INTERCORR2008_278

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo dos filmes (Bi-1,2- [trimetoxisililetano]) e (Bi-3-[trimetoxisililpropil]tetrasulfito) sobre camadas intermediárias contendo Nitratos de Cério e Lantânio aplicadas sobre a superfície de aço eletrodepósitada com liga de ZnFe.

M.C.G. Santos[1], M.Ballester[2], C.M.A. Freire[1]

Abstract

The Zinc ability to protect steel makes hot-dip galvanized (HDG) steel and Zinc electroplated steel very useful in the automotive and construction industries. However, these materials need to be protected against corrosive environments through pre-treatment, usually at Chromium based which is toxic to human being. The present work analyses a layer produced using different silanes: Bis 1,2 - [triethoxysilyl]ethane) (BTSE) and Bis-(3-[triethoxysilyl]-propyl)tetrasulfide (BTESPT) and small quantity of rare eath nitrate (Ce and La) salt, as a conversion coating for Zinc coated steel. These systems were evaluated using Tafel, Potenciodynamic Polarization Curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The EIS and Polarization results indicated that the studied systems are effective as corrosion protective layers and their behaviour depend on the type of metallic substrate. The system silanes + Rare Eath /Zinc-iron alloys presented the best behavior in terms of corrosion protection.

Keywords: Silane, EIS, Zinc-iron alloy, Rare Earth Salts

Resumo

A habilidade do zinco em proteger o aço, faz do HDG (Aço Galvanizado a Quente) e das ligas de zinco eletrodepositadas sobre aços, materiais de uso comum na indústria automotiva e de construção civil. As características protetoras desses materiais são intensificadas, entretanto, através da passivação com sais de Cromo (Cr^{+6}), que são poluentes para o meio ambiente e cancerígeno para o homem. No presente trabalho, os diferentes filmes (Bi-1,2-[trimetoxisililetano]) (BTSE) e (Bi-3-[trietoxisililpropil]tetrasulfito) (BTESPT) e pequenas quantidades de nitratos de (TR) terras raras (Cério e Lantânio) foram aplicadas sobre a superfície da liga de ZnFe, como revestimentos de conversão. Estes sistemas silanos + TR/substratos a base de zinco foram avaliados com o uso do método de Tafel, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os resultados de EIE

[1] Mestre – Estudante de Doutorado – Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia de Mecânica, UNICAMP
[1] Professora Doutora – Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia de Mecânica,UNICAMP
[2] Professora Doutora – Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física, UNICAMP

e Polarização indicaram que os sistemas estudados foram efetivos como camadas protetoras contra corrosão e seu que comportamento é dependente do tipo de substrato metálico usado. Nesse estudo, os sistemas silanos + TR/ZnFe indicaram melhor comportamento em termos de proteção à corrosão.

Palavras-chave: **Silano**, EIE, liga de ZnFe, Sais de Terras Raras

Introdução

Tratamentos de passivação a base de cromatos têm sido feitos sobre a superfície de diferentes materiais tais como: zinco, alumínio, aço, ferro e ligas, para prevenção contra corrosão. No entanto, o cromato contém cromo hexavalente (Cr^{+6}), que é tóxico para o homem e poluente para o meio ambiente [1,2], por esse motivo seu uso tem sido indesejável para a segurança industrial e ambiental [3].
Pesquisas objetivando o desenvolvimento de novos tratamentos de superfície com produtos ambientalmente corretos que possam substituir o Cr^{+6} têm tido prioridade em muitos países. Nos últimos anos, tratamentos superficiais baseados no uso de sais de terras raras e silanos têm atraído a atenção industrial, uma vez que eles podem ser usados na prevenção contra corrosão além de fornecerem melhorias na aderência de tintas. Sais de terras raras também podem ser utilizados como inibidores de corrosão [3,4,5] e/ou revestimentos de conversão [6-8]. Os mesmos autores acima mencionados também relatam, que tratamentos baseados em $La(NO_3)_3$ parecem ser ligeiramente mais eficazes do que os baseados em $Ce(NO_3)_3$ ou $Y(NO_3)_3$ [7]. O mecanismo de inibição da corrosão em zinco pré-tratados com sais de cério também foi estudado por Aramaki [3,10-11].
Os filmes contendo silanos surgem como alternativa de conversão para aços revestidos com zinco; pois contêm moléculas que podem atuar como agentes de acoplamento, promotores de aderência e protetores de superfícies [9], além disso, alguns tipos conferem proteção contra corrosão [12-15].
O desempenho contra corrosão de uma variedade de silanos tais como: UPS (Ureidopropiltrialcoxissilano), VS (Viniltrimetoxissilano), BTSE (bis-1, 2 - [trietoxisilil] etano) e BTESPT (C2H5O) 3Si-CH2CH2-Si (OC2H5) 3, foram estudados [12,16-18] e as principais conclusões extraídas são que essas moléculas podem ser utilizadas de forma eficaz contra corrosão, se aplicadas sob parâmetros adequados [19].
As camadas de conversão a base de sais de cério e lantânio e filmes de silano estão entre os potenciais substitutos aos cromatos usados para proteger o zinco e o zço galvanizado contra corrosão. No presente trabalho, camadas de filmes contendo pequena quantidade de sais de cério e lantânio somadas a filmes dos silanos BTSE e BTESPT sobre a liga de ZnFe eletrodepositada sobre aço foram estudadas usando o método de Tafel, Polarização Potenciodinâmica Anódica e Catódica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

2. Experimental

O procedimento experimental foi dividido em quatro etapas: preparação do substrato metálico, preparação e aplicação do silano e de solução de terras raras e por último a caracterização eletroquímica. O substrato utilizado foi a liga de ZnFe eletrodepositada sobre aço, usando-se um banho comercial. As soluções 0,01 M de $La(NO_3)_3$ e $Ce(NO_3)_3$ foram preparadas para darem um tratamento de camada intermediária entre o substrato de ZnFe e os filmes de silano depositados por imersão.

2.1 Preparação do substrato metálico

A superfície da liga de Zn/Fe foi limpa com detergente comercial neutro durante dois minutos e depois enxaguada com água deionizada por 30 segundos. Após a limpeza, a superfície foi ativada com solução de NaOH alcalina durante 10 minutos em banho ultra-sônico e na seqüência enxaguada com água deionizada por 30 segundos. Todas as etapas envolvendo a limpeza, ativação e aplicação da solução de silano foram realizadas em laboratório a temperatura de (25± 2)ºC. A área das amostras era de 49,4 cm^2 .

