



ESTUDO DE PROBLEMAS DE CORROSÃO EM CABOS DE AÇO ZINCADO

FELISMINO DE BRITO VIANA

Outubro de 2015



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO DE PROBLEMAS DE CORROSÃO EM CABOS DE AÇO ZINCADO

Felismino de Brito Viana



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO DE PROBLEMAS DE CORROSÃO EM CABOS DE AÇO ZINCADO

Felismino de Brito Viana

1090070

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação do Doutor Francisco José Gomes da Silva, Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica do ISEP e co-orientação do Doutor Raul Duarte Salgueiral Gomes Campilho, Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica do ISEP

JÚRI

Presidente	Doutor Rui Pedro Cardoso da Silva Martinho <i>Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto</i>
Orientador	Doutor Francisco José Gomes da Silva <i>Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto</i>
Co-Orientador	Doutor Raul Duarte Salgueiral Gomes Campilho <i>Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto</i>
Arguente	Doutor NOME COMPLETO <i>Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto</i>

Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar ao Doutor Francisco José Gomes da Silva, na qualidade de orientador desta dissertação, pela sua dedicação incansável, e pela sua ajuda que foi fundamental para a realização do presente trabalho.

Ao Doutor Raul Duarte Salgueiral Gomes Campilho, na qualidade de co-orientador, pela sua ajuda e empenho.

A minha irmã Susana de Brito Viana pela ajuda na verificação ortográfica deste trabalho.

E por fim a toda a minha família, pela privação de momentos de convívio e em especial a minha esposa Elisabete Oliveira Miranda que sempre me apoiou durante o período de trabalho.

Um muito obrigado a todos.

Resumo

As cablagens metálicas são aplicadas abundantemente na montagem dos automóveis, para accionamento de diversos dispositivos, tais como a abertura de portas, abertura da mala ou da tampa do motor, abertura do tampão do depósito de combustível, accionamento do travão de mão, etc.

Nas cablagens metálicas utilizadas na indústria automóvel é comumente utilizado arame entrançado de aço zincado, o qual foi já estudado resistir à agressividade das condições em que habitualmente trabalham. No entanto, para que esta estabilidade de funcionamento exista, torna-se necessário que a qualidade do arame entrançado seja a mais adequada.

O presente trabalho surgiu da necessidade de averiguar quais as razões que estariam por detrás do aparecimento de quantidades relativamente abundantes de Óxido de Zinco (ZnO) em cablagens metálicas utilizadas na indústria automóvel, poucas semanas depois do seu fabrico.

O estudo foi levado a cabo com vista a satisfazer as necessidades de investigação deste problema por parte de uma empresa de cablagens metálicas instalada no nosso país, a FicoCables, estabelecendo quais as causas-raiz deste problema, com vista a poder evitá-lo no futuro.

O trabalho foi concluído com sucesso, tendo-se averiguado que existiam lacunas graves de limpeza do cabo entre as operações de conformação do arame e de zincagem, com deposição de elementos potenciadores do Óxido de Zinco na interface, os quais viriam a revelar-se cruciais à posteriori, para a nucleação e desenvolvimento do Óxido de Zinco na superfície do cabo.

Palavras-chave

Corrosão, Oxidação, Óxido de Zinco, Arame de aço zincado, Cablagens para automóveis.

Abstract

The metal cables are applied abundantly in the automotive assembly lines leading to drive various devices, such as opening doors, opening trunk or engine cover, open the fuel tank cap, triggering the handbrake, etc.

The wire used in automotive metallic harness is commonly braided wire galvanized steel, which has been studied to resist to the aggressions typically imposed by the conditions under which usually work. However, for this operating stability exists, it is necessary that the quality of the braided wire is the appropriate.

This work arose from the need to find out what are the reasons that were behind the appearance of relatively abundant quantities of zinc oxide (ZnO) in metallic cables used in the automotive industry, a few weeks after their manufacture.

The study was carried out to meet the research needs of the FicoCables, a company of metallic harness installed in our country, handling with that problem, establishing what are the root-causes of the problems, in order to be able to avoid it in the future.

The work was completed successfully, and it was found that there were serious shortcomings of cable cleaning between the wire forming operations and galvanizing, with deposition of Zinc oxide enhancers elements in the interface, which would prove crucial to nucleation and development of zinc oxide on the surface.

Keywords

Corrosion, Oxidation, Zinc Oxide, Zinc electroplated steel wire, Automotive harness.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

SEM	Scanning Electron Microscopy
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EPMA	Electron Prob Micro-Analises
SCC	Stress Corrosion Cranking
Ph	Potencial Hidrogeniónico

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema exemplificativo do ciclo dos metais [2]	25
Figura 2 - Formas de Corrosão - Desenho esquemático [2]	29
Figura 3- Microscopia eletrónica de varrimento: diagrama esquemático de uma coluna de um microscópio eletrónico de varrimento [4] e imagens da morfologia de superfícies de diamante obtidas através de microscopia eletrónica de varrimento [4]	38
Figura 4 - Aspeto de um equipamento de Microscopia Eletrónica de Varrimento em alto vácuo (FEI Quanta 400FEG) [5]	39
Figura 5 - Aspeto de um equipamento de Microssonda eletrónica JEOL JXA-8200. [6]	40
Figura 6 - Exemplo de um cabo de acionamento de embraiagem [8]	42
Figura 7- Esquema de Transmissão de Movimento [7]	43
Figura 8 - Várias aplicações de sistemas com acionamento por cabo metálico [7]	43
Figura 9 - Cabo metálico [7]	44
Figura 10– Enrolamento tipo corda (a) vs cabo (b) [7]	44
Figura 11 - Cabo Push/Pull. a) Núcleo reforçado, b) Núcleo reforçado com corda, c) Núcleo reforçado com cabo .[7]	45
Figura 12 - Presença global do grupo Ficosa	47
Figura 13 – Desenho tecnico do cabo de comando do assento ref. 121 912 306	49
Figura 14– Localização das diferentes amostras retiradas de cada um dos cabos.....	50
Figura 15 – Áreas escuras no cabo 1, área 1	58
Figura 16– Microanálises das áreas escuras do cabo 1, área 1, correspondentes à figura 3	59
Figura 17 – Cores e morfologias diferentes no cabo 1, área 2.....	59
Figura 18 – Microanálise correspondente à Zona 3 da figura 17.....	60
Figura 19 – Manchas escuras no cabo 1, área 2, Zonas 1 e 2 da figura 17	61
Figura 20 – Análise da substância escura apresentada no sulco do cabo 1, área 2.....	61
Figura 21 – Microanálise correspondente à Zona 4 da figura 20.....	62
Figura 22– Cores e morfologias diferentes no cabo 1, área 3	62
Figura 23 – Microanálise correspondente à zona 3 da figura 10.....	63
Figura 24 – Manchas escuras no cabo 1, área 3, zonas 1 e 2 da figura 10.....	63
Figura 25 – Diferentes cores e morfologias do cabo 1, área 4.....	65
Figura 26 – Microanálise correspondente à Zona 3 da figura 13.....	65
Figura 27 – Áreas escuras no cabo 1, área 4, zonas 1 e 2 da figura 13	66
Figura 28 – Vasta zona escura no cabo 2, área 3	66
Figura 29– Fase inicial da formação de ZnO.....	67

Figura 30 – Fase intermédia da formação de ZnO (cabo 2, área 1)	68
Figura 31– Fase intermédia da formação de ZnO (cabo 1, área 3)	68
Figura 32– Estado quase generalizado de formação de ZnO (cabo 3, área 2).....	69
Figura 33 – Fase de formação generalizada de ZnO (cabo 3, área 3)	70
Figura 34 – Análises das diferentes áreas do mesmo cabo (1), contendo carbono	71
Figura 35 – Análises de áreas diferentes do mesmo cabo (3) contendo carbono	72
Figura 36– Aspeto geral do pó de ZnO deixado sobre o adesivo de carbono.....	73
Figura 37– Aspeto geral do tubo interno de polímero.....	74
Figura 38 – Microanálise do tubo interno de polímero	74
Figura 39– Análise detalhada sobre a área 1, cabo 1.....	82
Figura 40– Análise detalhada da área 1, cabo 1.....	82
Figura 41– Microanálise das áreas escuras do cabo 1, área 1, que corresponde à figura 39.....	83
Figura 42 – Microanálise das áreas escuras do cabo 1, área 1, que corresponde à figura 39 e 40	83
Figura 43– Análise detalhada da área 2, cabo 2 (zona 1).....	84
Figura 44 – Análise detalhada da área 2, cabo 1 (zona).....	85
Figura 45– Microanálises das áreas escuras do cabo 1, área 2, que corresponde à figura 43 (à esquerda) e 40 (para a direita).....	85
Figura 46 – Análise de pormenor da área 3, cabo 1 (zona 1 a 4).....	86
Figura 47 – Microanálises das áreas escuras do cabo 1, área 3, correspondentes à figura 46 ..	87
Figura 48 – Análise detalhada da área 4, cabo 1 (zona 1).....	88
Figura 49 – Análise detalhada da área 4, cabo 1 (zona 2).....	89
Figura 50 – Microanálise das áreas escuras do cabo 1, área 4, que correspondem às figuras 48 (à esquerda) e 49 (à direita)	89
Figura 51 – Análise detalhada da área 1, cabo 2 (zona 1).....	90
Figura 52 – Análise detalhada da área 1, cabo 2 (zona 2).....	91
Figura 53 – Microanálises das áreas escuras no cabo 2, área 1, correspondentes às figuras 51 (à esquerda) e 52 (à direita)	91
Figura 54 – Análise detalhada da área 2, cabo 2 (zona 1).....	92
Figura 55– Microanálise da partícula a escuro apresentada na Figura 54.....	92
Figura 56– Análise detalhada da área 1, cabo 3 (zona 1).....	93
Figura 57 – Análise detalhada da área 1, cabo 3 (zona 2).....	94
Figura 58 – Micro-análises das áreas escuras no cabo 3, área 1, correspondentes as figuras números 56 (à esquerda) e 57 (à direita).....	94
Figura 59 – As micrografias correspondentes à área analisada, utilizando eletrões secundários (à esquerda) e eletrões secundários retrodifundidos (à direita)	95

Figura 60 – Os espectros obtidos para cada elemento detetado na análise genérica anterior, o que permite identificar os elementos presentes na área em análise.....	96
Figura 61 – Amostra sujeita a análises EPMA seguindo uma linha.....	96
Figura 62 – As análises EPMA seguindo uma linha a partir da resina exterior para o substrato de aço e isolando a intensidade e a área em que cada elemento está contido	97
Figura 63 – Análise EPMA seguindo uma linha desde o exterior até ao substrato de aço - espectro composto.....	98

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Referência das amostras envolvidas no estudo	50
Tabela 2– Análise genérica da área 1 dos três cabos.....	52
Tabela 3 - Análise genérica da área 2 dos três cabos.....	54
Tabela 4 – Análise genérica da área 3 dos três cabos.....	55
Tabela 5– Análise genérica da área 4 dos três cabos.....	57
Tabela 6 – Análise genérica sobre a área 1 de três cabos.....	76
Tabela 7 – Análise genérica sobre a área 2 dos três cabos.....	77
Tabela 8 – Análise genérica sobre a área 3 dos três cabos.....	79
Tabela 9 – Análise genérica sobre a área 4 dos três cabos.....	80

Índice

Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xiii
Glossário de Termos.....	Erro! Marcador não definido.
nucleação.....	Erro! Marcador não definido.
Índice de Figuras.....	xv
Índice de Tabelas.....	xvii
Índice.....	xix
1. <i>Introdução</i>	21
1.1. Enquadramento.....	21
1.2. Objetivos.....	22
1.3. Metodologia.....	22
1.4. Estrutura.....	23
2. <i>Revisão Bibliográfica</i>	25
2.1. A corrosão.....	25
2.1.1. Conceito de corrosão.....	25
2.1.2. Importância da corrosão.....	26
2.1.3. Custos da corrosão.....	26
2.2. Oxidação - Redução.....	26
2.3. Formas de corrosão.....	27
2.4. Meios corrosivos.....	29
2.5. Métodos de combate à corrosão.....	32
2.6. Inibidores de corrosão.....	33
2.5. Revestimento de superfícies como protecção contra a corrosão.....	33
2.6. O Zinco.....	34
2.6.1. Problemas de corrosão relacionados com o Zinco.....	35
2.6.2. Precursores de Óxido de Zinco.....	36
2.7 Metodologias de análise próprias para a investigação da corrosão.....	37
2.7.1 Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV / SEM).....	37
2.7.2 Microsonda Eletrónica (EPMA).....	40
2.8 Cabos de Aço.....	42
2.8.1 Cabo de controlo para automóveis.....	42

2.2.1. Cabos metálicos utilizados na indústria automóvel e suas configurações	43
3. <i>Desenvolvimento</i>	47
3.1. Caracterização da empresa	47
3.2. Caracterização do problema.....	48
3.3. Objetivos do trabalho prático.....	49
3.4. Metodologias usadas para a caracterização do problema	50
3.4.1. Metodologia utilizada.....	50
3.4.2. Metodologia de análise	51
3.5. Análise dos cabos após três semanas de fabrico	51
3.5.1. Resultados gerais por área	51
3.5.2. Análise detalhada	58
3.5.2.1 Manchas escuras e sulcos.....	58
3.5.3. Formação e desenvolvimento do ZnO.....	67
3.5.4. Análise da presença de carbono e outros elementos sobre os fios.....	70
3.5.5. Pó de ZnO extraído	72
3.5.6. Tubo interno de polímero	73
3.5.7. Conclusões parciais	74
3.6. Análise dos cabos acabados de fabricar	76
3.6.1 Resultados gerais por área	76
3.6.2 Análise de aspetos individuais	81
3.6.2.1. Conteúdos estranhos encontrados.....	81
3.7. Análise da interface Zinco - Aço	95
3.8. Resumo dos resultados e possíveis causas.....	98
4. <i>Conclusões</i>	101
5. <i>REFERÊNCIAS</i>	103

1. Introdução

1.1. Enquadramento

As cablagens de aço incorporadas na carroçaria automóvel são algo que raramente se valoriza, exceto quando existem problemas. Executam inúmeras funções de acionamento dos mais diversos dispositivos mecânicos no veículo, permitindo alguma comodidade ao condutor, o qual pode abrir a tampa do motor ou a mala através de um simples gesto, mantendo-se sentado no seu lugar.

No entanto, as cablagens apresentam uma complexidade elevada, logo à partida pelo trajeto que necessitam cumprir dentro de cada uma das partes constituintes da carroçaria automóvel, mas também porque não podem ser geradoras de ruído, devem evitar que atos de vandalismo (abertura indevida de portas) possam ser bem-sucedidos e devem ainda permitir os acionamentos de uma forma cómoda.

Para que haja comodidade no acionamento de um determinado dispositivo através da respetiva cablagem, é necessário que a força exigida à pessoa que promove o movimento não seja exagerada. Assim, existem normas que delimitam a força máxima que deverá ser exigida ao manipulador, dependendo do acionamento que se está a efetuar.

Existem condicionalismos externos que podem influenciar negativamente a força a ser aplicada: o percurso do cabo (curvas apertadas implicam um incremento do atrito e, com isso, um aumento da força de manipulação necessária), assim como o estado do cabo metálico, que normalmente circula pelo interior de um tubo plástico.

É precisamente o estado superficial deste cabo metálico que se pretende estudar, pois quando sujeito à normalmente denominada “corrosão branca”, o incremento de partículas de Óxido de Zinco (ZnO) na periferia do cabo, originam a que haja um incremento do atrito, o qual tem implicações diretas na força de manipulação necessária, podendo facilmente ultrapassar os limites normalmente estabelecidos como limite para uma cómoda manipulação do acionamento.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal proceder ao estudo da superfície de cabos constituídos por fios de aço zincado, analisando os constituintes na sua superfície e tentando identificar as causas que estiveram na origem da sua nucleação e desenvolvimento, nomeadamente:

- Extensão das zonas afetadas;
- Morfologia das mesmas;
- Sua constituição;
- Causas que possam ter estado na origem da sua nucleação e desenvolvimento.

Para a prossecução do objectivo anteriormente referido, tornar-se-á necessário:

- Analisar os cabos metálicos sujeitos a este problema, através de diferentes técnicas de caracterização;
- Tentar compreender os mecanismos de nucleação e desenvolvimento dos constituintes presentes na superfície dos fios zincados;
- Efetuar um estudo da secção do fio, de forma a compreender a espessura e uniformidade do revestimento de Zinco;
- Analisar a interface entre o revestimento e o fio de aço;
- Proceder a uma análise adequada dos fenómenos observados;
- Proceder à identificação das possíveis causas do problema.

1.3. Metodologia

A elaboração do presente trabalho seguiu a metodologia que seguidamente se descreve:

- Análise de três cablagens novas, acabadas de fabricar, cumprindo exactamente as mesmas diretivas que as cablagem que apresentavam problemas;
- Análise de três cablagens sujeitas a corrosão branca, possuindo cerca de três semanas de vida útil, após conclusão da fabricação, e não tendo sido expostas a qualquer ambiente nocivo;

- Análise de cabos em corte, por forma a verificar a adesão do revestimento, a sua espessura e uniformidade, e eventuais vestígios de substâncias nocivas;
- Realização de análises com recurso à Microscopia Electrónica de Varrimento (*SEM – Scanning Electron Microscopy*), Micro-Análise por Raios-X (*EDS – Energy Dispersive Spectroscopy*) e Microsonda (*EPMA – Electron Probe Micro-Analysis*);
- Recolha e análise dos resultados correspondentes às análises atrás mencionadas;
- Redacção da presente dissertação.

1.4. Estrutura

A estrutura deste trabalho está assente essencialmente em duas partes: uma Revisão Bibliográfica inicial, onde se pretende enquadrar o leitor com os temas envolvidos nesta dissertação, passando em revista os desenvolvimentos técnicos e científicos que foram publicados em livros e periódicos científicos dedicados à matéria, e o Desenvolvimento do Trabalho Prático propriamente dito, com referência à forma como o ‘trabalho foi desenvolvido, assim como o tratamento e análise crítica dos resultados.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. A corrosão

Os problemas relacionados com a corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, ferroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, em obras de arte como monumentos e esculturas, etc. Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente a transformar os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam [1.]

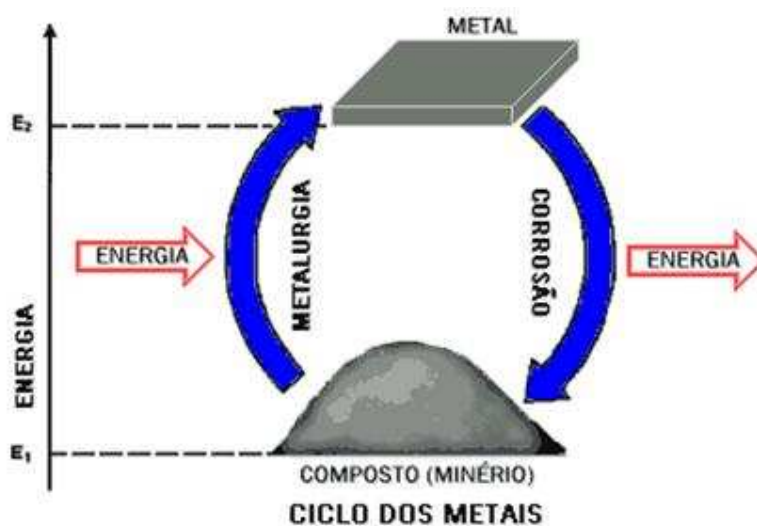


Figura 1 - Esquema exemplificativo do ciclo dos metais [2]

2.1.1. Conceito de corrosão

Num aspeto geral e aceite universalmente, pode-se definir a corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representam alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso [1].

2.1.2. Importância da corrosão

No seu todo este fenômeno assume uma importância transcendente na vida moderna, que não pode prescindir dos metais e suas ligas.

Algumas dessas ligas estão presentes em estruturas metálicas enterradas ou submersas, tais como minerodutos, oleodutos, gasodutos, cabos de comunicação e de energia elétrica, tanques de armazenamento de combustíveis como gasolina, álcool e óleo diesel, emissários submarinos; nos meios de transportes, como comboios, navios, aviões, automóveis, caminhões e autocarros; nas estruturas metálicas sobre o solo ou aéreas, como torres de linhas de transmissão de energia elétrica, postes de iluminação, linhas telefônicas, tanques de armazenamento, instalações industriais, viadutos, pontes; em equipamentos eletrônicos, torres de transmissão de estações de rádio, antenas, etc. [1].

2.1.3. Custos da corrosão

Os custos com a não prevenção da corrosão podem ser vários, exigindo a substituição das peças ou equipamentos que tiverem estado sujeitas a corrosão, incluindo-se energia e mão-de-obra, paragens inesperadas da produção para a substituição de componentes que, por sofrerem essa corrosão, chegaram ao seu fim de vida.

2.2. Oxidação - Redução

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na interface (superfície) entre o metal e o meio corrosivo.

Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, pode-se considerar os processos de corrosão como reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Logo, a corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo a partir de sua superfície.

As reações de redução-oxidação ou oxirredução (também conhecido como reação redox) são reações de transferência de elétrons. Esta transferência produz-se entre um conjunto de

espécies químicas, um oxidante e um redutor (uma forma reduzida e uma forma oxidada, respetivamente), respeitando o seguinte conceito:[1]

- Oxidação: é um processo que resulta na perda de um ou mais elétrons pelas substâncias (átomos, íons ou moléculas).
- Redução: é um processo que resulta em ganho de um ou mais elétrons pelas substâncias (átomos, íons ou moléculas).
- Agente oxidante: é aquele que aceita elétrons e é reduzido durante o processo.
- Agente redutor: é aquele que perde elétrons e que se oxida no processo.

A redução e a oxidação ocorrem normalmente de forma simultânea.

2.3. Formas de corrosão

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos. As formas (ou tipos) de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se ter corrosão segundo [1]:

- **A morfologia** — uniforme, por placas, alveolar, por picadas, intergranular (ou intercrystalina), intragranular (ou transgranular ou transcrystalina), filiforme, por esfoliação, gráfita, dezincificação, em torno de cordão de soldadura e empolamento pelo hidrogénio;
- **As causas ou mecanismos** — por circulação do ar, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de soldadura, seletiva (gráfita e dezincificação), empolamento ou fragilização pelo hidrogénio;
- **Os fatores mecânicos** — sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- **O meio corrosivo** —: atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos, etc.;
- **A localização do ataque** — por picadas, uniforme, intergranular, transgranular, etc.

A caracterização da forma de corrosão auxilia permite uma melhor percepção no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção, pelo que serão apresentadas seguidamente as características fundamentais das diferentes formas de corrosão (Figura 2):

- **Uniforme:** a corrosão processa-se em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura. É chamada por vezes de corrosão generalizada, mas essa terminologia não deve ser usada só para corrosão uniforme pois pode-se ter também corrosão por picadas ou alveolar generalizada, isto é, em toda a extensão da superfície corroída.
-
- **Por placas:** a corrosão localiza-se em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com crateras mais ou menos suaves.
- **Alveolar:** a corrosão processa-se na superfície metálica, produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.
- **Puntiforme ou por picadas:** a corrosão processa-se em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica, produzindo picadas que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro.
- **Intergranular:** a corrosão processa-se entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde as suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, tendo-se então a corrosão sob tensão fraturante (CTF) (*Stress Corrosion Cracking* — SCC)
- **Empolamento pelo hidrogénio:** o hidrogénio atómico penetra no material metálico e, como tem pequeno volume atómico, difunde-se rapidamente em regiões com discontinuidades, como inclusões e vazios, transformando-se em hidrogénio molecular, H_2 , exercendo pressão e originando a formação de bolhas, daí o nome de empolamento.
- **Em torno do cordão de soldadura:** forma de corrosão que se observa em torno de cordões de soldadura. Ocorre em aços inoxidáveis não estabilizados ou com teores de carbono maiores que 0.03%, e onde a corrosão se processa de forma intergranular.

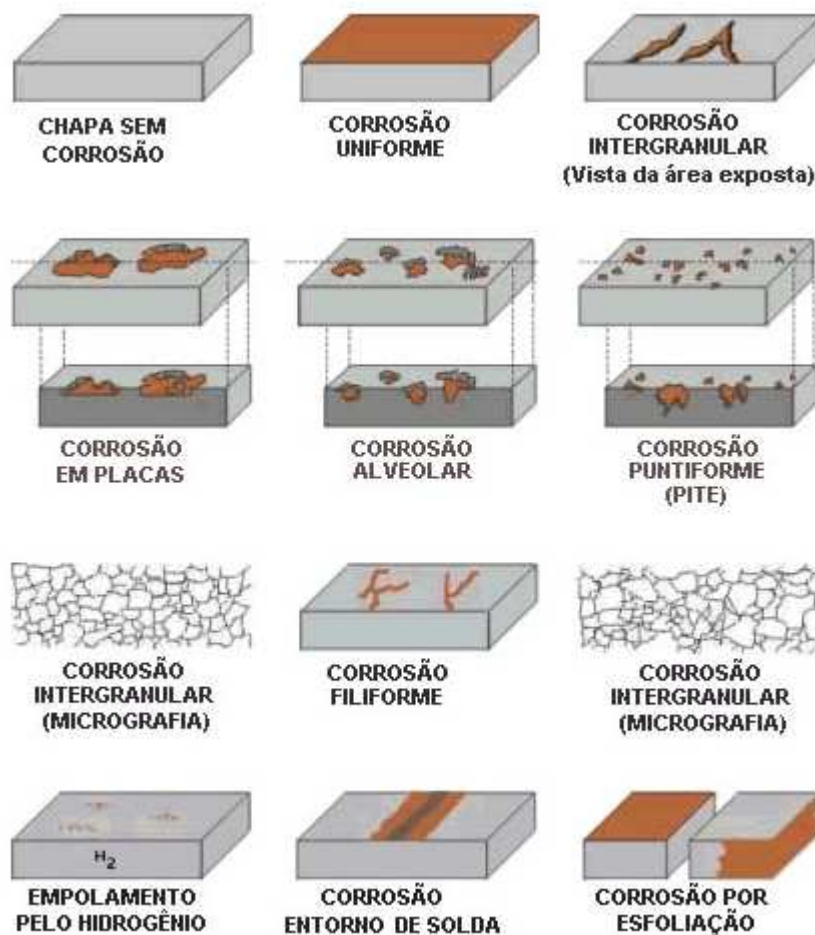


Figura 2 - Formas de Corrosão - Desenho esquemático [2]

2.4. Meios corrosivos

Neste ponto, são apresentados os meios corrosivos mais frequentemente encontrados [1]:

- Atmosfera;
- Águas naturais;
- O solo;
- Produtos químicos;
- Em menor escala, alimentos, substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeiras e plásticos.

Atmosférica

A ação corrosiva da atmosfera depende fundamentalmente dos seguintes fatores:

- Humidade relativa;
- Substâncias poluentes — partículas e gases;
- Temperatura;
- Tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica.

A corrosão atmosférica seca ocorre em atmosfera isenta de humidade, sem a presença de qualquer filme de eletrólito na superfície metálica.

Pode-se apresentar algumas observações de carácter geral relacionadas com a corrosão atmosférica:

- No início da corrosão, a sua velocidade só depende da composição da atmosfera, independentemente da composição do material metálico;
- Quando se forma o produto de corrosão, o material passa a ser corroído a uma velocidade que depende da composição do material e do produto de corrosão;
- Em atmosferas poluídas (SO_2 , NaCl, humidade relativamente alta), a velocidade de corrosão vai depender da composição do material metálico pois, nesse caso, o produto de corrosão geralmente não tem características protetoras;
- Em atmosferas não-poluídas, a ferrugem é constituída pelo $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$, insolúvel — logo, uma vez formada, essa camada de óxido dá uma relativa proteção contra posteriores ataques;
- As chuvas podem ter uma ação benéfica em atmosferas poluídas, já que a lavagem da superfície metálica exposta impede a concentração de agentes atmosféricos corrosivos sobre o material;
- Em atmosferas poluídas, é conveniente o emprego de revestimentos protetores, como películas de tinta de alto desempenho.

Águas Naturais

Os materiais metálicos em contato com a água, tendem a sofrer corrosão, a qual vai depender de várias substâncias que podem estar a contaminar a mesma. Entre os contaminantes mais frequentes, temos:

- Gases dissolvidos — oxigénio, nitrogénio, dióxido de carbono, cloro, amónia, dióxido de enxofre, trióxido de enxofre e gás sulfídrico;
- Sais dissolvidos, como por exemplo, cloretos de sódio, de ferro e de magnésio, carbonato de sódio, bicarbonatos de cálcio, de magnésio e de ferro;
- Matéria orgânica de origem animal ou vegetal;
- Bactérias, limos e algas;
- Sólidos suspensos.

Solo

O comportamento do solo como meio corrosivo deve ser considerado de grande importância, levando-se em consideração as enormes extensões de tubulações enterradas, como oleodutos, gasodutos, adutoras e minerodutos. A corrosão em tubagens ou tanques contendo combustíveis, pode causar perfurações que provocam vazamentos, com consequente contaminação do solo ou de lençóis freáticos, e com possibilidade de incêndios e explosões. A velocidade de corrosão no solo não é muito influenciada por pequenas variações na composição ou estrutura do material metálico, sendo mais influente a natureza do solo.

A ação corrosiva dos solos pode ser originada por várias variáveis, mas normalmente ocorre a combinação das mesmas. As características físico-químicas do solo que podem influir mais diretamente na sua ação corrosiva são:

- Presença de água;
- Presença de sais solúveis;
- Presença de gases;
- Acidez;
- pH;
- Resistividade elétrica;
- Potencial “redox”.

Estas características não são totalmente independentes, havendo combinação das mesmas. Assim, como exemplo mais simples, pode-se citar a influência que a presença de água e de sais solúveis vai exercer sobre a resistividade elétrica, que será mais baixa com o aumento do teor de água e de sais solúveis. Como a corrosão nos solos é um processo eletroquímico, as resistividades baixas favorecem o mesmo.

Produtos químicos

Em equipamentos usados em processos químicos, deve-se levar em consideração duas possibilidades: deterioração do material metálico do equipamento e contaminação do produto químico. Em alguns casos, os fatores que influenciam o processo são vários e complexos. Entre eles poderemos referir a pureza do metal, contacto de metais dissimilares, natureza da superfície metálica, pureza do produto químico, concentração, temperatura e ventilação.

Solventes Orgânicos

Como os solventes orgânicos são compostos com ligações covalentes, não são considerados eletrólitos. Os casos de corrosão originados por esses solventes ficam mais relacionados com a presença de impurezas que podem existir nos mesmos, tornando-os corrosivos para determinados materiais metálicos. Assim, é bem conhecida a ação da água aquecida ou do vapor de água sobre alguns solventes clorados, produzindo hidrólise dos mesmos, com formação de ácido clorídrico e ocasionando corrosão nos materiais metálicos

Madeira e Plásticos (Polímeros)

Embora não sejam muito frequentes casos de corrosão associados com madeira e plásticos, deve-se considerar a possibilidade de tais materiais sofrerem decomposição, originando produtos corrosivos. Assim, a madeira pode emitir vapores corrosivos, geralmente constituídos por ácido acético, provenientes da hidrólise de substâncias orgânicas.

