa-se também, da Tabela 6, que a taxa de corrosão (simulada pelo software GPES) é maior para o revestimento de Zn em comparação ao aço, o que já é esperado. No entanto, a adição de partículas ao revestimento de zinco diminuiu esta taxa, o que está de acordo com os valores de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$ .

A corrente de corrosão se apresenta um pouco menor nos revestimentos compósitos em comparação com o zinco puro. Esse comportamento indica que a presença de partículas não prejudica a resistência à corrosão do revestimento de zinco nas condições investigadas.

Outros autores<sup>(10)</sup> observaram inclusive o efeito positivo da incorporação de partículas cerâmicas como  $TiO_2$  e nanotubos de carbono na matriz metálica de zinco em meio ácido, constatando que as partículas atuaram como uma barreira física no revestimento ocupando espaços como fendas, micro-orifícios e outros defeitos do revestimento.

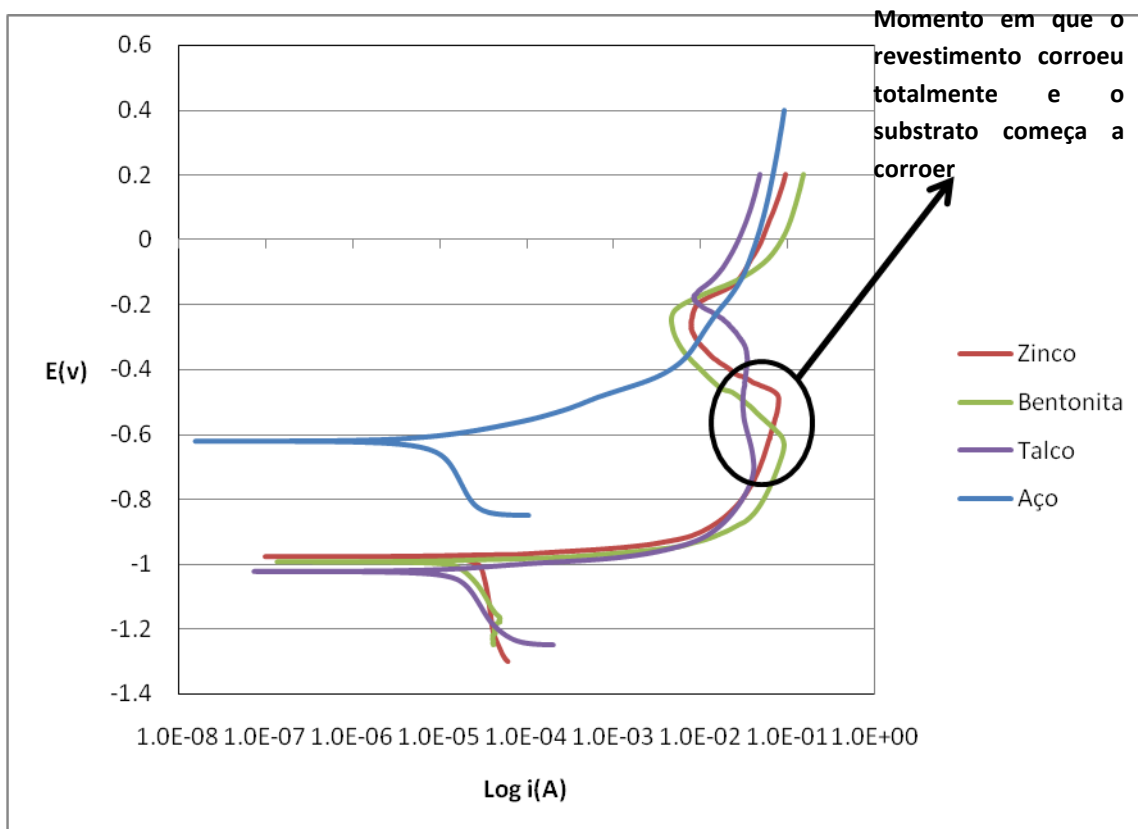


Figura 21: curvas de polarização potenciostática realizada em solução de NaCl 0,6M (velocidade de varredura 1mV/s).

Tabela 6: Elementos obtidos na simulação das retas de Tafel com o programa GPES da AUTOLAB.

	Aço	Zinco	Zinco-Talco	Zinco-Bentonita
$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$1,12 \times 10^{-5}$	$4,498 \times 10^{-5}$	$2,726 \times 10^{-5}$	$2,664 \times 10^{-5}$
$E_{corr}$ (mV)	-615	-979	-1024	-994
Taxa de Corrosão (mm/ano)	$1,301 \times 10^{-1}$	$5,22 \times 10^{-1}$	$3,166 \times 10^{-1}$	$3,094 \times 10^{-1}$
$b_c$ (V/dec)	0,275	0,978	0,432	0,292
$b_a$ (V/dec)	0,047	0,017	0,025	0,018

A tabela 6 mostra também o valor de  $b_c$  muito maior do que  $b_a$ <sup>50</sup>, o que indica que, para o meio estudado (0,6 M NaCl), a reação catódica ocorre com



velocidade maior do que a anódica, indicando que a taxa de corrosão é controlada principalmente pela difusão de oxigênio na superfície do eletrodo.

#### 4.2.2 – Ensaio de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados nas amostras de zinco e zinco-compósito. Os resultados obtidos a partir destes ensaios indicaram a existência de duas constantes de tempo para os revestimentos com até 4 horas de imersão (Figura 23, Figura 24 e Figura 25) evoluindo para três constantes de tempo (com exceção do revestimento Zinco-talco) a partir de 24 horas até 72 horas de imersão (Figura 26, Figura 27 e Figura 28). Esse comportamento foi observado para revestimento de zinco puro, por outros autores <sup>(51, 52)</sup> que associaram o fenômeno de surgimento da terceira constante de tempo à degradação do revestimento de zinco.

Os revestimentos compósitos zinco-talco apresentaram duas constantes de tempo para todos os tempos do ensaio de impedância o que indica que a presença de partículas de talco tende a modificar o comportamento eletroquímico comparativamente ao revestimento de zinco puro ou com incorporação de bentonita, melhorando dessa forma a resistência à corrosão.

O arco indutivo observado em baixa frequência (Figura 23) para todos os revestimentos estudados (nos primeiros 5 minutos de imersão) está provavelmente associado à adsorção e dessorção de espécies na superfície do eletrodo. Nesse caso, as espécies podem ser consideradas íons metálicos de  $Zn^+_{ads}$  indicando a dissolução do zinco nesse meio <sup>(53, 54.)</sup>.

Após 24 horas de imersão os três sistemas apresentaram um comportamento que pode estar associada a uma componente difusional, componente esse chamado de elemento de impedância de Warburg. Esse elemento é utilizado quando o processo corrosivo é controlado pelo transporte de massa por difusão de alguma substância envolvida nas reações <sup>(47)</sup>.

Alguns autores observaram para o revestimento de zinco que após 48 horas que o semi-círculo em baixa frequência atribuído a um processo de difusão finita passava a um processo de semi-difusão infinita associado ao surgimento da componente de Warburg <sup>(55)</sup>.

Esse fenômeno também pode ser observado no presente trabalho para os revestimentos de zinco e zinco-compósito. A partir de 24 horas de imersão (Figura 26, Figura 27 e Figura 28), o fenômeno em baixa frequência passa de um processo de difusão finita para um processo de difusão infinita, indicando que o processo de difusão torna-se mais importante e também a degradação dos revestimentos o qual está associado a 3ª contante.

Para os sistemas estudados o semicírculo observado em alta frequência foi atribuído à transferência de carga associado a produtos de corrosão e o semicírculo em baixa frequência associado ao processo de difusão através da camada porosa do revestimento de zinco <sup>(55)</sup>.

Manov et al.<sup>(56)</sup> obtiveram resultado semelhante para revestimento de zinco em meio de cloreto. O semicírculo de alta frequência foi atribuído à transferência de carga em combinação com produtos de corrosão. Já o semicírculo de baixa frequência foi associado ao processo de difusão por uma camada porosa do produto de corrosão formado na superfície.

#### 4.2.3 – Simulação

Com o objetivo de entender melhor o sistema estudado, realizou-se a simulação dos dados experimentais a partir de circuitos equivalentes. Para a simulação do circuito equivalente foi utilizado o software FRA da Autolab (ver Figura 22). Os resultados encontrados foram comparados com dados disponíveis na literatura <sup>(56, 57, 58, 59, 60, 61)</sup> e dessa forma, foram propostos os circuitos equivalentes que melhor representam os sistemas estudados (Figura 29 e Figura 30).

No circuito proposto, aparece o elemento CPE que é considerado o elemento de fase constante. Esse elemento de fase constante é uma substituição de um capacitor para compensar a não homogeneidade do sistema <sup>(62)</sup>. Nesse caso, o comportamento é determinado pela constante (n) que é chamada de distribuição de capacitância. Ainda, de acordo com a literatura <sup>(62)</sup> existem diferentes origens para explicar a distribuição de capacitância, entre elas são citadas:

- Rugosidade da superfície e heterogeneidades

- Porosidade do eletrodo
- Variação da composição do revestimento
- Reações lentas de adsorção
- Distribuição de corrente e potencial não uniformes

Dessa forma,  $n=1$  é definido como um capacitor ideal;  $n=0$  corresponde a um resistor ideal e  $n=-1$  é definido como um indutor. De acordo com Manov<sup>(56)</sup> o parâmetro ( $n$ ) variando entre 0,65 e 0,80 pode ser atribuído à distribuição da energia de ativação da superfície de carga, bem como, à rugosidade e não homogeneidades na superfície do eletrodo. No presente trabalho, os valores de “ $n$ ” entre 0,60 e 0 (Tabela 8) evidenciam a importância da rugosidade dos revestimentos.

Ainda, considerou-se na simulação que:

$$R_{PC} = R1' - Re \quad \text{e} \quad R_{TC} = R2' - R1',$$

sendo:

$R1'$  = a intersecção por extrapolação do semicírculo em alta frequência com o eixo real

$R2'$  = a intersecção por extrapolação do semicírculo em baixa frequência com o eixo real

$Re$  = resistência do eletrólito

$R_{PC}$  = resistência associada ao produto de corrosão

$R_{TC}$  = resistência associada à transferência de carga

$CPE_{PC}$  = elemento de fase constante associado à capacitância do produto de corrosão

$CPE_{TC}$  = elemento de fase constante associado à capacitância de transferência de carga.