2.2 Preparação das soluções de silano

A solução de 5% de BTSE foi preparada dissolvendo o silano em uma mistura de água e etanol obedecendo as proporções: silano/água/etanol = 5/47,5/47,5 vol%. O pH final da solução ficou estabilizado em 4,2. A solução de BTSE foi estabilizada por quatro dias antes do seu uso para atingir alto grau de hidrólise e viscosidade ideal de aplicação.
A solução de 5% BTESPT foi preparada dissolvendo o silano em uma mistura de água e etanol obedecendo as proporções: silano/água/etanol = 5/2,5/92,5 vol%. O pH final da solução ficou estabilizado em 6,5. A solução de BTSE foi estabilizada por seis dias antes do seu uso para atingir alto grau de hidrólise e viscosidade ideal de aplicação.

2.3 Aplicação dos silanos e sais de terras raras sobre o substrato

A aplicação das soluções contendo os sais de terras raras e/ou silanos foi realizada em escala laboratorial pela imersão da liga de ZnFe após preparação e ativação da superfície.

A tabela 1 apresenta às amostras em estudo os tratamentos realizados de acordo com as etapas abaixo expostas:

1. Imersão na solução de terras raras durante 3 minutos e cura na estufa a 100ºC ± 5ºC por 40 minutos e na seqüência cura a temperatura ambiente durante 24 horas.
2. Imersão na solução de silano durante 3 minutos e cura na estufa a 100ºC ± 5ºC por 40 minutos e na seqüência cura a temperatura ambiente durante 24 horas.
3. Imersão na solução de silano durante 3 minutos e cura na estufa a 100ºC ± 5ºC por 40 minutos, na seqüência a amostra descansou a temperatura ambiente por 5 minutos Depois desse tratamento, a amostra foi imersa na solução de silano durante 3 minutos e uma nova cura a 100ºC ± 5ºC durante 40 minutos foi realizada. Na seqüência, o filme continuou o processo de cura a 25ºC ± 2ºC durante 24 horas. Esse procedimento é chamado de tratamento em duas etapas.

A umidade relativa (UR) era de 56%.

2.4 Análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As características eletroquímicas do sistema silano/ZnFe foram estudadas com a técnica de EIE em potencial de circuito aberto com um Potentiostato da EG&G Princeton Applied Research 273A acoplado ao FRA-Solartron. O sinal de amplitude usado foi de 5 mV no intervalo de freqüência de 10^{-2} Hz a 10^{5} Hz. Para a célula de três eletrodos foi usado o eletrodo de calomelano saturado (SCE) como referência e o de platina como contra-eletrodo. A área de trabalho exposta era de 49,4 cm^2. A solução eletrolítica usada foi a de NaCl 0,05 M.

2.5 Medidas de Polarização

Curvas de polarização das amostras e do substrato de ZnFe foram obtidas em solução de NaCl 0,05 M a 25ºC usando o eletrodo de calomelano como referência e platina como contra-eletrodo. As curvas de extrapolação de Tafel foram determinadas de num intervalo de -250 mV a 250 mV em relação ao potencial de circuito aberto numa velocidade de 0,166 mV/s. E as curvas potenciodinâmicas anódicas e catódicas foram determinadas num intervalo de -1 V a 0 V e -1 a -2 V em relação ao E_{SCE} na velocidade 0,166 mV/s respectivamente.

2.6 Ensaios de Imersão em NaCl 0,05 M

Objetivando conhecer qualitativamente o comportamento de resistência à corrosão dos sistemas silanos + TR/ZnFe e da liga de ZnFe, os mesmos foram imersos em solução de NaCl 0,05 M durante 72 horas e avaliados visualmente

3. Resultados e discussões

3.1 Resultado eletroquímico

O comportamento eletroquímico da liga de ZnFe e das amostras foi avaliado com o auxílio da técnica de Polarização Potenciodinâmica Anódica e Catódica. A Figura 1 apresenta as curvas de extrapolação de Tafel para a liga de ZnFe e para as amostras tratadas. O resultado mostrou que os tratamentos realizados reduziram a densidade de corrente anódica em torno de uma década. Entretanto, o efeito na região catódica foi mais marcante.
A corrente catódica apresentou decréscimo no seu valor quando a liga de ZnFe foi tratada com os filmes de silanos e/ou terras raras. A corrente caiu obedecendo a seguinte ordem: ZnFe > ZnFe +$Ce(NO_3)_3$ ou $La(NO_3)_3$ > ZnFe+ BTSE + $Ce(NO_3)_3$ > ZnFe+ BTSE + $La(NO_3)_3$ > ZnFe + Ce $(NO_3)_3$ ou $La(NO_3)_3$ + BTESPT > ZnFe + $Ce(NO_3)_3$ + BTSE+ BTESPT > ZnFe + $La(NO_3)_3$ + BTSE+ BTESPT. Comparando a liga de ZnFe com as amostras tratadas, fica evidenciado que o tratamento em duas ou três etapas foram responsáveis pela significativa redução da corrente catódica, além disso o sal de $La(NO_3)_3$ parece ser mais eficaz que o $Ce(NO_3)_3$. A literatura relata [14,18,20], que a proteção conferida aos filmes de silano é resultado sobretudo de um sinergismo entre o efeito físico de barreira do filme de silano responsável por reduzir a área ativa da superfície e os efeitos das reações catódicas e anódicas que atuam sobre os sítios ativos.
A fim de conhecer melhor o comportamento das amostras que apresentaram redução significativa na região catódica das curvas de extrapolação de Tafel, os ensaios de Polarização anódica e catódica foram realizados separadamente para as amostras: ZnFe + $La(NO_3)_3$ + BTSE + BTESPT , ZnFe+ $Ce(NO_3)_3$ + BTSE + BTESPT e para a liga de ZnFe.
A Figura 2 apresenta a curva anódica para o substrato de ZnFe e para as amostras tratadas em três etapas. As curvas mostram redução da densidade de corrente na seguinte ordem: ZnFe > ZnFe+ $Ce(NO_3)_3$ + BTSE + BTESPT > ZnFe + $La(NO_3)_3$ + BTSE + BTESPT. Nota-se assim, que, ao se elevar a faixa de potencial anódico, o comportamento da densidade de corrente se modifica, com do seu valor em até três décadas se compararmos o tratamento em três etapas com o sal de $La(NO_3)_3$ em relação a liga de ZnFe, o que sugere dissolução anódica com formação de Zn^{+2} [21].
A Figura 3 apresenta as reações catódicas ocorridas na superfície do substrato de ZnFe e das amostras tratadas em três etapas. O valor da densidade de corrente para as amostras tratadas

em três etapas é similar, no entanto, se comparadas a liga de ZnFe é observada uma queda no valor de densidade de corrente em cerca de três décadas. Levando em consideração as curvas de extrapolação de Tafel (Figura 1) e sua indicação de domínio catódico para as amostras, pode-se dizer que uma película externa de $Ce(OH)_3$ e uma outra interna de Ce_2O_3 podem ter sido formadas sobre a superfície da amostra reprimindo os sítios catódicos ativos e conseqüentemente o processo de corrosão do zinco com alta eficiência [22].