No caso de plásticos, pode ter-se a formação de vapores corrosivos originados por decomposição, geralmente térmica ou, em alguns casos, microbiológica. Os plásticos contêm compostos orgânicos halogenados, onde se formam produtos mais corrosivos quando decompostos termicamente.

2.5. Métodos de combate à corrosão

O conhecimento do mecanismo das reações envolvidas nos processos corrosivos é pré-requisito para um controlo efetivo dessas reações. Nem a corrosão nem o seu controle podem ser tratados isoladamente; o estudo de um pressupõe o estudo do outro, pois o próprio mecanismo de corrosão pode sugerir alguns modos de combate ao processo corrosivo.

No estudo de um processo corrosivo, devem ser sempre consideradas as variáveis dependentes do material metálico, da forma de aplicação e do meio corrosivo. Apenas o estudo conjunto dessas variáveis permitirá indicar o material mais adequado para resistir a determinado meio corrosivo [1].

2.6. Inibidores de corrosão

Inibidor de corrosão é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão. Substâncias com essas características são usadas como um dos melhores métodos para proteção contra a corrosão, tendo surgido novas pesquisas visando a utilização de novos compostos com esse objetivo, estimuladas por diversas indústrias. Para que a utilização dos inibidores seja satisfatória, é preciso considerar, fundamentalmente, quatro aspectos, descritos a seguir. O primeiro corresponde às causas da corrosão no sistema, a fim de identificar os problemas que podem ser solucionados com o emprego de inibidores. Em segundo lugar, vem o custo da sua utilização, para verificar se excede ou não o das perdas originadas pelo processo corrosivo. Nessa avaliação deve-se levar em consideração, evidentemente, fatores tais como [1]:

- Aumento da vida útil do equipamento;
- Eliminação de paragens produtivas não programadas;
- Prevenção de acidentes resultantes de fraturas por corrosão;
- Aspeto decorativo de superfícies metálicas;
- Ausência de contaminação de produtos, etc.

Em seguida, vêm as propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores a serem usados, a fim de verificar a sua compatibilidade com o processo em operação e com os materiais metálicos usados.

2.5. Revestimento de superfícies como protecção contra a corrosão

A causa básica da corrosão é conhecida. Os metais apresentam uma condição termodinâmica instável e tendem a mudar para uma condição estável pela formação de óxidos, hidróxidos, sais, etc. Dessa maneira, a corrosão é um processo natural, mas indesejável. Para combater, ou melhor, atenuar essa tendência termodinâmica dos metais, dispõe-se de vários métodos.

A maioria dos métodos de controlo da corrosão consiste em intercalar uma camada protetora entre o metal e o meio corrosivo. Essas camadas protetoras são de formação natural ou artificial e, em alguns casos, simultânea. A eficiência desses revestimentos ou recobrimentos protetores depende, todavia, da preparação da superfície recetora. Uma superfície bem limpa, livre de ferrugem, lubrificantes, sujidades e humidade, é tida como o melhor substrato a um bom recobrimento protetor ou decorativo. Pode-se, então, dizer que esse recobrimento não é melhor do que a superfície à qual foi aplicado, e o seu desempenho é função direta da limpeza e preparação da superfície a proteger. Justifica-se, portanto, antes do estudo de revestimentos protetores, a apresentação das técnicas mais usuais para se conseguir superfícies adequadas à aplicação dos mesmos. Levando-se em conta que a preparação ideal de uma superfície metálica é dificilmente obtida, esse lado da questão envolve não só problemas de ordem técnica, como também de ordem económica.

Pode-se, assim, afirmar que não existe um tratamento preparatório de superfícies metálicas de carácter universal. São diversas as variáveis, o tipo do metal, fim a que se destina, condições económicas, além da quantidade e qualidade das impurezas ou sujidades a ser removidas [1].

2.6. O Zinco

O zinco protege catodicamente o ferro, isto é, quando da exposição do aço revestido com zinco (galvanizado) a um eletrólito, haverá a formação de uma pilha galvânica onde o zinco atuará como ânodo e o ferro como cátodo. A exposição do zinco a condições atmosféricas aciona o mecanismo de formação de uma película de hidróxido de zinco, $Zn(OH)_2$, na sua superfície, devido ao oxigénio do ar. Essa camada é convertida em carbonato básico de zinco, $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, devido à presença de água e dióxido de carbono na atmosfera. Este processo designa-se por passivação do zinco. O carbonato básico de zinco, quando cobrindo totalmente a superfície do zinco, tem por objetivo reduzir a velocidade de corrosão do zinco metálico, pois em atmosferas com ar seco, a sua estabilidade é alta e também a camada formada é muito aderente e não-porosa. Entretanto, ao ser exposto a uma atmosfera húmida e confinada, a condensação da humidade saturada e ácido carbónico (H_2CO_3), atacam o zinco e impedem que haja a oxidação natural (passivação), que daria a proteção ao material (aço). Neste caso há a formação de um produto de corrosão sob a forma de pó com coloração cinza-escura nas regiões atacadas do zinco. Este produto não protege o zinco contra a sua corrosão, pois não é aderente e é conhecido como corrosão ou oxidação branca do aço galvanizado. Superfícies de

ço galvanizado em contato entre si e expostas a regiões confinadas, diferentemente ventiladas e com condensação de humidade, possibilitam igualmente a formação de pilhas de ventilação diferencial. A atmosfera corrosiva tem forte dependência de fatores como humidade relativa, substâncias poluentes, temperatura e tempo de exposição da superfície metálica ao eletrólito, além de fatores climáticos como vento, chuva e incidência solar. Para se evitar a corrosão branca do aço galvanizado, têm sido recomendadas medidas de proteção tais como: evitar humidade, inibidores químicos de corrosão e a cromatização após a galvanização [3].

2.6.1. Problemas de corrosão relacionados com o Zinco

O zinco é o metal mais indicado e mais utilizado para a proteção de superfícies metálicas contra a corrosão, devido à sua facilidade de aplicação e ao seu baixo custo. Através de cálculos termodinâmicos e de medidas de potencial de eletrodo, vemos que o zinco é um metal bastante reativo, portanto com uma tendência apreciável para se corroer. Na prática, o zinco sacrifica-se sofrendo corrosão, protegendo assim o metal-base.

A cobertura de zinco, quando danificada, funciona como proteção catódica. Esta prolongará a vida útil do substrato e dependerá da espessura da camada de zinco e da extensão da área exposta. Se considerarmos o revestimento galvanizado numa estrutura de aço que foi arranhada acidentalmente durante o descarregamento, a humidade da atmosfera criará uma célula eletrolítica entre o revestimento de zinco e o aço exposto pelo risco. O zinco então corrói preferencialmente o aço, que ficará assim protegido.

O óxido de zinco é o produto de corrosão inicial do zinco em atmosfera relativamente seca e é formado pela reação entre o zinco e o oxigénio presente na atmosfera. Na presença de humidade, este produto é convertido em hidróxido de zinco. O hidróxido de zinco e o óxido de zinco ainda reagem com o dióxido de carbono presente no ar para formar carbonato de zinco. O carbonato de zinco é aderente e relativamente insolúvel, e é o principal responsável pela excelente proteção anticorrosiva proporcionada pelo revestimento galvanizado.

A película de carbonato de zinco forma-se de forma relativamente rápida e a taxa de crescimento diminui com o tempo. Quando o acesso de dióxido de carbono atmosférico na superfície galvanizada é restrito, a película de carbonato de zinco protetivo não se forma. Ao contrário dele, é formado um depósito branco, consistindo essencialmente de uma mistura de

óxido de zinco e hidróxido de zinco. Este depósito branco é chamado de corrosão branca. As manchas brancas raramente causam danos permanentes, mas são consideradas indesejáveis do ponto de vista estético, podendo ser removidas por escovação, utilizando uma escova de cerdas rígidas, ou por tratamento com um ácido fraco, seguido por lavagem e secagem.

A superfície galvanizada escurece quando sujeita a exposição prolongada a acumulação de sujeira e poeira, especialmente em atmosferas urbanas e industriais. O mais importante contaminante a ser considerado na corrosão atmosférica do zinco é o dióxido de enxofre. O seu efeito é particularmente notado sob condições de alta humidade. A reação de corrosão pode ser complexa, mas no final resulta em sulfato de zinco que aparece no produto de corrosão.

Os revestimentos galvanizados possuem uma camada externa de zinco puro e é esta camada que proporciona uma longa vida a este filme de proteção, sendo proporcional à espessura total da camada. Um revestimento galvanizado de espessura comercial numa estrutura de aço, dependendo do meio, pode ter uma vida nunca inferior a 20 anos.

Como a superfície de zinco resiste à corrosão atmosférica, a taxa de corrosão do zinco é muito baixa em meio-ambiente neutro, aumentando em condições extremas de acidez e alcalinidade.

Têm sido efectuados muitos estudos de corrosão em ambiente dito normal (ar ambiente), os quais provaram que os produtos da corrosão no aço galvanizado depende das condições de exposição, tipo e nível dos poluentes a que o material está exposto e número de ciclos seco/húmido a que é sujeito [8 – 11]

2.6.2. Precursores de Óxido de Zinco

Uma vez que a corrosão em condições ambientais é um processo altamente complexo e diversificado, têm sido utilizadas muitas técnicas no estudo, simulação e prevenção dos efeitos dos parâmetros individuais, no que concerne aos revestimentos de zinco. Em condições húmidas, a composição de eletrólito representa o mais importante parâmetro que determina o comportamento da corrosão. O pH, em particular, é decisivo para a formação e estabilidade de precipitados que podem passivar a superfície. Devido ao carácter anfotérico de hidróxidos de zinco (e óxidos), estes precipitados são estáveis apenas na gama de pH limitada em torno de 9-10. Além disso, a ubiquidade do cloreto e do carbonato tem um impacto imediato sobre o comportamento eletroquímico e a reação sólida dos produtos formados [12].

Atualmente, devido ao interesse na formação de nanopartículas de óxido de zinco para diversas aplicações, têm sido divulgados inúmeros estudos nessa matéria, comprovando que existem elementos e compostos particularmente aptos a gerarem de forma espontânea nanopartículas de óxido de zinco a partir de um revestimento de zinco [13].

2.7 Metodologias de análise próprias para a investigação da corrosão

2.7.1 Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV / SEM)

Torna-se desde já necessário distinguir a morfologia da superfície dos filmes, da estrutura dos cristais, fronteiras de grão e pequenas lacunas existentes na estrutura dos filmes. No entanto, o estudo da morfologia dos filmes compreende também a análise da sua superfície de fratura, a qual ilustra normalmente a forma como decorreu o crescimento dos mesmos.

A generalidade dos autores, quando pretende analisar a morfologia das superfícies dos revestimentos, recorre à “Microscopia Eletrónica de Varrimento - MEV”, normalmente designada por SEM (*Scanning Electron Microscopy*). A frequente utilização dos microscópios eletrónicos de varrimento está associada a fatores como a facilidade de operação, preparação das amostras muito reduzida ou mesmo nula, possibilidade de observação com alta resolução numa vasta gama de ampliações, alta profundidade de campo (muito superior à apresentada pelos sistemas óticos) e possibilidade de acoplamento a um espectrómetro de Raios X, o que permite a análise da composição local. As condições exigidas às amostras, para que possam ser submetidas à observação da sua morfologia por microscopia eletrónica de varrimento, são essencialmente as seguintes [4]:

- Condutividade elétrica superficial, sendo necessária uma ligeira preparação em amostras não condutoras;
- Estabilidade em condições de alto vácuo;
- Estabilidade física e química na interação com o feixe de eletrões.

Na microscopia eletrónica de varrimento, um feixe de eletrões com origem num eletrodo de tungsténio ou de LaB₆, é acelerado pelo ânodo (sujeito a uma diferença de potencial compreendida entre os 5 e os 50 kV) e focado através de duas lentes magnéticas com alto poder de ampliação, de forma a obter um foco luminoso fino na superfície da amostra. Este

feixe pode entretanto ser deslocado nas direções X e Y através do controlo de um par de bobinas (Figura 3). Os eletrões emitidos pela amostra são posteriormente recolhidos pelo detetor de eletrões refletidos, ou pelo detetor de eletrões secundários. Após amplificação, este sinal modula a intensidade no tubo de raios catódicos, o qual se encontra ligado à unidade de variação da ampliação, que por sua vez se encontra conetada à unidade de deflexão. O grau de ampliação da imagem é ajustado pela amplitude de deflexão. Os eletrões refletidos têm uma energia idêntica à dos eletrões provenientes do feixe incidente, mostrando um forte efeito direcional. O seu coeficiente de retrodifusão depende fortemente do tipo de material da amostra. Os eletrões secundários deixam a amostra com energias inferiores a 50 eV, independentemente da energia dos eletrões do feixe incidente. São normalmente gerados um ou dois eletrões secundários, por cada eletrão primário incidente. Os eletrões secundários mostram não possuir um efeito direcional, e podem ser recolhidos em posições que não se encontrem diretamente voltadas para a superfície da amostra, caso seja aplicada uma ligeira polarização à amostra. A intensidade de emissão dos eletrões secundários depende essencialmente do material analisado.

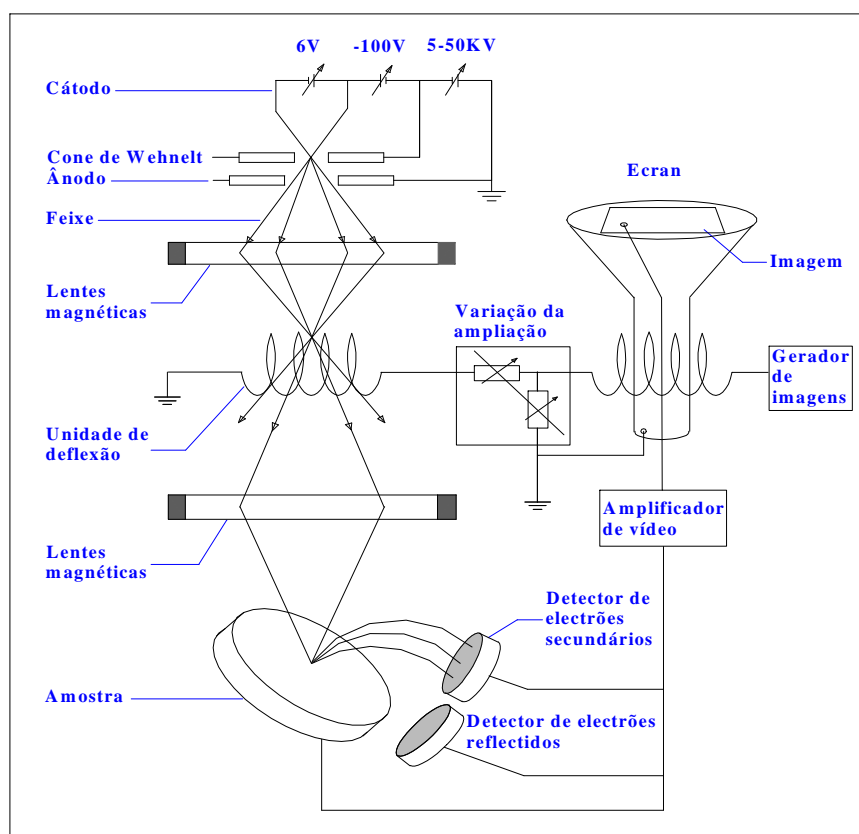


Figura 3- Microscopia eletrónica de varrimento: diagrama esquemático de uma coluna de um microscópio eletrônico de varrimento [4]

A microscopia eletrónica de varrimento permite uma manipulação bastante versátil das amostras dentro da câmara de vácuo, permitindo uma incidência do feixe de eletrões no

ângulo mais propício ao tipo de observação pretendida. Na figura 3 poderá ver-se um diagrama esquemático da constituição da coluna de um equipamento de microscopia eletrónica de varrimento. Na Figura 4 poderão ver-se duas imagens típicas da topografia de superfícies.

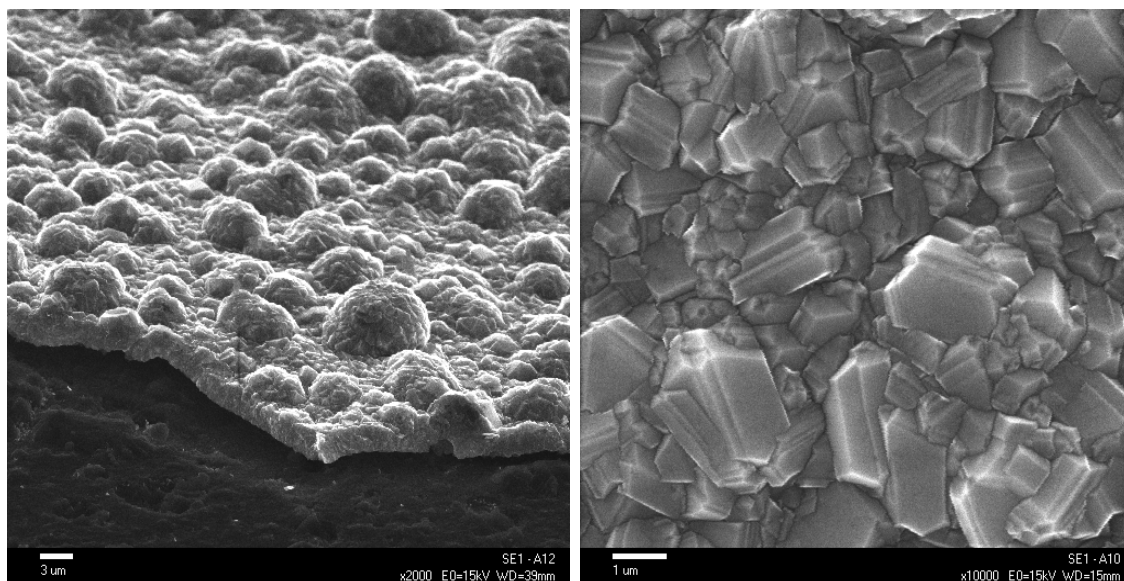


Figura 4- Imagens típicas provenientes de um microscópio eletrónico de varrimento e relativas à topografia de superfícies. No caso presentes, filmes sintéticos de diamante [4]



Figura 5 - Aspeto de um equipamento de Microscopia Eletrónica de Varrimento em alto vácuo (FEI Quanta 400FEG) [5]

Por todos os factos atrás referidos, e ainda pelo facto dos microscópios eletrónicos de varrimento serem um equipamento relativamente vulgar em centros de investigação (Figura 5), a análise da morfologia é, quase na generalidade dos casos, efetuada com este tipo de equipamento. No entanto, têm sido apresentados trabalhos que procederam à análise da morfologia das superfícies recorrendo a outras técnicas e tipos de equipamento [4].

2.7.2 Microsonda Eletrónica (EPMA)

Uma microsonda eletrónica é constituída por um microscópio eletrónico vocacionado para a obtenção de microanálises e imagens em regiões de dimensões microscópicas (Figura 6). Caracteriza-se por elevada capacidade de resolução espacial e boa resolução analítica. A microsonda está equipada com quatro espectrómetros de dispersão de comprimento de onda e um espectrómetro de dispersão de energia. A maioria dos elementos da tabela periódica podem, em princípio, ser analisados (do boro até ao urânio). A sensibilidade analítica varia de algumas partes por milhão para casos mais favoráveis, a um limite de deteção típico de várias centenas de ppm, mas pode ser mais grosseira (vários pontos percentuais em massa) para elementos problemáticos. O volume analisado é tipicamente de alguns micrómetros cúbicos, correspondendo a uma massa de alguns picogramas.



Figura 6 - Aspeto de um equipamento de Microsonda eletrónica JEOL JXA-8200 [6]

As amostras devem ser preparadas como montagens polidas (lâminas ou blocos) e serem estáveis a pressões da ordem de 10^5 Pa. Após a preparação, as amostras são revestidas com camadas de cerca de 20 nanômetros de carbono, usando um evaporador. A qualidade das análises executadas depende da qualidade da preparação da amostra, da natureza da amostra, e da disponibilidade de padrões adequados à calibração para os elementos desejados. Pode ser alcançado com este instrumento um erro relativo da ordem das décimas de ponto percentual.

A técnica de microanálise por feixe de elétrons (EPMA) é um método comparativo. Sob o bombardeamento do feixe, ocorre dispersão elástica e não elástica dos elétrons num volume de tipicamente 1 micrómetro cúbico. A dispersão não elástica produz raios-X característicos e também uma banda contínua no volume analítico. As intensidades dos raios-X de um determinado elemento são medidas na amostra e comparadas com a intensidade emitida por um padrão da composição conhecida. Esta relação crua da intensidade é denominada fator k . Na prática, é tomada a intensidade máxima P para um dado elemento, descontado o fundo B , e calculando o fator:

$$k = (P - B)_{amostra} / (P - B)_{padrão} \quad (1)$$

Esta é uma primeira estimativa da concentração de um elemento na amostra. Por exemplo, uma taxa da contagem de 500 contagens/segundo para Si $K\alpha$ numa amostra contra 1000 contagens/segundo no padrão (Si metálico, por exemplo), indica que o Si constitui aproximadamente 50% da amostra.

Entretanto, é necessário corrigir os valores preliminares levando em conta os diversos processos que ocorrem nos volumes de dispersão da amostra e do padrão. No volume analítico, os elétrons perdem energia por etapas, são dispersados, e podem também ser retrodifundidos para fora da amostra. Estes processos de perda de energia e de retrodifusão são contabilizados em Z , a correção do número atômico. Os raios-X que são gerados no volume analítico são absorvidos por todos os elementos, mas em graus diferentes, e em todos os sentidos da propagação. Os raios têm de passar através da amostra para chegar aos detetores, onde a intensidade do feixe é medida.

A absorção dos raios X ao longo do trajeto depende da constituição da amostra e do comprimento desse trajeto, exigindo uma correção da intensidade medida para obter a

intensidade inicial. Esta correção para a absorção dos raios X ao longo do trajeto na amostra é designada por A. Adicionalmente, os raios-X gerados por um dado elemento, com uma energia próxima (mas maior) da energia crítica de excitação de um outro elemento, podem produzir fluorescência dos raios-X do segundo elemento e acentuar a intensidade dos raios-X deste em relação ao primeiro. A contribuição adicional da fluorescência por raios-X característicos é designada por F. Os parâmetros para Z, A, e F são usados tipicamente numa forma multiplicativa "correção ZAF" [6].

2.8 Cabos de Aço

2.8.1 Cabo de controlo para automóveis

Os cabos de aço são utilizados para o acionamento mecânico de transmissão de movimento entre dois ou mais sistemas. Entende-se por cabo de comando um conjunto de mecanismos, com todos os componentes necessários a um bom funcionamento, como se pode analisar na figura seguinte. Estes sistemas podem ser divididos em sistemas atuadores e sistemas recetores. As forças de acionamento são aplicadas nos sistemas atuadores que, por intermédio de um ou mais cabos, vão transmitir forças/movimentos aos sistemas recetores. Uma das principais vantagens deste meio de transmissão de movimento é a possibilidade de realizar diversos *layout's*, isto é, o caminho que a força tem que percorrer entre o atuador e o recetor não tem obrigatoriamente que ser retilíneo, podendo desta forma adquirir diversas geometrias [7].



Figura 7 - Exemplo de um cabo de acionamento de embraiagem [8]

A construção deste tipo de atuadores respeita o conceito de movimento, num âmbito geral, o qual está intimamente relacionado com o conceito de energia. Entende-se por energia mecânica a energia que pode ser transferida por intermédio de forças e se manifesta pela transmissão de movimento a um corpo (figura 8).



Figura 8- Esquema de transmissão de movimento [7]

Na Figura 9 é possível analisar os vários tipos de configurações de cabos de controlo num automóvel, sendo possível analisar a vasta gama de aplicações que existem apenas num veículo.

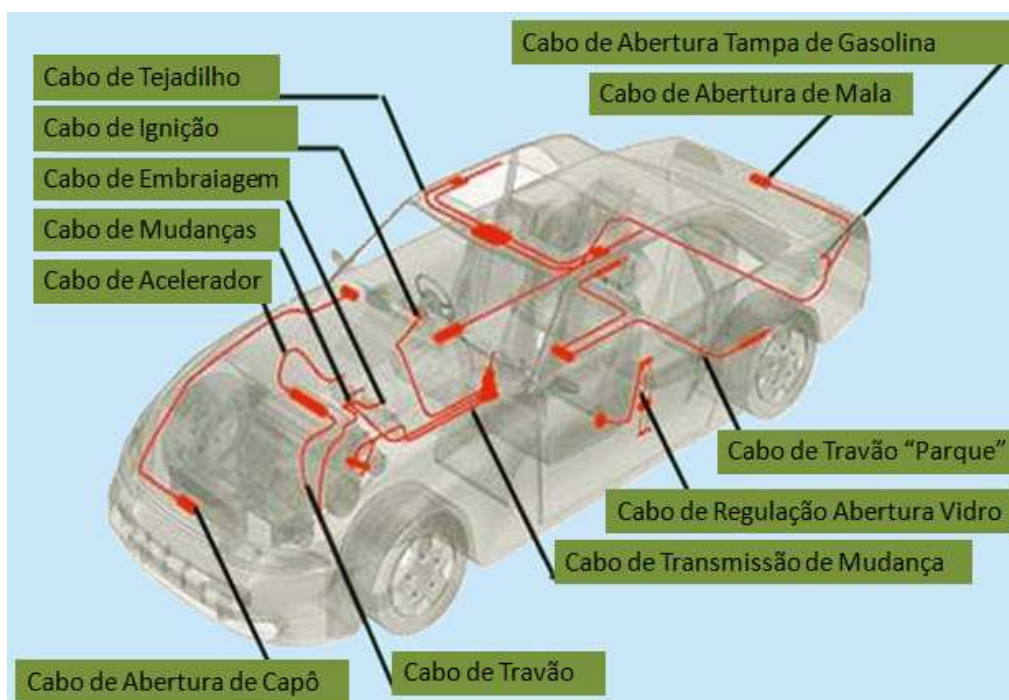


Figura 9 - Várias aplicações de sistemas com acionamento por cabo metálico [7]

2.2.1. Cabos metálicos utilizados na indústria automóvel e suas configurações

Os cabos metálicos são um mecanismo fundamental no cabo de controlo. Por si só, o cabo metálico não teria grande utilidade se não tivesse os restantes componentes associados ao mesmo. Uma corda, fio ou cabo é uma construção uniforme helicoidal, de filamentos juntos. É utilizada numa grande variedade de condições operacionais. Esta construção tem diferentes

propriedades, que se destinam a operações específicas (Figura 10). As construções em corda têm filamentos maiores, maior resistência à abrasão e menos flexibilidade. As construções em cabo têm mais filamentos e, conseqüentemente, são mais flexíveis e com menor resistência à abrasão. Este tipo de construção é aplicado na indústria náutica, instrumentação, aviação, agricultura, medicina, etc. A corda (figura 11, a) é constituída por dois ou mais filamentos juntos, e tem uma construção normalmente referida como 1x o número de filamentos que envolvem o núcleo (por exemplo: 1x7, 1x19). Já o cabo (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**, b), tem três ou mais filamentos juntos e a construção é normalmente referida como o número de cordas centrais, vezes o número de filamentos que envolvem o núcleo (por exemplo: 7x7).

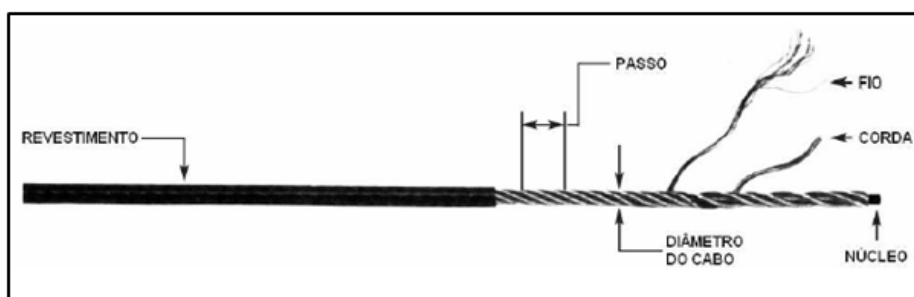


Figura 10 - Cabo metálico [7]

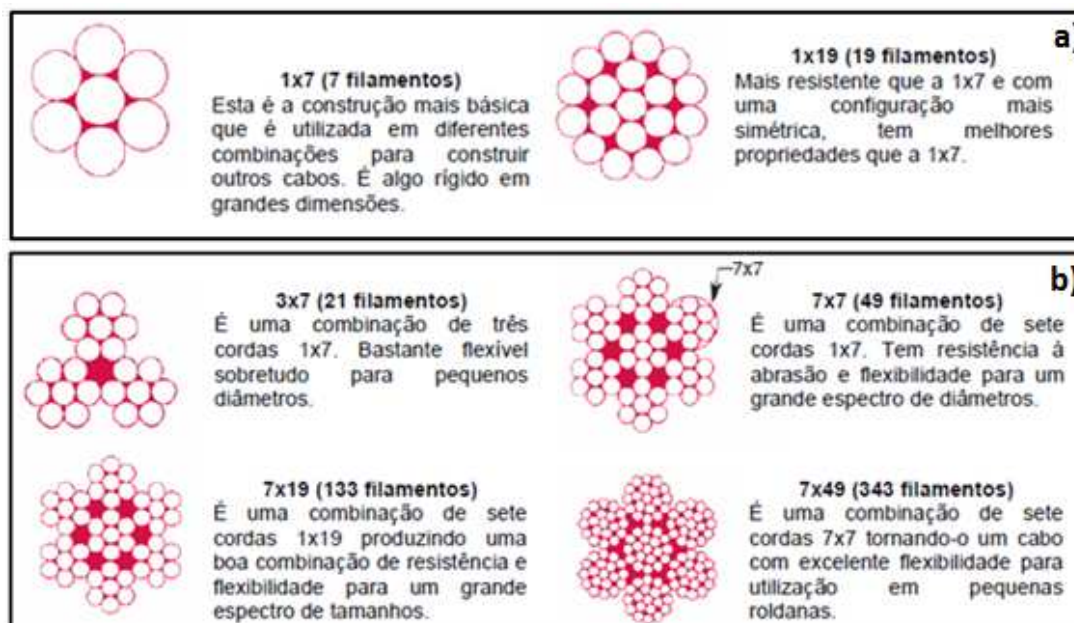


Figura 11– Enrolamento tipo corda (a) vs cabo (b) [7]

Durante a utilização do cabo, podem ocorrer deformações, designadas por alongamento estrutural e alongamento elástico. Ambos têm causas distintas:

- **Alongamento Estrutural** – Quando um cabo de aço ou corda são construídos, a carga na extremidade é baixa. Desta forma, existem algumas folgas entre os filamentos e o

núcleo do cabo. A aplicação de uma carga inicial provoca um ajuste dos filamentos ao núcleo, assim como um pequeno alongamento do cabo.

- **Alongamento Elástico** – Alongamento elástico é, na realidade, o alongamento dos filamentos da corda ou do cabo de aço . É causado pela aplicação de uma carga, de valor inferior à tensão limite elástica do metal, sendo o alongamento proporcional à carga aplicada. Quando a carga deixa de ser aplicada, o cabo ou a corda retoma o seu comprimento inicial, dado que o alongamento não atingiu o limite elástico do material.
- **Anulação do Alongamento** – Quando é importante anular o alongamento, os cabos ou componentes montados podem ser carregados para remover a maior parte do alongamento estrutural. Para montagens, este processo também testa a capacidade dos terminais. O carregamento é feito aplicando normalmente 60% de carga num cabo ou nas montagens.