No circuito representado simulação (Figura 29 e Figura 30) representado pelo software (R1(Q1[ R2 (R3 Q2 )) deve-se considerar:

$$R1 = Re; \quad R2 = R_{PC}$$

$$R3 = R_{TC}; \quad Q1 = CPE_{PC}; \quad Q2 = CPE_{TC}.$$

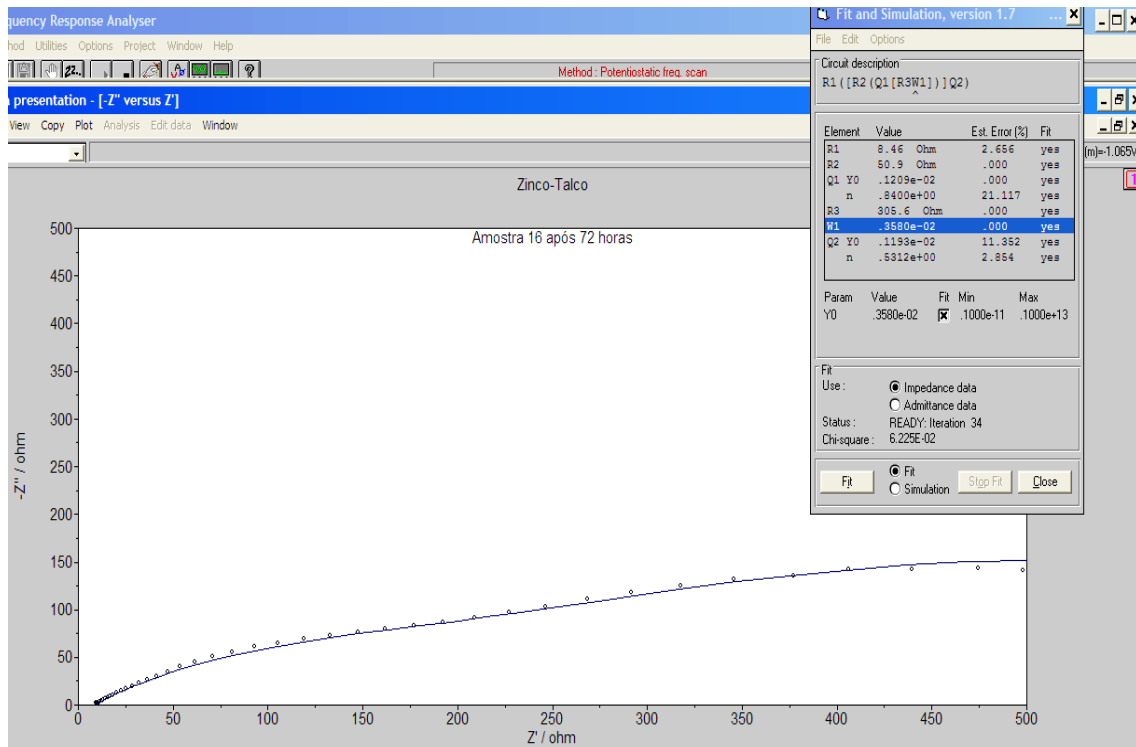
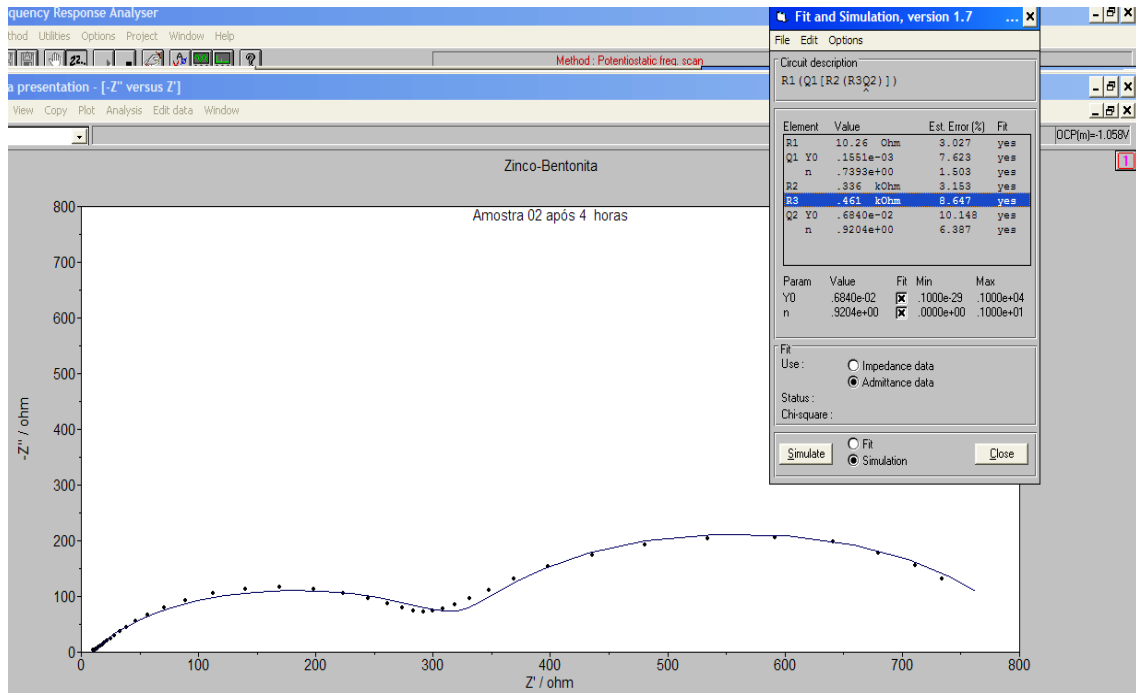


Figura 22: Interface do software utilizado para as simulações. (A) Circuito até 24 horas, (B) circuito de 24 até 72 horas.

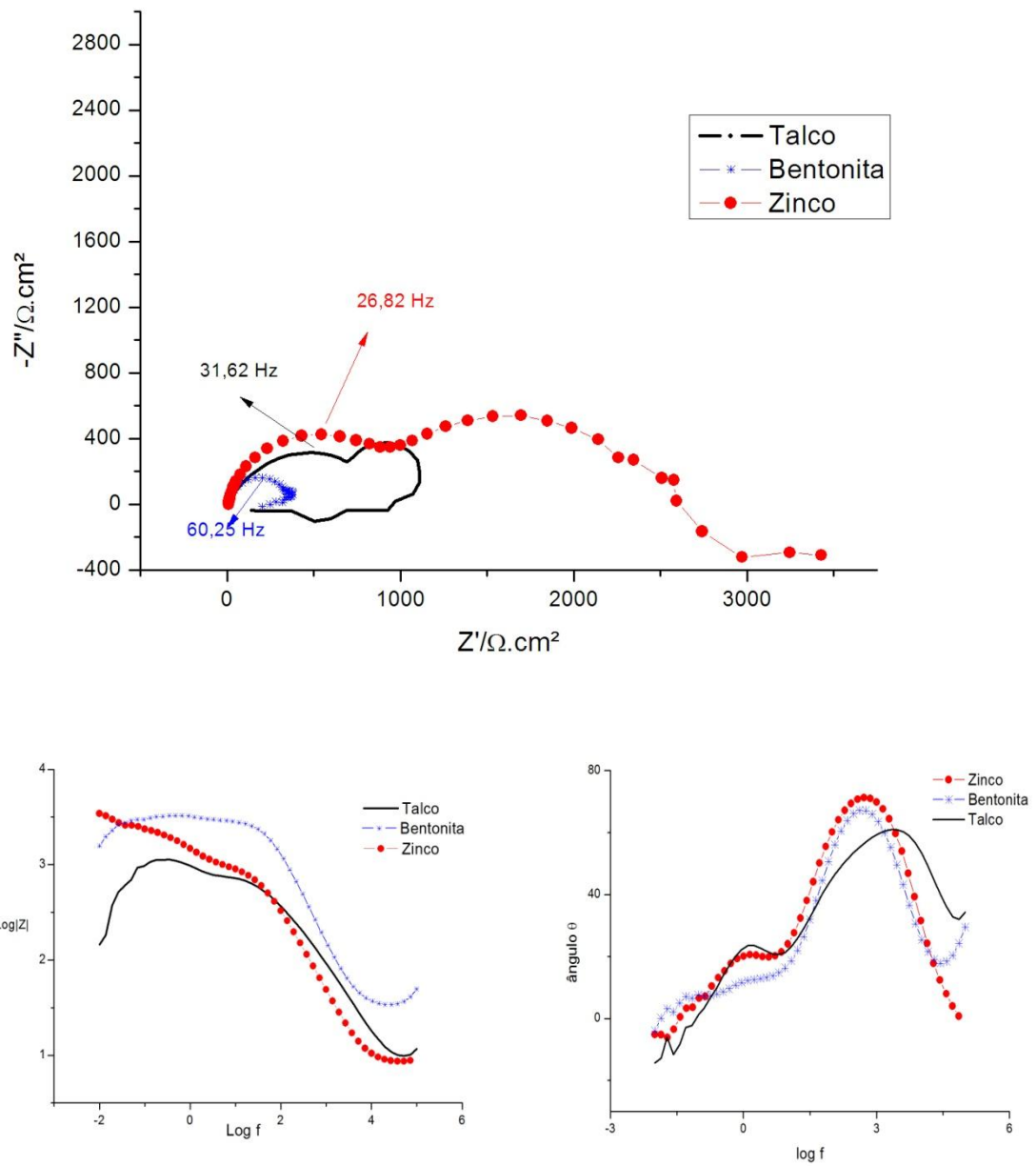


Figura 23: Diagramas de impedância para os revestimentos após 5 min de imersão em NaCl 0,6M.

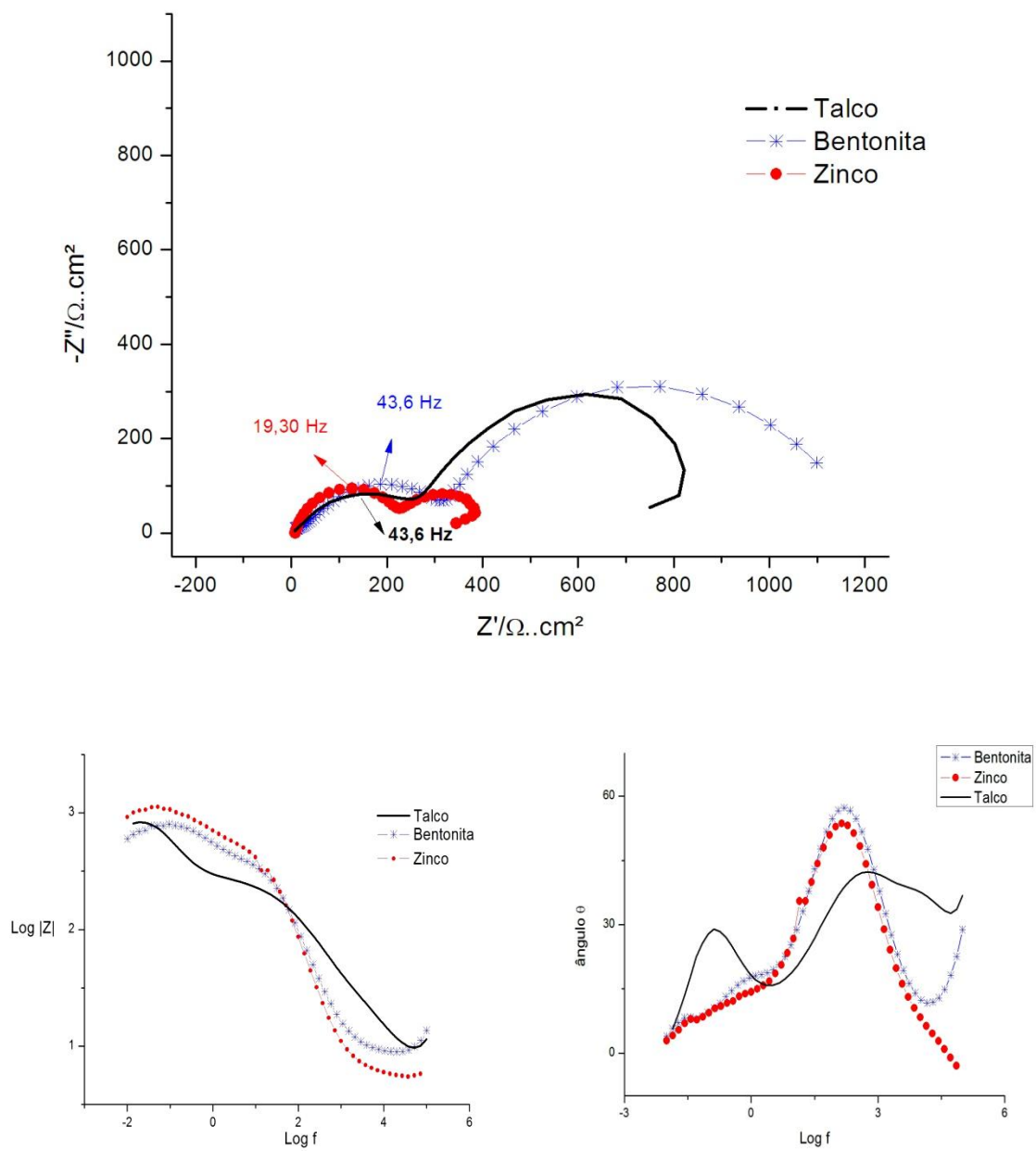


Figura 24: Diagramas de impedância para os revestimentos após 1 hora de imersão em NaCl 0,6M.