A Figura 4 apresenta os diagramas de impedância para a liga de ZnFe e para as amostras tratadas em três etapas. Observa-se na Figura 4(A), um aumento nos valores de |Z| para as amostras nos tempos de imersão 0 e também 72 horas, em relação ao substrato de ZnFe. Para médias e baixas freqüências nota-se ainda, que o filme contendo $La(NO_3)_3$ apresenta-se ligeiramente melhor que o filme contendo $Ce(NO_3)_3$.

O diagrama de Bode Fase, Figura 4(B), apresenta duas constante de tempo para as amostras em altas, médias e baixas freqüências e uma constante de tempo em médias e baixas freqüências para o substrato de ZnFe. A amostra contendo $La(NO_3)_3$ após 72 horas de imersão em solução salina, na faixa de alta freqüência de 10^2 Hz a 10^4 Hz, apresenta uma queda nos valores de ângulo de fase de aproximadamente 10 graus, já na região de média freqüência, 10^0 Hz a 10^2 Hz , observa-se um comportamento oposto, já que houve um aumento no valor de ângulo de fase. Estando a primeira constante de tempo em altas freqüências, associada à resistência do filme e a segunda constante de tempo à resistência da camada inorgânica interfacial podemos dizer que a proteção por barreira representada pelas amostras contendo os filmes de silano e sais de terras raras existe, e que o filme contendo uma camada intermediária com sal de $La(NO_3)_3$ parece ser o mais eficiente.

Modelos de circuitos elétricos equivalentes podem ser usados para explicar o comportamento eletroquímico obtido através de ensaios de EIE. Estes modelos baseiam-se na combinação entre resistência, capacitância e outros elementos que possuem um significado físico claro que possa ser relacionado com a resposta eletroquímica do sistema [23].

Para esta avaliação foi utilizado o modelo de circuito elétrico equivalente representado pela Figura 5, para as amostras contendo Zn/Fe + BTSE + BTESPT +$La(NO_3)_3$ e Zn/Fe + BTSE + BTESPT + $Ce(NO_3)_3$ em todos os tempos de imersão.

Todas as capacitâncias apresentadas nos circuitos foram matematicamente modeladas usando o elemento de fase constante (CPE); este elemento representa todos os fenômenos eletroquímicos dependentes da freqüência [23].

A Tabela 2 apresenta os valores dos elementos contidos no circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste para obtenção dos parâmetros eletroquímicos da liga de ZnFe e das amostras tratadas em duas etapas .para os tempos de 0; 0.7 h; 4 h; 8 h; 24 h; 48 h; 72 h de imersão em NaCl 0,05M. Os valores de Chi-quadrado para todos os ajustes na média em torno de $1,3x10^{-4}$.

De acordo com alguns autores [24, 25] a evolução da capacitância do revestimento (Cre) pode estar associada com a penetração do eletrólito no filme. Este comportamento é confirmado pelos valores de capacitância, que podem ser observados na Figura 6. Valores maiores de capacitância são obtidos para a amostra que possui o sal de $Ce(NO_3)_3$ como camada intermediária, o que pode estar relacionado a uma menor qualidade do filme em termos de proteção à corrosão por barreira.

Estas características são confirmadas pela evolução dos valores de Rt (Resistência Total) para as duas amostras, Figura 7, em comparação a liga de ZnFe. No estudo das amostras de ZnFe+$La(NO_3)_3$+BTSE+BTESPT e ZnFe+$Ce(NO_3)_3$+BTSE+BTESPT, os valores de Rt são obtidos pela soma de Re + Rp + Rtc .Como pode ser observada na Figura 7, a aplicação dos filmes contendo os silanos mais as terras raras conferem às amostras uma proteção à corrosão por barreira e fica evidente a superioridade da amostra contendo $La(NO_3)_3$ como a mais resistente.

A Figura 8 mostra as imagens para as melhores amostras após 72 horas de imersão em solução de NaCl 0,05 M e para a liga de ZnFe. Pode ser visto que as amostras com os filmes de silano mais terras raras não apresentam quase nenhum sinal de degradação mesmo após tanto tempo de imersão. Para o substrato de ZnFe sem os filmes protetores a corrosão de sua superfície é evidente. Essas análises visuais corroboram com os resultados eletroquímicos.

Conclusões

- O tratamento de conversão estudado é possível, considerando-se a resistência à corrosão determinada para as amostras revestidas com os diferentes sistemas.
- O tratamento usando os diferentes silanos mais 0,01 M de $La(NO_3)_3$ ou $Ce(NO_3)_3$ (tratamento em três etapas) aumentou a proteção a corrosão comparativamente ao substrato de ZnFe sem tratamento.
- O tratamento com BTSE mais BTESPT mais 0,01 M de $La(NO_3)_3$ parece ser ligeiramente melhor que o tratamento com o sal de $Ce(NO_3)_3$.

Referências bibliográficas

[1] KENDING M. AND BUCHHEIT R., **Proc. Corrosion** NACE, Orlando 2000.

[2] KATZ S.A., SALEM H., J. Appl. Toxicol. v.13, p. 217, 1993

[3] K.Aramaki, **Corrosion Science** v.43, p. 2201-2215, 2001

[4] BERNAL S., BOTANA F.J., CALVINO J.J., MARCOS M. , PÉREZ O. J.A., VIDAL H. J , **Alloys Compounds** v.255, p. 638, 1995

[5] LU Y.C., IVES M.B., **Corrosion Science** v. 37, p. 145, 2001.

[6] MONTEMOR, M.F., SIMÕES A.M.P, M.G.S., FERREIRA, **Prog. Org. Coat.**v. 43.p. 59,2001.