É fundamental associar o tipo de cabo, de acordo com as necessidades do projeto, de forma a obter os melhores resultados (Figura 12). Para isso, são distinguidos dois tipos de cabos, e para cada tipo a construção adequada:

- **Sistema Pull** – Os cabos utilizados no sistema *Pull* transmitem o esforço em forma de tração até um mecanismo. São utilizados em aceleradores, travão de mão, tampas de combustível, embraiagem, *cruise control*, etc.);
- **Sistema Push/Pull** – Os cabos utilizados no sistema *push/pull* transmitem o esforço em forma de tração e compressão até um mecanismo. São empregues em sistemas onde são necessários esforços em ambos os sentidos, como por exemplo, nos sistemas de abertura e fecho do sistema de ar condicionado. Este tipo de cabo tem um núcleo (cabo metálico) com um diâmetro maior e depois é entrelaçado com corda de três ou mais filamentos. Se forem necessários maiores esforços, o núcleo é reforçado com cabo [7].

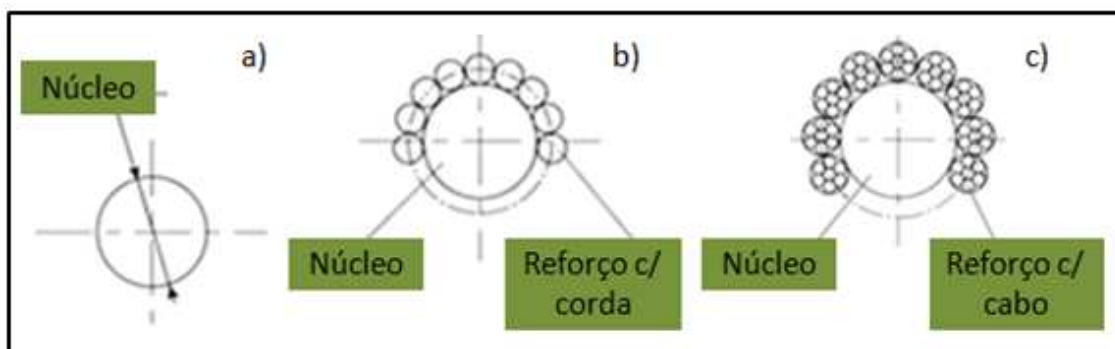


Figura 12 - Cabo Push/Pull. a) Núcleo reforçado, b) Núcleo reforçado com corda, c) Núcleo reforçado com cabo [7].

Estes cabos são normalmente constituídos por fios de aço revestidos a zinco, com vista a proteger o cabo de oxidações provenientes das mais diversas interações dos veículos com líquidos.

3. Desenvolvimento

3.1. Caracterização da empresa

Grupo Ficoso (Ficoso *International*, S.A.)

A Ficoso é uma empresa multinacional (Figura 13). Em 1949, Josep Maria Pujol e Josep Maria Tarragó criaram uma oficina em Barcelona (Espanha), com o nome “Pujol i Tarragó”, dedicada a cabos mecânicos. Em 1987 foi renomeada para Ficoso *International*. A empresa dedica-se à pesquisa, desenvolvimento, produção e comercialização de componentes e sistemas para o sector automóvel. Conta com centros de produção, centros de engenharia e escritórios comerciais, em 19 países na Europa, América do Norte, América do Sul e Ásia. A empresa afirma-se como fornecedor oficial e parceiro tecnológico de uma grande parte das empresas produtoras de veículos em todo o mundo. A empresa investe, todos os anos, 4% da sua faturação em atividades de P&D (Pesquisa e Desenvolvimento).



Figura 13 - Presença global do grupo Ficoso

FicoCables, Lda.

Durante a década de 70, a Ficosa dá os seus primeiros passos no que toca à internacionalização, implantando-se no distrito do Porto, Portugal, conseguindo alcançar um volume de negócios de 36 milhões de euros, em 1986. O principal objetivo desta internacionalização era cobrir e servir o mercado global da Península Ibérica. A Ficosa Portugal, conhecida desde 1993 por FicoCables, Lda., nasceu da associação, em 3 de Agosto de 1972, entre a Ficosa e uma empresa designada por Teledinâmica, formada pelo Eng.º Franco Dias. Esta iniciou a sua atividade focada no fabrico de componentes para a indústria automóvel, em 1971, numa garagem arrendada em Vila Nova de Gaia, e era constituída apenas por três funcionários.

A empresa apresenta duas áreas de negócio, sendo uma delas designada por Sistemas de Portas e Assentos e a outra por Sistemas de Conforto. Especificamente, produz cabos utilizados na transmissão de movimento e sistemas de conforto que se incorporam nos assentos dos veículos permitindo a sua regulação. Estes produtos são projetados para serem adaptados em diferentes soluções, tais como: sistema de elevadores de janela, travão de mão, abertura de porta, regulação lombar do assento, sistemas de inclinação do banco, entre outros.

Dos vários clientes da empresa, podem-se destacar a Volkswagen, Audi e Seat.

3.2. Caracterização do problema

Este estudo teve por base um cabo de comando fabricado na FicoCables, Lda. e que é normalmente inserido no comando de libertação da patilha de basculamento do assento traseiro de um veículo ligeiro automóvel. Para o correto funcionamento do mecanismo da libertação para basculamento do banco traseiro são admissíveis 240 N de força. O problema surgiu quando verificaram que a força necessária para o seu acionamento passou a ser de 300 N, gerando assim o alerta para que fossem tomadas as necessárias medidas de correção. A realização deste trabalho insere-se no âmbito da descoberta das origens deste problema. Procedeu-se a uma pesquisa inicial e detetou-se que existia corrosão branca nos cabos de aço do referido cabo de comando desse mecanismo, o que estava a originar um aumento do atrito e, portanto, um aumento da força de accionamento, a qual ultrapassava o valor máximo especificado pelo cliente, com conseqüente desconforto para o utilizados do veículo.

3.3. Objetivos do trabalho prático

Este trabalho pretende analisar as principais causas da corrosão detetada em cabos de comando de assento fabricados pela FicoCables, Lda. com a referência 121 912 306. O desenho técnico do cabo pode ser visto na figura 14. A investigação foi feita com base em cabos "acabados de fabricar", a fim de encontrar a origem do aparecimento de ZnO encontrado na superfície do cabo, por contaminação da superfície e/ou por descuido na eletro-zincagem do cabo de aço.

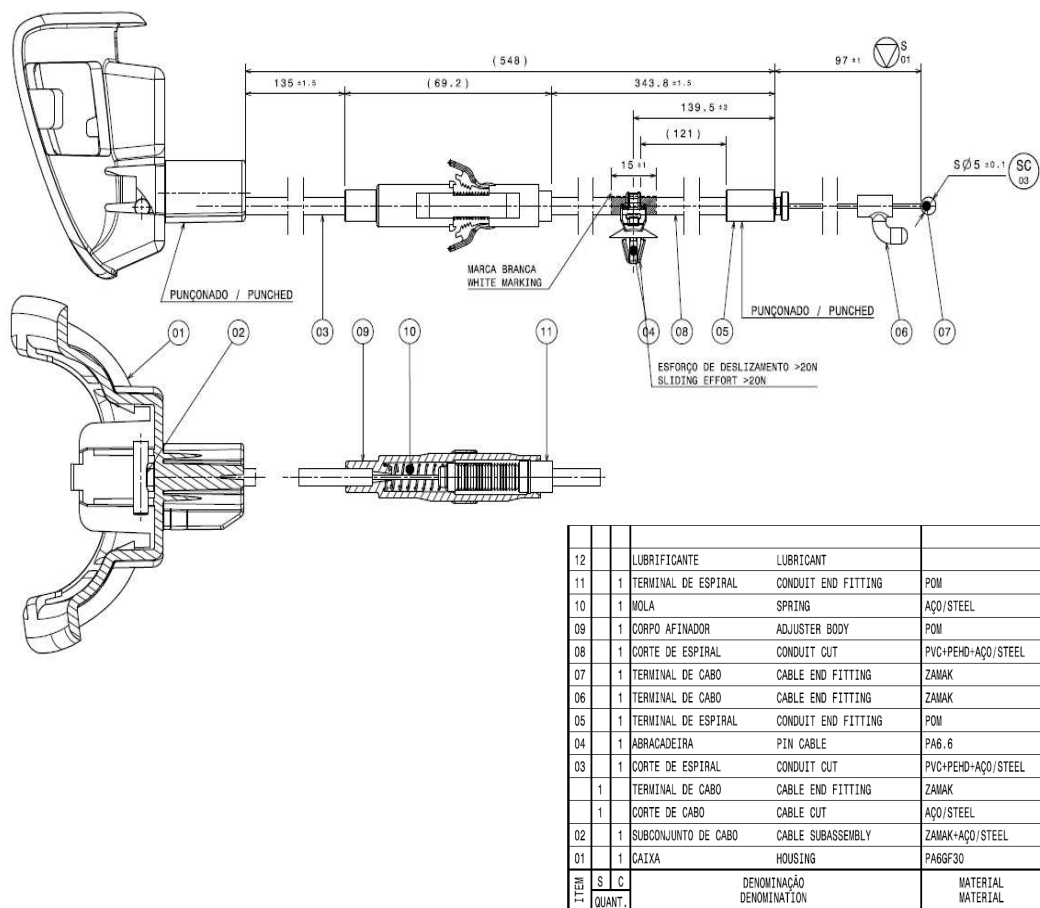


Figura 14 – Desenho técnico do cabo de comando do assento, com a ref. 121 912 306

3.4. Metodologias usadas para a caracterização do problema

3.4.1. Metodologia utilizada

A fim de efetuar a análise, foram usadas três amostras quer para os cabos acabados de fabricar quer para os cabos com três semanas de fabrico, sendo cada um dos cabos cortado em quatro secções diferentes, como representado na figura 15. Cada amostra foi marcada, permitindo ainda uma melhor correlação entre o fenómeno detetado e a eventual zona de onde foi extraído. As amostras foram cortadas com um alicate de corte.



Figura 15– Localização das diferentes amostras retiradas de cada um dos cabos.

Foram catalogadas todas as amostras recolhidas para análise. A tabela 1 mostra o sistema de rotulagem usado a fim de facilitar a futura identificação.

Tabela 1 – Referência das amostras envolvidas no estudo

Refª da amostra	Cabo	Área
C1A1	1	1
C1A2	1	2
C1A3	1	3
C1A4	1	4
C2A1	2	1
C2A2	2	2
C2A3	2	3
C2A4	2	4
C3A1	3	1
C3A2	3	2
C3A3	3	3
C3A4	3	4

3.4.2. Metodologia de análise

A fim de realizar a análise pretendida, foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento (SEM) da marca FEI, modelo Quanta 400FEG provido de um sistema de microanálise por raios-X EDAX Genesis (EDS), apresentados no ponto 2.7 desta dissertação. Este equipamento encontra-se instalado no CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto. Uma análise inicial permite observar que existe uma camada de lubrificante consistente envolvendo os cabos. Foi realizada uma análise geral das áreas anteriormente indicadas, e foi efetuada uma microanálise da composição para todos os elementos estranhos detetados.

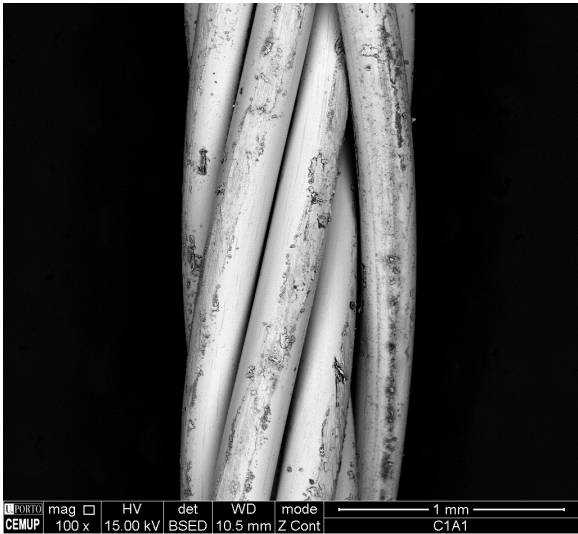
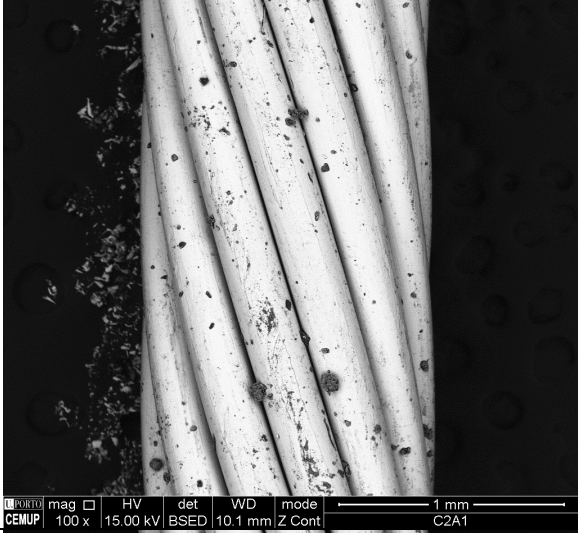
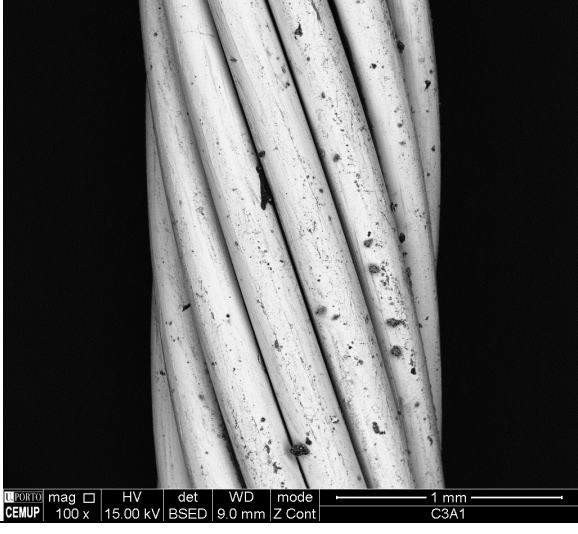
Depois de devidamente cortadas e separadas numa caixa própria, isenta de contaminantes, as amostras foram ligadas a um sistema de suporte que permitisse o seu acoplamento à base interior do porta-amostras do microscópio eletrónico, através de uma fita de carbono / grafite, tarefa que foi difícil de realizar devido ao lubrificante presente na superfície dos cabos. Nessas análises, foi predominantemente utilizado o sistema de elétrões secundários (SE), e as ampliações foram mantidas padronizadas para cada tipo de análise: baixa ampliação para vistas globais e ampliação média para a obtenção de detalhes. O potencial do feixe foi mantido nos 15 kV para praticamente todas as análises efetuadas. Nas situações em que tal se justificava, foram efetuadas microanálises, com vista a identificar zonas particulares que, por esse motivo, suscitavam a curiosidade de encontrar qualquer anomalia que pudesse estar na origem do problema atrás relatado. Foram ainda realizadas investigações posteriores nas mesmas amostras para identificar algumas falhas no processo de preparação dos mesmos cabos (processo de limpeza), ou falta de aderência do revestimento ao fio de aço (substrato) devido a falta de limpeza, que serão descritas mais adiante.

3.5. Análise dos cabos após três semanas de fabrico

3.5.1. Resultados gerais por área

A análise inicial efectuou-se com base em cabos produzidos três semanas atrás, conforme mapa de ensaios mostrado na Tabela 1. Nesta secção será apresentada uma breve análise de cada área dos cabos estudados, juntamente com os primeiros comentários.

Tabela 2– Análise genérica da área 1 dos três cabos

Análise da área 1		
Cabo	Aspetto geral	Comentários
1		<ul style="list-style-type: none"> • Cada fio apresenta um trilho o qual deverá resultar provavelmente do processo de entrançado. • No entanto, este sulco não apresenta uma diminuição significativa da camada de Zn. • O cabo é fino devido à perda de alguns fios durante o processo de corte.
2		<ul style="list-style-type: none"> • Os fios apresentam uma textura uniforme, sem o sulco observado no cabo 1. • As manchas escuras serão analisadas posteriormente, apresentando C. • O cabo não apresenta vestígios de corrosão nesta área.
3		<ul style="list-style-type: none"> • Os fios apresentam uma textura uniforme, sem o sulco observado no cabo 1. • As manchas escuras serão analisadas posteriormente, apresentando C. • O cabo não apresenta vestígios de corrosão nesta área.

Após as observações realizadas por microscopia electrónica de varrimento na área 1, é possível desde já expor algumas ideais-base que resultam das imagens mostradas na tabela 2:

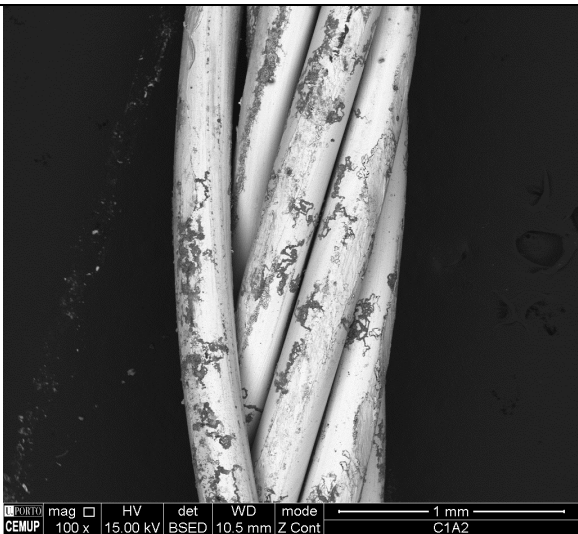

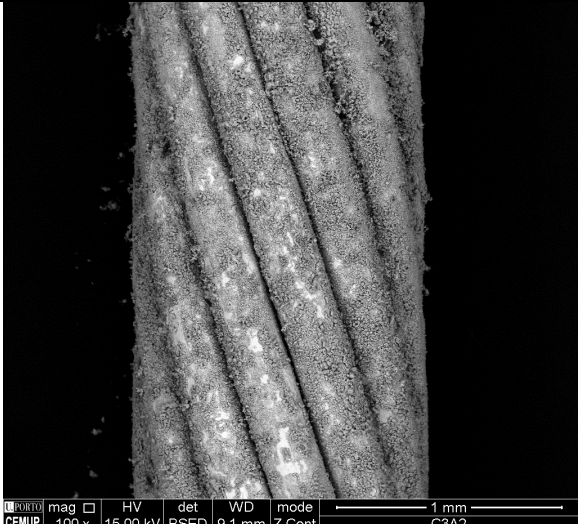
- Ausência de corrosão detetada nesta área.
- Apenas o cabo 1 mostra alguma heterogeneidade em termos de aparência geral, apresentando sulcos em todos os fios.
- A presença destes sulcos em áreas sem corrosão permite afirmar que estes não são a origem da corrosão encontrada em outras amostras.
- A presença de algumas manchas escuras sobre e entre os fios (nota: a cor resulta do sistema de electrões secundários utilizado no feixe do microscópio electrónico de varrimento) será detalhada ulteriormente, apresentando um pico na concentração de C, acompanhado ou não de K.
- A composição do tubo interior de polímero também foi estudada, de forma a esclarecer se estas manchas poderiam resultar da fricção do cabo no polímero ou se são originadas por outro produto.
- Não foi obtida nenhuma correlação entre as manchas e o tubo de polímero, e é possível que elas sejam causadas por vestígios de lubrificante de fios. Todavia, a sua presença é predominante nos cabos 2 e 3, mas a concentração é muito reduzida.

NOTA IMPORTANTE: nas referências futuras às substâncias encontradas nas superfícies, as “substâncias escuras” ou “manchas escuras” correspondem à cor observada no microscópio electrónico de varrimento e não à cor real da substância.

Será apresentada uma análise mais aprofundada adiante.

Finda uma primeira análise à área 1 do cabo, passou-se de imediato para a área 2 é, cujas observações (registo fotográfico) e correspondente análise são detalhadas na tabela 3 que se segue.

Tabela 3 - Análise genérica da área 2 dos três cabos

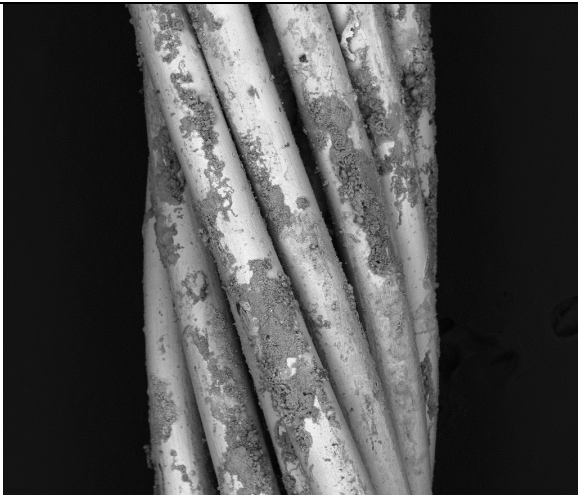
Análise da área 2		
Cabo	Aspetto geral	Comentários
1		<ul style="list-style-type: none"> • Foram detetados sinais de início de corrosão, que correspondem a formações de óxido de zinco (ZnO) (áreas mais escuras). • Os sulcos detetados na área 1 (tabela 2) continuam presentes.
2		<ul style="list-style-type: none"> • Ao contrário do cabo 1, o cabo 2 não apresenta sinais de início de corrosão na mesma área. Contudo, aparecem pequenos resíduos que correspondem à formação de pequenos agregados de ZnO.
3		<ul style="list-style-type: none"> • Ao contrário do cabo precedente na mesma área, o cabo 3 apresenta uma formação fina e dispersa de ZnO, uniformemente distribuída em torno de todos os fios.

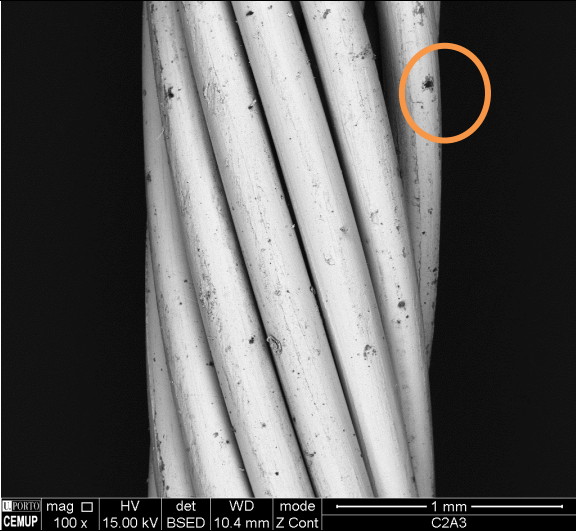
Relativamente às observações realizadas na tabela 3, poderão ser tecidos os seguintes comentários gerais relativamente à área 2:

- Apesar de corresponderem à mesma área, o comportamento das amostras é muito diferente, tendo em conta que provêm de cabos diferentes.
- O cabo 1 mostra a fase inicial da formação de ZnO, enquanto o cabo 2 apresenta pequenos agregados de ZnO, mas com uma forma de iniciação diferente do cabo 1.
- O cabo 3 apresenta a formação de uma camada uniforme de ZnO, que sai facilmente dos fios sob a forma de um pó branco. Este pó foi analisado, sendo o resultado mostrado adiante.
- A adesão dos pequenos aglomerados de ZnO é fraca, sendo facilmente removidos e apresentando uma má aderência ao revestimento superficial de Zn, especialmente o cabo 3.
- A presença de lubrificante nesta área é extremamente reduzida.
- O ZnO envolve todos os fios e não apenas o lado exterior do cabo.

Uma análise aprofundada será apresentada adiante. Na tabela seguinte será analisada a área 3.

Tabela 4 – Análise genérica da área 3 dos três cabos

Análise da área 3		
Cabo	Aspetto geral	Comentários
1		<ul style="list-style-type: none"> • São facilmente identificados fortes sinais de corrosão na superfície dos fios, apresentando uma distribuição aleatória. • Trilhos com menos efeito na película de ZnO apresentada nesta área

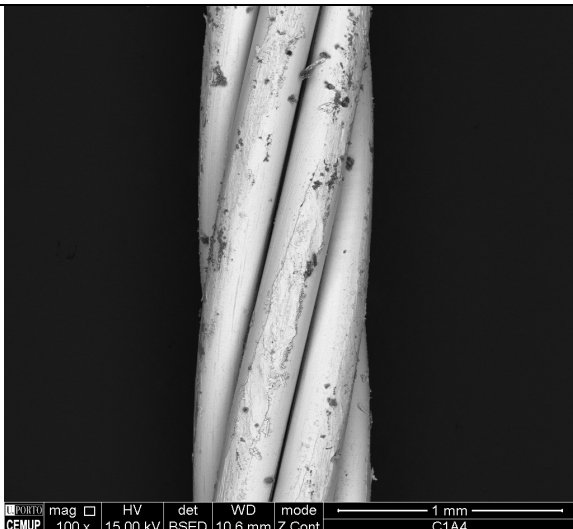
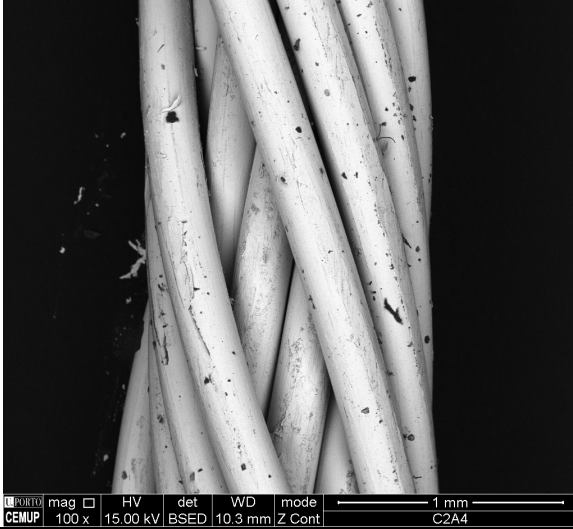
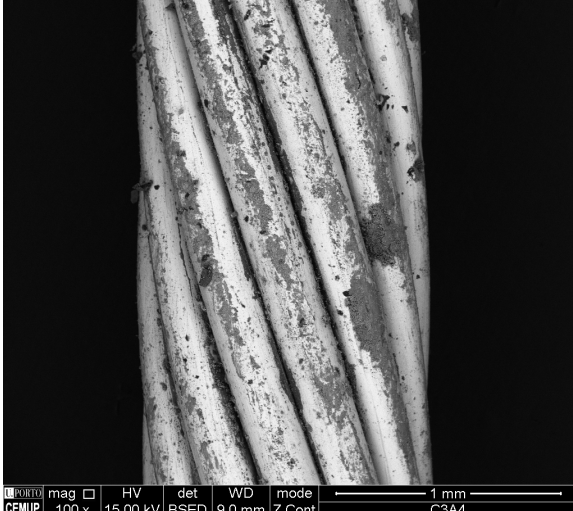
2		<ul style="list-style-type: none"> • O cabo 2 apresenta novamente uma superfície limpa, sendo apenas observados alguns pontos escuros que correspondem a áreas ricas em carbono, sendo impossível de determinar se são originadas pelo lubrificante.
3		<ul style="list-style-type: none"> • Os fios da área 3 do cabo 3 apresentam uma morfologia muito semelhante à da área 2 do mesmo cabo. No entanto, a concentração de ZnO na área 3 aparenta ser ligeiramente inferior à da área 2.

Atendendo ao observado, poderão tecer-se os seguintes comentários gerais sobre a área 3:

- Em relação à área 2, pode-se afirmar que apenas o cabo 1 apresenta um aumento da formação de ZnO.
- O cabo 2 parece não ser afetado pela formação de ZnO.
- As áreas 3 e 2 do cabo 3 apresentam um comportamento extremamente semelhante, como demonstrado na Tabela 2. A concentração de ZnO formado parece ser ligeiramente inferior, mas a observação não é suficientemente precisa (qualitativa).
- Apenas o cabo 1 apresenta um aumento considerável da formação de ZnO desde a área 1 até à área 3, revelando a forma possível do início da formação de ZnO, dando origem a aglomerados superficiais bem assentes, distribuídos de forma aleatória ao longo da superfície dos fios.
- Alguns agregados de ZnO parecem soltos, sendo facilmente extraídos no contacto com o adesivo de carbono.

A análise da área 4 é apresentada na tabela 5.

Tabela 5– Análise genérica da área 4 dos três cabos

Análise da área 4		
Cabo	Aspetto geral	Comentários
1	 <p>SEM image showing the general appearance of cable area 1. The strands are relatively clean and white, indicating a low presence of ZnO. Technical data: mag 100x, HV 15.00 kV, det BSED, WD 10.6 mm, mode Z Cont, 1 mm scale bar, CEMUP, C1A4.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Apresenta uma das áreas mais limpas do cabo 1. • Apesar da forte presença de ZnO na área 3, a área 4 está praticamente isenta de ZnO.
2	 <p>SEM image showing the general appearance of cable area 2. The strands are clean and white, similar to area 1. Technical data: mag 100x, HV 15.00 kV, det BSED, WD 10.3 mm, mode Z Cont, 1 mm scale bar, CEMUP, C2A4.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • O cabo 2 está praticamente isento de ZnO.
3	 <p>SEM image showing the general appearance of cable area 3. The strands show significant ZnO presence, appearing darker and more textured. Technical data: mag 100x, HV 15.00 kV, det BSED, VWD 9.0 mm, mode Z Cont, 1 mm scale bar, CEMUP, C3A4.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Sendo a área 1 a mais limpa deste cabo, esta área encontra-se ligeiramente pior, mas melhor qua as áreas 2 e 3.

Comentários gerais sobre a área 4:

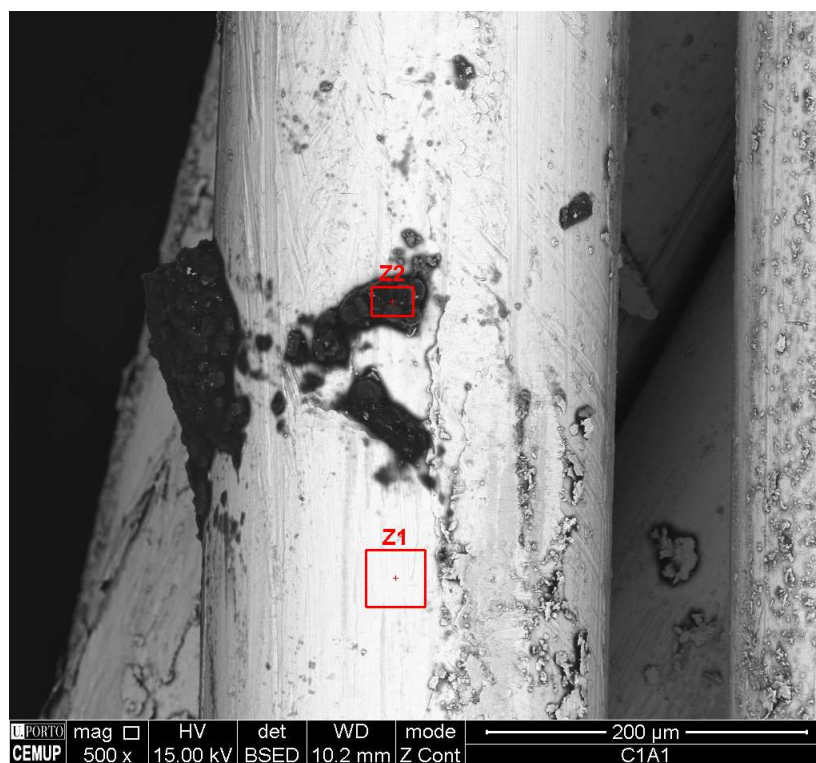
- Em geral, esta área apresenta resultados semelhantes aos da área 1, mas melhores do que as áreas 2 e 3.
- É perfeitamente evidente que as quatro áreas consideradas neste estudo apresentam resultados dissimilares.