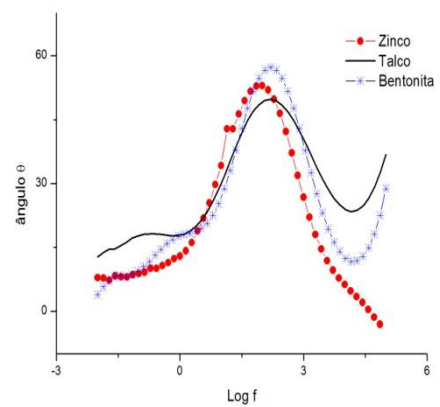
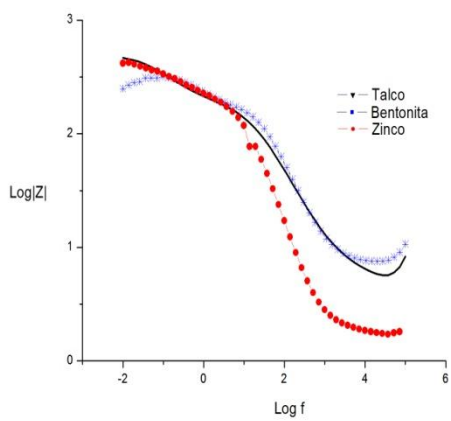
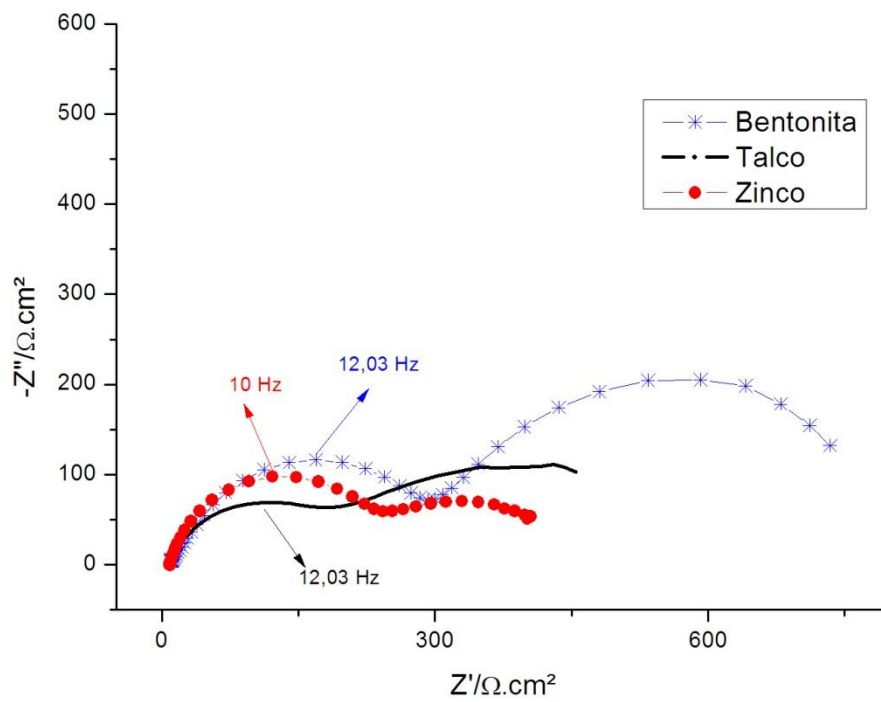


Figura 25: Diagramas de impedância para os revestimentos após 4 horas de imersão em NaCl 0,6M.

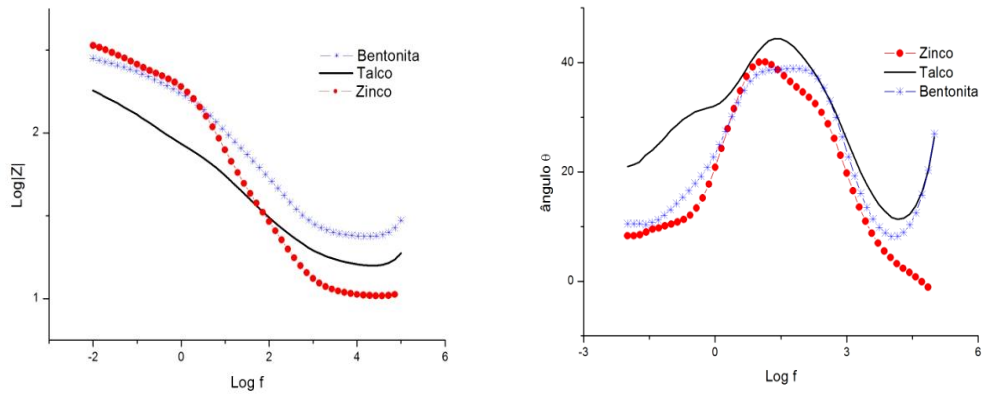
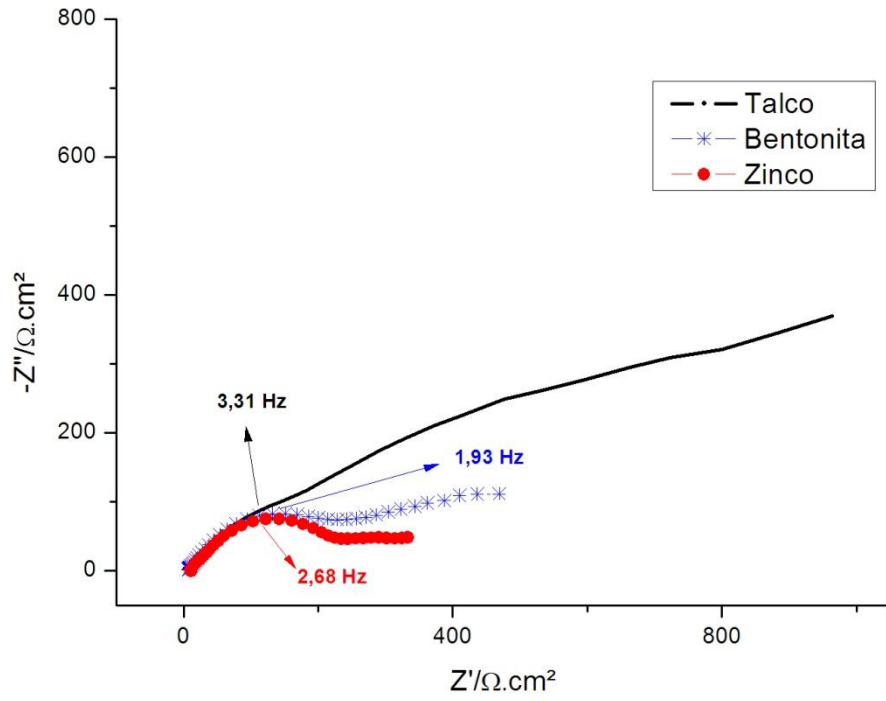


Figura 26: Diagramas de impedância para os revestimentos após 24 horas de imersão em NaCl 0,6M.



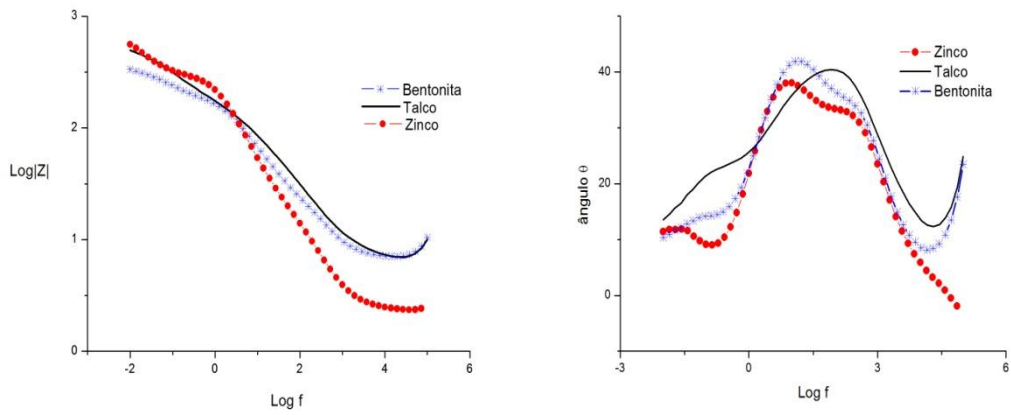
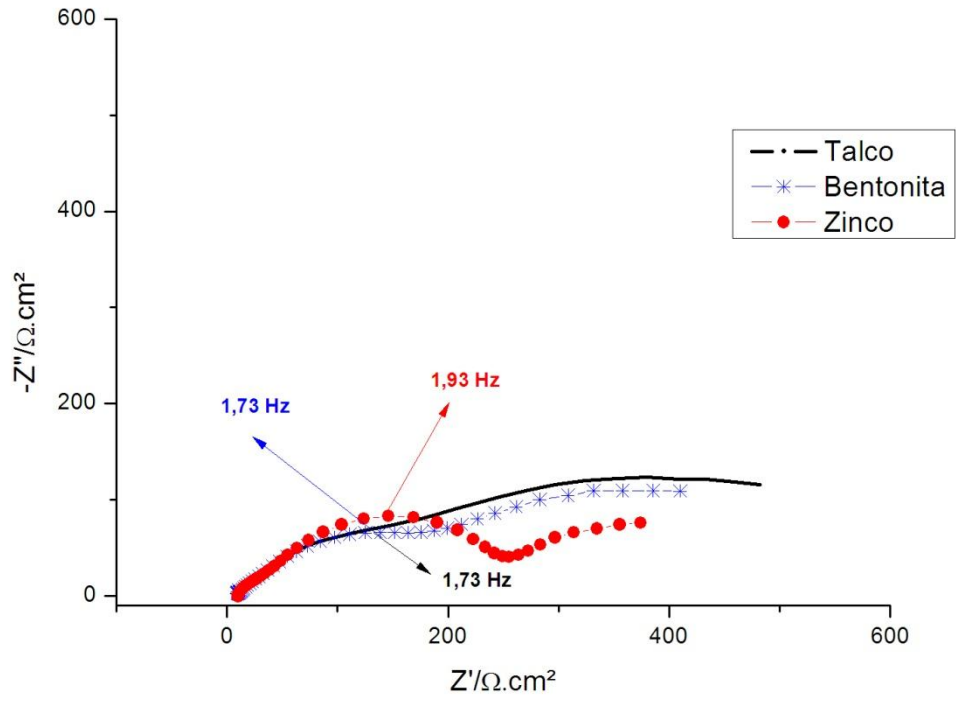


Figura 27: Diagramas de impedância para os revestimentos após 48 horas de imersão em NaCl 0,6M..