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

[8] BALASUBRAMANIAM M., MELENDRES ,C.A., MANSOUR A.N., Thin Solid Films v.347, p. 178. 1999.

[9] PLUEDDEMANN, E.P. **Silane Coupling Agents**. 2nd ed., Plenum Press., New York, 1991

[10] ARAMAKI K., **Corrosion Science** v. 44, p. 1375, 2002**.**

[11] ARAMAKI K., **Corrosion Science** v. 43, p. 1361, 2002**.**

[12] W.J. VAN OOIJ, and CHILD, T., Protecting metals with silanes coupling agents **Chemtech**.p. 26-35 v.28, **1998.**

[13] CHILD T. F AND VAN OOIJ, W.J.,**Trans IMF**, v. 77, p. 64, 1999.

[14] W.J. VAN OOIJ., AND ZHU, D., **Corrosion** v. 57, p. 413, 2001.

[15] MONTEMOR, M.F. and FERREIRA M.G.S., **Surf. Interface** Anal. v. 36, p. 773-776, 2004

[16] SUNDARARAJAN, G.P. and WJ VAN OOIJ., Silane based metal pretreatments as alternatives to chromating: Shortlisted, **Surface Engeneering**, v.15, n.2, p. 168-172, 1999.

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

[18] D.ZHU., W.J. VAN OOIJ., Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(trietoxisilil) propyltetrasulfide in sodium cloreto solution. Part 2: Mechanism for Corrosion Protection. **Corrosion Science** v. 45, p. 2177-2197, 2003.

[19] FRANQUET, A., LE PEN C., TERRYN H., and VEREECKEN, Effect of bath concentration and curing time on the struture of non-functional thin organosilane layers on aluminum, **Eletrochim. Acta**, v. 48, p. 1245-1255, 2003.

[20] TRABELSI W., DHOUIBI L., TRIKI E., FERREIRA M.G.S., MONTEMOR M.F., **Surface and Coating Tecnology** v. 192, p. 284-290, 2005

[21] FERREIRA M.G.S, DUARTE R.G., MONTEMOR M.F., SIMÕES A. M.P., Silanes and rare earth salts as chromate replaces for pré-treatments on galvanized steel, **Eletrochim. Acta,** v 49, p. 2927-2935, 2004.

[22] ARAMAKI K., The inhibition effects of cation inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl.,**Corrosion Science** v. 43, p. 2201-2215, 2001**.**

[23] K. C. H. TSAI and F. MANSFELD*. ; Determination of Coating Deterioration with EIS: Part II. Development of a Method for Field Testing of Protective Coatings **Corrosion**, v. 49, n. 9, p.726-737, 1993.

[24] COLLAZO A.; PÉREZ C.; IZQUIERDO M. AND MERINO P., Evaluation of environmentally friendly paints over weathering galvanized steel, **Progress in Organic Coatings**, v.46, p.197-210, 2003.

[25] BONORA P. L.; DEFLORIAN L.; FEDRIZZI L.; Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion, **Electrochimica ACTA**, v. 41, n.7-8, p. 1073-1082, 1996.

Figura 1

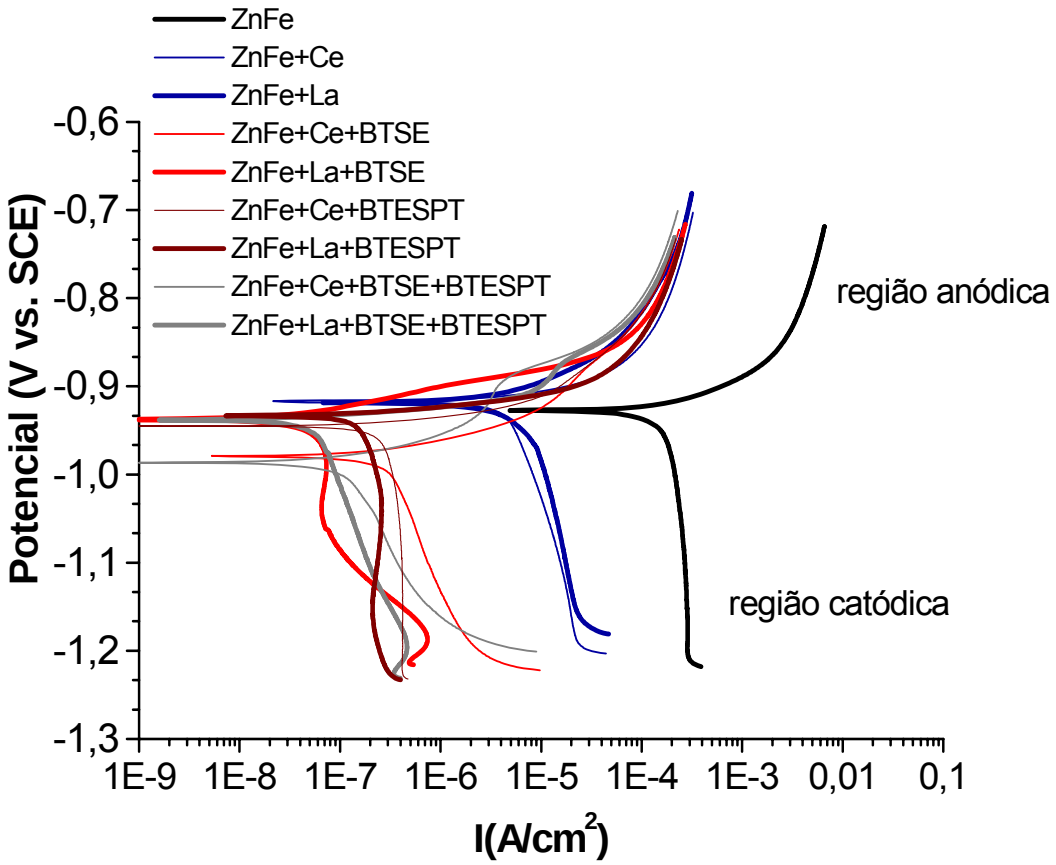

ZnFe
ZnFe+Ce
ZnFe+La
ZnFe+Ce+BTSE
ZnFe+La+BTSE
ZnFe+Ce+BTESPT
ZnFe+La+BTESPT
ZnFe+Ce+BTSE+BTESPT
ZnFe+La+BTSE+BTESPT
região anódica
região catódica
Potencial (V vs. SCE)
-0,6
-0,7
-0,8
-0,9
-1,0
-1,1
-1,2
-1,3
1E-9
1E-8
1E-7
1E-6
1E-5
1E-4
1E-3
0,01
0,1
I(A/cm2)