3.5.2. Análise detalhada

Tendo por base as observações efectuadas na análise genérica previamente apresentada, foi realizada uma análise mais aprofundada, permitindo a compreensão dos fenómenos apresentados em áreas específicas, como a génese do ZnO e a sua evolução, o tipo de partículas e fluidos presentes nas áreas estudadas, entre outros.

3.5.2.1 Manchas escuras e sulcos

A presença de áreas escuras sobre o revestimento dos fios foi investigada. Nesse sentido, foram efetuadas microanálises em áreas específicas, apresentando manchas escuras. Tendo em conta as quatro áreas analisadas, a concentração destas manchas escuras é superior na área 1, mas a sua concentração pode ser considerada sem significado (Figura 16).



As áreas em relevo na figura 16 correspondem à microanálise exposta abaixo. As análises foram efetuadas com um potencial de feixe de 15 kV. Como pode ser observado na figura 17, a Zona 1 corresponde claramente ao revestimento dos fios (Zn), ao passo que a Zona 2 pode corresponder a um lubrificante ou substância de polímero, devido ao pico elevado de carbono que pode ser observado na figura 17 (lado direito).

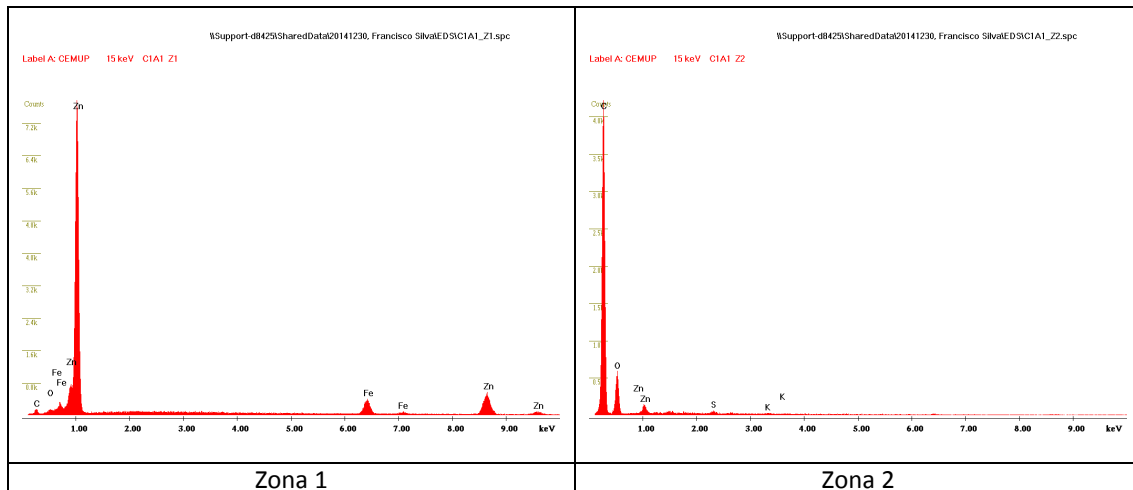


Figura 17– Microanálises das áreas escuras do cabo 1, área 1, correspondentes à figura 3

Após estas análises foi estudada a área 2 do mesmo cabo. Na figura 18 pode ver-se o seguinte:

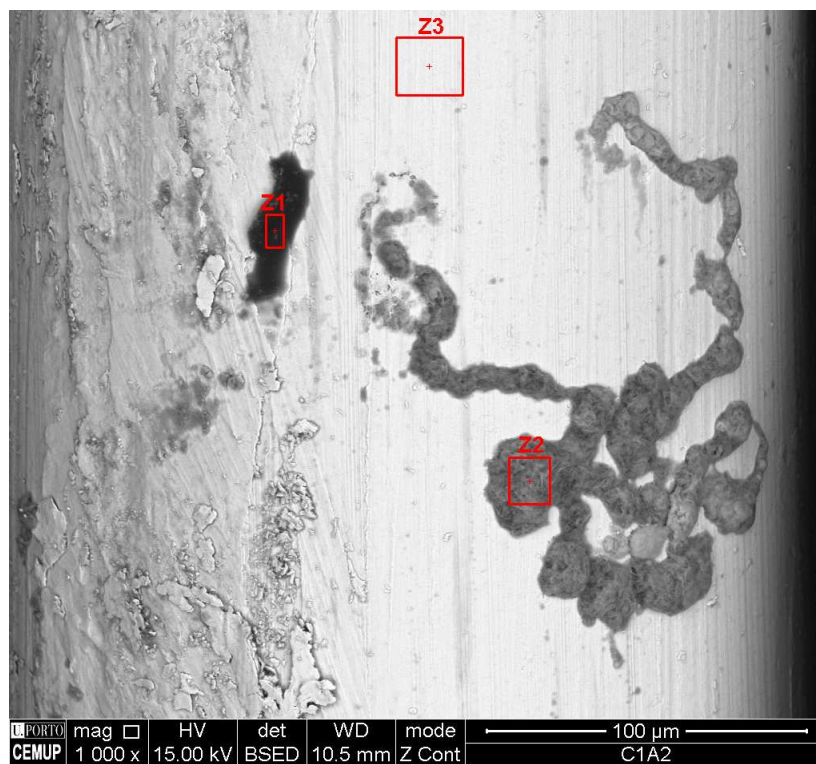


Figura 18 – Cores e morfologias diferentes no cabo 1, área 2

- Existem dois tipos de ranhuras na superfície do fio: verticais, perfeitamente alinhadas, originadas pelo processo de fabrico dos fios, e diagonais, com distribuição aleatória, causadoras de fissuras superficiais.
- Apesar de algumas fissuras superficiais, não existe formação de ZnO nesta zona ou na vizinhança, apesar do dano do revestimento. Desta forma, a formação de ZnO não parece estar relacionada com a proteção dos fios devido à falta de revestimento.
- As ranhuras e deformações aleatórias observadas do lado esquerdo da figura 18 não parecem ser originadas pelo processo de fabrico dos fios, uma vez que apresentam um ligeiro efeito de hélice. Além do mais, as fissuras superficiais levam a crer que estas deformações foram produzidas com uma tensão média ou alta.
- A formação de ZnO na área 2 é incipiente. De facto, a Zona 2 da figura 18 mostra o primeiro passo da formação de ZnO que, sob condições favoráveis, se desenvolverá como apresentado mais adiante.
- O ZnO forma-se como um organismo externo, facilmente removido sob a forma de pó.

As imagens seguintes pretendem identificar o conteúdo de cada zona em destaque na figura 18. A Zona 3 corresponde ao revestimento de Zn sem qualquer outra substância ou produto a cobri-lo, como pode ser visto no espectro da figura 19. A presença de Fe no centro do espectro provém do substrato (fio de aço), devido à forte energia utilizada no feixe de eletrões (15 keV).

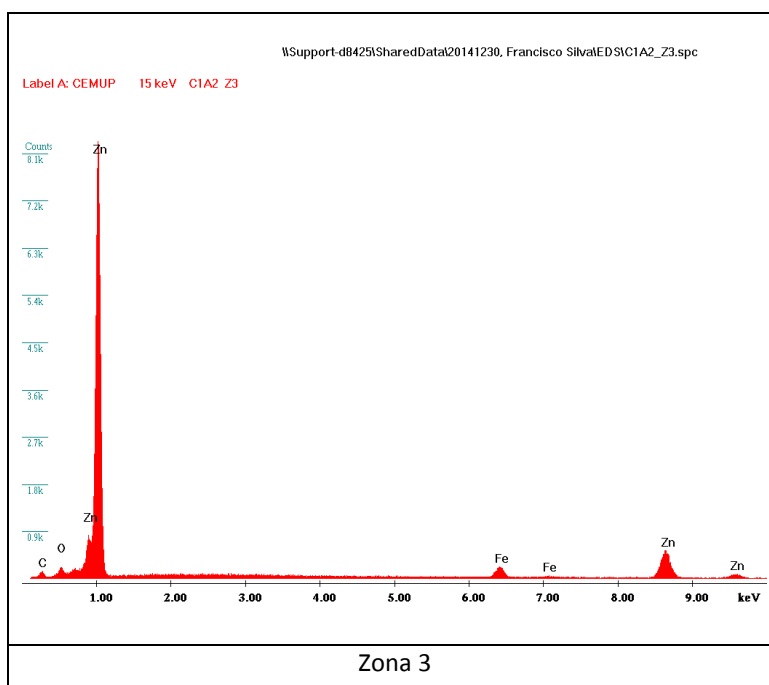


Figura 19 – Microanálise correspondente à Zona 3 da Figura 18.

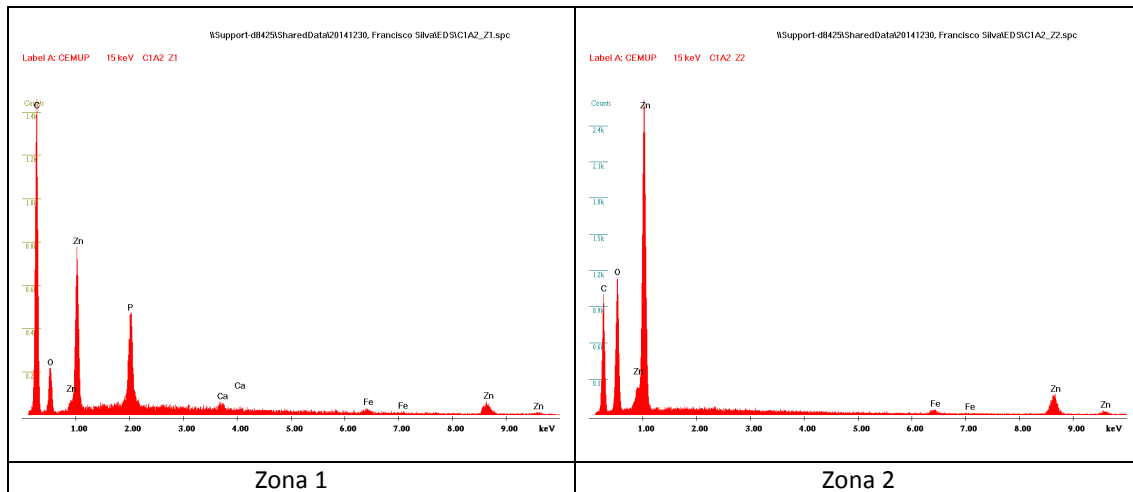


Figura 20 – Manchas escuras no cabo 1, área 2, zonas 1 e 2 da Figura 17

A zona 1 corresponde a substâncias ou produtos ricos em carbono e fósforo, alheios aos fios, ao passo que a Zona 2 apresenta claramente a presença de ZnO mas, neste caso, acompanhado de um pico de carbono, sendo o pico de oxigênio ligeiramente inferior, comparativamente à área 3 do mesmo cabo.

De forma a compreender se existe um comportamento diferente por parte das substâncias escuras no interior ou no exterior dos sulcos ao longo do cabo, foi analisada uma quarta zona, sendo mostrada na imagem correspondente e no espectro de EDS (Figuras 21 e 22).

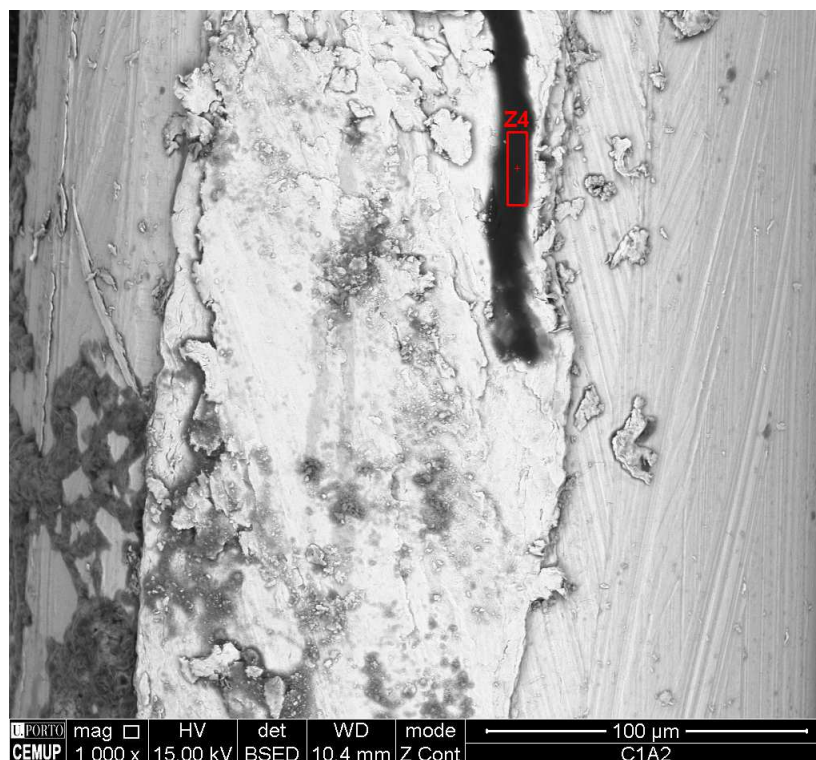


Figura 21 – Análise da substância escura apresentada no sulco do cabo 1, área 2.

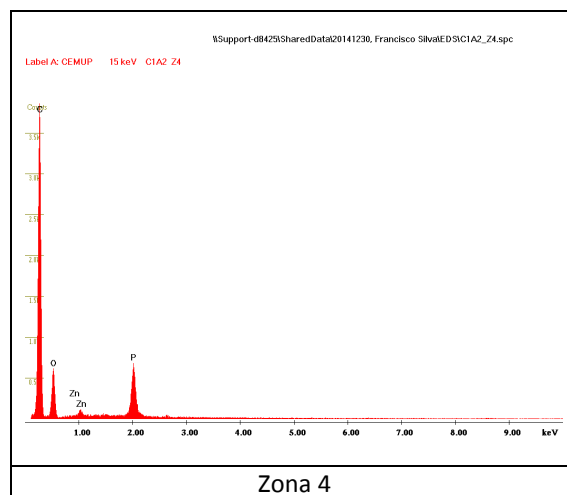


Figura 22 – Microanálise correspondente à Zona 4 da Figura 21.

Foi efetuada uma análise semelhante no mesmo cabo, desta vez na área 3, levando aos resultados descritos abaixo.

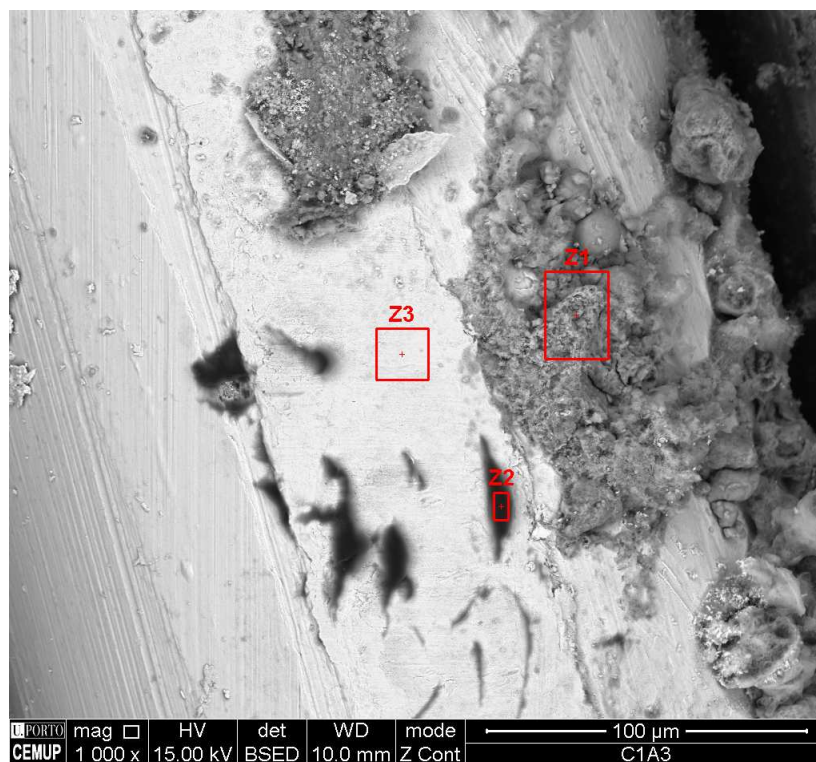


Figura 23– Cores e morfologias diferentes no cabo 1, área 3

Como esperado, a Zona 3 corresponde ao revestimento dos fios, mostrando um pico elevado de Zn acompanhado de outros com intensidade inferior. A presença de carbono e oxigênio é irrelevante. Este espectro pode ser tomado como a referência para o revestimento de Zn utilizado nos fios, assim como o que é mostrado na figura 19.

- A microanálise efetuada permite concluir que estas substâncias podem ser provenientes do tubo interno de polímero utilizado neste tipo de arnês, ou do lubrificante utilizado para proteger os cabos metálicos. A primeira análise deixa as duas hipóteses em aberto, devido ao facto de só ter sido detetado carbono. Todavia a segunda análise levou a observar-se que também pode ser encontrado P nessas substâncias. Deste modo, duas situações podem ocorrer:
 - As substâncias escuras são provenientes de situações e produtos diferentes.
 - As substâncias escuras são suficientemente heterogéneas para permitir composições ligeiramente diferentes em locais distintos.
- Em relação à coexistência de ZnO e substâncias escuras na mesma área, pode ser dito que:
 - As substâncias escuras não são a causa da formação de ZnO.
 - As substâncias escuras não inibem a sua formação, devido à existência na mesma área de substâncias escuras, ZnO e revestimento de Zn.
- Atentando ao lado esquerdo da figura 18, podem ser observados algumas ranhuras, que podem ter sido originadas por um dos processos mecânicos seguintes:
 - Fabrico dos fios: as ranhuras foram feitas durante a redução da secção, sendo posteriormente recobertas pelo revestimento em Zn.
 - Processo de trefilagem: os fios, já revestidos, foram sujeitos ao contacto com os orifícios de condução que permitem o fluxo até à cabeça responsável pelo entrançamento. Neste caso, o revestimento deveria apresentar mais ou menos uso, devido ao contacto e fricção. Na figura 18 observa-se que tal não é o caso, sendo as ranhuras originadas pelo processo de fabrico dos fios, uma vez que o revestimento parece acompanhar perfeitamente os mesmos.
- Observando a figura 18, o mais provável é que estes riscos/ranhuras tenham sido provocados durante o processo de entrançamento, devido à inclinação visível nas figuras 18 e 21. Todavia, mesmo se o revestimento de Zn parece estar afetado, esta não é a causa da origem do ZnO.

A área 4 do mesmo cabo foi também analisada, como é mostrado nas imagens que se seguem.

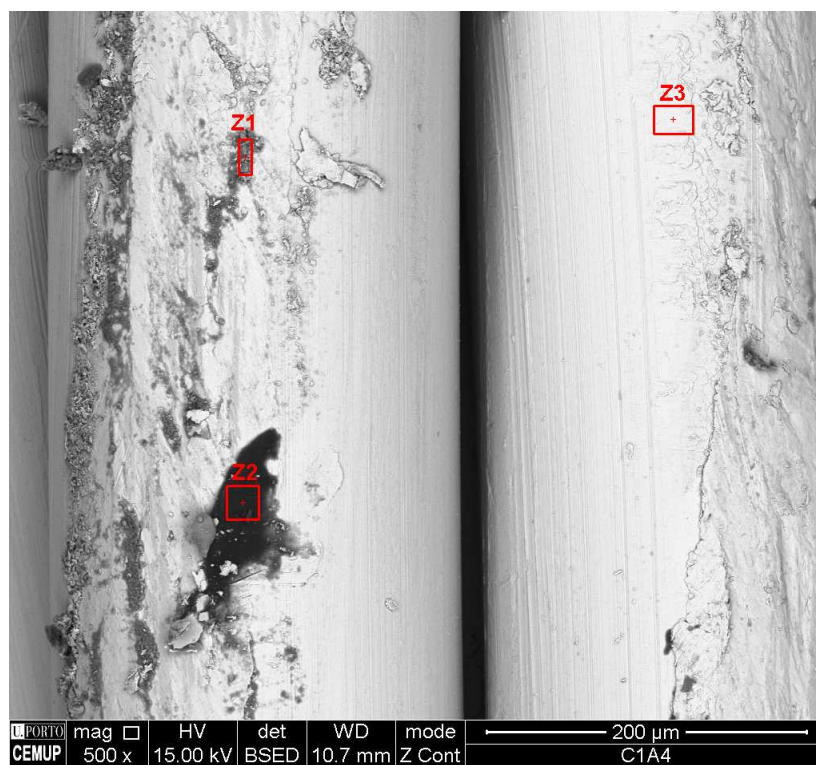


Figura 26 – Diferentes cores e morfologias do cabo 1, área 4

A seguir apresentam-se os resultados e comentários sobre a microanálise desta área.

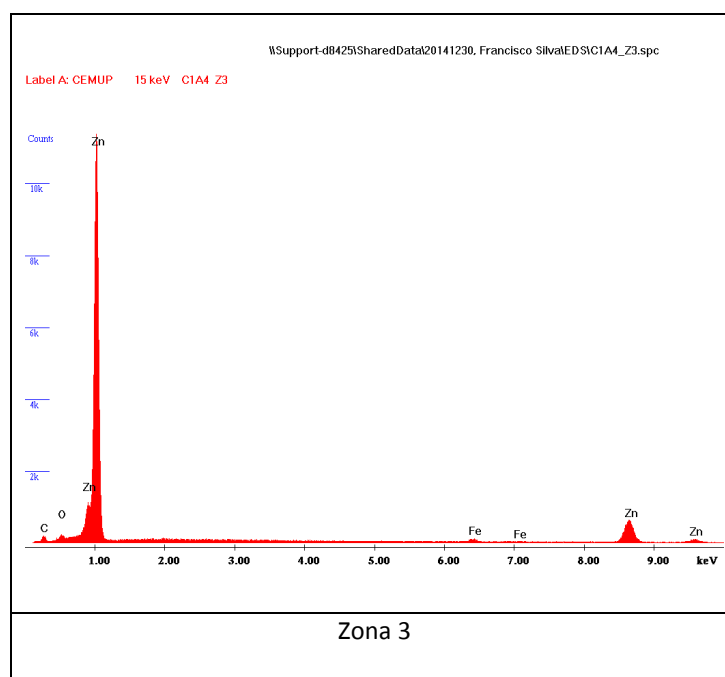


Figura 27 – Microanálise correspondente à Zona 2 da figura 26

A Zona 3 do cabo 1, área 4, apresenta uma composição semelhante à Zona 3 do mesmo nas áreas 2 e 3, as quais correspondem ao revestimento de Zn.

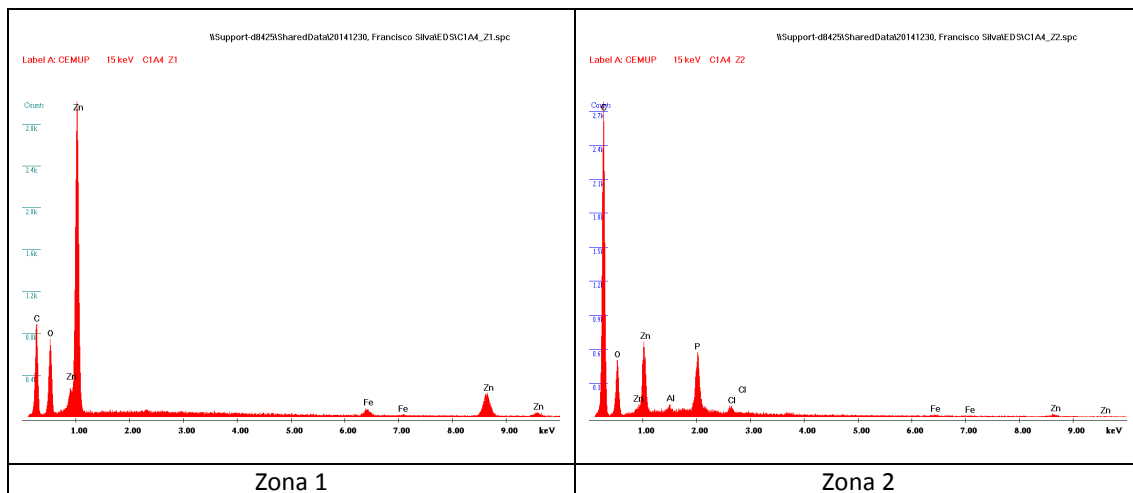


Figura 28 – Áreas escuras no cabo 1, área 4, zonas 1 e 2 da figura 26

Observando a microanálise exposta acima, podemos afirmar o seguinte:

- A formação de ZnO na zona 1 ainda é incipiente. Mais uma vez é notada a presença de carbono.
- A zona 2 apresenta uma gama variada de elementos, apesar de alguns aparecerem em quantidades reduzidas. O carbono é predominante e o fósforo está mais uma vez presente. Outros elementos aparecem de forma não influente mas a presença de Cl pode estar ligada a elementos libertados eventualmente pelo tubo interno de polímero e a presença de Al pode estar relacionada com o terminal em zamack que desliza livremente na ponta do cabo.

Em alguns casos, a presença de substâncias escuras é mais intensa e contínua, como demonstrado na imagem seguinte, mas esta ocorrência é pontual.

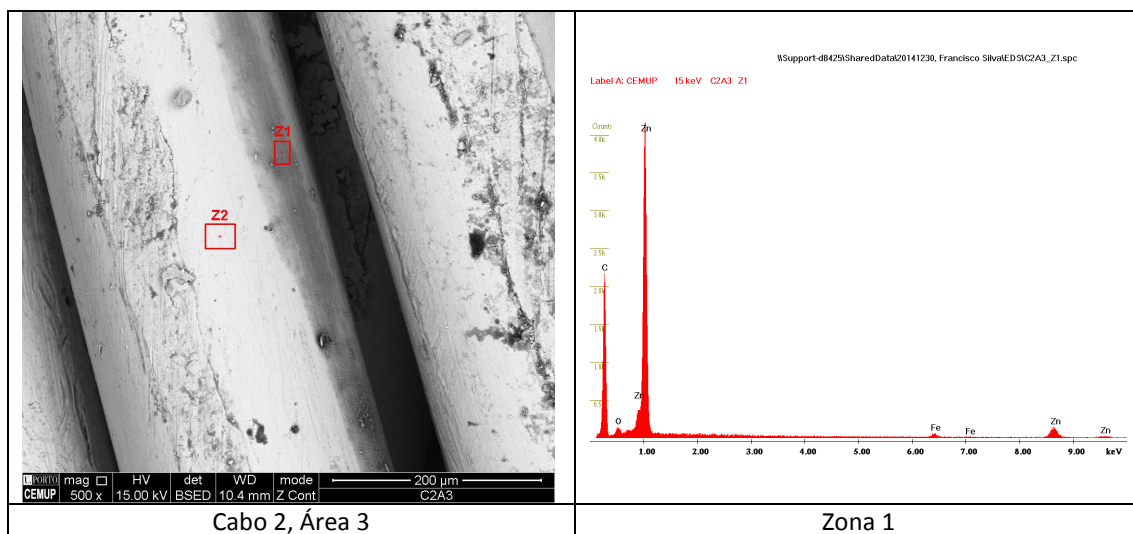


Figura 29 – Vasta zona escura no cabo 2, área 3

A zona escura e contínua da figura 28 parece ser uma fina camada de lubrificante no topo do revestimento de Zn, devido à sua composição (rica em C) e a um pico pouco elevado, correspondente a uma espessura reduzida.

3.5.3. Formação e desenvolvimento do ZnO

A presença de ZnO é superior nos cabos 1 e 3, mas o cabo 2 não está isento de oxidação. A sequência de imagens seguinte pretende demonstrar como começa a formação de ZnO, como este se desenvolve e a fase final, com formação generalizada de ZnO no topo do revestimento de Zn.

Na figura 30 pode ser vista a fase inicial de formação de ZnO (cabo 1, área 2) permitindo observar que não existem zonas preferenciais de formação.

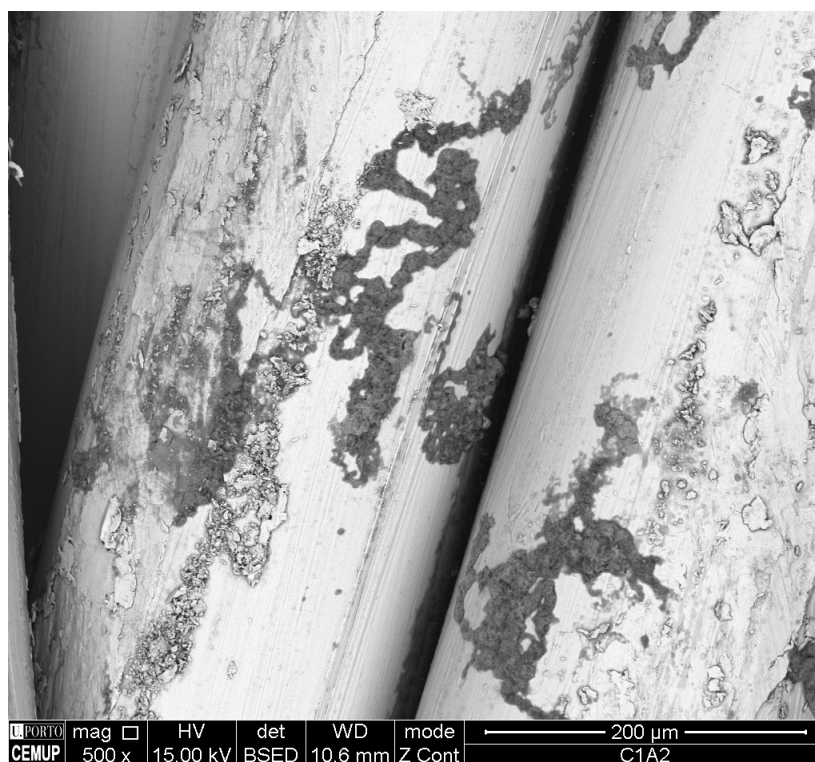


Figura 30– Fase inicial da formação de ZnO

O desenvolvimento das formações de ZnO é levado a cabo por um aumento considerável de partículas de óxido, como se pode observar na figura 30, mostrando que elas se desenvolvem em redor de elas mesmas, após a fase inicial. Pode ser notado que não existe uma extensa área afetada, mas as partículas apresentam um tamanho superior ao caso anterior (figura 29). Além disso, na imagem 31 é possível perceber que as partículas de ZnO estão fracamente ligadas ao revestimento de Zn, parecendo assentar sobre uma película escura movediça.