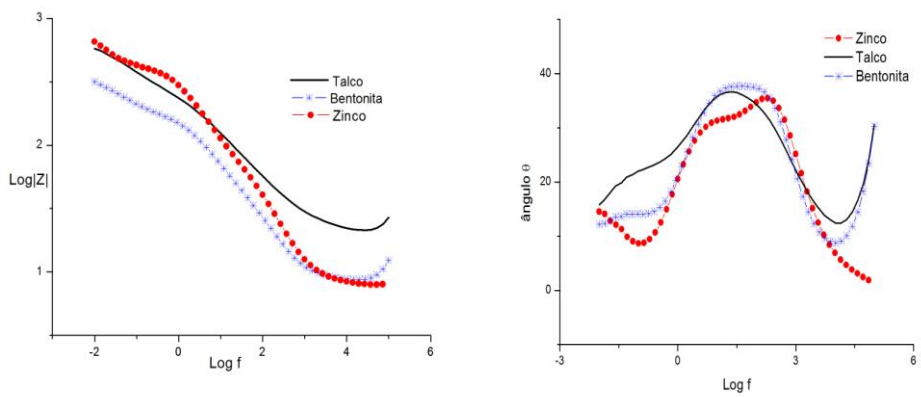
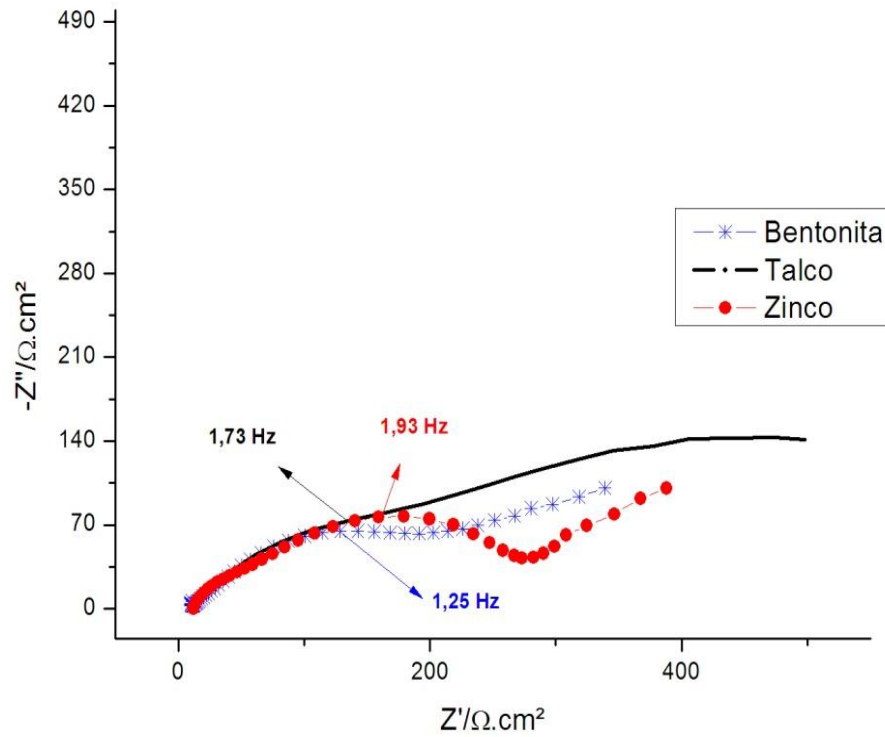


Figura 28: Diagramas de impedância para os revestimentos após 72 horas de imersão em NaCl 0,6M.

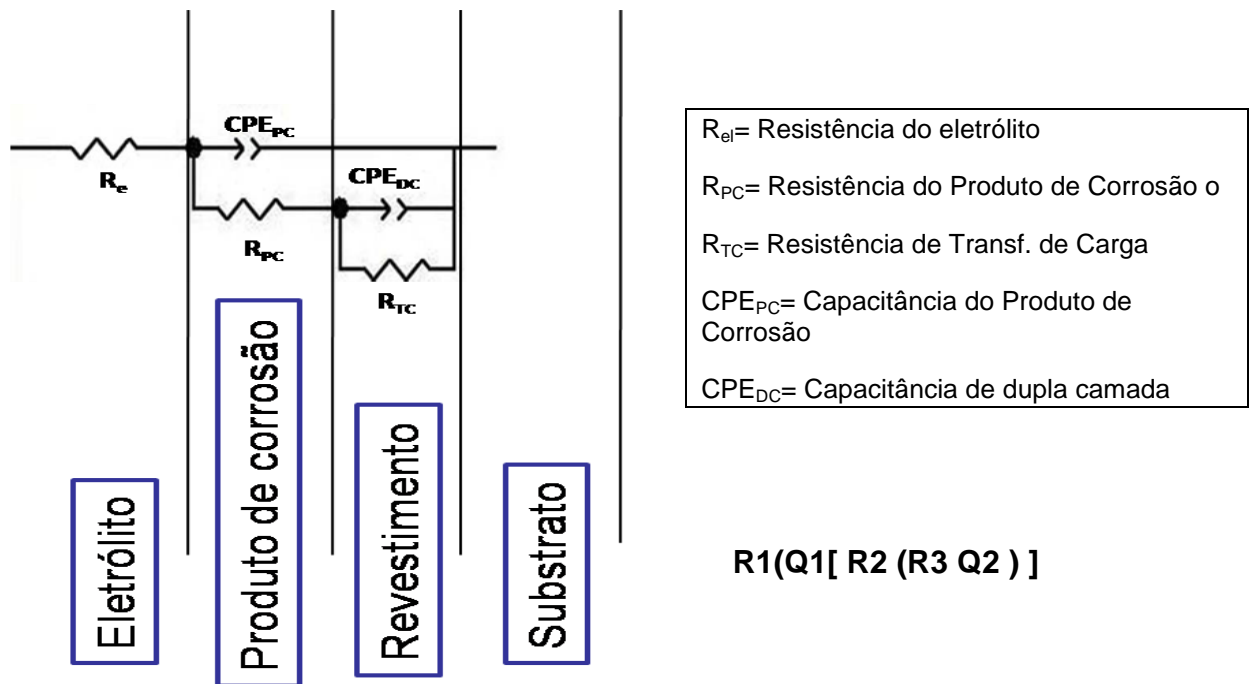


Figura 29: Circuito equivalente para os revestimento de zinco e compósito até 4 horas de imersão em NaCl 0,6 M.

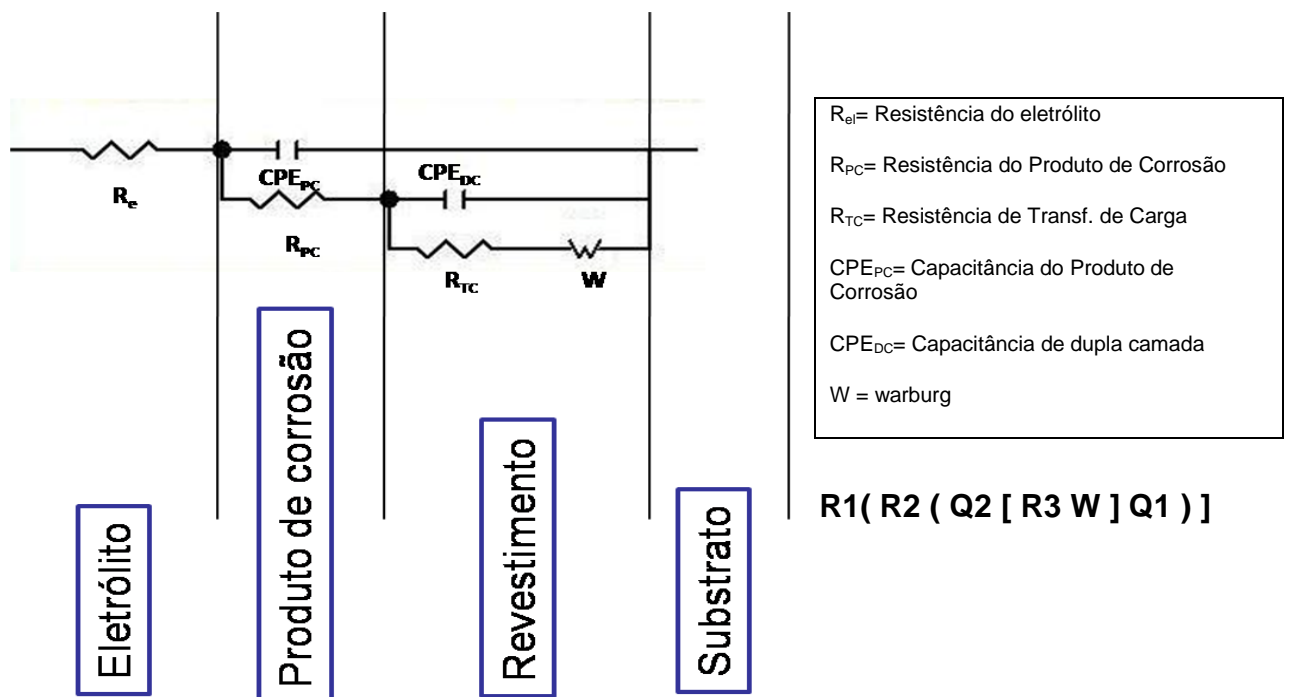


Figura 30: Circuito equivalente para os revestimento de zinco e compósito entre 24 e 72 horas de imersão em NaCl 0,6 M..

Os revestimentos apresentaram aumento da  $CPE_{PC}$  e  $CPE_{TC}$  até 24 horas e 48 horas para o Zn-talco. O que segundo alguns autores <sup>(63, 64)</sup>, esse fenômeno pode estar associado à penetração de eletrólito através do

revestimento. Entretanto, após esse tempo de imersão o valor de CPE torna-se constante, indicando que provavelmente houve diminuição da penetração do eletrólito associado à formação de produto de corrosão ou à degradação do filme.

Assim mesmo, observa-se que esse aumento de capacitância ocorre para tempos maiores para o Zn-talco, indicando que enquanto os outros revestimentos começam a se degradar, o revestimento de Zn-talco ainda continua tendo transferência de carga. Isto está de acordo com o caráter mais protetor do Zn-talco.

No entanto, pode-se observar que após 24h de imersão os revestimentos de zinco apresentaram valores de resistência de transferência de carga ( $R_{TC}$ ) levemente menores comparativamente aos revestimentos compósitos zinco-talco e zinco-bentonita, o que indica mais uma vez que a presença de partículas não trouxe prejuízo com relação à resistência à corrosão para os revestimentos compósitos. Pode-se ainda perceber que a incorporação de partículas ao reduzir a rugosidade (Figura 17), preencheu possíveis descontinuidades e diminuiu a área ativa da matriz metálica contribuindo para uma melhor resistência a corrosão com o tempo de imersão.

Segundo Li <sup>(60)</sup> após a imersão dos revestimentos de zinco em uma solução de NaCl, existe a formação de óxidos de zinco e a transformação em produtos de corrosão à base de cloretos o que promove a formação de uma camada microporosa de desses produtos de corrosão sobre a superfície. Essas mudanças são responsáveis pela queda nos valores de  $R_{PC}$  e  $R_{TC}$  de 5 minutos até 4 horas de imersão (Figura 31 e Figura 32).

Observa-se que ocorre uma diminuição do OCP (Figura 33) o qual estabiliza após 24 horas, indicando a formação de produtos de corrosão o que esta de acordo com os resultados obtido. Isto concorda com os valores de capacitância observados na Figura 34.

Analisando-se as micrografias obtidas no MEV e as análises por EDS obtidas para os revestimentos após 72 horas de imersão (Figura 35, Figura 36 e Figura 37) é possível verificar que as superfícies dos revestimentos estão cobertas por produtos de corrosão. Porém, o revestimento de zinco puro apresenta um aspecto de maior degradação à presença de microfissuras e pites ao longo da superfície.

A partir da análise por EDS foram detectados picos de Fe, os quais já haviam sido detectados por difração de raios-X para o revestimento antes do ensaio de caracterização eletroquímica. Isto evidencia que a exposição do substrato que, após o ensaio eletroquímico de imersão por 72 horas, é ainda mais importante. Contudo, para os revestimentos compósitos o pico do elemento Fe não foi detectado, tendo sido identificados apenas elementos picos relativos aos elementos O, Zn, Cl e Si, o que indica nesse caso que o substrato não foi exposto para os revestimentos compósitos, mesmo após 72 horas de imersão. No caso do talco, na qual parece que a dissolução foi maior que a degradação, supõe-se que a dissolução ocorreu a uma taxa menor.