Figura 2

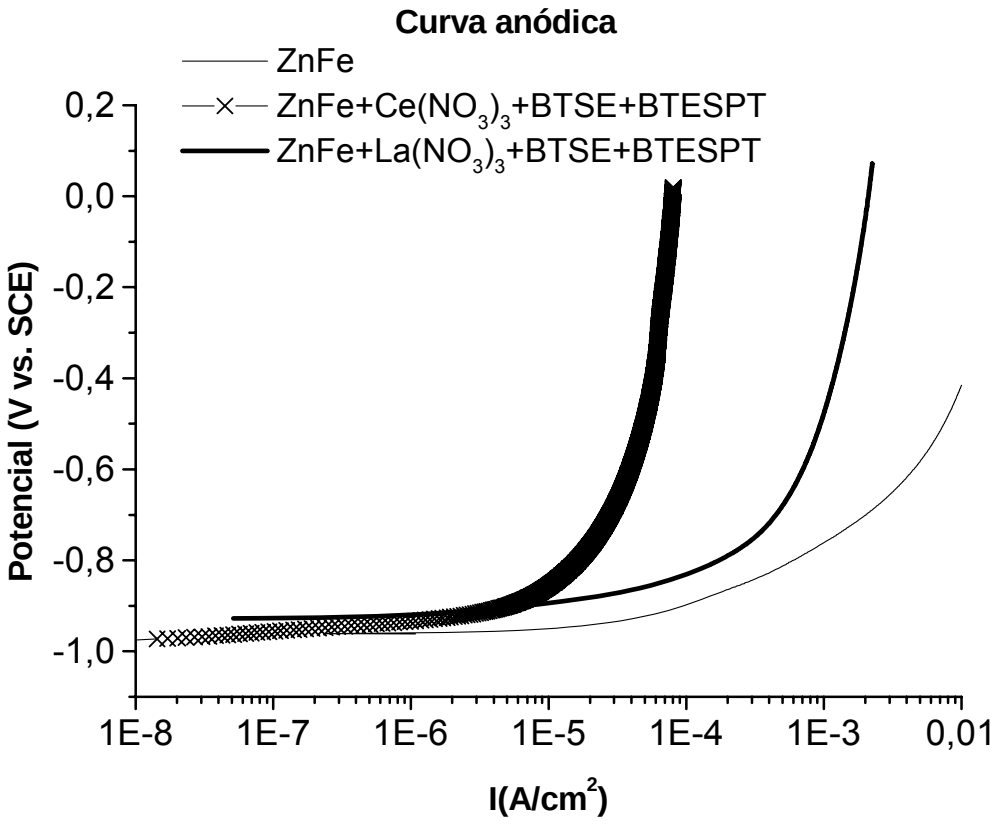

Curva anódica
ZnFe
ZnFe+Ce(NO3)3+BTSE+BTESPT
ZnFe+La(NO3)3+BTSE+BTESPT
0,2
0,0
-0,2
-0,4
-0,6
-0,8
-1,0
Potencial (V vs. SCE)
1E-8
1E-7
1E-6
1E-5
1E-4
1E-3
0,01
I(A/cm2)

Figura 3

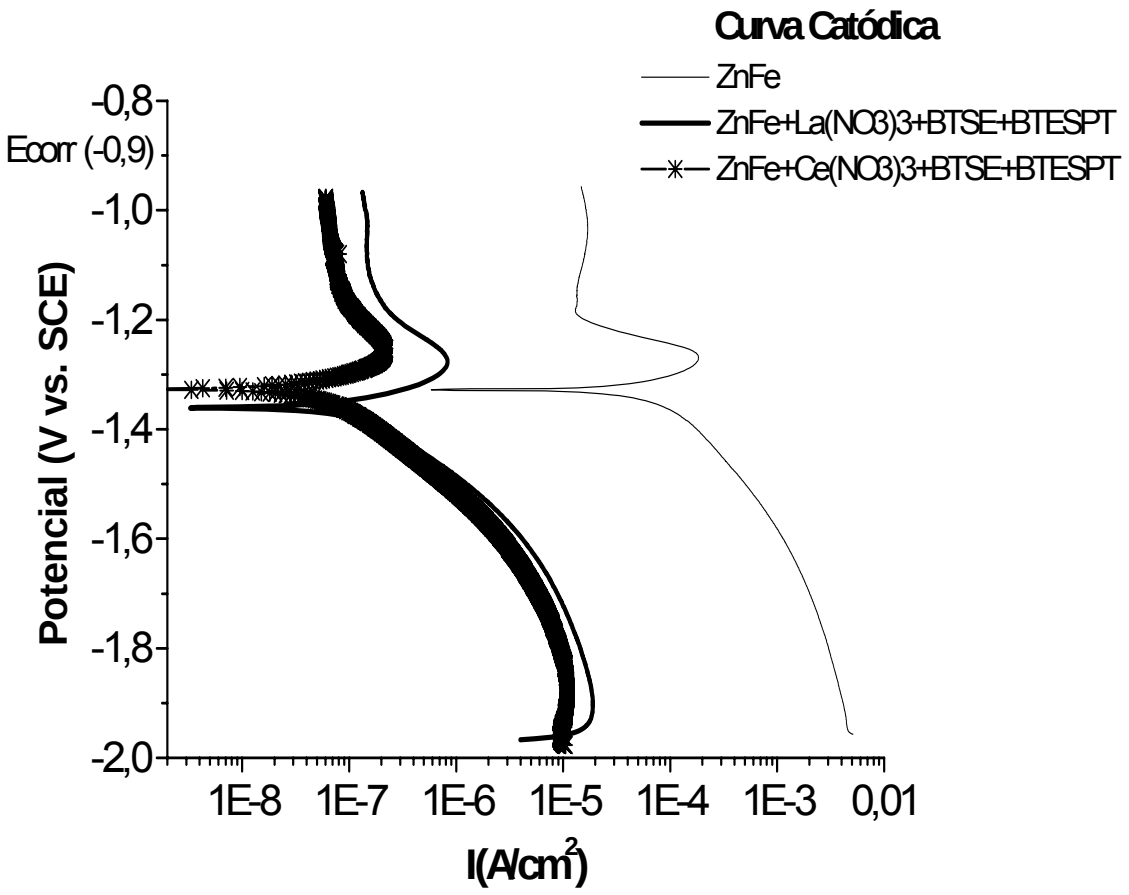

Curva Catódica
ZnFe
ZnFe+La(NO3)3+BTSE+BTESPT
ZnFe+Ce(NO3)3+BTSE+BTESPT
Ecorr (-0,9)
-0,8
-1,0
-1,2
-1,4
-1,6
-1,8
-2,0
Potencial (V vs. SCE)
1E-8
1E-7
1E-6
1E-5
1E-4
1E-3
0,01
I(A/cm2)