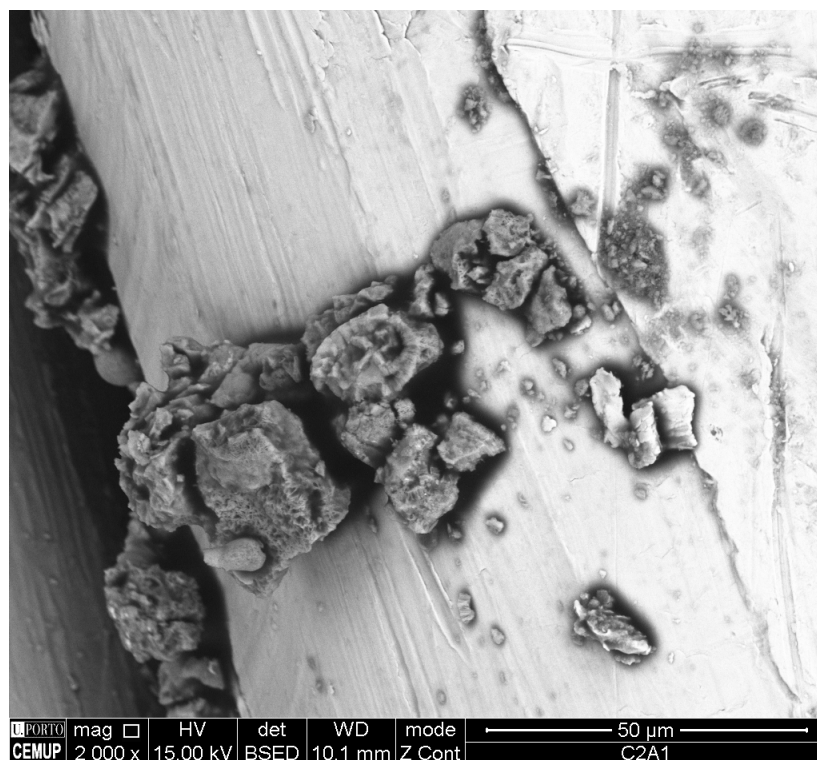


Figura 31 – Fase intermédia da formação de ZnO (cabo 2, área 1)

No entanto, existem outros casos em que as formações de ZnO são uma mistura de finas películas com grandes aglomerados. É o caso mostrado na figura 32, relativa ao cabo 1, área 3.

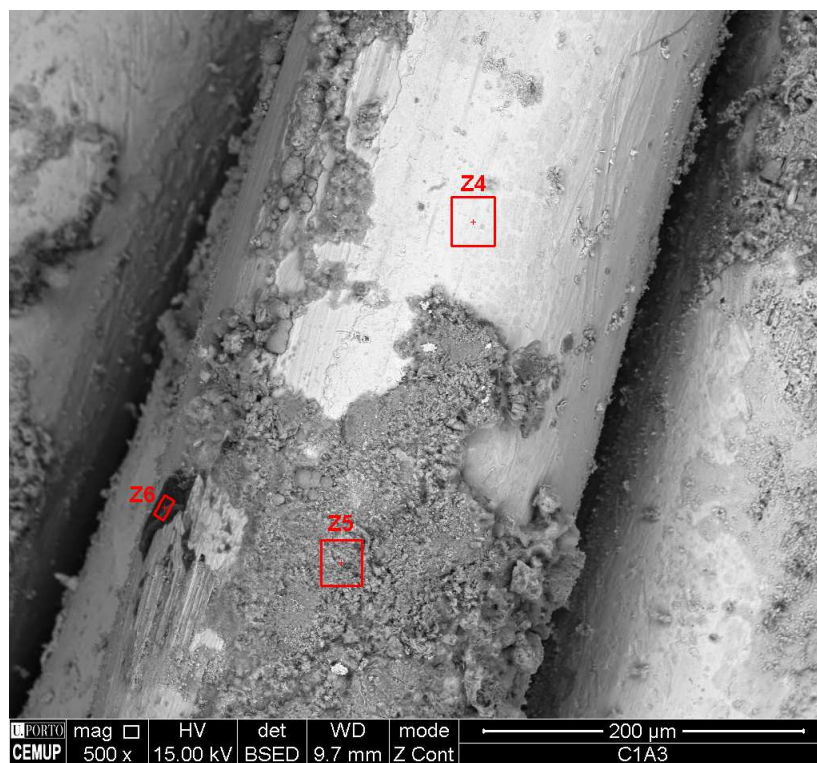


Figura 32 – Fase intermédia da formação de ZnO (cabo 1, área 3)

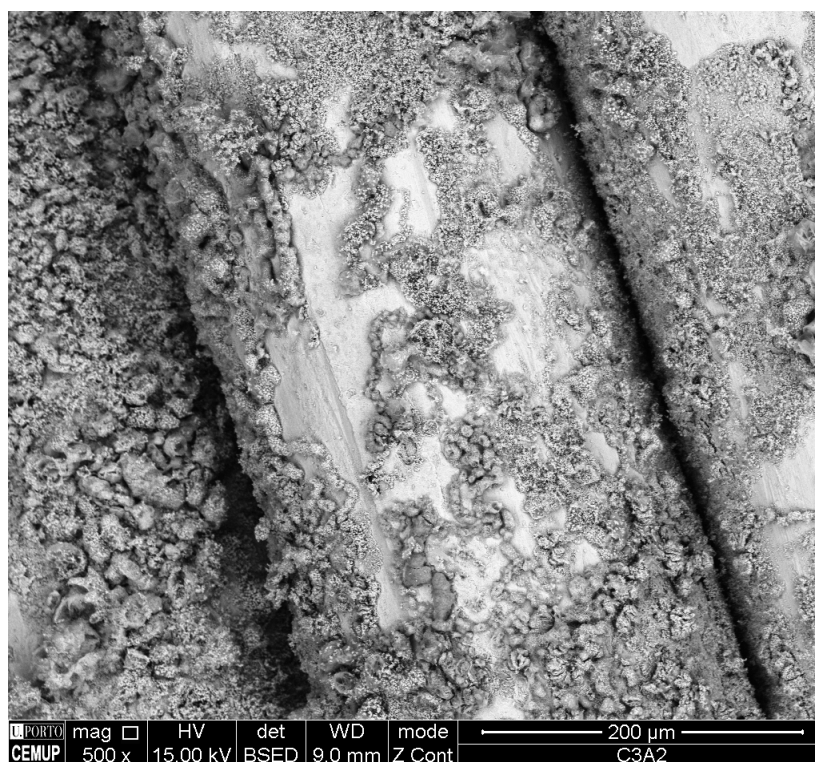


Figura 33– Estado quase generalizado de formação de ZnO (cabo 3, área 2)

A mesma ocorrência pode ser observada na figura 33, que apresenta uma formação de ZnO quase generalizada. Porém, pode ser observado que a evolução da camada de ZnO parece não seguir um padrão bem determinado, deixando algumas áreas isentas de ZnO nesta fase. Além do mais, a presença de fases diferentes da formação de ZnO é evidente, com grãos de tamanhos diferentes. Esta observação permite concluir que o crescimento de ZnO, tal como observado anteriormente, dá-se em torno das próprias partículas de ZnO. O mecanismo que alimenta este desenvolvimento não é conhecido e não é possível elucidá-lo com este trabalho. Apesar disso, podem-se tirar algumas conclusões parciais nesta fase:

- Não foi detetado óxido de ferro, o que demonstra que o revestimento protetor de Zn é eficaz.
- A espessura da camada de Zn não foi quantificada, mas o nível de Fe detetado através dessa camada, sob um feixe eletrónico de 15 kV de potencial, demonstra que ela é elevada.
- O ZnO apresenta uma fase inicial de nucleação, seguida de um crescimento contínuo em torno do pequeno cristal nucleado, mas quanto maiores as partículas de ZnO, mais frágil parece ser a ligação entre a camada de ZnO e o revestimento dos fios em Zn.

A figura seguinte (34) esquematiza a fase final da formação de ZnO, mostrando como os fios que constituem um cabo permanecem cobertos por uma película e agregados de ZnO. Nas

zonas onde a nucleação de ZnO começou primeiro, desenvolveram-se agregados maiores, tal como os mostrados no interior das figuras vermelhas.



Figura 34 – Fase de formação generalizada de ZnO (cabo 3, área 3)

No entanto, outras áreas, tais como as assinaladas a amarelo, não apresentam formação de ZnO. Este facto revela que o potencial de formação de ZnO na superfície não é o mesmo ao longo de todo o fio. O espaço entre os fios parece ser um local de preferência do crescimento de grandes partículas de ZnO, ou, por outro lado, nesse local elas estão protegidas da superfície exterior do cabo, levando a uma melhor sustentação das partículas formadas.

3.5.4. Análise da presença de carbono e outros elementos sobre os fios

As manchas analisadas revelam uma existência persistente de carbono. Contudo, por vezes o carbono aparece acompanhado de fósforo e de outros elementos em quantidades ínfimas. Foi realizada uma análise aprofundada, de forma a verificar se o carbono aparece acompanhado ou isolado.

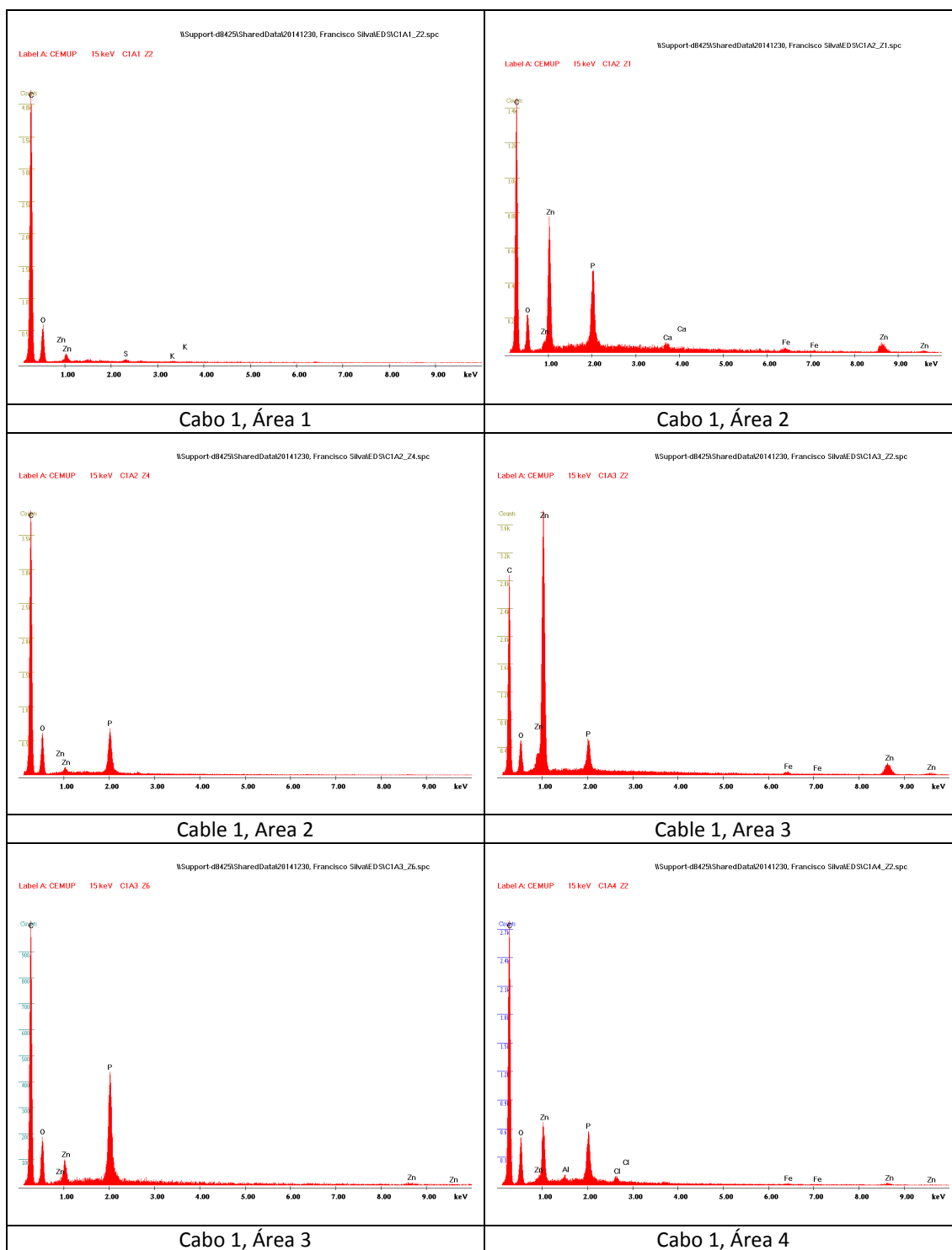


Figura 35 – Análises das diferentes áreas do mesmo cabo (1), contendo carbono

Analisando os espectros acima (Figura 35), pode-se ver que não é detetado fósforo na amostra proveniente da área 1, mas este é comum nas outras amostras.

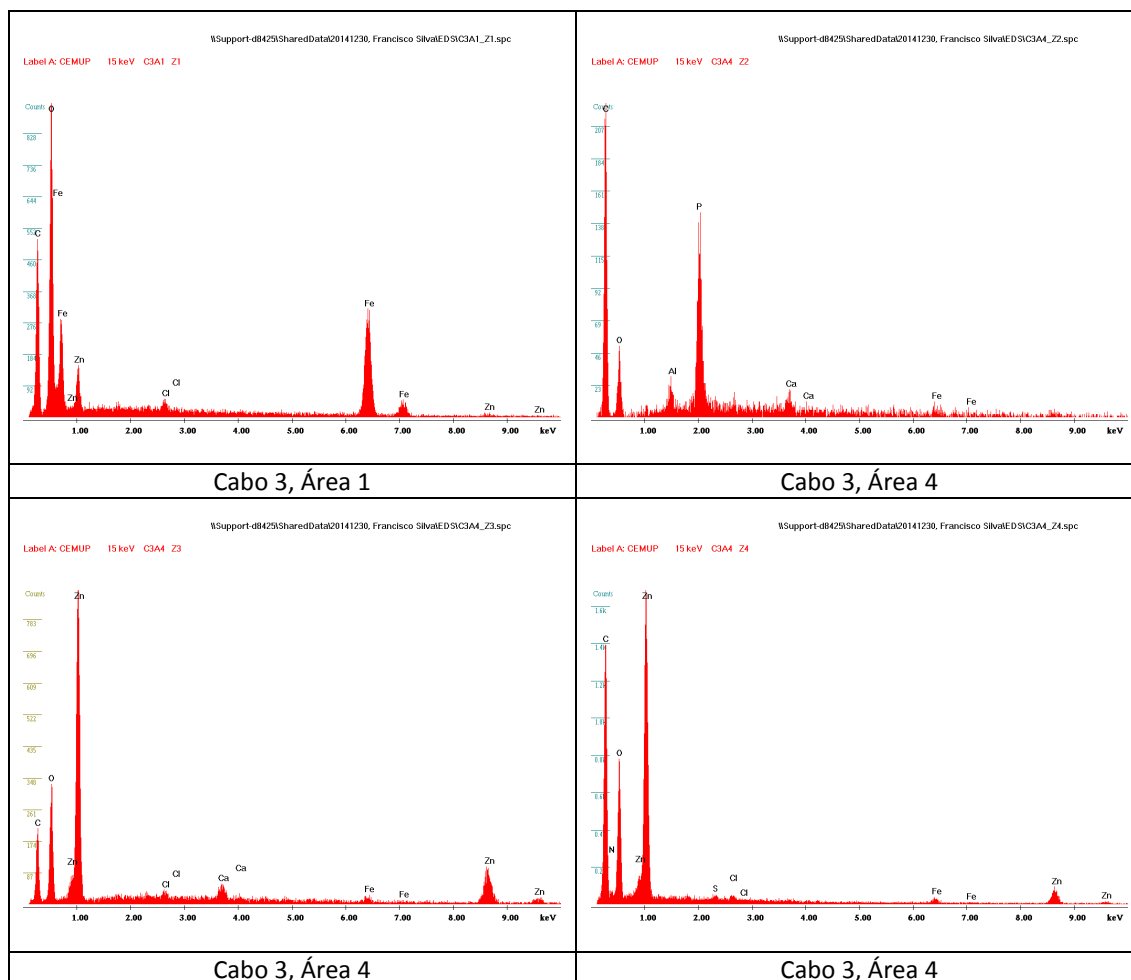


Figura 36 – Análises de áreas diferentes do mesmo cabo (3) contendo carbono

A Figura 36 retrata os espectros correspondentes às áreas 1 e 4 do cabo 3, uma vez que as áreas 2 e 3 não apresentam partículas ricas em carbono. Estes espectros permitem compreender que existem diferentes tipos de partículas escuras (manchas) na mesma área, algumas delas contendo fósforo, ao passo que outras contêm apenas carbono, ou carbono junto com outros elementos em quantidades muito reduzidas, tais como Ca e/ou Cl. A área 1 dos cabos 1 e 3 não apresenta fósforo, o que permite concluir que esta área aparenta estar preservada da sua presença, enquanto outras áreas parecem conter outros tipos de partículas escuras provenientes do tubo interno de polímero ou do lubrificante utilizado durante a produção dos cabos.

3.5.5. Pó de ZnO extraído

Tal como foi referido previamente, os agregados de ZnO cedem facilmente nas amostras como as vistas acima (Figura 34). Assim, alguns fios foram passados por cima de um adesivo de

carbono, deixando ZnO no adesivo. O aspecto geral do adesivo após este procedimento pode ser visto na Figura 37.

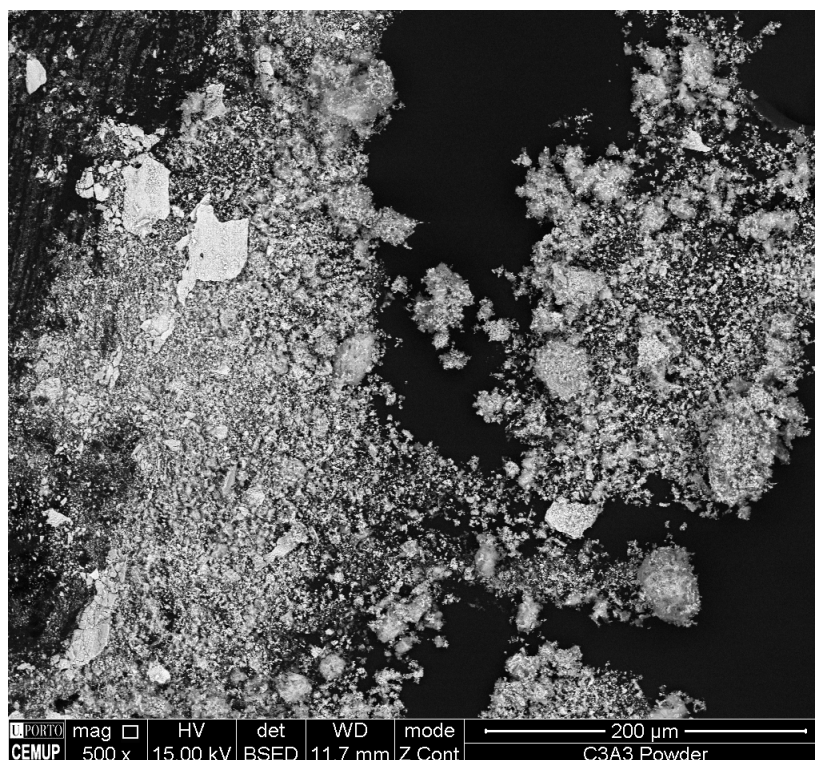


Figura 37– Aspetto geral do pó de ZnO deixado sobre o adesivo de carbono

Tal como pode ser observado na imagem acima, a dispersão das partículas de ZnO é elevada, apresentando numerosas partículas de pequenas dimensões, assim como algumas de grandes dimensões, com mais de 40 µm de lado. Acredita-se que a dimensão das partículas está diretamente relacionada com o tempo de desenvolvimento.

3.5.6. *Tubo interno de polímero*

Uma amostra do tubo interno de polímero foi cortada e analisada, para se poder examinar uma possível interacção deste com o cabo (Figura 38). Como pode ser visto na imagem seguinte (Figura 39), existem algumas partículas incrustadas no interior do tubo, que apresentam uma cor mais clara. Foi feita uma microanálise para confirmar o tipo de partículas incrustadas. Como seria de esperar, as partículas são essencialmente ZnO, ao passo que a parede do tubo apresenta quase exclusivamente carbono. Assim, a hipótese inicial de que o polímero poderia conter fósforo ou outro elemento diferente está desde já colocada de lado.

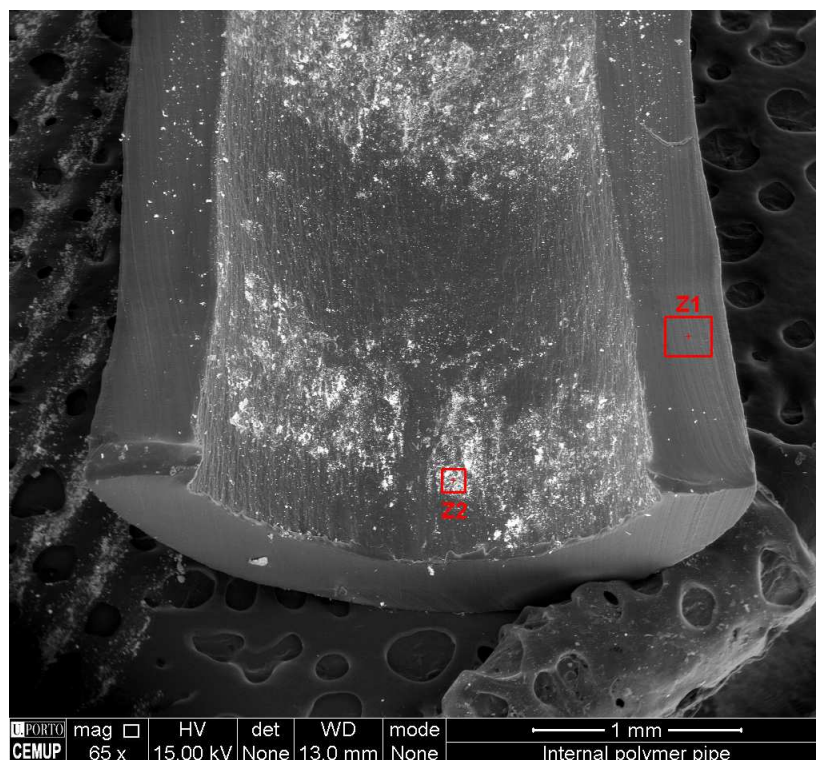


Figura 38– Aspetto geral do tubo interno de polímero

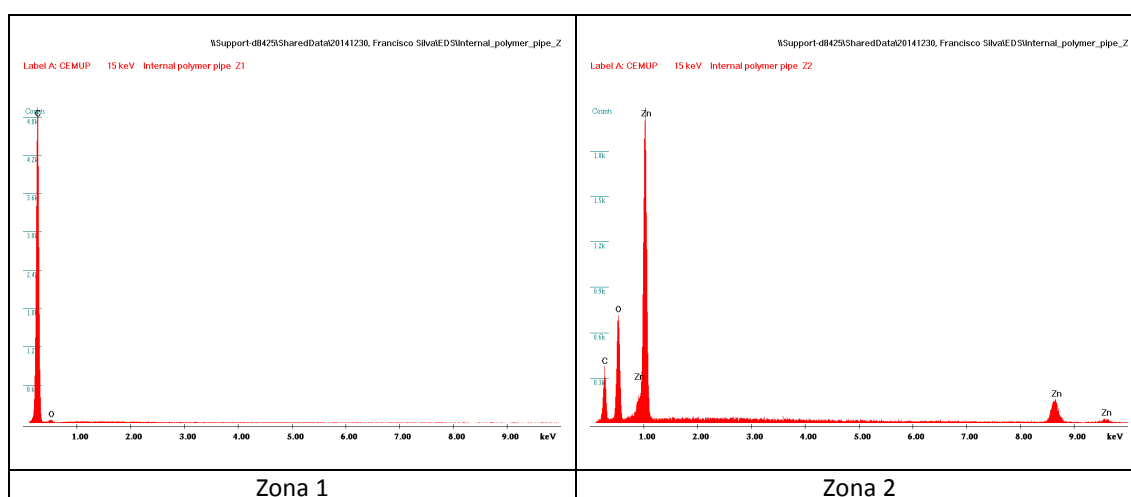


Figura 39 – Microanálise do tubo interno de polímero

3.5.7. Conclusões parciais

No que diz respeito aos resultados obtidos nesta primeira fase de análises, existem algumas ideias que devem ser realçadas:

- Os fios utilizados no fabrico dos cabos metálicos são fornecidos com um revestimento de Zn de preço acessível. A espessura deste não foi medida devido aos obstáculos habituais relacionadas com a dificuldade de corte e a maciez do Zn.

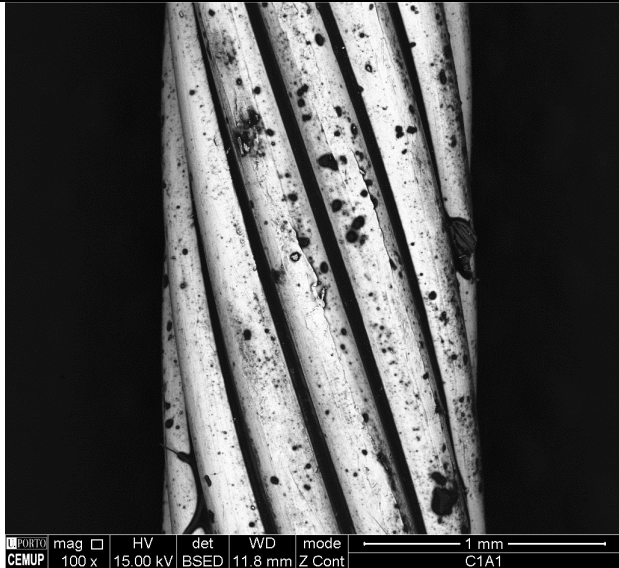
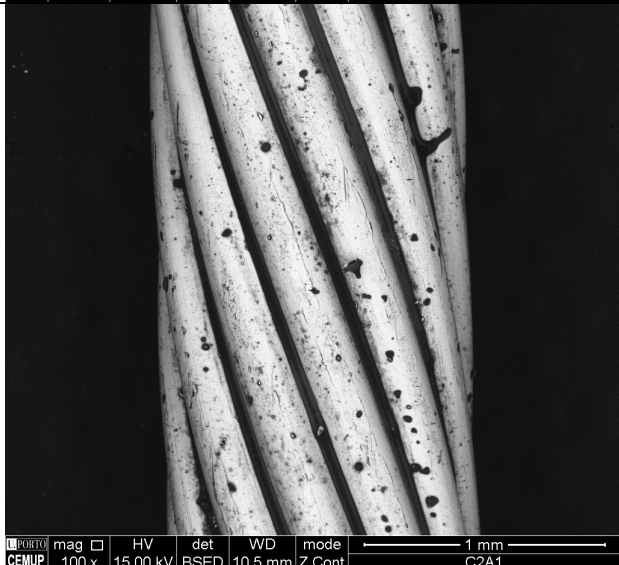
- Foi encontrado ZnO em todos os cabos estudados. No entanto, o cabo 2 é o menos afetado em todas as áreas analisadas. Por outro lado, o cabo 3 apresenta na sua superfície uma camada de ZnO extensa e quase uniforme, predominante entre os fios.
- Foram estudadas quatro áreas em cada cabo. Tendo em conta que ainda não funcionaram, é estranho que as áreas 2 e 3 sejam as mais afetadas pela formação de ZnO, enquanto as áreas 1 e 4 apresentam menor formação de ZnO, ou estão quase isentas dele.
- A formação de ZnO é gradual. Inicialmente, há lugar a um processo de nucleação, seguido de crescimento de partículas e forte disseminação na superfície. O tamanho das partículas de ZnO depende do tempo de desenvolvimento.
- Foram detetadas algumas substâncias pouco usuais no revestimento de Zn. As microanálises permitiram determinar a existência de diferenças entre elas. O fator comum é a presença de carbono, proveniente de lubrificantes ou polímeros. Numa primeira análise, a presença de fósforo indicava que se trataria de algum tipo de lubrificante. No entanto, existem amostras com e sem fósforo, o que impossibilita essa conclusão.
- Foram detetadas também algumas fissuras no revestimento de Zn.
- Não foi encontrada qualquer correlação entre a formação de ZnO e as fissuras, a deformação dos fios ou as substâncias anormais.
- A adesão das partículas de ZnO ao revestimento de Zn é fraca, destacando-se da superfície sob a forma de pó branco.
- A presença de fósforo nas partículas escuras não é previsível, sendo possível detetar manchas com ou sem fósforo numa área delimitada do mesmo cabo. Isto revela que os fios estão recobertos por diferentes tipos de partículas, algumas delas contêm somente carbono, outras apresentam um pico elevado de carbono acompanhado de P em quantidade modesta e, em alguns casos, também foi detetada a presença de Ca e Cl, embora em quantidades reduzidas.
- Contudo, a presença de manchas, contendo apenas carbono ou não, não pode ser correlacionada diretamente com a formação de ZnO, uma vez que elas aparecem isoladas, sobre os fios e sem sinais de nucleação de ZnO sobre ou ao redor delas.

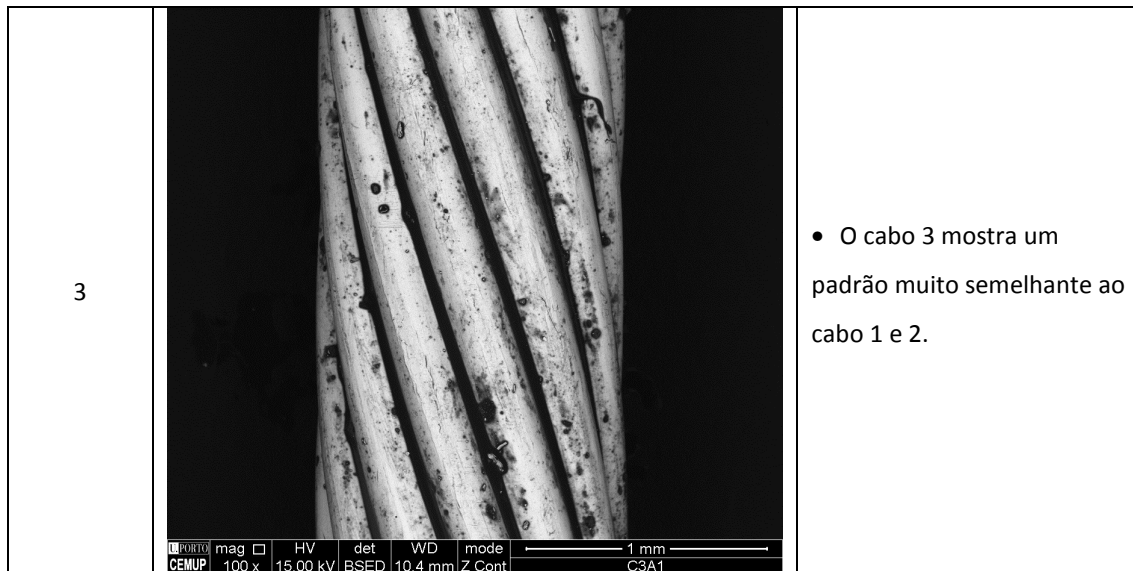
3.6. Análise dos cabos acabados de fabricar

3.6.1 Resultados gerais por área

Nesta secção será apresentada uma breve análise de cada área de cada um dos cabos no estado "acabado de fabricar", juntamente com os primeiros comentários. Esta análise visa complementar a primeira, visto não ter sido possível extrair conclusões perfeitamente assertivas do primeiro grupo de cabos analisado. Foi seguida a mesma nomenclatura do primeiro grupo de ensaios efetuado.