Tabela 7: Elementos do circuito elétricos equivalentes, por simulação para o zinco puro

<b>Zinco puro</b>						
<b>Tempo de ensaio</b>	5 minutos	1 hora	4 horas	24 horas	48 horas	72 horas
<b>R<sub>el</sub> (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	8,01	8,75	8,70	10,42	9,94	11,63
<b>R<sub>PC</sub> (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	956	220,2	242,7	35	43	71.60
<b>CPE<sub>PC</sub> (μF.cm<sup>2</sup>)</b>	0,79x10 <sup>-5</sup>	0,72x10 <sup>-4</sup>	0,13x10 <sup>-3</sup>	0,49x10 <sup>-3</sup>	0,50x10 <sup>-3</sup>	0,75x10 <sup>-3</sup>
<b>n1</b>	0,90	0,84	0,83	0,75	0,77	0,71
<b>R<sub>TC</sub> (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	1439	177,7	193,4	189	197	205,2
<b>CPE<sub>TC</sub> (μF.cm<sup>2</sup>)</b>	0,25x10 <sup>-3</sup>	0,47x10 <sup>-2</sup>	0,72x10 <sup>-2</sup>	0,16x10 <sup>-3</sup>	0,29x10 <sup>-3</sup>	0,15x10 <sup>-3</sup>
<b>n2</b>	0,78	0,88	0,70	0,81	0,75	0,75
<b>W (Ω<sup>-1</sup>)</b>	*****	*****	*****	0,31x10 <sup>-1</sup>	0,37x10 <sup>-1</sup>	0,73x10 <sup>-1</sup>
<b>E ( mV )</b>	-1046	-1059	-1070	-1070	-1064	-1055

Tabela 8: Elementos do circuito elétricos equivalentes, por simulação para o zinco-talco.

<b>Zinco – Talco</b>						
<b>Tempo de ensaio</b>	5 minutos	1 hora	4 horas	24 horas	48 horas	72 horas
<b>R<sub>el</sub> (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	5,97	5,67	5,70	7,11	6,0	8,46
<b>R<sub>PC</sub> (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	737	327	210,8	189	193	50,9
<b>CPE<sub>PC</sub> (μF.cm<sup>2</sup>)</b>	0,15x10 <sup>-4</sup>	0,33x10 <sup>-3</sup>	0,21x10 <sup>-3</sup>	0,58x10 <sup>-3</sup>	0,50x10 <sup>-3</sup>	0,12x10 <sup>-2</sup>
<b>n1</b>	0,75	0,57	0,69	0,63	0,61	0,84
<b>R<sub>TC</sub>(Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	1000	599	446	300	368	305,6
<b>CPE<sub>TC</sub> (μF.cm<sup>2</sup>)</b>	0,86x10 <sup>-3</sup>	0,40x10 <sup>-2</sup>	0,63x10 <sup>-2</sup>	0,73x10 <sup>-2</sup>	0,76x10 <sup>-3</sup>	0,11x10 <sup>-2</sup>
<b>n2</b>	0,56	0,95	0,58	0,60	0,59	0,53
<b>W (Ω<sup>-1</sup>)</b>	*****	*****	*****	0,17x10 <sup>-2</sup>	0,84x10 <sup>-3</sup>	0,35x10 <sup>-2</sup>
<b>E ( mV )</b>	-1035	-1049	-1060	-1090	-1068	-1065

Tabela 9: Elementos do circuito elétricos equivalentes, por simulação para o zinco-bentonita.

<b>Zinco – Bentonita</b>						
<b>Tempo de ensaio</b>	5 minutos	1 hora	4 horas	24 horas	48 horas	72 horas
<b>R<sub>el</sub> (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	7,75	11	10,26	8,15	6,99	7,72
<b>R<sub>PC</sub> (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	380	433	336	32	24	31,3
<b>CPE<sub>PC</sub> (μF.cm<sup>2</sup>)</b>	0,17x10 <sup>-3</sup>	0,24x10 <sup>-3</sup>	0,15x10 <sup>-3</sup>	0,14x10 <sup>-2</sup>	0,88x10 <sup>-3</sup>	0,21x10 <sup>-2</sup>
<b>n1</b>	0,87	0,55	0,73	0,46	0,62	0,72
<b>R<sub>TC</sub>(Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	291	730	461	295,7	214,7	237,9
<b>CPE<sub>TC</sub> (μF.cm<sup>2</sup>)</b>	0,12x10 <sup>-1</sup>	0,31x10 <sup>-2</sup>	0,68x10 <sup>-2</sup>	0,25x10 <sup>-3</sup>	0,17x10 <sup>-3</sup>	0,88x10 <sup>-3</sup>
<b>n2</b>	0,54	0,95	0,92	0,74	0,80	0,71
<b>W (Ω<sup>-1</sup>)</b>	*****	*****	*****	0,56x10 <sup>-3</sup>	0,33x10 <sup>-1</sup>	0,79x10 <sup>-2</sup>
<b>E ( mV )</b>	-1048	-1056	-1058	-1075	-1067	-1064

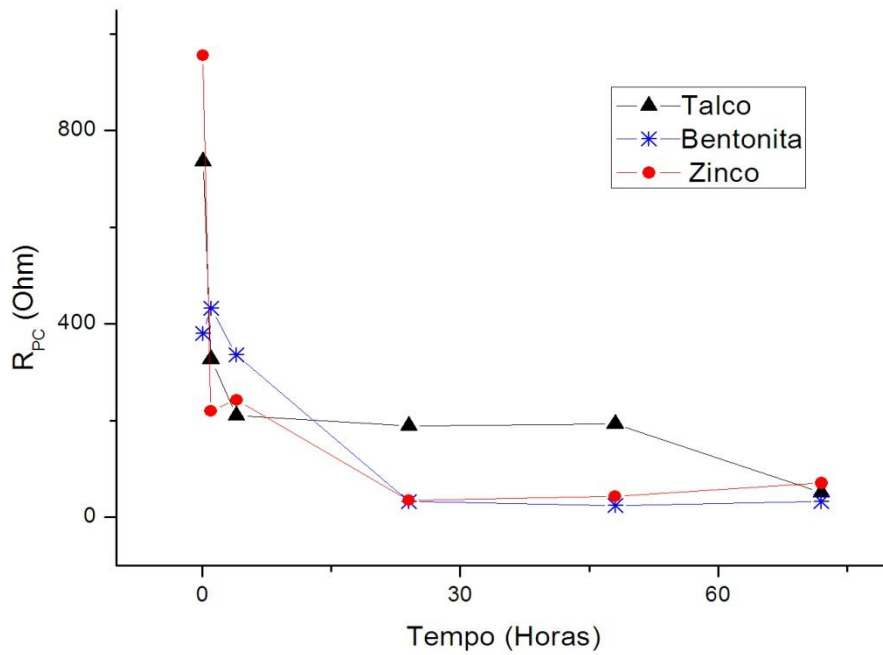


Figura 31: Diagrama indicando a variação da Resistência da camada de produto de corrosão em função do tempo de imersão. (arco alta frequência)

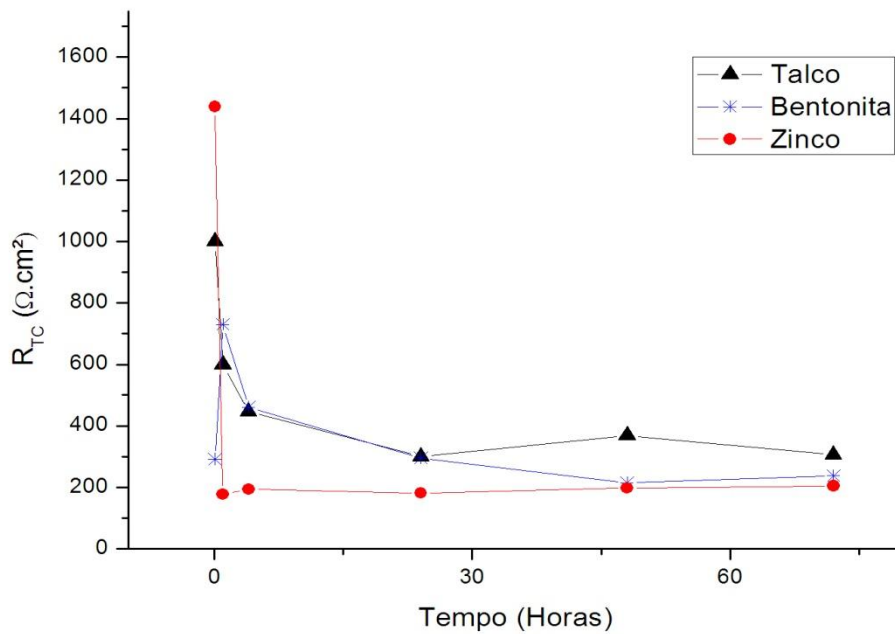


Figura 32: Diagrama indicando a variação da Resistência da camada de troca de carga em função do tempo de imersão. (arco baixa frequência)

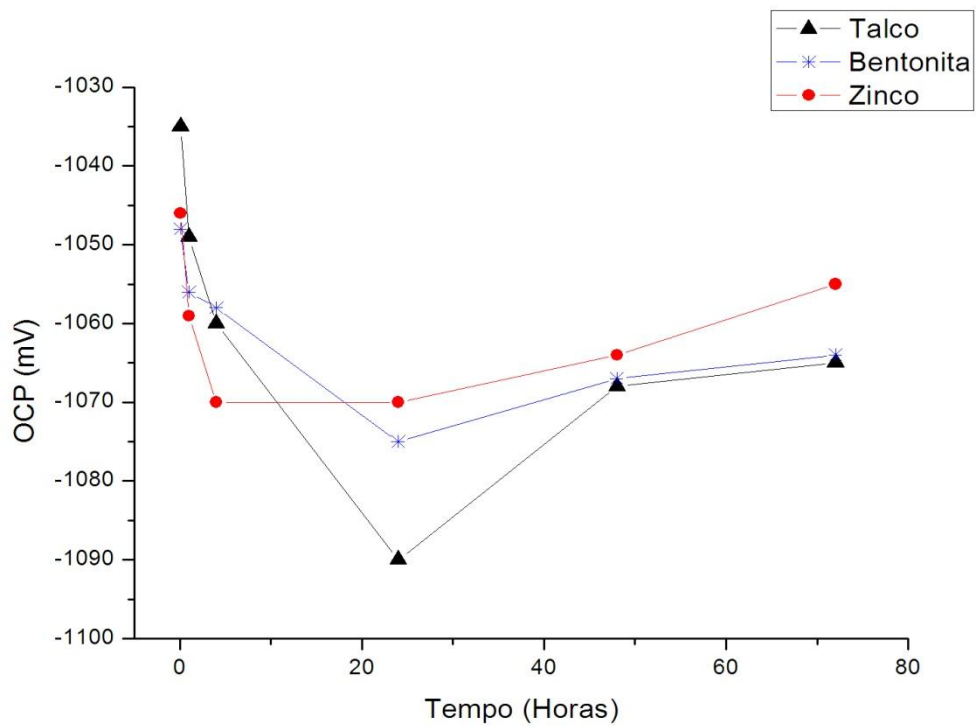


Figura 33: Diagrama indicando a variação do Potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão.