Figura 4

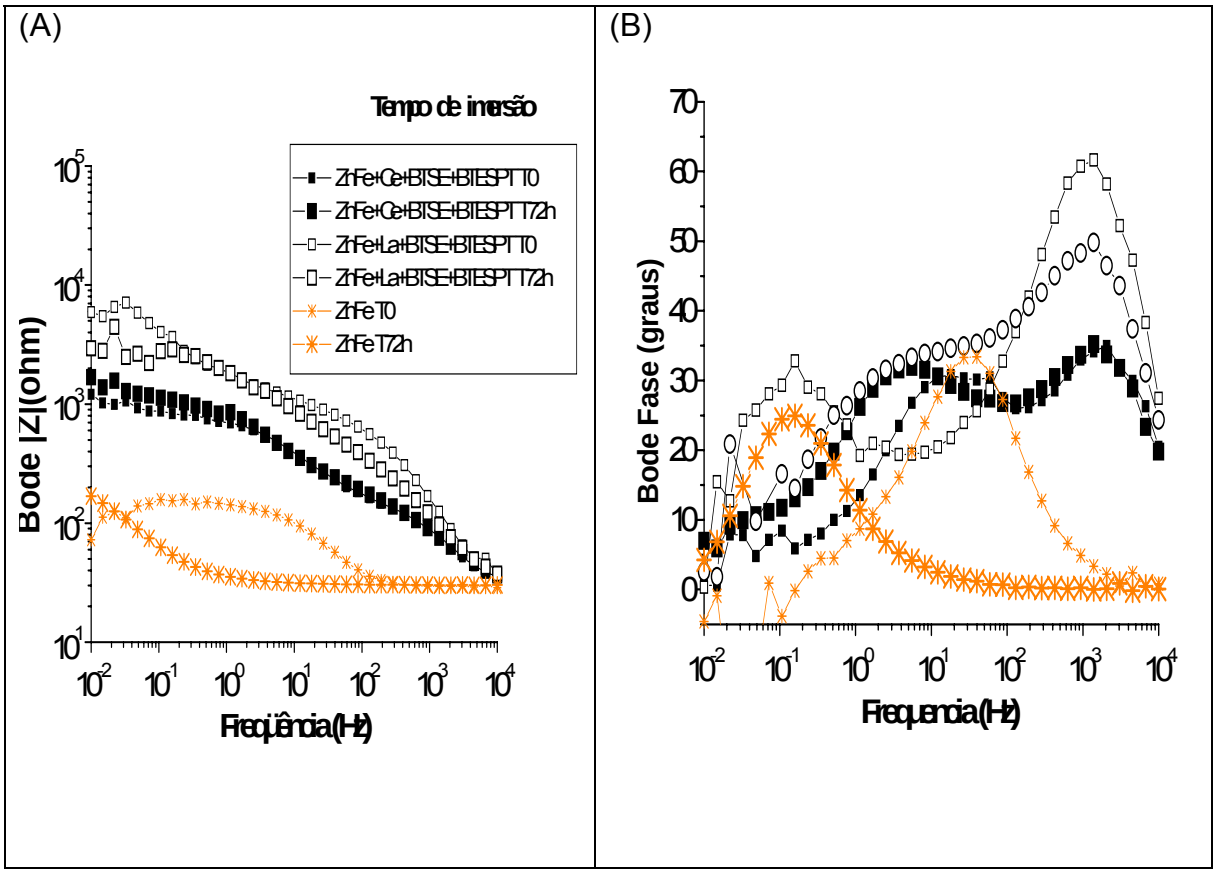
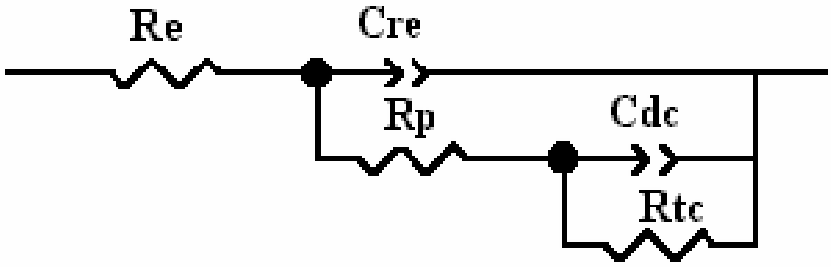

(A)
Tempo de imersão
ZnFe+Ce+BTSE+BTESPT T0
ZnFe+Ce+BTSE+BTESPT T72h
ZnFe+La+BTSE+BTESPT T0
ZnFe+La+BTSE+BTESPT T72h
ZnFe T0
ZnFe T72h
Bode |Z|(ohm)
Freqüência(Hz)
(B)
Bode Fase (graus)
Frequencia(Hz)

Figura 5



Re: Resistência do eletrólito
Rp: Resistência de poro
Rtc: Resistência à transferência de carga
Cre: Capacitância do revestimento
Cdc: Capacitância da dupla camada
Rt : (Re+Rp+Rtc) Resistência total