Tabela 6 – Análise genérica sobre a área 1 de três cabos

Análise da área 1		
Cabo	Vista geral	Comentário
1		<ul style="list-style-type: none"> • O cabo apresenta uma forma regular com áreas escuras entre fios, onde o lubrificante se encontra retido; • Podem ser observadas manchas escuras em alguns fios, analisadas mais tarde no presente relatório.
2		<ul style="list-style-type: none"> • O cabo 2 mostra um padrão muito semelhante ao cabo 1.

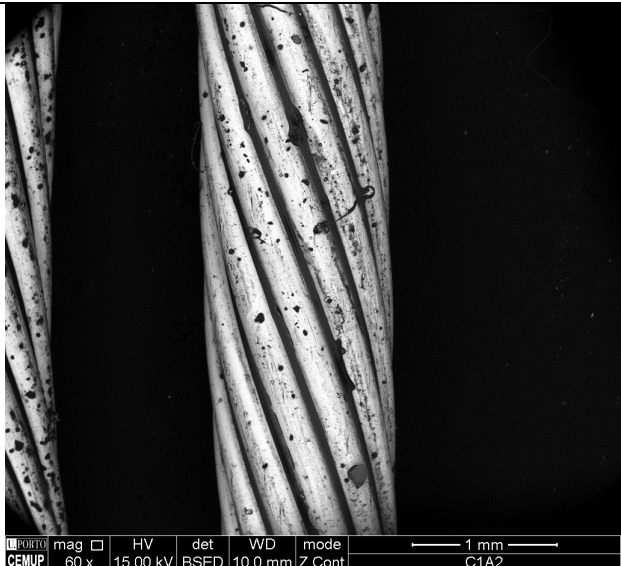


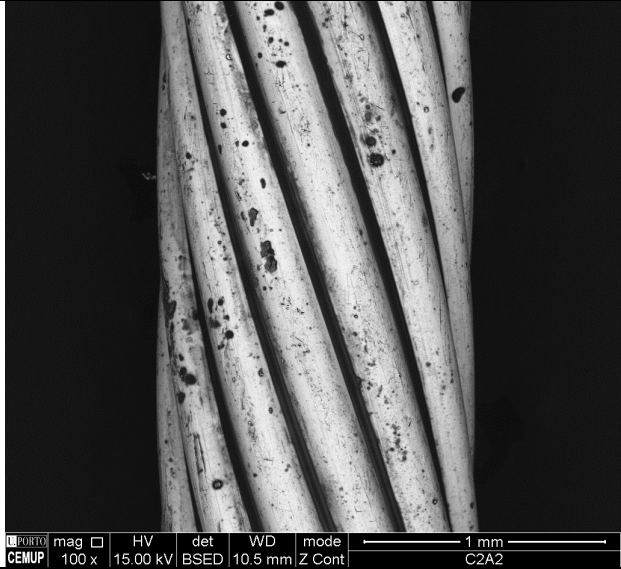
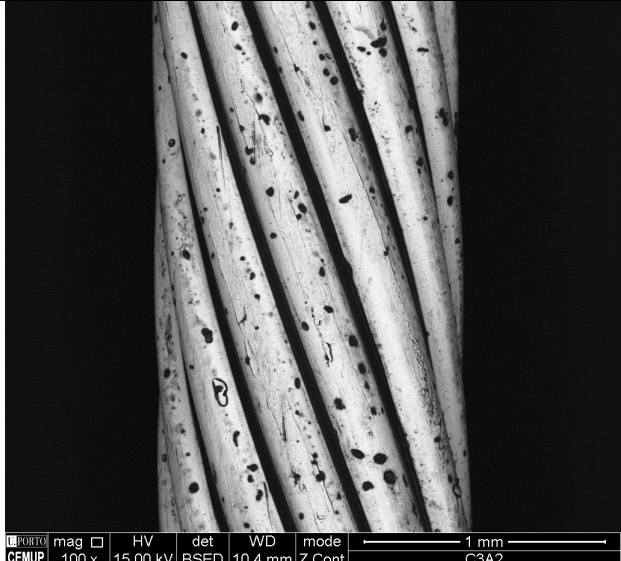
Comentários gerais sobre a área 1:

- Os cabos apresentam uma aparência regular;
- Existe lubrificante na superfície do cabo e entre os fios (aqui mais intensa);
- Não há qualquer sinal claro de oxidação.

Será apresentada uma análise mais profunda adiante, neste relatório. Na Tabela 7 será analisada a área 2.

Tabela 7 – Análise genérica sobre a área 2 dos três cabos

Análise da área 2		
Cabo	Vista Geral	Comentários
1		<ul style="list-style-type: none"> O aspeto do cabo 1 na zona 2 também é muito semelhante ao aspeto da zona 1.

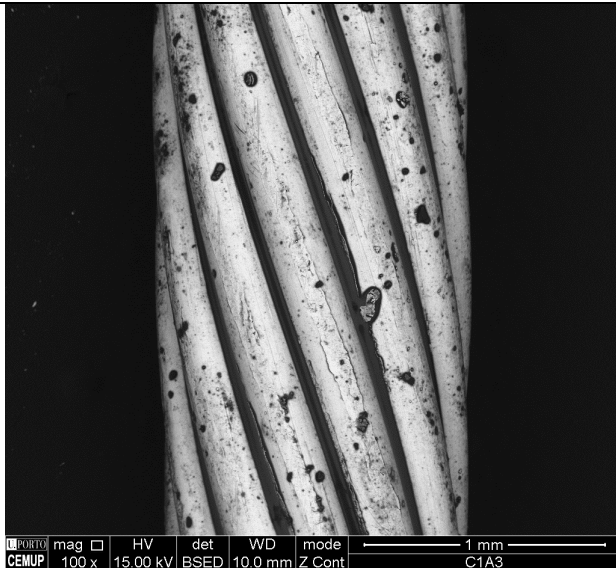
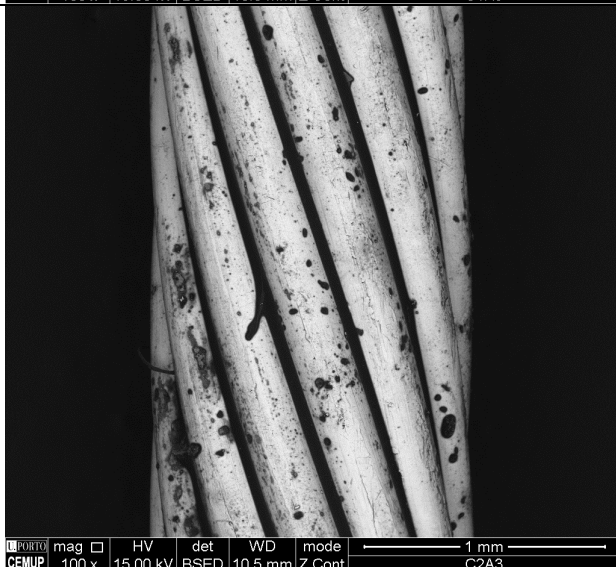
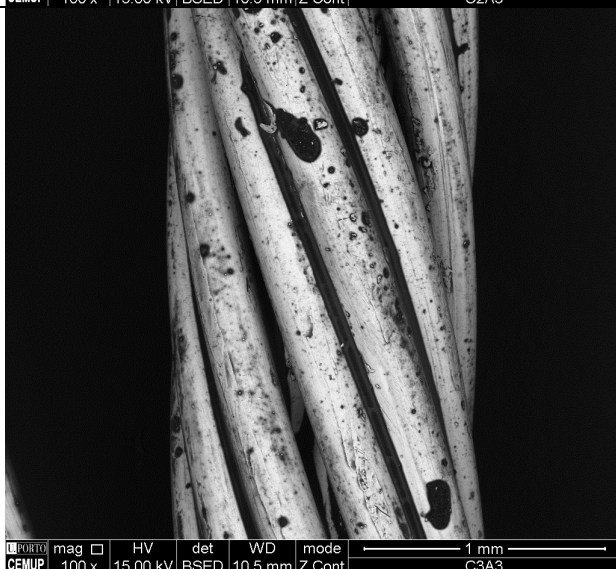
2		<ul style="list-style-type: none"> • Além disso, a área 2 repete o mesmo padrão apresentado pelo cabo 2 na área 1.
3		<ul style="list-style-type: none"> • O mesmo se repete para a área 2 do cabo 3.

Comentários gerais sobre a área 2:

- aspecto dos diferentes cabos é bastante semelhante entre todos eles, para qualquer uma das áreas;
- A quantidade mais significativa de lubrificante existente entre os cabos revela que esse mesmo lubrificante está intensamente distribuído entre os fios quando o cabo acaba de ser fabricado, mas depois se vai escoando com o tempo, sendo significativamente menor quando o cabo atinge as três semanas de vida, depois de completamente fabricado e enviado para o cliente.

Será apresentada uma análise mais profunda à frente, com base em casos individuais. Na Tabela 8 será analisada a área 3.

Tabela 8 – Análise genérica sobre a área 3 dos três cabos

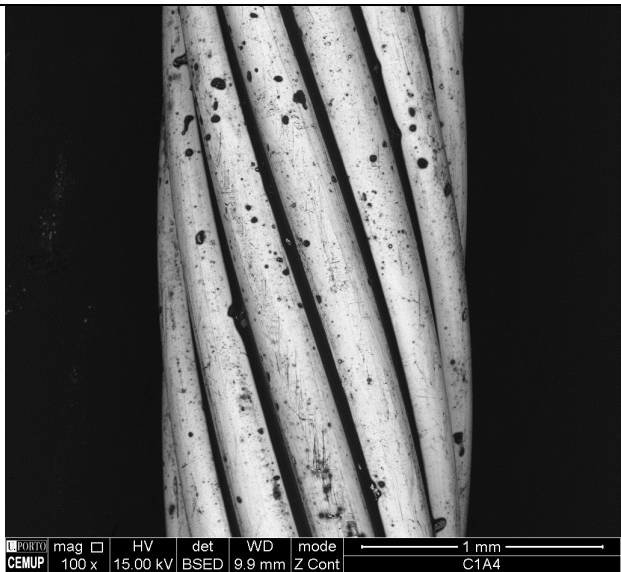
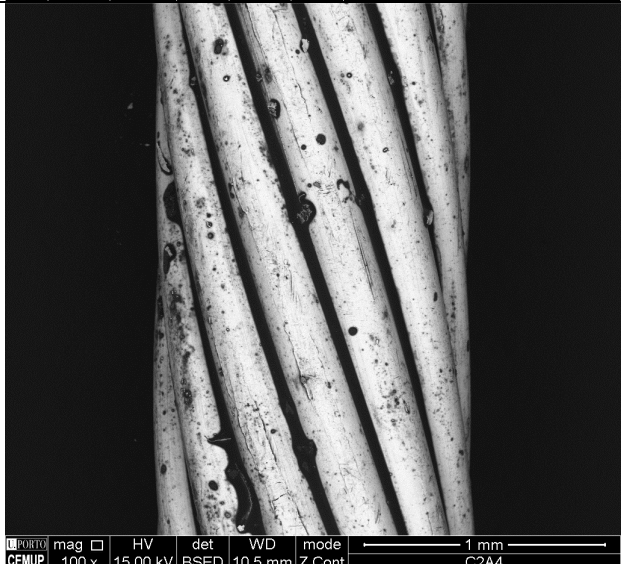
Análise geral da área 3		
Cabo	Aspetto Geral	Comentários
1		<ul style="list-style-type: none"> O aspeto da área 3 do cabo 1 é bastante semelhante relativamente às áreas 1 e 2 do mesmo cabo.
2		<ul style="list-style-type: none"> O aspeto da área 3 do cabo 2 é bastante semelhante relativamente às áreas 1 e 2 do mesmo cabo.
3		<ul style="list-style-type: none"> O aspeto da área 3 do cabo 1 é bastante semelhante relativamente às áreas 1 e 2 do mesmo cabo; As áreas escuras visíveis nesta área não representam qualquer fenómeno singular.

Comentários gerais sobre a área 3:

- Nenhum fenómeno singular foi registado nesta área, relativamente às outras áreas anteriormente analisadas.

Na Tabela 9 será analisada a área 4.

Tabela 9 – Análise genérica sobre a área 4 dos três cabos

Análise da área 4		
Cabo	Aspetto Geral	Comentários
1		<ul style="list-style-type: none"> • O padrão geral apresentado por esta área é bastante semelhante aos outros relativamente às áreas 1, 2 e 3 do mesmo cabo.
2		<ul style="list-style-type: none"> • O padrão geral apresentado por esta área é bastante semelhante aos outros relativamente às áreas 1, 2 e 3 do mesmo cabo.



Comentários gerais da área 4:

- Não há qualquer novidade na zona 4 destas amostras, relativamente às outras zonas anteriormente analisadas.

3.6.2 Análise de aspetos individuais

Considerando que todas as imagens genéricas mostradas atrás apresentam padrão semelhante e não há fenómenos evidentes que permitam identificar claramente os aspetos relacionados com fenómenos de corrosão, o estudo foi realizado a fim de explorar a composição por microanálise de raios-X das áreas escuras detetadas durante a observação anteriormente efetuada. Os aspetos mais importantes encontrados estão descritos seguidamente.

3.6.2.1. Conteúdos estranhos encontrados

Em relação ao primeiro cabo e área analisada, e sendo as áreas escuras desconhecidas, foi realizada uma análise mais profunda. Inicialmente, foram tiradas duas imagens como representado nas figuras 40 e 41, sendo estas figuras detalhes de um dos pontos de vista genérica extraída do cabo 1, área 1. Na figura 42, analisaremos com atenção duas zonas: os fios, o espaço escuro entre os fios e alguns aspetos particulares sobre os mesmos. Ao efectuar uma análise geral sobre todos os fios, foi possível encontrar aspetos repetitivos não

apresentados neste relatório. No entanto, um outro aspeto particular despertou a atenção, com resultados diferentes relativamente aos restantes, como representado na figura 40, correspondente à zona 4. As correspondentes microanálises de EDS são mostradas nas figuras 41 e 42.

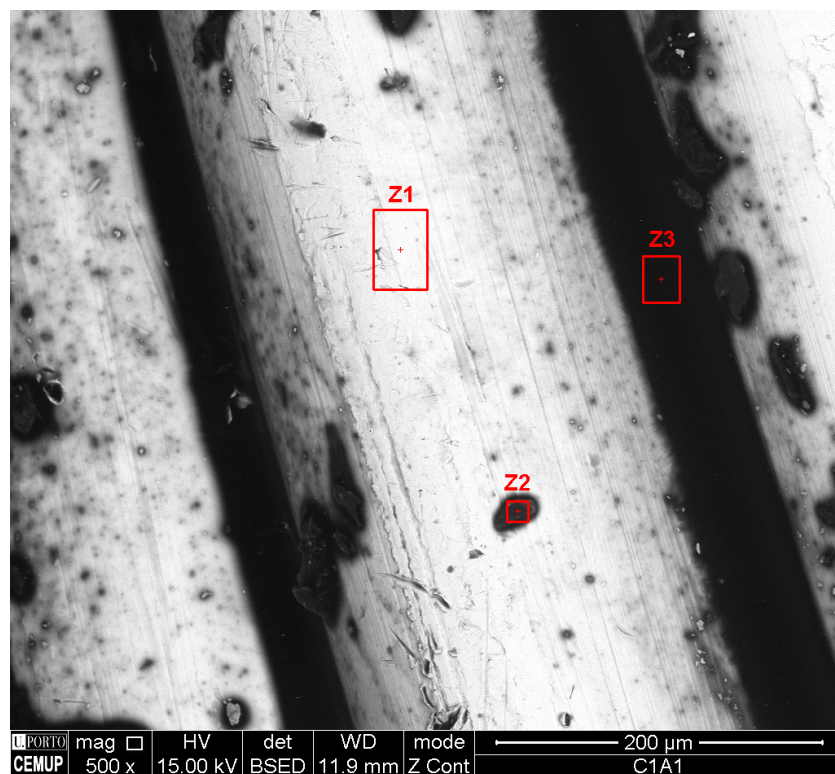


Figura 40– Análise detalhada sobre a area 1, cabo 1.

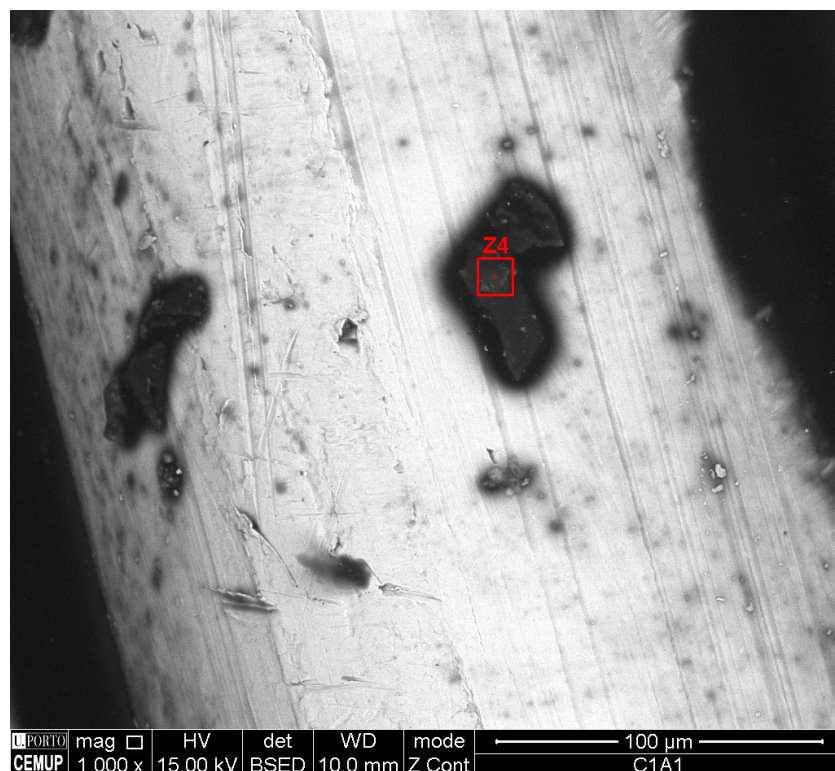


Figura 41– Análise detalhada da área 1, cabo 1

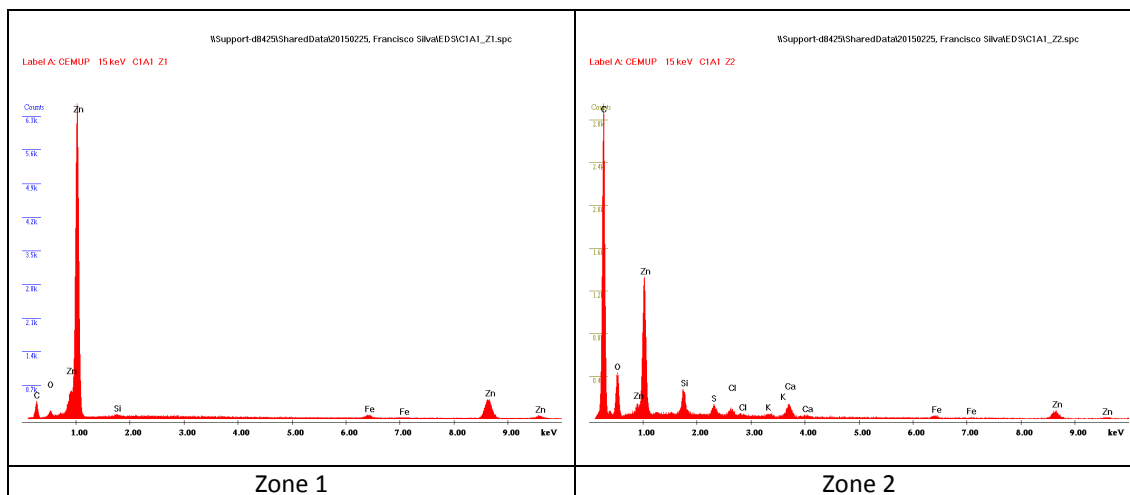


Figura 42– Microanálise das áreas escuras do cabo 1, área 1, que corresponde à figura 40

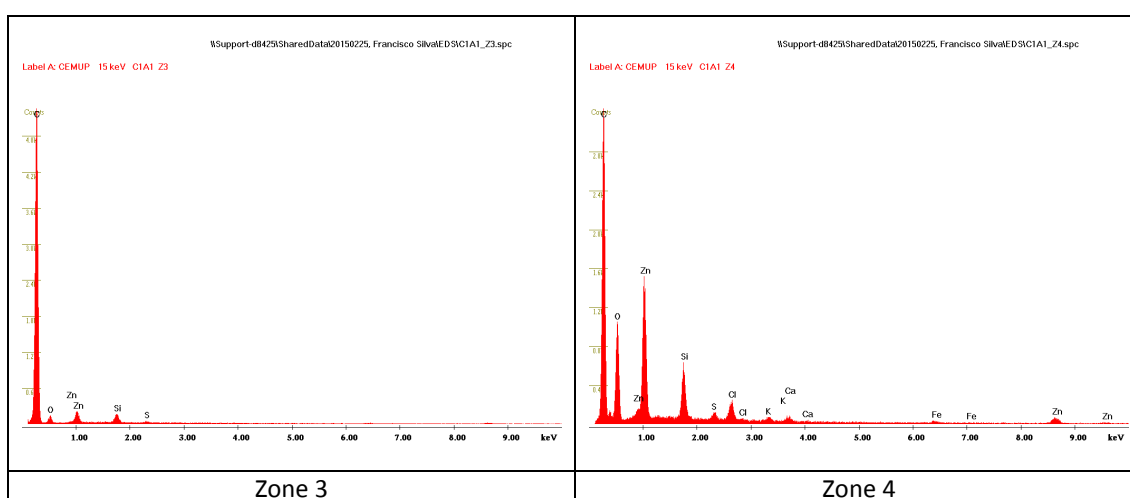


Figura 43 – Microanálise das áreas escuras do cabo 1, área 1, que corresponde à figura 40 e 41

Em relação ao espectro mostrado nas figuras 42 e 43, é possível observar o seguinte:

- A Zona 1 corresponde definitivamente ao cabo de aço coberto pelo revestimento de Zn, enquanto o C, S e Fe correspondem à influência da área circundante (aço);
- A Zona 2 corresponde a uma área escura, sendo possível identificar uma intensidade significativa de C, acompanhado de outros constituintes com presença inesperada, tais como o Si, K, Ca e Cl. A origem destes elementos é desconhecida, mas pode provir do lubrificante ou de impurezas presentes no fundo do tanque de lubrificante que é agitado pelo movimento de imersão dos cabos. Relativamente a esta matéria, o lubrificante deve ser analisado, a fim de comparar os seus conteúdos com os agora identificados numa zona escura;
- A Zona 3 corresponde ao intervalo entre os fios, que é preenchido com algo escuro. A microanálise por raios-X permite observar que essa área escura corresponde a

lubrificante, através de uma forte presença de C. Os outros elementos presentes nos espectros são influenciados por aspetos circundantes;

- A Zona 4 é a que oferece um espectro mais diversificado. Neste podem ser encontrados fortes picos de C (provavelmente lubrificante), S (oxidação), Zn (revestimento) e Si (inesperada), acompanhados por outros pequenos teores de Ca, K, S e Fe. A forte presença de Si é completamente inesperada e a sua origem é totalmente desconhecida, neste momento, pelo que existe a necessidade de ser mais explorado.

Em seguida, a área 2 do cabo 1 também foi investigada. As próximas imagens permitem observar a presença de algumas peças de material sólido ligado à superfície dos fios, através de uma camada de lubrificante

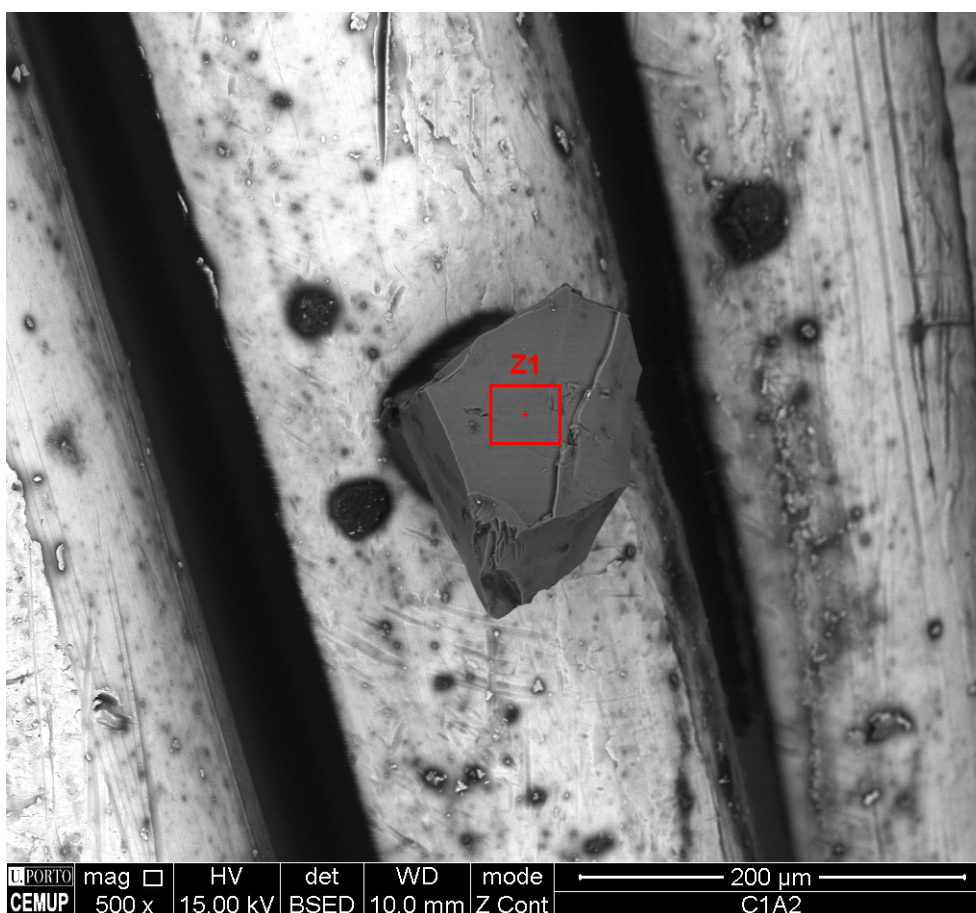


Figura 44– Análise detalhada da área 2, cabo 2 (zona 1)

Como representado na figura 44, a partícula sólida detetada mostra arestas mostra possuir arestas angulares, apresentando também um tamanho não negligenciável (cerca de $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$), análogo ao diâmetro do fio. A correspondente microanálise é mostrada na Figura 45 e mostra que estamos em presença de uma partícula de dióxido de silício (sílica), com o espectro mostrando fortes picos de silício e de oxigénio. A origem de tal partícula é desconhecida e não há partículas com composição idêntica que tenham sido encontradas nas

restantes observações realizadas. A partícula mostrada na Figura 45 é mais fina e a sua composição é diferente da anterior. Está também ligada à superfície através de uma camada de lubrificante e apresenta como dimensões cerca de $50 \times 40 \times 10 \mu\text{m}^3$, mostrando assim uma cor semelhante à anterior. Por microanálise, foi possível observar que há um largo número de constituintes nesta partícula, sendo os mais importantes os seguintes: O, Si, K, Zn e Mg. Esta composição é típica de subprodutos originados a partir do revestimento de Zn. No entanto, estando a partícula ligada à superfície através de uma camada lubrificante, a deposição ocorreu após o processo de revestimento.



Figura 45 – Análise detalhada da área 2, cabo 1 (zona)

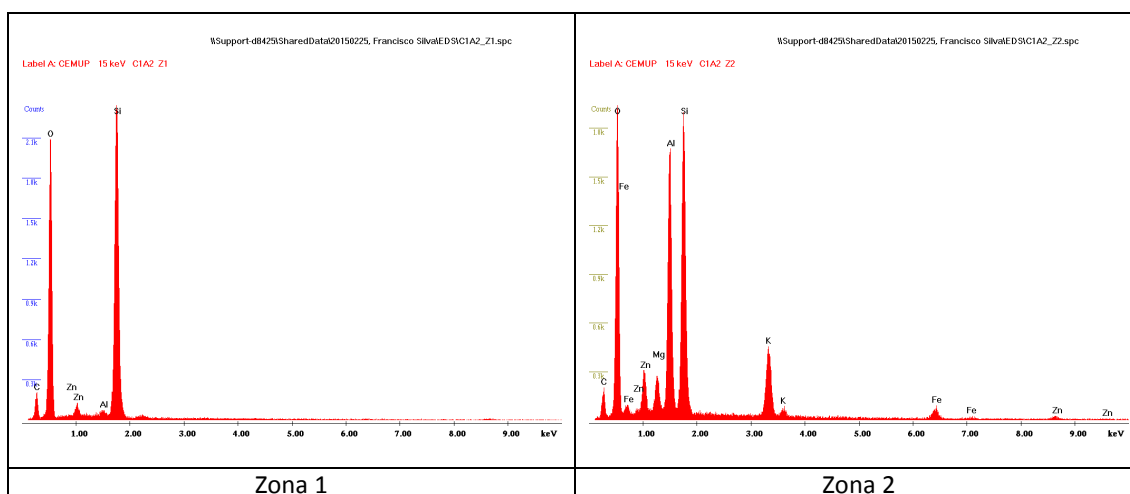


Figura 46– Microanálises das áreas escuras do cabo 1, área 2, que corresponde à figura 44 (à esquerda) e 45 (para a direita)

Foi efetuada uma análise semelhante na área 3 do cabo 1, mostrando diferenças significativas entre os fenómenos pontuais anteriormente registados (Figura 47). Devido ao pequeno tamanho das partículas encontradas, são mostradas imagens diferentes para analisar a partícula, forma, tamanho e localização correspondente, relativas a cada uma.