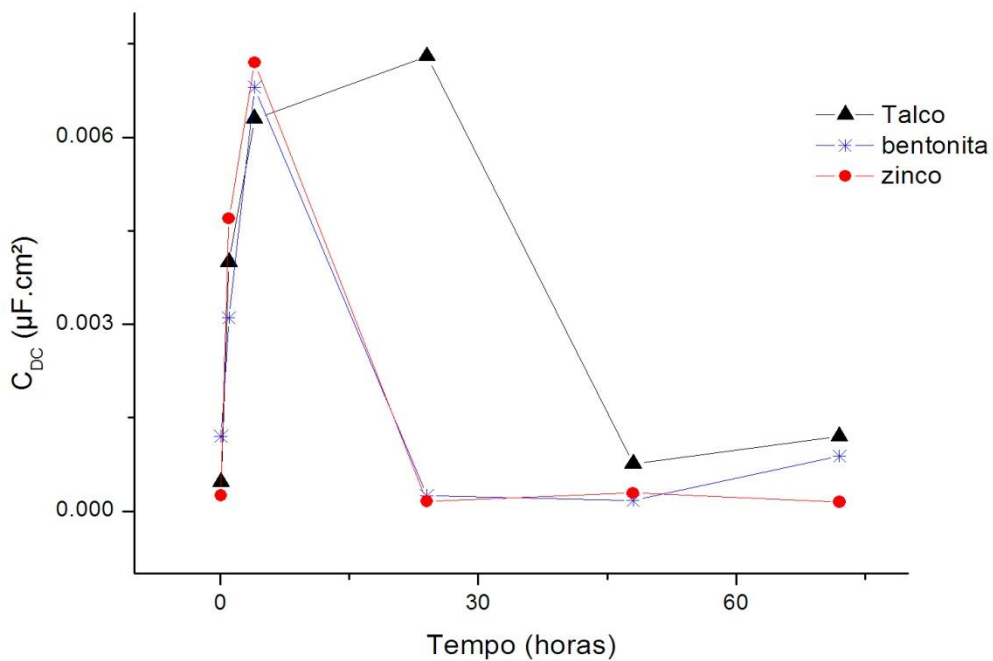
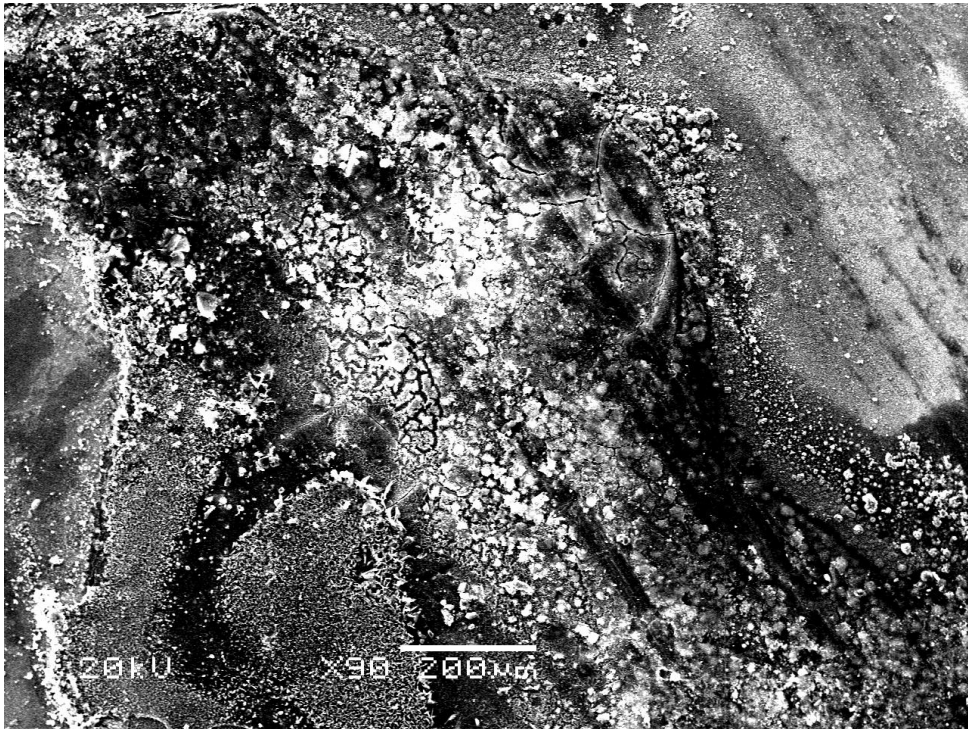


Figura 34: Diagrama indicando a variação da Capacitância do revestimento em função do tempo de imersão.





Full scale counts: 1472

Zinco após impedância

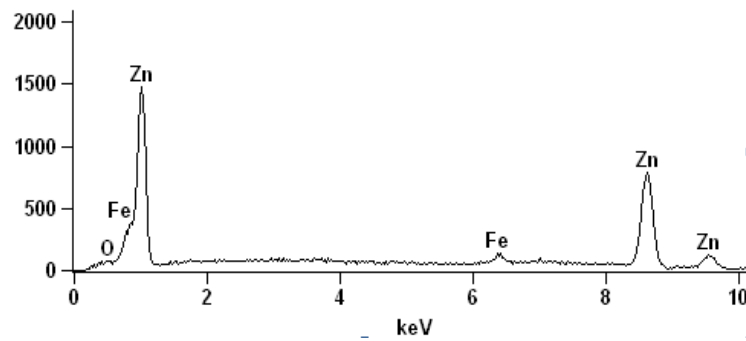
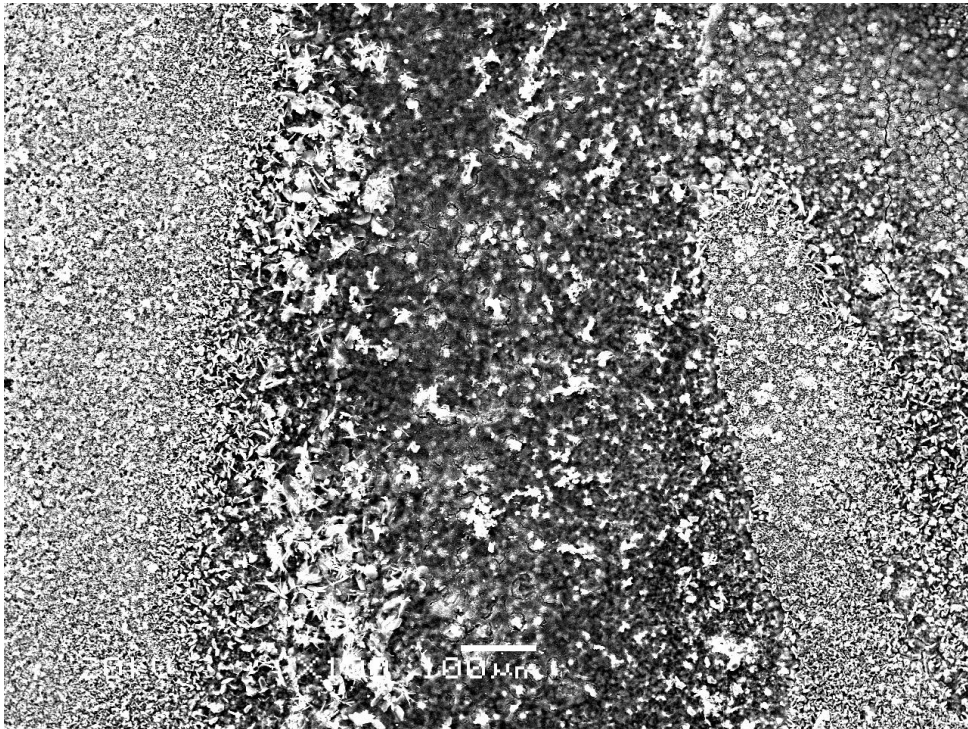


Figura 35: Revestimento de Zinco: (a) Micrografia obtida no MEV e (b) EDS, após o ensaio de EIE, ou seja, após 72 horas de imersão em NaCl 0,6 M.



Full scale counts: 542 Talco-ap-imped2\_pt1

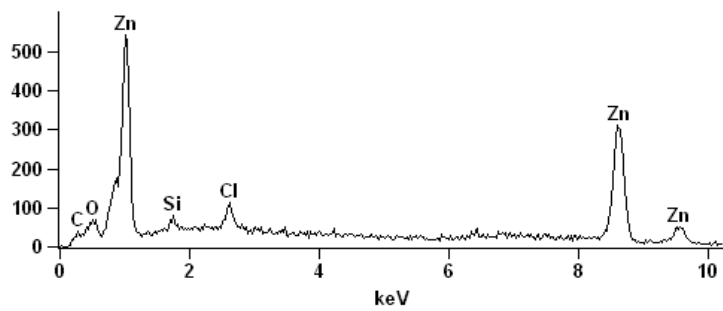
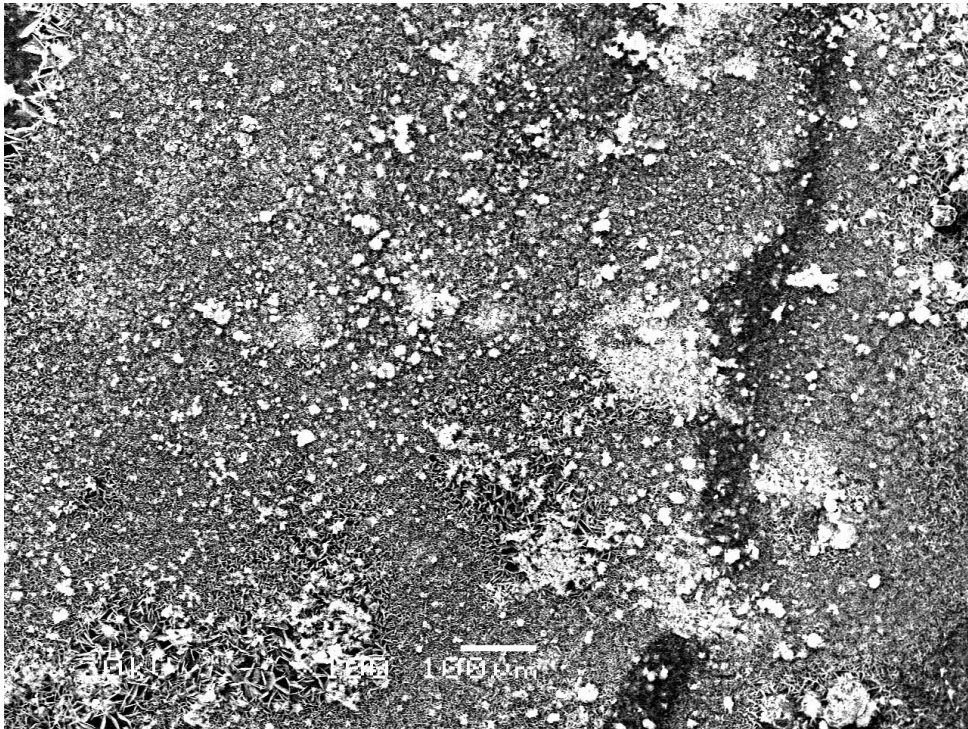


Figura 36: Revestimento composto zinco-talco: (a) Micrografia obtida no MEV e (b) EDS, após o ensaio de EIE, ou seja, após 72 horas de imersão em NaCl 0,6 M.



Full scale counts: 83

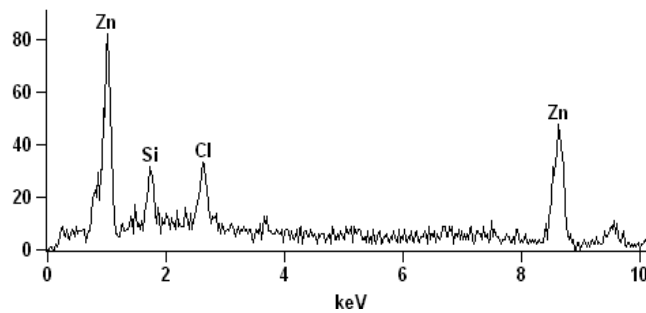


Figura 37: Revestimento composto zinco-bentonita: (a) Micrografia obtida no MEV e (b) EDS, após o ensaio de EIE, ou seja, após 72 horas de imersão em NaCl 0,6 M.

#### 4.3 – Ensaios Acelerados em Névoa Salina

Praveen <sup>(10, 11)</sup> obteve resultados promissores para os revestimentos compostos de Zn-TiO<sub>2</sub> e Zn-nanotubos de carbono. Em ambos os estudos foi observado a partir do ensaio em “salt spray” que o aparecimento da corrosão branca foi retardada em 20 horas para o revestimento composto zinco-TiO<sub>2</sub> e

em 22 horas para o revestimento compósito zinco-nanotubo de carbono, comparativamente ao zinco puro.

Em outro estudo, Shibli <sup>(65)</sup> testou revestimentos de zinco com a adição de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> e observou o início da corrosão branca após 80 horas de exposição em “salt spray”.