Figura 6

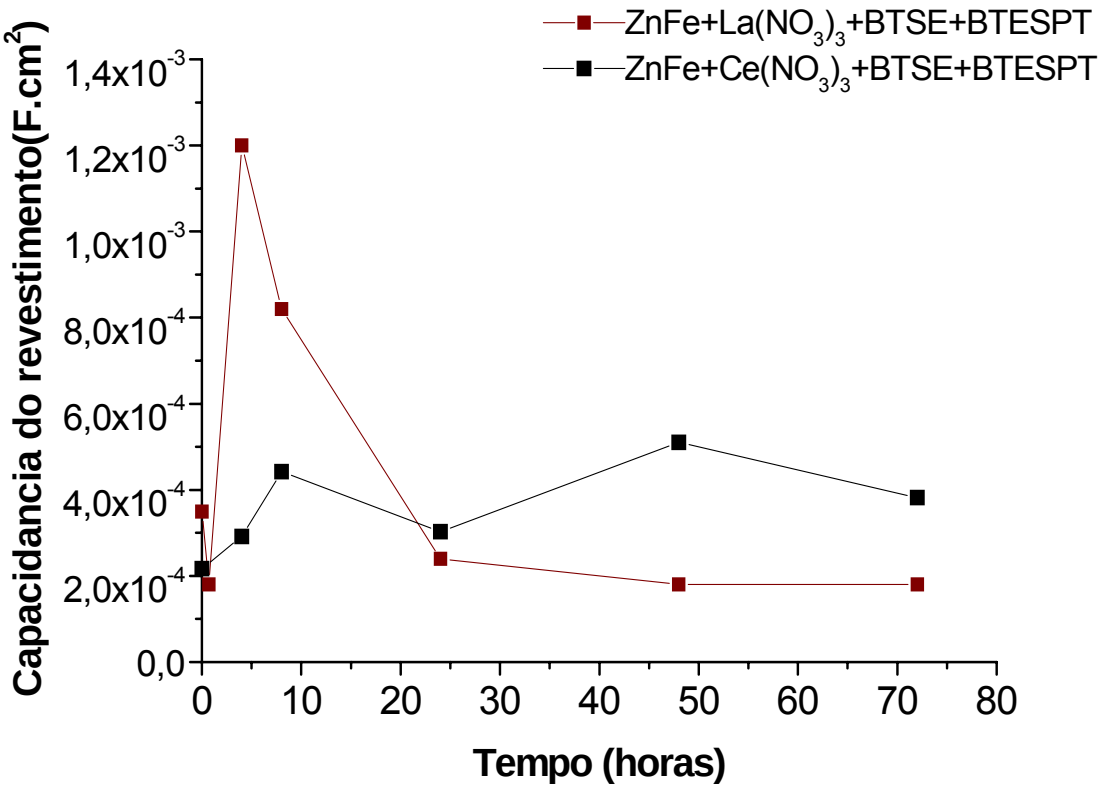

ZnFe+La(NO3)3+BTSE+BTESPT
ZnFe+Ce(NO3)3+BTSE+BTESPT
Capacidancia do revestimento(F.cm2)
1,4x10-3
1,2x10-3
1,0x10-3
8,0x10-4
6,0x10-4
4,0x10-4
2,0x10-4
0,0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
Tempo (horas)

Figura 7

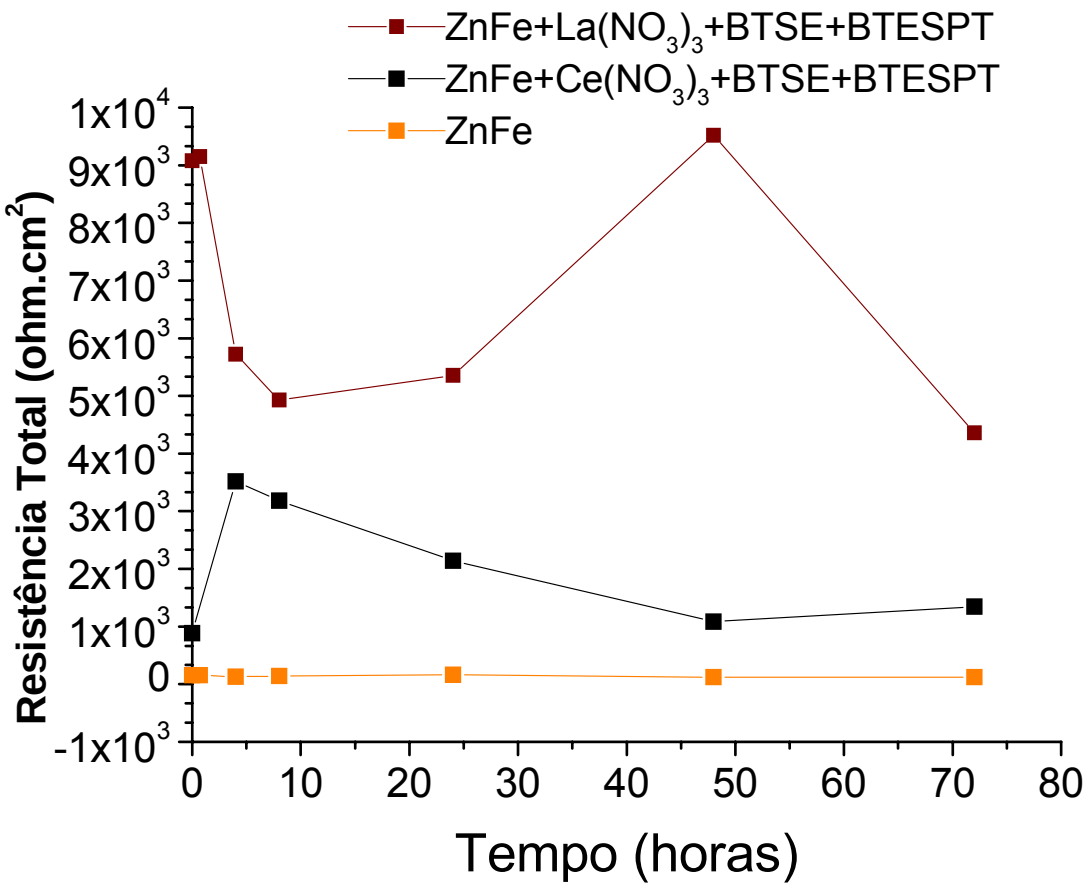

ZnFe+La(NO3)3+BTSE+BTESPT
ZnFe+Ce(NO3)3+BTSE+BTESPT
ZnFe
Resistência Total (ohm.cm2)
1x10^4
9x10^3
8x10^3
7x10^3
6x10^3
5x10^3
4x10^3
3x10^3
2x10^3
1x10^3
0
-1x10^3
0
10
20
30
40
50
60
70
80
Tempo (horas)