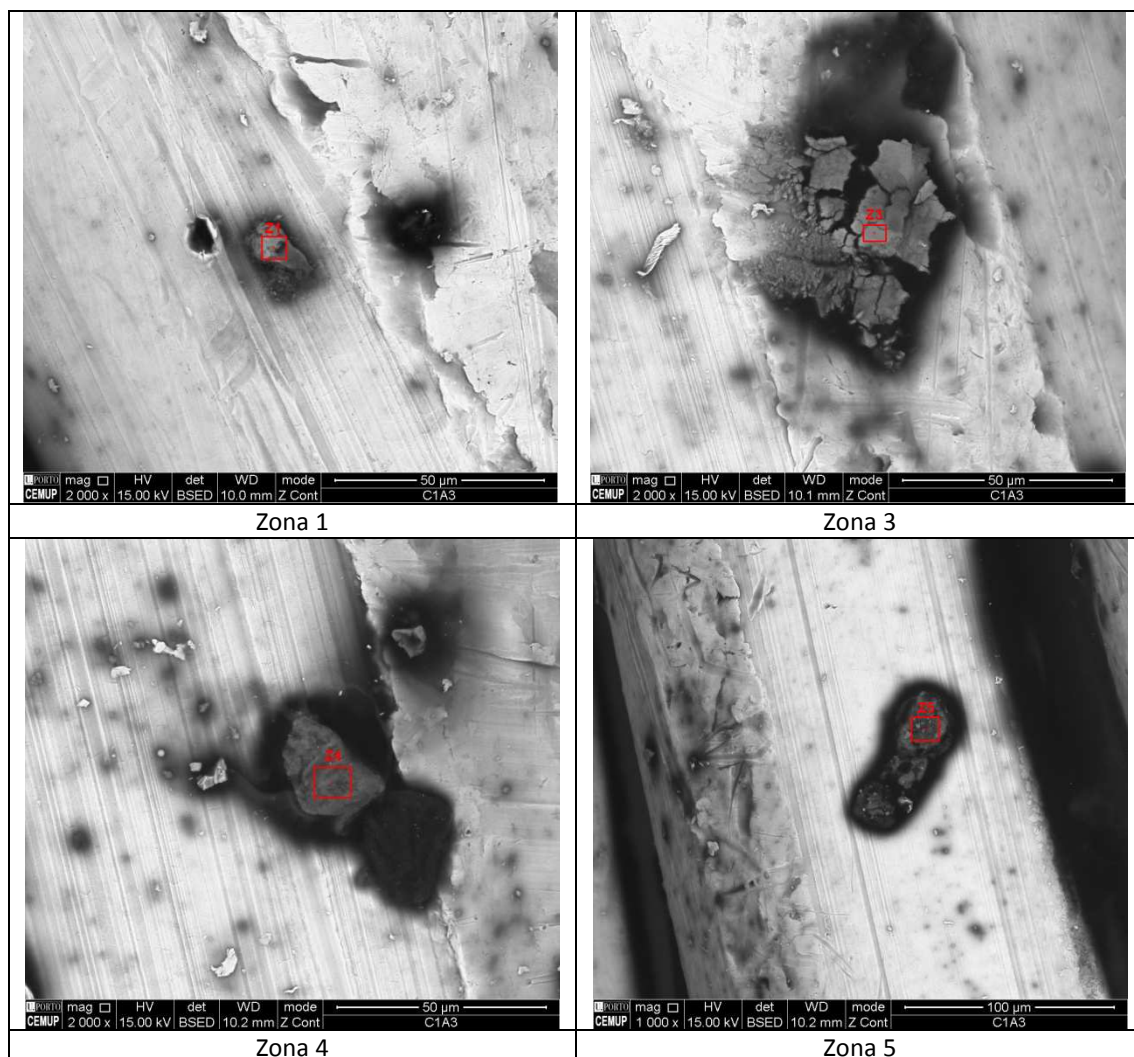


Figura 47 – Análise de pormenor da área 3, cabo 1 (zona 1 a 4)

Os resultados da microanálise podem ser vistos na figura a seguir, mostrando diferentes espectros e índices relacionados com cada zona anteriormente explorada. Os comentários sobre o espectro são apresentados depois da figura 48.

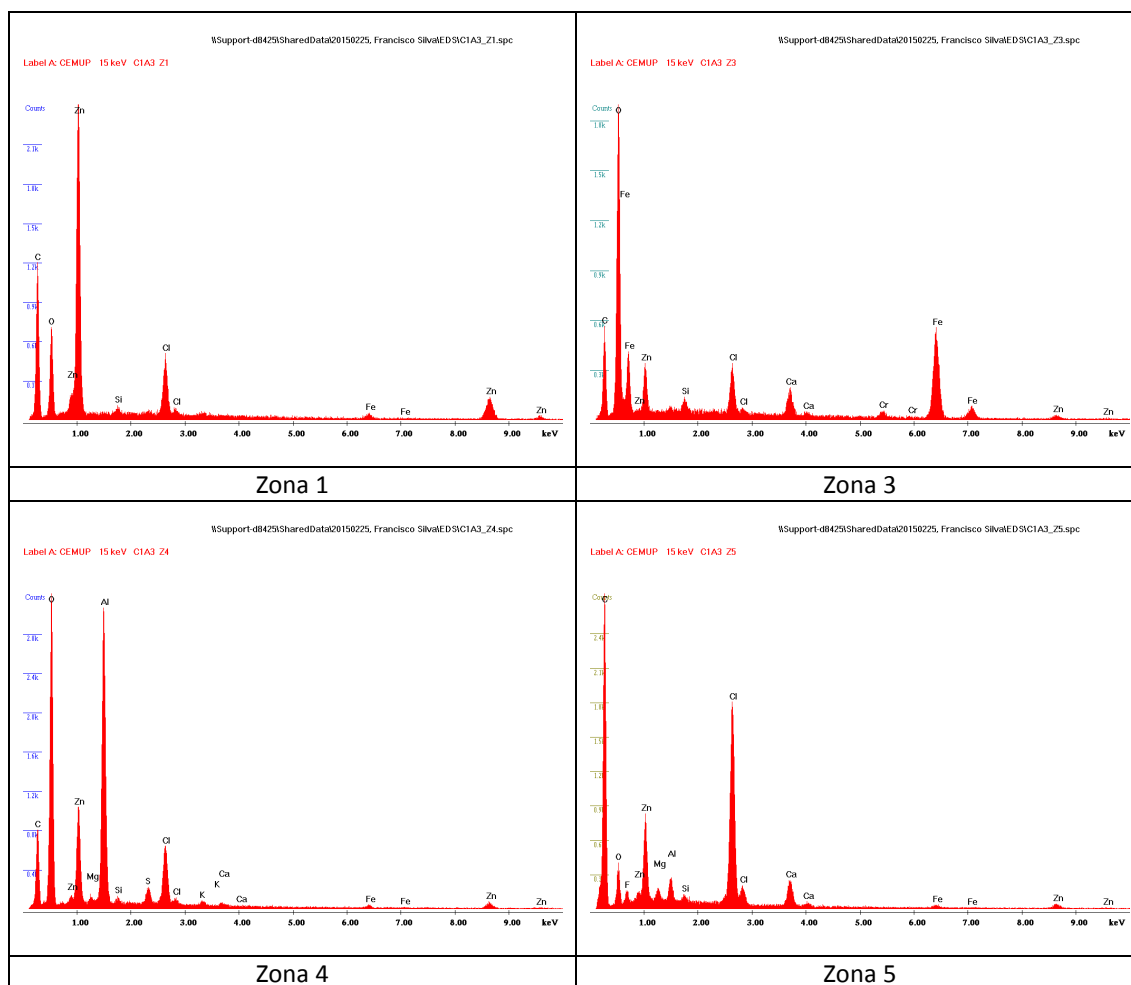


Figura 48 – Microanálises das áreas escuras do cabo 1, área 3, correspondentes à figura 47

Observando o espectro acima, podemos constatar o seguinte:

- Zona 1: Existe ZnO misturado por Cl, ligado à superfície através de uma camada de lubrificante (C);
- Zona 3: Trata-se de um aglomerado complexo de partículas, tendo como conteúdo S, Fe, Zn, Cl, Ca e Cr. Mais uma vez, as partículas estão incorporadas no lubrificante, que as liga à superfície do fio;
- Zona 4: Nesta zona é possível observar a presença de Al, como já foi observado na figura 9 (cabo 1, zona 2) mas, neste momento, o Al não é acompanhado por um forte pico de Si, cuja presença é quase insignificante. A presença de Zn é considerável;
- Zona 5: Aqui, a presença de C e Cl é predominante, acompanhada por Al, Zn e Ca.

Assim, verifica-se que existem demasiados produtos dispersos sobre as superfícies dos fios, cuja origem é desconhecida. No entanto, todos eles estão depositados sobre camadas de lubrificante, embora isso não estabeleça uma correlação direta entre a sua presença e o

lubrificante, onde os cabos são imersos. Não é conhecida qualquer correlação direta entre estas partículas e a nucleação de ZnO, que está presente em pequena escala apenas nas zonas 3 e 4 do cabo 1, área 3. A baixa intensidade dos restantes picos de Zn deixa perceber que eles correspondem ao revestimento de Zn existente por detrás das partículas analisadas.

O mesmo cabo (1) foi também analisado na área 4, permitindo obter as imagens seguidamente apresentadas nas figuras 49 e 50, cuja microanálise pode ser observada na Figura 51. Aqui, a presença de óxido de ferro e óxido de alumínio são reais. Mais uma vez, as partículas são incorporadas na camada de lubrificante.



Figura 49 – Análise detalhada da área 4, cabo 1 (zona 1)

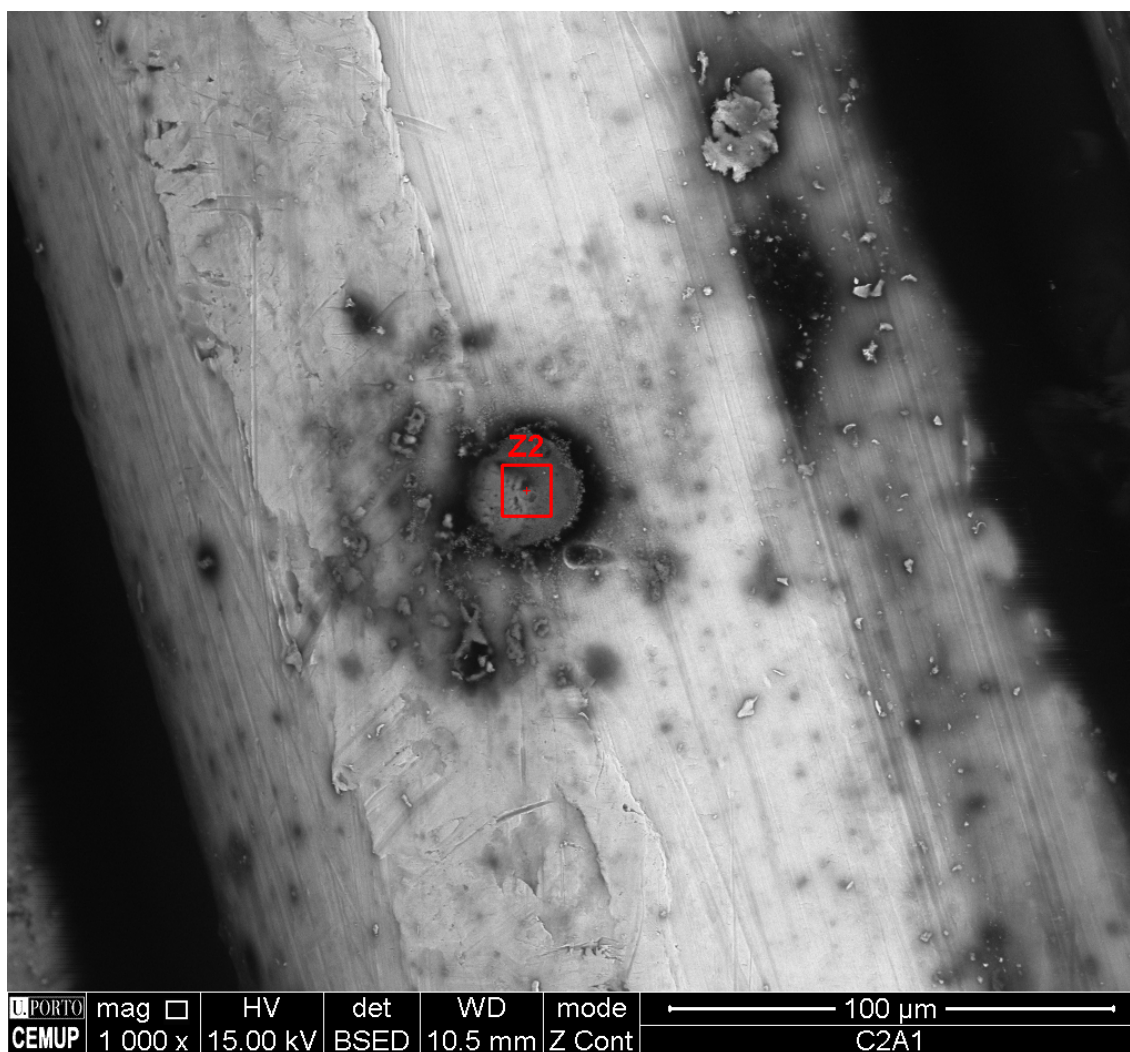


Figura 50 – Análise detalhada da área 4, cabo 1 (zona 2)

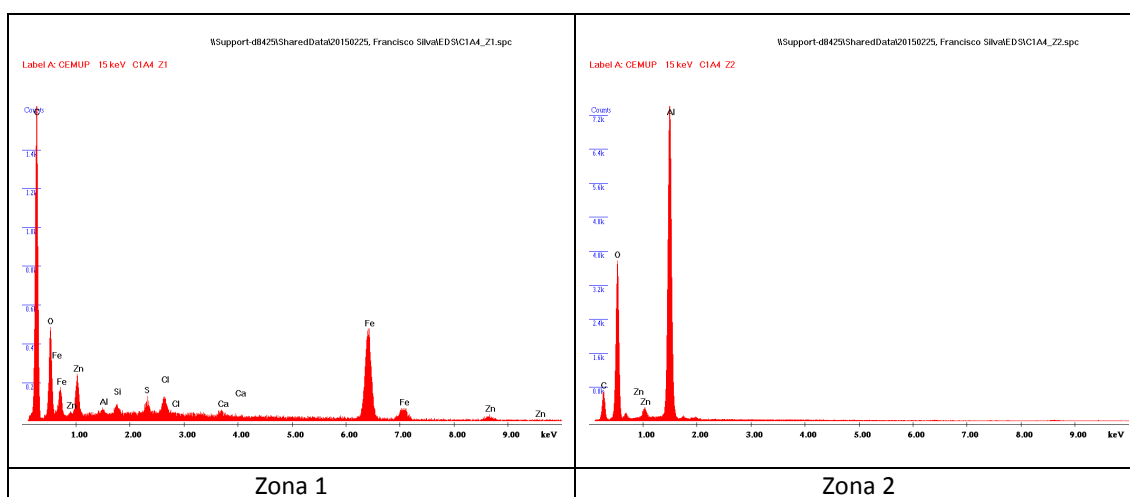


Figura 51 – Microanálise das áreas escuras do cabo 1, área 4, que correspondem às figuras 49 (à esquerda) e 50 (à direita)

Os cabos restantes também foram cuidadosamente analisados, permitindo observar fenómenos idênticos. As análises seguintes foram realizadas sobre os outros cabos, mostrando que os factos relatados anteriormente são bastante comuns nas outras amostras investigadas.

As imagens seguintes descrevem a investigação realizada no cabo 2, área 1. As próximas duas imagens e microanálises apresentadas na figura 52 permitem observar a presença de partículas que contêm conteúdo imprevisível. Por um lado, a Figura 52 e correspondente microanálise permitem observar que a espessura da partícula mostrada é muito inferior, revelando um pico forte de carbono, o qual provém da camada de lubrificante por detrás da partícula. Por outro lado, muitos outros elementos também estão presentes, tais como O, Si, Cl, K e Ca. As partículas apresentadas na figura 52 revelam ainda uma clara presença de C, O, Zn e Cl.

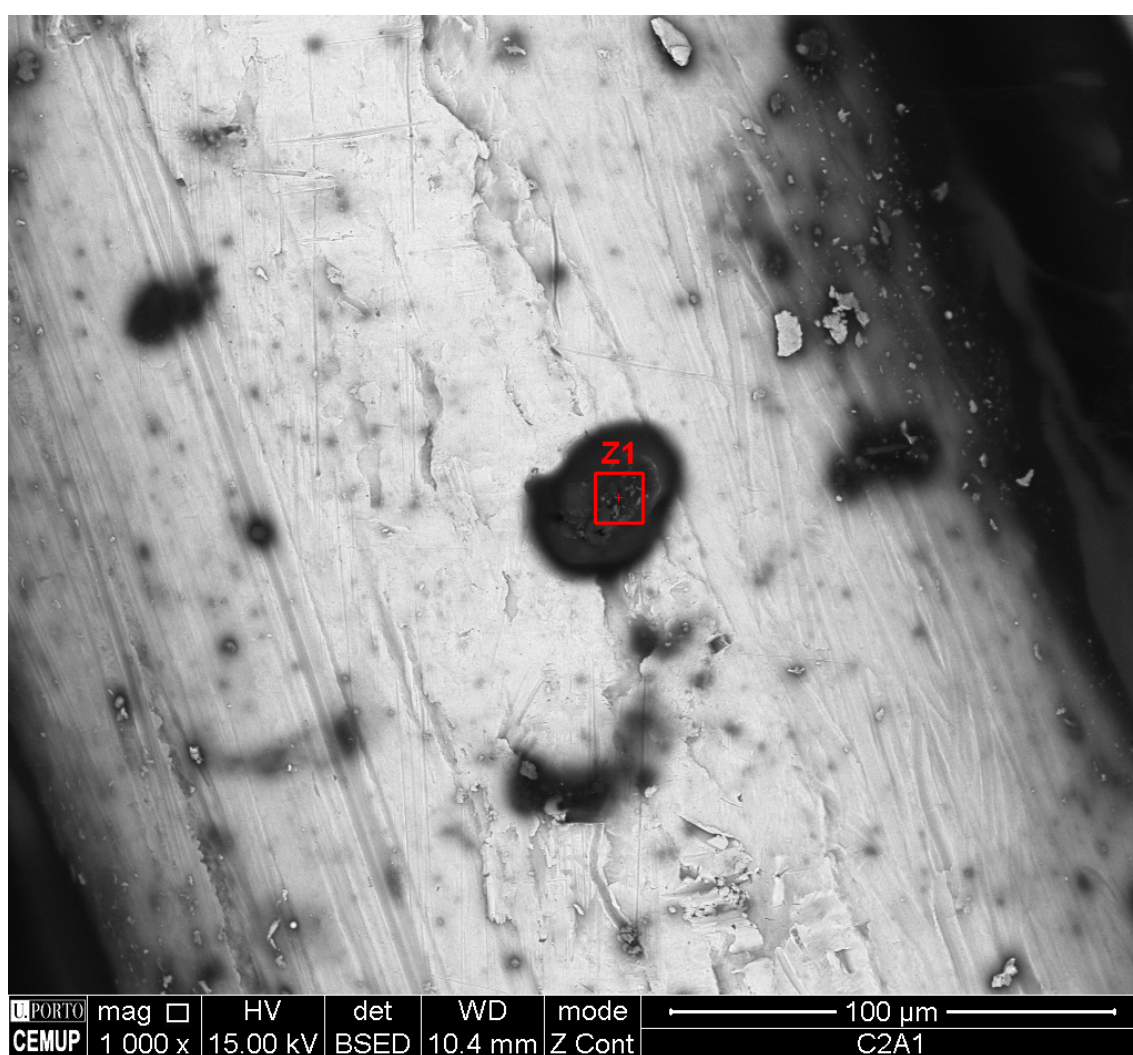


Figura 52 – Análise detalhada da área 1, cabo 2 (zona 1)

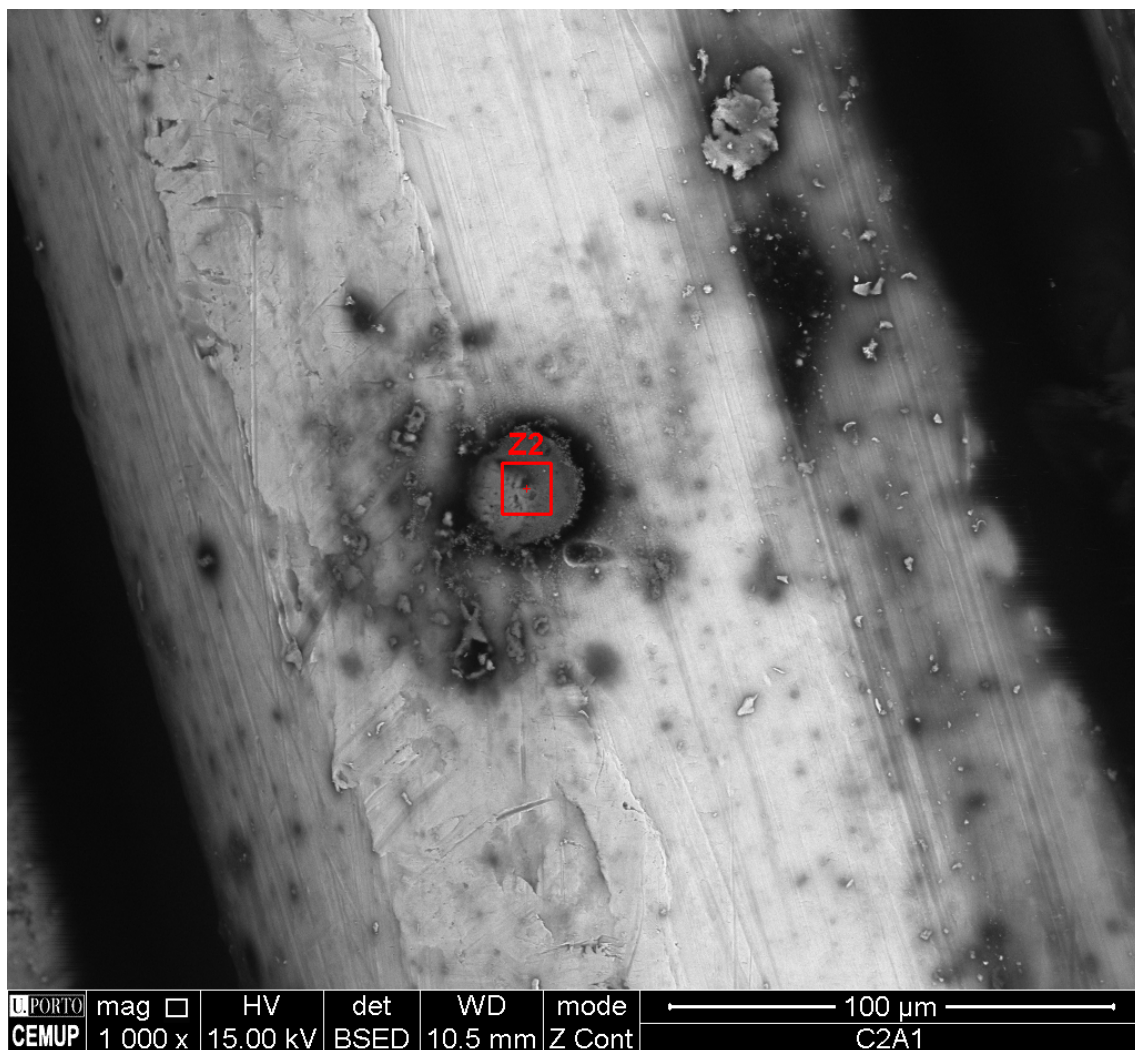


Figura 53 – Análise detalhada da área 1, cabo 2 (zona 2)

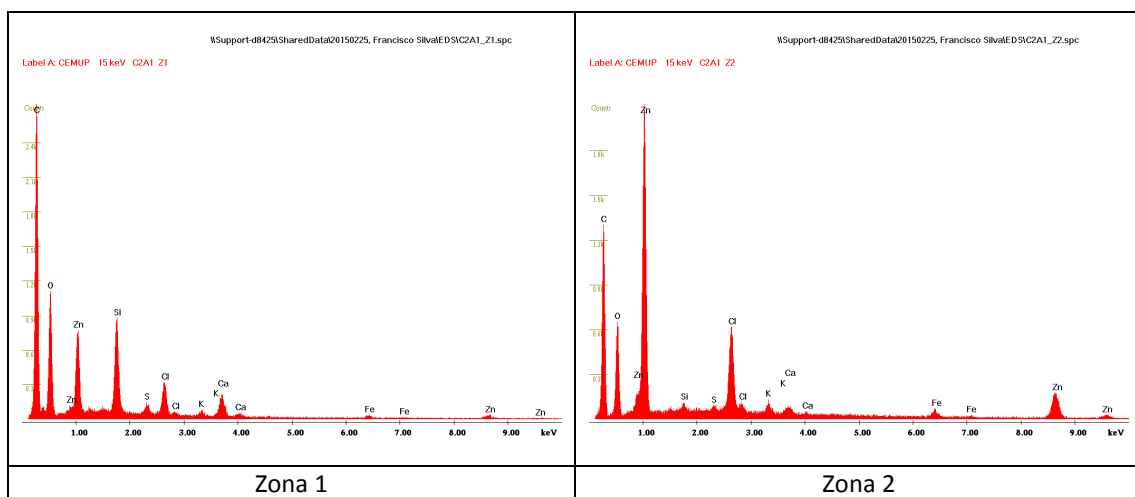


Figura 54 – Microanálises das áreas escuras no cabo 2, área 1, correspondentes às figuras 52 (à esquerda) e 53 (à direita)

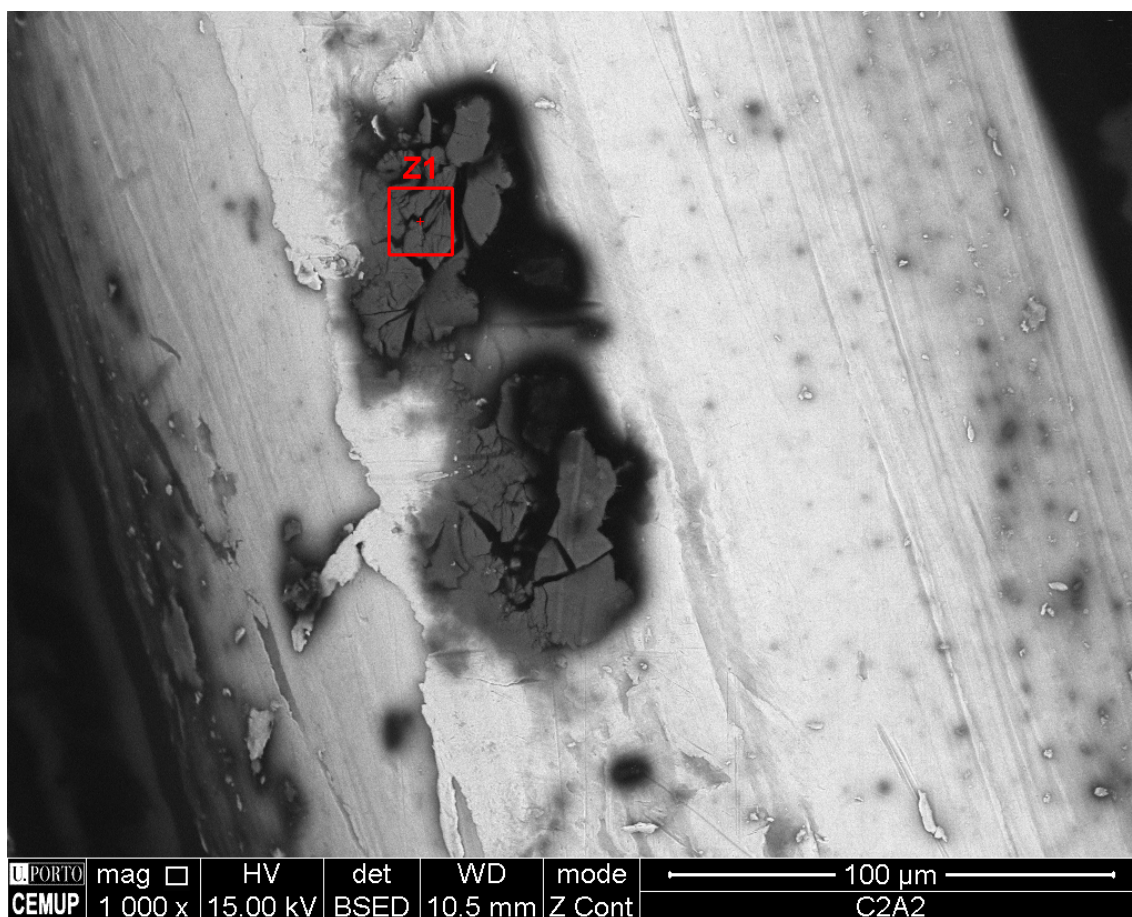


Figura 55 – Análise detalhada da área 2, cabo 2 (zona 1)

\\Support-d8425\SharedData\20150225, Francisco Silva\ED\SIC2A2_Z1.spc

Label A: CEMUP 15 keV C2A2 Z1

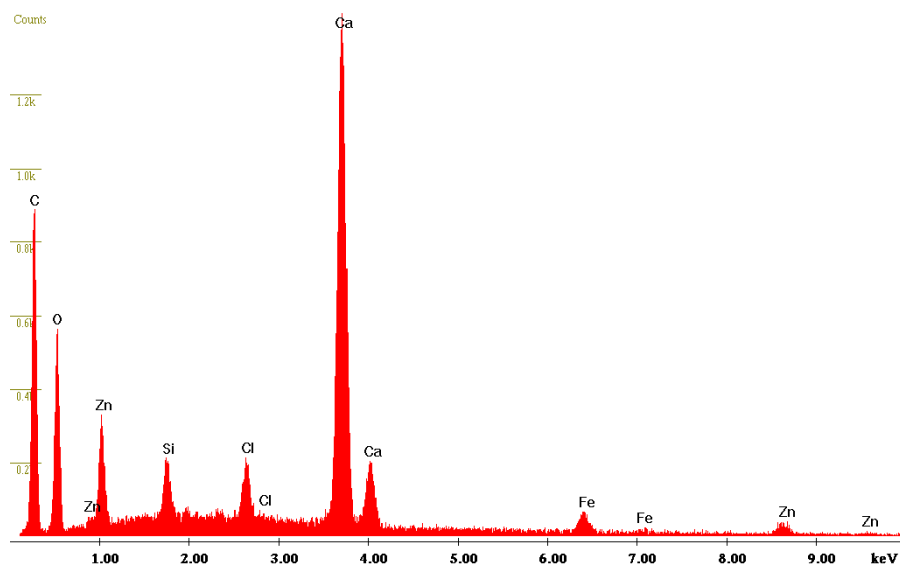


Figura 56– Microanálise da partícula a escuro apresentada na Figura 55

O Ca, anteriormente identificado no outro exemplo, foi identificado em quantidade considerável na partícula analisada na zona 2 do cabo 2. No entanto, a presença de Cl e Si permanece, ao passo que a presença de Zn e C se verifica ser originada pela área circundante e revestimento por detrás da partícula. Além disso, a presença de O é considerável. Nenhuma outra partícula ou zona tinha sido previamente identificada contendo uma quantidade de Ca tão grande quanto nesta zona.

A análise a seguir foi efetuada sobre o cabo 3, zona 1. Na figura 57 é possível observar uma partícula principal cercada por várias partículas micrométricas. A composição da partícula principal revela forte presença de C, O, Zn e Cl. No entanto, relativamente à microanálise correspondente à figura 58, é possível afirmar que existe uma clara diferença entre elas. Neste último caso, mostra uma forte presença de Al, Si e K (como já relatado anteriormente). Assim, na mesma área, é possível detetar partículas com conteúdos completamente diferentes.