No presente trabalho, no ensaio de imersão em câmara de névoa salina não foi possível observar um efeito da presença de partículas sobre o surgimento da corrosão branca para os revestimentos compósitos comparativamente ao revestimento de zinco. No entanto, as amostras de zinco sem partículas desenvolveram corrosão vermelha a partir de 150 horas de exposição, enquanto as amostras com incorporação de partículas de talco e bentonita desenvolveram corrosão vermelha a partir de 200 horas de exposição. Esses resultados concordam com os resultados obtidos no ensaio de impedância eletroquímica, ou seja, a presença de partículas retarda o processo de exposição do substrato.

Tabela 10: Tempo de início da corrosão branca e corrosão vermelha em névoa salina dos revestimentos de zinco e zinco-partícula.

Revestimento	Início da corrosão branca	Início da corrosão vermelha
Zinco	24h	150h
Zinco-bentonita	24h	200h
Zinco-talco	24h	200h

#### 4.4 – Ensaio de resistência ao desgaste

A partir do ensaio de resistência ao desgaste por pino-disco (Figura 38), pode-se monitorar o valor do coeficiente de atrito para os revestimentos de zinco- compósito comparativamente ao zinco puro. Observou-se durante os 3000 ciclos de ensaio que a oscilação do coeficiente de fricção foi mais importante para os revestimentos compósitos zinco-talco e zinco-bentonita. Isso pode ser devido ao fato de que, durante o ensaio, as partículas foram

arrancadas junto com o revestimento e dessa forma atuam como lubrificantes em certos momentos reduzindo o coeficiente de atrito.

Os resultados obtidos nos primeiros ciclos (Figura 39) mostram o comportamento do sistema associado principalmente às características do revestimento. Depois de um certo número de ciclos (aproximadamente 500 ciclos) o substrato começa a exercer uma considerável influência sobre o coeficiente de atrito medido.

Foi possível observar que o revestimento de zinco apresentou tendência ao aumento do coeficiente de atrito desde os primeiros ciclos atingindo a partir de 1000 ciclos uma estabilidade, provavelmente por ter atingido o substrato. Esse tendência da evolução também foi observada para os revestimento de zinco-talco e zinco-bentonita, contudo tenderam a um valor de coeficiente de atrito menor após 1000 ciclos indicando que, mesmo que o desgaste já tenha promovido a exposição do substrato o efeito das partículas arrancadas com o revestimento ainda promove lubrificação permitindo a redução do coeficiente de atrito. Esse efeito é mais significativo para os revestimentos zinco-talco.

Além do efeito lubrificante das partículas é preciso considerar que a rugosidade exerce influência direta sobre o coeficiente de atrito. Nunes <sup>(66)</sup> e Kato <sup>(67)</sup> observaram que os coeficientes de atrito menores são obtidos para superfícies com menor rugosidade. Os valores de rugosidade obtidos para os revestimentos estudados no presente trabalho mostraram que os zinco-compósitos apresentaram menor valor de rugosidade comparativamente ao zinco (Tabela 5).

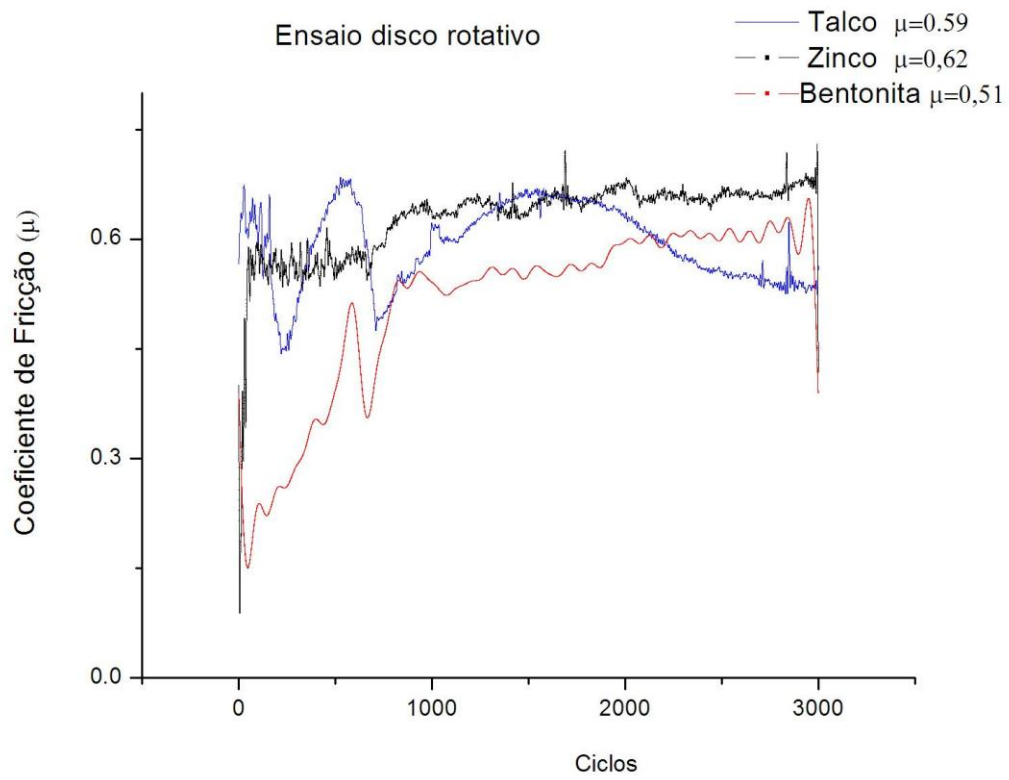


Figura 38: Diagramas dos ensaios pino-disco para os revestimentos de zinco e zinco-compósitos.

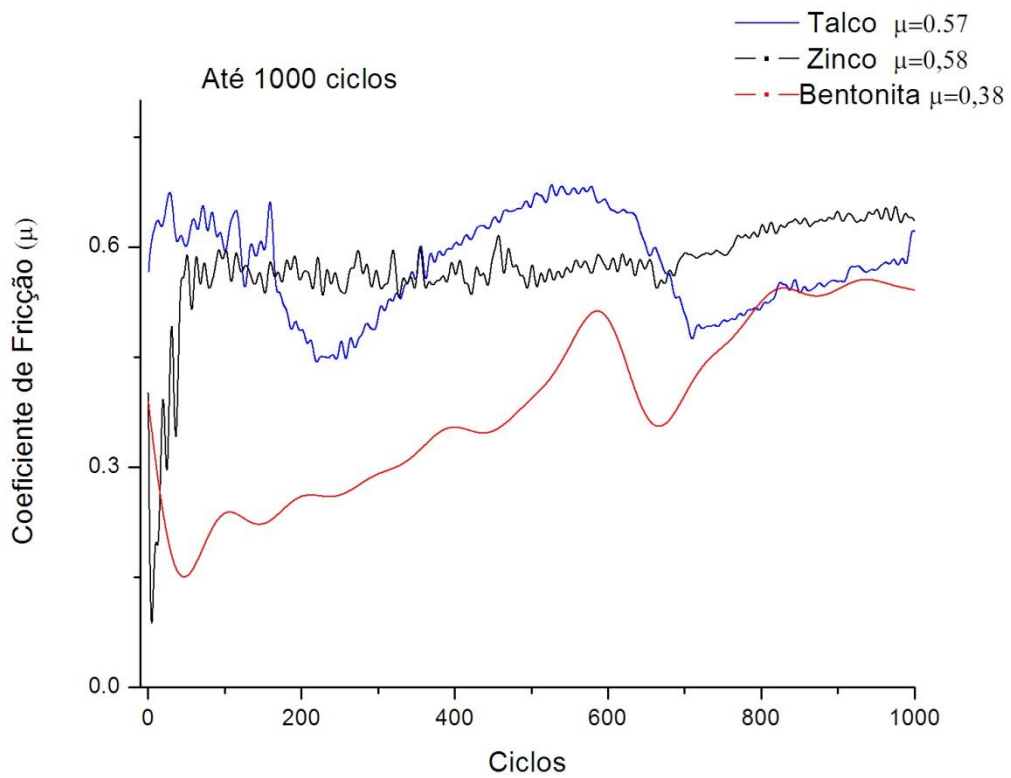


Figura 39: Diagramas dos ensaios pino-disco para os revestimentos de zinco e zinco-compósitos nos ciclos iniciais.

## 5. CONCLUSÃO

Verificou-se que é possível a incorporação de partículas de talco e bentonita em revestimentos de zinco, a partir de um eletrólito zinco ácido.

O comportamento eletroquímico do revestimento de zinco não é prejudicado pela presença de partículas. A presença de partículas contribuiu inclusive para a diminuição de defeitos do revestimento de zinco promovendo um retardamento no tempo necessário para a exposição do substrato, ou seja, surgimento de corrosão vermelha.

A incorporação de partículas à matriz metálica diminuiu a rugosidade do revestimento.

Com relação ao comportamento mecânico a incorporação de partículas à matriz metálica evidencia a associação de um caráter lubrificante ao revestimento de zinco, ainda que reduções importantes do coeficiente de atrito não sejam observadas.



## 6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o uso de aditivos comerciais no eletrólito de zinco.
- Verificar outros eletrólitos de zinco para a eletrodeposição de zinco com partículas.
- Elaborar revestimentos compósitos a matriz metálica de ligas de zinco com a incorporação de talco e bentonita.
- Verificar a influência dos aditivos nos banhos com e sem adição de partículas procurando diminuir a rugosidade dos mesmos.
- Quantificar a distribuição das partículas na matriz metálica.
- Continuar a caracterização mecânica através da técnica de nanodureza.

## 7 - AGRADECIMENTOS

O autor agradece a CAPES, ao CNPQ e à empresa Biometal pelo apoio na realização deste trabalho.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

---

<sup>1</sup> M. Ye , J.L. Delplancke, G. Berton, L. Segers, R. Winand, Characterization and adhesion strength study of Zn coatings electrodeposited on steel substrates. *Surface and Coatings Technology* 105 (1998) 184–188

<sup>2</sup> Le zinc et l'anticorrosion dans les années 1990. "Techniques et produits nouveaux". *Ventre Français de l'Anticorrosion*, Paris 1991.

<sup>3</sup> M.M. Abou-Krishna , H.M. Rageh, E.A. Matter. Electrochemical studies on the electrodeposited Zn–Ni–Co ternary alloy in different media. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3739–3746

<sup>4</sup> T.V. Byk, T.V. Gaevskaia, L.S. Tsybul'skaia, Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5817–5823

<sup>5</sup> C.N. Panagopoulos , P.E. Agathocleous , V.D. Papachristos , A. Michaelides Sliding wear behaviour of zinc–iron alloy electrodeposits. *Surface and Coatings Technology* 123 (2000) 62–71

<sup>6</sup> Sperb, A. L. Caracterização das Ligas Zinco-Níquel Eletrodepositadas apartir de Soluções de Cloreto. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharias de Minas, Metalurgia e dos Materiais da UFRGS. Porto Alegre, RS-Brasil. 2001.

<sup>7</sup> Alexis J. Substitution des traitements de surface des alliges d'aluminium à base de chrome hexavalent en solution: adhérence de revêtements d'alliages Zn-Ni. 2000, 163p., These de Doctorat, L'institut national polytechnique de Toulouse, France.

<sup>8</sup> Salacruch, C. Elaboration et caractérisation de revêtements à matrice zinc-nickel, en vue de la substitution. 2004, 67P., Diplome D'études Supérieures Spécialisées, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.

<sup>9</sup> Bares P. Elaboration et caractérisation de revêtements électrodeposités de zinc-nickel valorisation industrielle de programmes de recherche. 1999, 196p., These de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.

<sup>10</sup> Praveen, B.M.; Venkatesha, T.V.; Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO<sub>2</sub> composite coatings. *Applied Surface Science* " Volume 254, Issue 8, 15 February 2008, Pages 2418-2424.