Figura 8

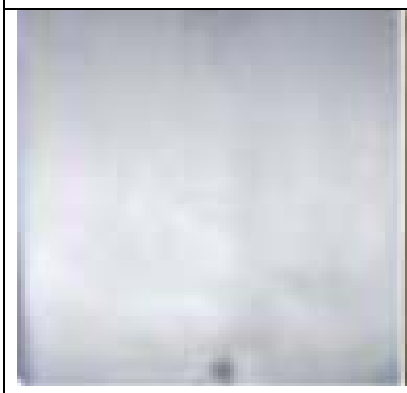
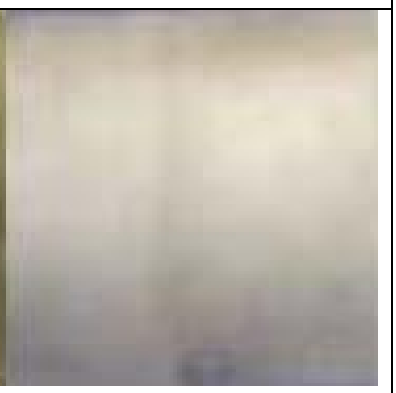
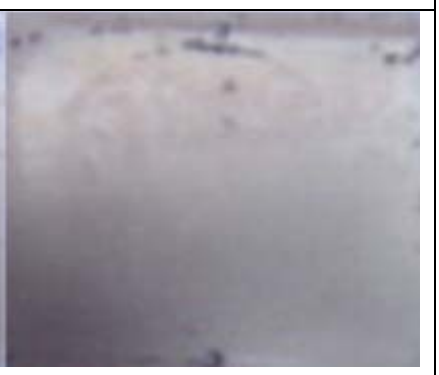
Amostras antes da imersão		
		
ZnFe	**ZnFe+BTSE+ BTESPT+Ce$(NO_3)_3$**	**ZnFe+BTSE+ BTESPT+La$(NO_3)_3$**
Amostras depois da imersão		
		
ZnFe	**ZnFe+BTSE+BTESPT+Ce$(NO_3)_3$**	**ZnFe+BTSE+BTESPT+La$(NO_3)_3$**

Tabela 1

AMOSTRAS	TRATAMENTOS		
	1	2	3
ZnFe	–	–	–
ZnFe+Ce	X	–	–
ZnFe+La	X	–	–
ZnFe+La+BTSE	X	X	–
ZnFe+Ce+BTSE	X	X	–
ZnFe+La+BTESPT	X	X	–
ZnFe+Ce+BTESPT	X	X	–
ZnFe+La+BTSE+ BTESPT	X	–	X
ZnFe+Ce+BTSE+ BTESPT	X	–	X

Tabela 2

	Tempo de imersão	R1	CPE1-T	n	R2	CPE3-T	n	R3
ZnFe	0	29	8.2×10^{-5}	0.9	29	7.1×10^{-4}	0.5	1.0×10^{2}
	0.7	28	1.5×10^{-3}	0.8	30	8.7×10^{-3}	0.1	1.0×10^{2}
	4	28	1.1×10^{-2}	0.7	39	9.0×10^{-2}	0.6	60
	8	28	1.8×10^{-2}	0.7	48	2.0	0.6	0
	24	31	2.6×10^{-3}	0.8	70	9.0×10^{-2}	0,6	60
	48	30	3.3×10^{-2}	0.8	46	9.0×10^{-2}	0,6	50
	72	30	1.8×10^{-2}	1.0	30	9.0×10^{-2}	0,8	60
	Tempo de imersão	**R1**	**CPE1-T**	**n**	**R2**	**CPE3-T**	**n**	**R3**
$ZnFe+La(NO_3)_3$+ BTSE+BTESPT	0	80	3.1×10^{-6}	0.9	1.0×10^{3}	3.2×10^{-5}	0.6	8.0×10^{3}
	0.7	31	1.7×10^{-6}	0.9	5.2×10^{2}	1.6×10^{-5}	0.4	8.6×10^{3}
	4	21	4.4×10^{-5}	0.6	2.7×10^{3}	8.0×10^{-5}	0.2	3.0×10^{3}
	8	34	8.7×10^{-6}	0.8	4.9×10^{2}	7.3×10^{-5}	0.6	4.4×10^{3}
	24	28	5.8×10^{-6}	0.8	3.3×10^{2}	1.2×10^{-5}	0,5	5.0×10^{3}
	48	27	4.3×10^{-6}	0.8	2.9×10^{2}	2.0×10^{-5}	0,4	9.2×10^{3}
	72	30	3.7×10^{-6}	0.8	2.3×10^{2}	1.6×10^{-5}	0,4	4.1×10^{3}
	Tempo de imersão	**R1**	**CPE1-T**	**n**	**R2**	**CPE3-T**	**n**	**R3**
$ZnFe+Ce(NO_3)_3$+ BTSE+BTESPT	0	30	4.7×10^{-6}	0.9	1.0×10^{2}	1.7×10^{-5}	0.7	7.5×10^{2}
	0.7*							
	4	35	2.9×10^{-6}	0.9	2.7×10^{2}	2.6×10^{-5}	0.5	3.2×10^{3}
	8	33	2.7×10^{-6}	0.9	1.4×10^{2}	4.1×10^{-5}	0,3	3.0×10^{3}
	24	31	3.1×10^{-6}	0.9	1.9×10^{2}	3.0×10^{-4}	0.5	1.9×10^{3}
	48	25	2.2×10^{-5}	0.7	1.1×10^{2}	2.9×10^{-5}	0,6	9.5×10^{2}
	72	29	1.2×10^{-5}	0.8	1.5×10^{2}	2.6×10^{-5}	0,6	$1,2 \times 10^{3}$

*** Dado experimental muito fora da curva**

Legenda das Figuras e Tabela

Figura 1 : Curva de Tafel para o substrato de ZnFe e diferentes amostras imersas em solução de NaCl 0,05M. (Tempo de imersão=0.0)

Figura 2 : Curva anódica para a amostra tratada em duas etapas. Imersão em solução de NaCl 0,05M (Tempo de imersão=0.0)

Figure 3: Curva catódica para o substrato de ZnFe e amostras tratada em duas etapas. Imersão em solução de NaCl 0,05M. (Tempo de imersão=0.0)

Figure 4 : Diagramas de Bode para o substrato de ZnFe e para as amostras tratadas em duas etapas imersas em solução 0,05M. Tempo de imersão (0 e 72 horas)

Figura 5 : Circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos diagramas

Figure 6 : Evolução da Capacitância do revestimento (CPE1-T) em função do tempo de imersão para as amostras tratadas em duas etapas.

Figura 7- Evolução da resistência total (R1+R2+R3) em função do tempo de imersão para as amostras tratadas em duas etapas.

Figura 8 : Aspecto dos substratos com e sem o tratamento com os filmes após 72 horas de imersão em NaCl 0,05M .

Tabela 1 : Amostras e tratamentos realizados sobre a superfície da liga de ZnFe.

Tabela 2 : Elementos do circuito elétricos equivalentes obtidos do ajuste com o programa Zview .