<sup>11</sup> Praveen, B.M.; Venkatesha, T.V.; Arthoba Naik, Y.; Prashntha, K. "Corrosion studies of carbon nanotubes-Zn composite coating". *Surface & Coating Technology* 210 (2007) 5836-5842.

- 
- <sup>12</sup> Muller C.; Sarret M.; Bendala M., ZnNi/SiC composites obtained from an alkaline bath *Surface and Coatings Technology*, v.162, 2002, p. 49-53.
- <sup>13</sup> Wilcox G.D. Tuaweri T. J., Behaviour of Zn-SiO<sub>2</sub> electrodeposition in the presence of N,N-dimethyldodecylamine. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5921–5930
- <sup>14</sup> Malfatti C.F., Zoppas Ferreira J., Santos C.B., Souza B.V., Fallavena E.P., Vaillant S., Bonino J.-P. NiP/SiC composite coatings: the effects of particles on the electrochemical behavior. *Corrosion Science* 47 (2005) 567–580
- <sup>15</sup> Gonzalez, J. R. Elaboration et caractérisation tribologique de revêtements composites Ni-P/Talc. 2004, 123P., Diplôme D'études Supérieures Spécialisées, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- <sup>16</sup> Dupuy, J.L. Elaboration et caractérisation de revêtements composites lubrifiants. 2003, 67P., Diplôme D'études Supérieures Spécialisées, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- <sup>17</sup> Kavitha B., Santhosh P., Renukadevi M., Kalpana A., Shakkthivel P., Vasudevan T.; Role of organic additives on zinc plating. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 3438–3442.
- <sup>18</sup> Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. IPT 1993 - 642 p., vol.2.
- <sup>19</sup> 'Standart definitions of terms relating to electroplating', B374, Book of ASTM Standards, American Society for testing and materials. In ref [31].
- <sup>20</sup> Faust, C.L.; Course 22, Metals Engineering Institute, American Society for Metals, 1983, in ref [31]
- <sup>21</sup> Modern Electroplating; Fourth edition ,The Electrochemical Society, Inc. John Willey & Sons, Inc. 2000.
- <sup>22</sup> W.H. Safranek, AESF (1986).
- <sup>23</sup> Mouanga M., Ricq L., Ismaili L., Refouvelet B. , Berçot P. Behaviour of coumarin in chloride bath: Relationship with coumarin influence on zinc electrodeposition *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7143–7148.
- <sup>24</sup> Mouanga M., Ricq L. , Douglade G. , Douglade J. , Berçot P. Influence of coumarin on zinc electrodeposition. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 762–767.
- <sup>25</sup> G. Trejo, H. Ruiz,R.O. Borges,Y. Meas, *J.Appl. Electrochem.* 31 (2001) 685.
- <sup>26</sup> Wang L. M. Effect of surfactant BAS on MoS<sub>2</sub> codeposition behavior. *Journal of Applied Electrochemistry* (2008) 38:245–249

- 
- <sup>27</sup> Tournier, R.; Les Fiches Techniques, La Librairie de Traitements de Surface. 1992.
- <sup>28</sup> Malfatti, C.F.; Estudo das propriedades de revestimentos compósitos de Níquel com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiC. 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharias de Minas, Metalurgia e dos Materiais da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. 2000.
- <sup>29</sup> Musiani, M. Electrodeposition of composites: na expanding subject in electrochemical materials science. *Electrochimica Acta*, Volume 45, Issue 20, 23 June 2000, Pages 3397-3402.
- <sup>30</sup> Masclau, B. Electrodeposition de revêtements composites ZnNi/SiC.-1988- Diplôme d'études supérieures spécialisées, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- <sup>31</sup> Malfatti, C.F.; Elaboração e Caracterização de Revestimentos Nanocompósitos Ni-P-SiC Eletrodepositados. 147p. Tese (Doutorado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharias de Minas, Metalurgia e dos Materiais da UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil 2004.
- <sup>32</sup> Malfatti C.F. , Veit H.M., Menezes T.L., Zoppas Ferreira J., Rodrigues J.S., Bonino J.-P. The surfactant addition effect in the elaboration of electrodeposited NiP-SiC composite coatings. *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6318–6324.
- <sup>33</sup> Medeliene V. The influence of B<sub>4</sub>C and SiC additions on the morphological, physical chemical and corrosion properties of Ni coatings. *Surface and Coatings Technology* 154 (2002) 104–1
- <sup>34</sup> Hovestad A., Janssen L. J. J.; Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995) 519-527.
- <sup>35</sup> Hovestad A., Heesen R. J. C. H. L., Janssen L. J. J.; Electrochemical deposition of zinc–polystyrene composites in the presence of surfactants. *Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999) 331±338.
- <sup>36</sup> Benea, L., Bonora, P. L., Borello, A., Martelli, S. Wear corrosion properties of nano-structured SiC–nickel composite coatings obtained by electroplating. *Wear*, Volume 249, Issues 10-11, November 2001, Pages 995-1003.
- <sup>37</sup> Bozzini, B., Accardi. V., Cavallotti. P.L., Pavan, F. Electrodeposition and plastic behavior of low-manganese zinc-manganese alloy coatings for automotive applications. *Metal Finishing*, Volume 97, Issue 5, May 1999, Page 33.
- <sup>38</sup> Shibli S.M.A., Chacko F. Development of nano CeO<sub>2</sub>-incorporated high performance hot-dip zinc coating . *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 4971–4975
- <sup>39</sup> Bonino, J.P.; Vaillant, S.; Martin, F.; Bacchin, J.; Composite coatings with talc particles, in: Fifth International Colloquium on Chromium Plating, Saint Etienne, France, May 24-27, 2004.

- 
- <sup>40</sup> De León, A.B.T.; Modificação Estrutural de Bentonitas Nacionais: Caracterização e Estudos de adsorção. 129 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.2002.
- <sup>41</sup> Leite, I. F.; Raposo C. M. O., Carvalho L. H., Silva, S. M. L., Efeito de diferentes argilas organofílicas nas propriedades de compósitos PET/Bentonita. *Revista Matéria*, v. 11, n. 3, 2006 p. 260 – 266.
- <sup>42</sup> Xiao, J., hu, Y., Wang, Z., Tang, Y., Chen, Z., Fan, W., “Preparation and Characterization of poly(butylenes terephthalate) Nanocomposites from Thermally Stable organic-modified Montmorillonite”, *European Polymer Journal*, v. 41, pp. 1030-1035, 2005.
- <sup>43</sup> Zani, M.L.; Mesures Mécaniques La mesure de rugosité? Quelques normes..et pluziers dizaines de paramètres. *Mesures* 758.pag 59-63. Oct 2003.
- <sup>44</sup> [www.zygo.com](http://www.zygo.com) acessado em outubro de 2008
- <sup>45</sup> Da Silva, F.P.; O uso da digitalização tridimensional a laser no desenvolvimento e caracterização de texturas aplicadas ao design de produtos. 179p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharias de Minas, Metalurgia e dos Materiais da UFRGS Porto Alegre, RS, Brasil. 2006.
- <sup>46</sup> Dugarte, S.Y.P; Prada, B.H., El uso de la interferometria óptica para evaluar corrosión por picadura em La aleación comercial de alumínio 3003. *Revista Latinoamericana de Metarlurgia y Materiales*, 25(2):46-52-2005.
- <sup>47</sup> Wolyneec, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. Editora Universidade de São Paulo, 2003.
- <sup>48</sup> Rammelt, U.; Reinhard, G.; Application of eletrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals. *Progress in Organic Coatings*, v. 21, p.205-226, 1992.
- <sup>49</sup> Pacheco, L.G. Análise de viabilidade de implantação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para controle de processos de tratamento de superfície no setor aeroespacial. 158 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena – SP. 2007.
- <sup>50</sup> Barranco, V.; Feliu Jr, S.; Feliu, S. EIS study of the corrosion behavior of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: directly exposed coatings. *Corrosion Science* 46 (2004) 2203-2220.

- 
- <sup>51</sup> Tomachuk, C.R.; Freire, C.M.A.; Ballester, M.; Fratesi, R.; Bellucci, F. Resistência à corrosão de revestimentos de Zn com diferentes tratamentos de cromatização. *Revista Matéria*, internet on line, v. 7, n.1, 2002.
- <sup>52</sup> Souza, M. E. P. ; Ariza, E. ; Ballester, M.; Yoshida, I.V.P.; Rocha, L. A.; Freire, C.M.A. The effect of the presence of silicone films on the corrosion resistance of Zn and ZnFe coated steel. In: Eurocorr 2004 Nice. Eurocorr 2004 - Long Term Prediction & Modelling of Corrosion, 2004.
- <sup>53</sup> Magaino S., Soga M., Sobue K., Kawaguchi A., Ishida N., Imai H.; Zinc corrosion in simulated acid rain. *Electrochimica Acta* 44 (1999) 4307±4312
- <sup>54</sup> Raeissi, K., Saatchi, A., Golozar, M.A., Tufani, A., Szpunar, J.A., The effect of electrochemical adsorbates on texture and morphology development during zinc and zinc-cobalt electrodepositions. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4674-4678.
- <sup>55</sup> Cheng Li, M. Jiang, L.L., Zhang, W.Q., Qian, Y.H., Luo, S.Z., Shen, J.N., Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline zinc coatings in 3,5% NaCl solutions. *Journal of Solid State Electrochemical* (2007) 11 – 1319-1325.
- <sup>56</sup> Manov S.; Lamazouère A.M.; Ariès L., Electrochemical study of the corrosion behavior of zinc treated with a new organic chelating inhibitor. *Corrosion Science* 42 (2000) 1235±1248.
- <sup>57</sup> Silva P. S. G.; Costa, A. N. C.; Mattos O. R.; Correia A. N.; Lima, N, P. Evaluation of the corrosion behavior of galvanized steel in chloride aqueous solution and in tropical marine environment. *Journal of Applied Electrochemistry* (2006) 36:375–383.
- <sup>58</sup> Kosec, T.; Merl, D.k.; Milosev, I. Impedance and XPS study of benzotriazole films formed on copper, copper-zinc alloys and zinc in chloride solution. *Corrosion Science* 50 (2008) 1987-1997.
- <sup>59</sup> Chung, S.C.; Sung, S.L., Hsien, C.C.; Shih, H.C. Application of EIS to the initial stages of atmospheric zinc corrosion. *Journal of Applied Electrochemistry*. 30: 607 ± 615, 2000.
- <sup>60</sup> M.C. Li , C.L. Zeng, S.Z. Luo, J.N. Shen, H.C. Lin, C.N. Cao; Electrochemical corrosion characteristics of type 316 stainless steel in simulated anode environment for PEMFC. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1735\_/1741.
- <sup>61</sup> Chung, S.C., Cheng, J.R., Chiou, S.D., Shih, H.C. EIS behavior of anodized zinc in chloride environments. *Corrosion Science* 42 (2000) 1249 ± 1268.
- <sup>62</sup> Jorcin, J.B., Orazem, M.E., Pébère, N., Tribollet, B. CPE analysis by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1473-1479.
- <sup>63</sup> Bonora, P.L.; Deflorian, I.; Fedrizzi, L. *Electrochimica acta*, 41,7-8,(1996).

---

<sup>64</sup> Bajat, J.B; Miskovic-Stankovic V.B. and Kacarevic-Popovic, Z. progress in organic coatings, 47,49 (2003).

<sup>65</sup> Shibli, S.M.A.; Chacko, F. Development of nano CeO<sub>2</sub>-incorporated high performance hot-dip zinc coating. Surface & Coatings Technology 202 (2008) 4971–4975

<sup>66</sup> Nunes, R.A.X.; Sade,W. Atrito e desgaste de recobrimentos de PET, Politeraftalato de Etileno, pós-consumo processados por aspersão térmica. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº3, p.244-247, 2007.

<sup>67</sup> Kato, K. Wear in friction – a review , Wear 241 (2000) 151-157.