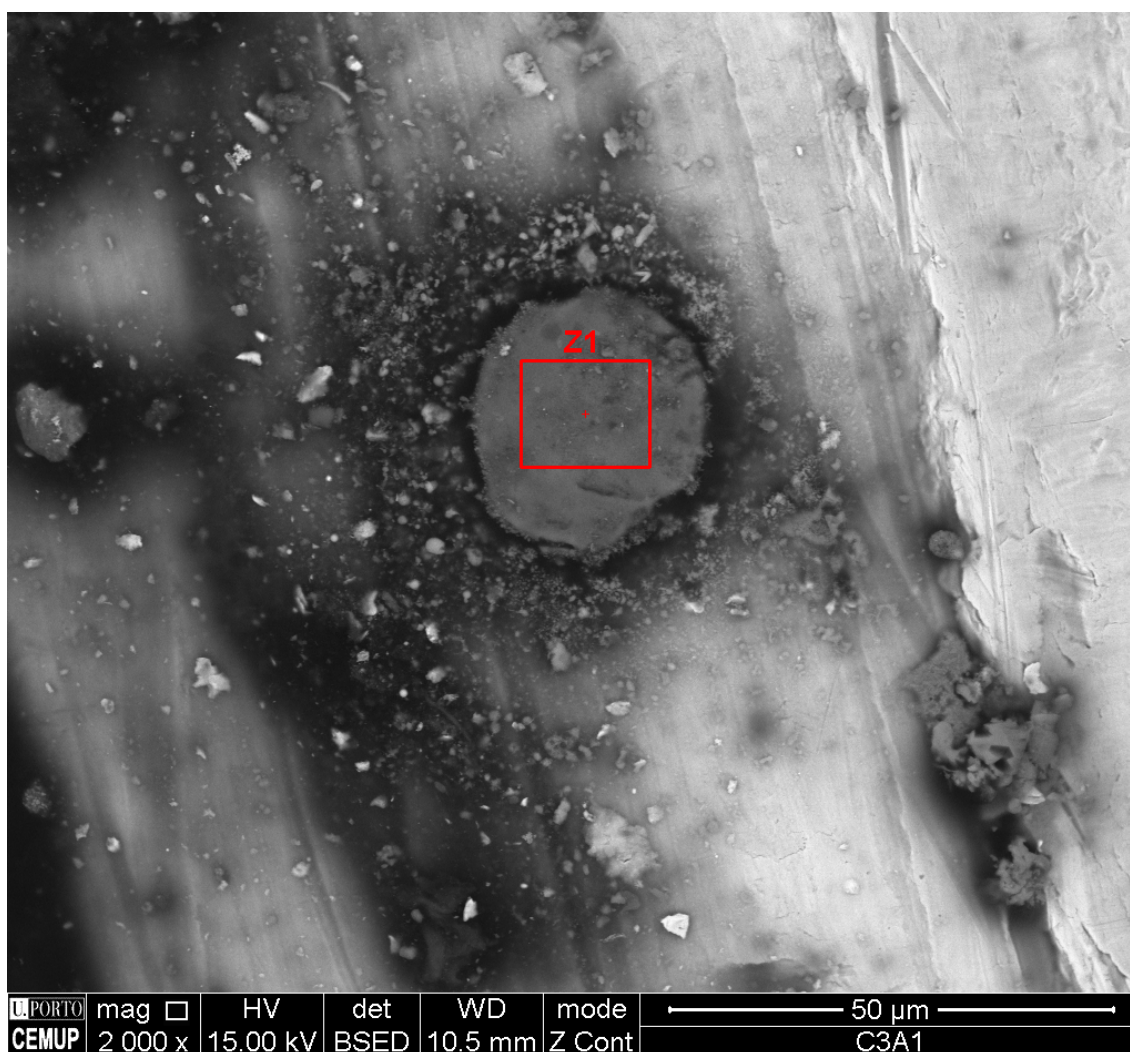


Figura 57– Análise detalhada da área 1, cabo 3 (zona 1)

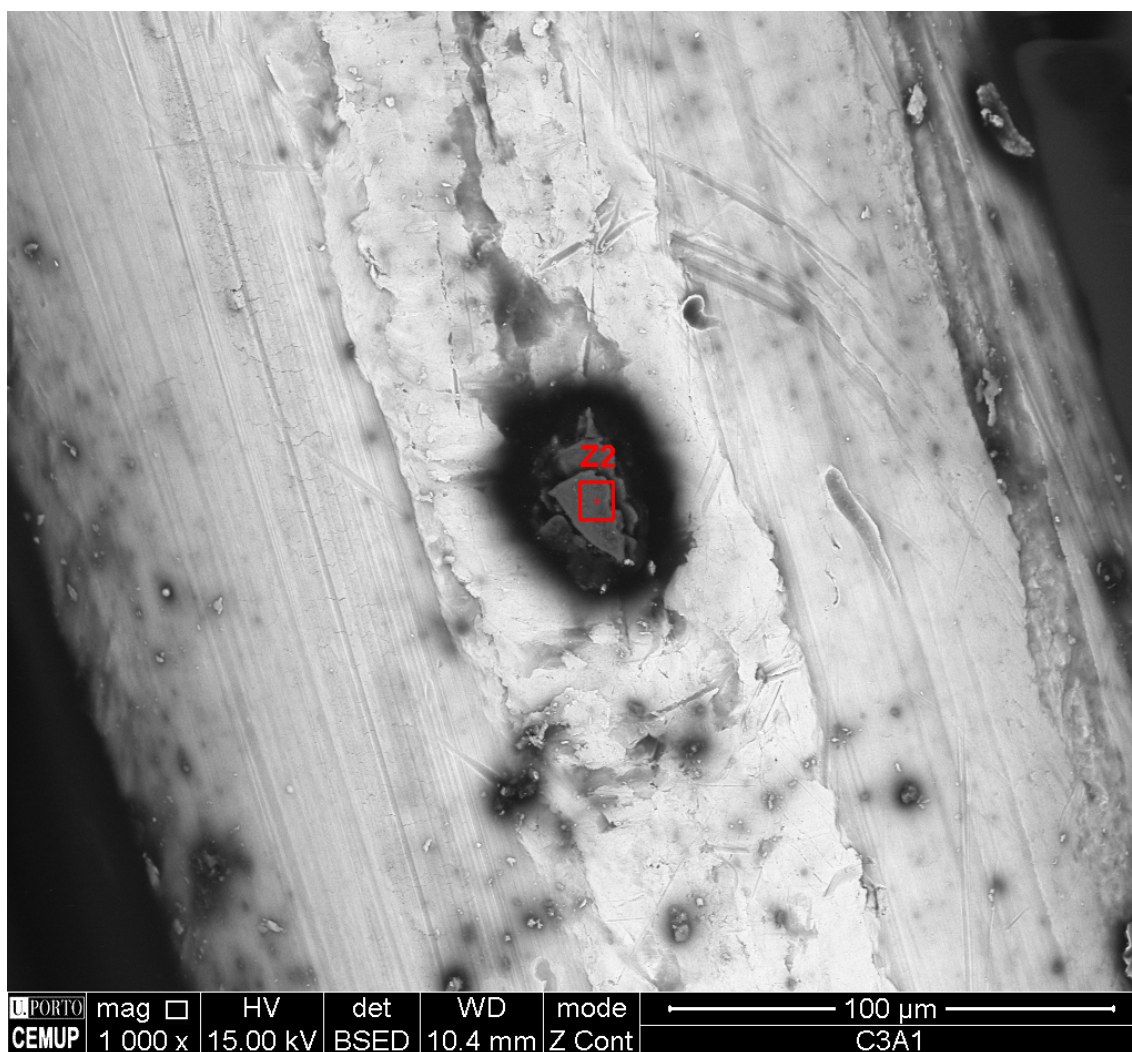


Figura 58 – Análise detalhada da área 1, cabo 3 (zona 2)

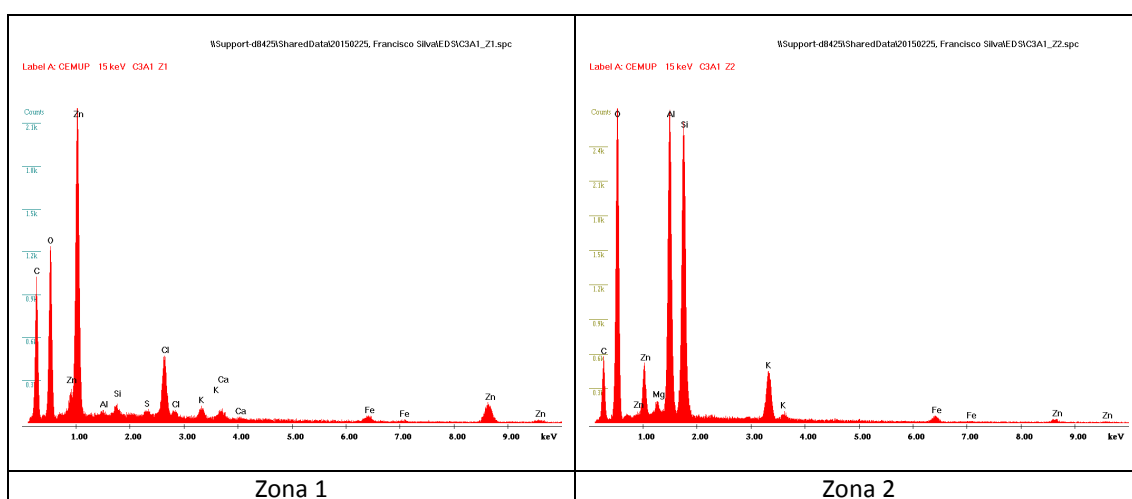


Figura 59 – Micro-análises das áreas escuras no cabo 3, área 1, correspondentes as Figuras números 57 (à esquerda) e 58 (à direita)

3.7. Análise da interface Zinco - Aço

A fim de identificar possíveis conteúdos estranhos entre o fio de aço e o revestimento de Zn, foram realizadas novas investigações utilizando agora Microsonda (*Electron Probe Micro-Análise - EPMA*) conduzindo à informação desejada. A microsonda permite uma análise quantitativa muito mais precisa, para além de permitir restringir a área de atuação do feixe a volumes extremamente reduzidos, como é necessário neste caso (interface). A imagem da área analisada foi obtida através de eletrões secundários e eletrões secundários retrodifundidos, e pode ser vista na Figura 60.

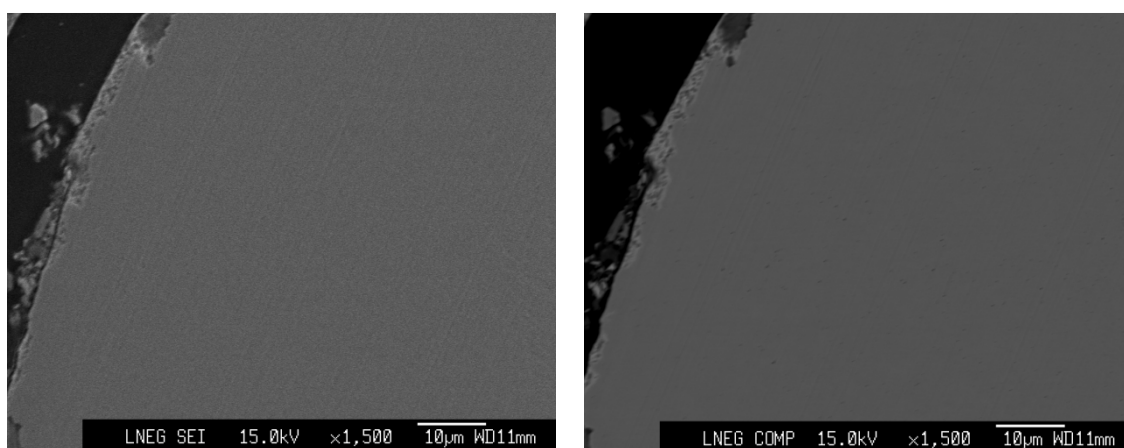


Figura 60 – As micrografias correspondentes à área analisada, utilizando eletrões secundários (à esquerda) e eletrões secundários retrodifundidos (à direita)

A área analisada permite obter um espectro genérico, que contém a informação sobre os elementos presentes na área em análise. Tendo em conta a informação comunicada através do espectro, é levada a cabo uma análise mais profunda, a fim de identificar a localização dos diferentes elementos previamente detetados. Estes elementos são selecionados, e uma única imagem é gravada por elemento, para permitir a identificação da sua localização. Este trabalho conduz-nos para as imagens apresentadas na Figura 61, as quais estão relacionadas com a Figura 60, a fim de entender onde está localizado cada elemento. Em relação à Figura 60, é possível perceber que o Zn e S estão normalmente juntos, mas, quando a intensidade de O é mais pronunciada, a intensidade de Zn é inferior. Assim, o oxigénio toma o lugar Zn. Além disso, a presença de enxofre é notória, sendo que a sua presença está claramente relacionada com a incidência de O. A presença de Cl é muito reduzida, mas não desprezável, devido ao seu efeito na formação de ZnO, ficando finamente disperso na interface revestimento / substrato.

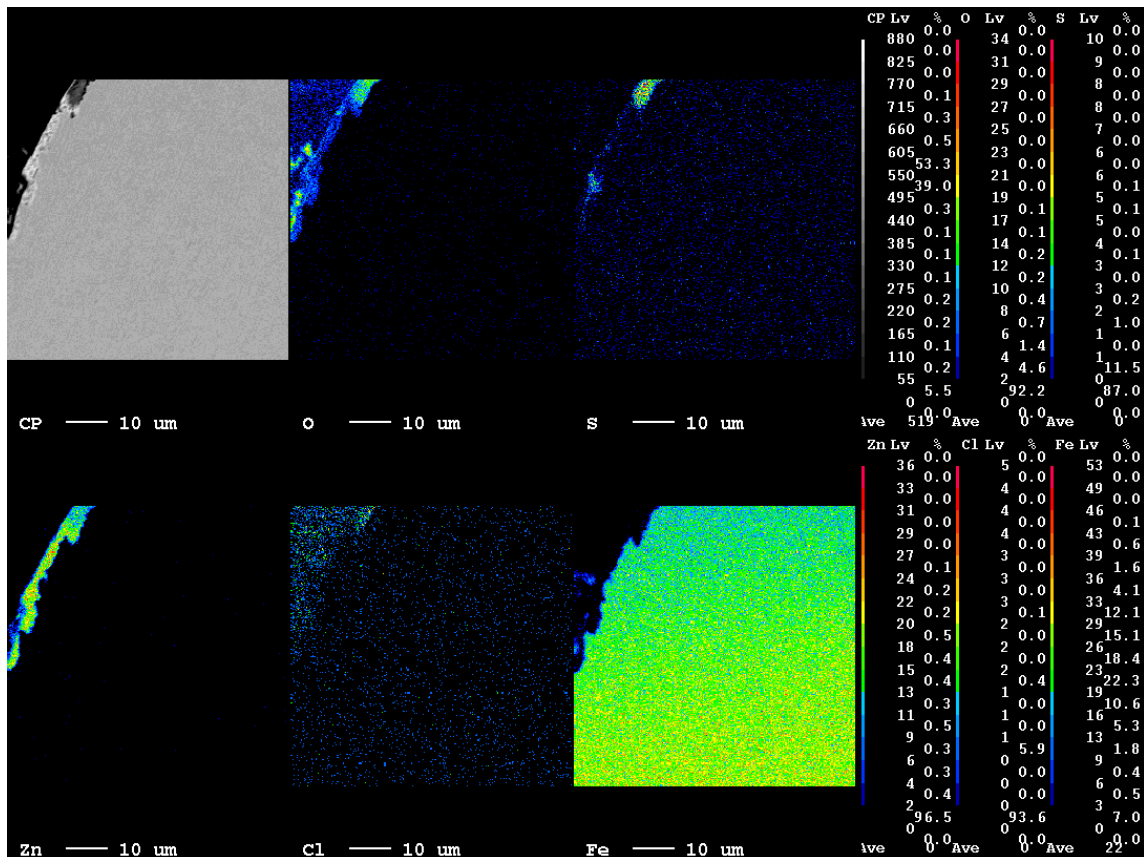


Figura 61 – Os espectros obtidos para cada elemento detetado na análise genérica anterior, o que permite identificar os elementos presentes na área em análise

A fim de investigar se estas impurezas se encontram na face externa do revestimento ou na interface do revestimento / substrato, foram realizadas novas análises seguindo uma linha (ver Figura 62) que atravessa o revestimento, desde a resina externa utilizada no processo de montagem até ao substrato.

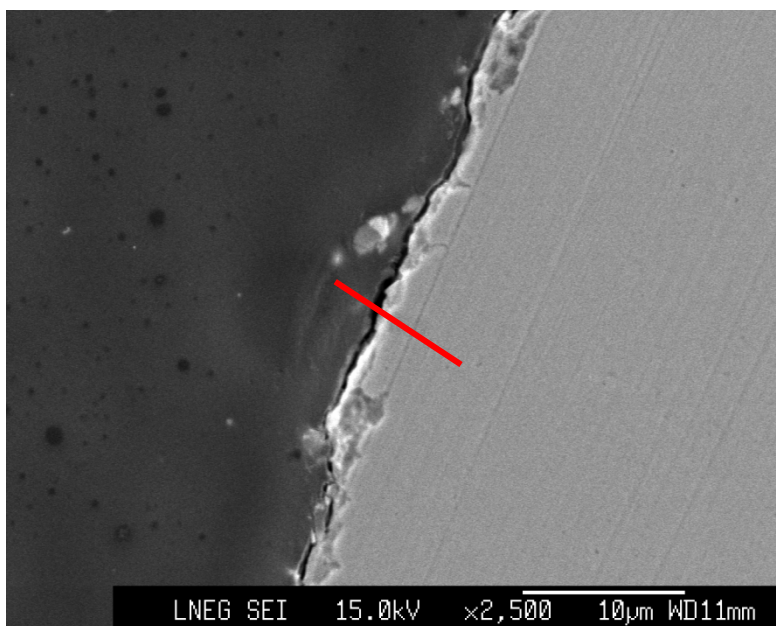


Figura 62 – Amostra sujeita a análises EPMA seguindo uma linha

Os resultados podem ser vistos na figura 63, onde foram utilizados quatro canais de modo a dividir a intensidade e a localização de cada elemento presente ao longo da linha, considerando que o lado esquerdo das imagens é a resina externa e o lado direito o substrato de aço. Cada canal é ligado a um elemento específico: lilás ao oxigénio, azul para o cloro, verde para o enxofre e vermelho para o zinco. O cloro e oxigénio estão claramente presentes na resina externa (processo de montagem). Depois disso, o zinco torna-se visível (camada de revestimento) e o enxofre, o cloro e o oxigénio ficam de novo visíveis na interface entre o revestimento e o substrato. Isto permite garantir que, sob o revestimento, existem produtos prejudiciais capazes de desencadear a formação de ZnO.

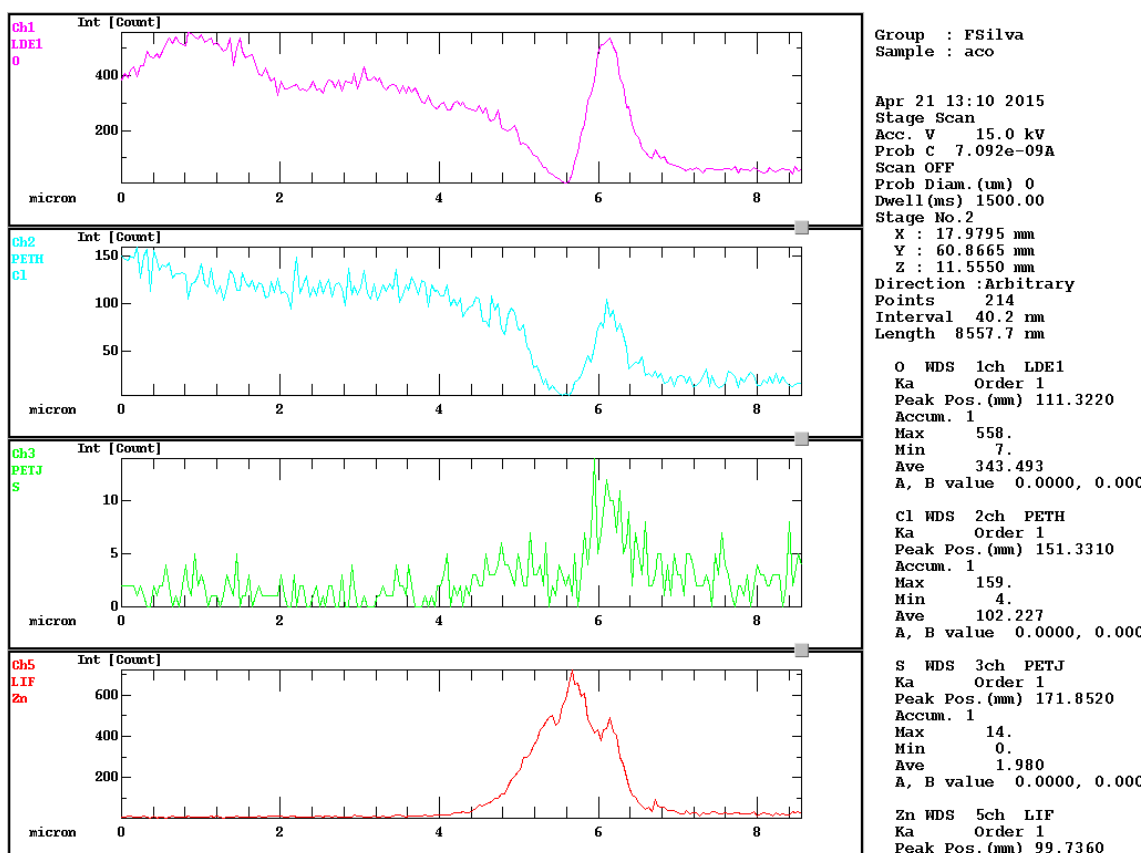


Figura 63 – As análises EPMA seguindo uma linha a partir da resina exterior para o substrato de aço e isolando a intensidade e a área em que cada elemento está contido

O espetro apresentado em seguida (Figura 64) permite analisar claramente o fenómeno acima descrito. O pico mais elevado da linha verde (enxofre) está à direita do pico vermelho, correspondente ao revestimento de Zn, significando que o enxofre está presente entre o revestimento e o substrato de aço, o que leva a perceber que está presente na superfície do fio de aço, ou seja, antes do processo de revestimento Zn.

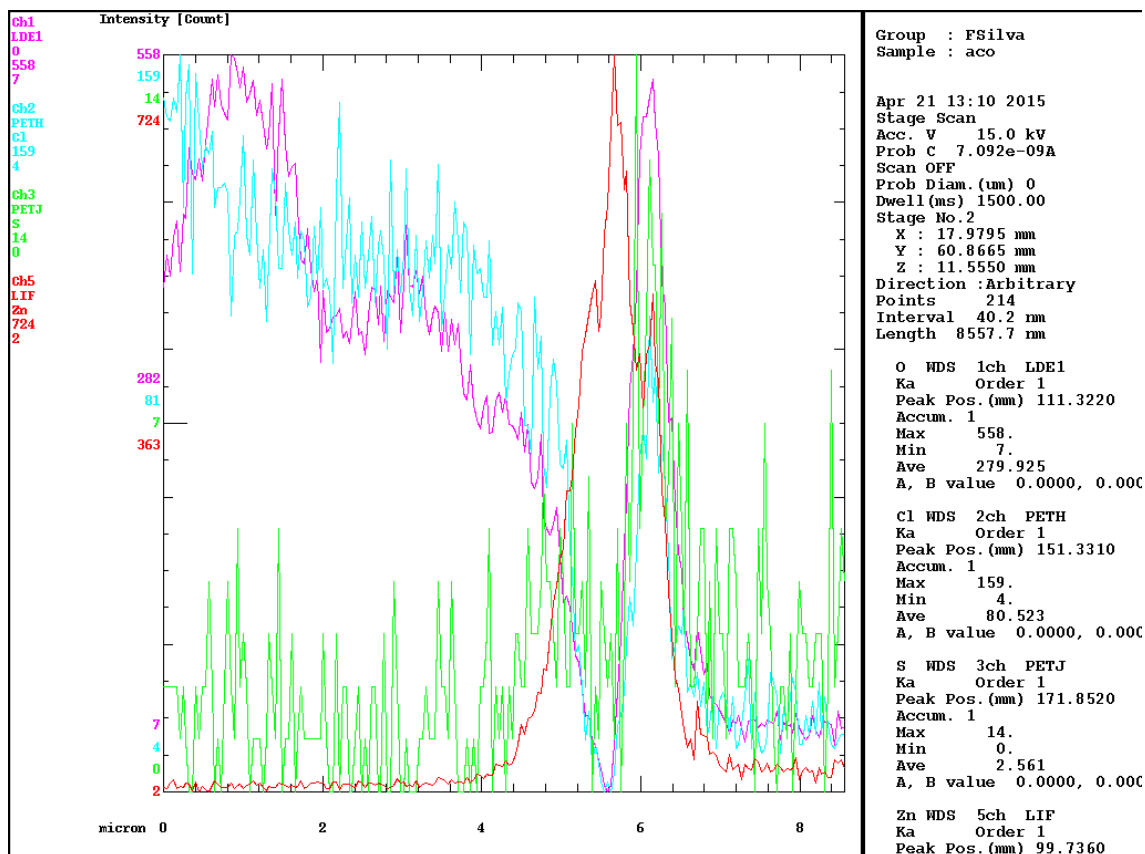


Figura 64 – Análise EPMA seguindo uma linha desde o exterior até ao substrato de aço - espectro composto

3.8. Resumo dos resultados e possíveis causas

A investigação pretende identificar os principais fatores que geram a formação de ZnO. Existem algumas ideias resultantes deste estudo que convém deixar claras:

- A presença de lubrificante nos cabos acabados de fabricar é claramente superior à dos outros cabos previamente analisados;
- A presença de partículas estranhas na superfície dos cabos é um facto indubitável;
- Estas partículas estão geralmente ligadas aos fios de aço através de uma camada de lubrificante;
- Essas partículas apresentam uma composição bastante diferente de caso para caso;
- Algumas dessas partículas são ricas em Al, Mg, Si e K, tendo agregado O. A sua origem é desconhecida e a sua presença inesperada;
- Outras partículas detetadas são particularmente ricas em Zn, Cl, O e C. Se o Zn é compreensível, o aparecimento de O, C e Cl é estranho neste grupo;

- O Ca aparece aleatoriamente nas amostras, mas por vezes em quantidades apreciáveis. Isso pode resultar da manipulação a que possam ter sido sujeitos os cabos antes da entrega para análise;
- Nesta segunda fase do estudo não foi detetada a presença clara de ZnO, com agregados bem desenvolvidos, como foi encontrada no estudo prévio em amostras com mais de três semanas de fabrico;
- A presença das partículas acima referidas pode estar ligada à formação de ZnO, atuando como catalisador / precursor, já que é conhecida a apetência de alguns desses elementos (S e Ci) para atuarem como catalisadores na formação de Óxido de Zinco;
- No entanto, nenhuma relação clara pode ser estabelecida neste momento, entre a presença destes elementos e a formação de ZnO, visto não existir uma relação direta entre a existência de partículas com aqueles constituintes e a presença sistemática de ZnO;
- A presença destas partículas deve ser determinada, sendo originada por falta de cuidado em uma ou mais das seguintes fases:
 - Processo de zincagem dos cabos de aço;
 - Processo de fabrico do cabo;
 - Armazenamento no produtor e transporte para o cliente;
 - Armazenamento no cliente;
 - Banho de lubrificante;
 - Processo de fabrico futuro (injeção de plástico, injeção de zamak e assim por diante).
- Não foram observadas falhas no revestimento de Zn;
- É previsível e admissível a presença de Alumínio nas áreas 1 e 4, devido à injeção de zamak e devido ao acessório em zamak montado na extremidade do cabo, que possui movimento livre sobre o mesmo na área 4. No entanto, a presença de Al ocorre exatamente fora dessas áreas, ou seja, principalmente nas áreas 2 e 3. Esta situação deve ser analisada em termos de processo de produção;
- A proteção lubrificante deve ser cuidadosamente controlada e filtrada, a fim de assegurar que não é um veículo de transporte de partículas para os cabos quando eles estão imersos. Além disso, há algumas condições particulares em que as soluções de óleo em água podem atuar como precursor da formação de ZnO. Deste modo, o lubrificante utilizado deve ser controlado;
- A composição dos cabos deve ser analisada quando rececionados;

- As análises EPMA permitem detetar elementos prejudiciais, tais como enxofre e cloro localizado na interface revestimento / substrato. Esta localização é claramente identificada através das imagens acima descritas. Este facto permite perceber que estes elementos estão no fio de aço antes do processo de revestimento, o que pode ser devido a uma ou mais das seguintes razões:
 - Procedimento de armazenamento do fio de aço está a ser realizado numa área inapropriada, onde poluentes e elementos nocivos se possam depositar sobre o fio de aço. No entanto, nesta situação, a concentração de poluentes seria mais pronunciada sobre o fio externo de cada rolo, deixando o interior praticamente isento de produtos catalisadores do Óxido de Zinco. Isto pode explicar a presença de óxido de zinco mais intensamente numas zonas do que em outras, havendo mesmo zonas onde o óxido de zinco parece não ter qualquer apetência para nuclear e desenvolver;
 - Processo de limpeza que está a ser realizado após o processo de estiragem/trefilagem do fio e/ou os lubrificantes utilizados nesse processo, os quais podem conter produtos nocivos que contaminam a superfície do fio. Neste caso, a nucleação do óxido de zinco seria bastante mais uniforme, pelo que será provavelmente de excluir esta hipótese;
 - Processo de limpeza usado, antes do processo de revestimento não é suficientemente eficaz para remover os elementos prejudiciais ao fio, ou é realizado de forma heterogénea, deixando áreas limpas e áreas por limpar;
 - Estão a ser utilizados produtos indevidos no processo de limpeza, que não são convenientemente removidos em operações subsequentes;
 - Os produtos tais como o enxofre ou o cloro são potenciais elementos que podem acelerar a nucleação e desenvolvimento de óxido de zinco (ZnO), principalmente quando o cabo metálico é aquecido durante o processo de injeção de zamak. No entanto, este processo poderá também ocorrer à temperatura ambiente. Está descrito na literatura também que as partículas de sal (contendo Cl) atuam como precursoras do ZnO, tanto a baixas como à temperatura ambiente.

4. Conclusões

O presente estudo, que levou a cabo análises profundas em duas séries de cabos de aço, cabos acabados de fabricar e cabos com três semanas de fabrico, tinha como principal objetivo a análise da formação de óxido de zinco nos cabos. Os resultados não deixaram dúvidas quanto à principal causa do problema: limpeza dos cabos, antes da zincagem. Não existem fontes bibliográficas que refiram conclusivamente que os elementos encontrados são catalisadores por excelência do óxido de zinco, mas, foram encontradas algumas referências (citadas ao longo de relatório), que referem que o Cloro e o Enxofre, com a ajuda de pouco calor ou mesmo à temperatura ambiente, promovem a formação de óxido de zinco, o qual depois prolifera na superfície da camada de zinco. No entanto, pode-se ainda referir que também há a possibilidade de a solução em que o cabo é mergulhado (óleo) poder contribuir para a formação do ZnO. No entanto, a ser isso, verificar-se-ia também anteriormente, o que não é efectivamente observado. Ficou perfeitamente provada a existência de elementos estranhos (Cl, S, Al, Ca...) na interface entre o aço e o Zn, situação que não deveria acontecer, e a qual está certamente na base do início da nucleação do ZnO.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Gentil, V., 1996. **Corrosão**, 3ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- [2] http://www.iope.com.br/index_port.htm (consultado em 25/9/2015)
- [3] Rosa, R. L., 2009. **Estudo do processo de cromatização de arames galvanizados e propostas de alternativas para o retardamento da ocorrência prematura de oxidação branca**,
- [4] http://www.tede.udesc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=978 (consultado em 15/09/2015)
- [5] Silva, F. J. G., 2001, **Estudo da estrutura e comportamento tribológico de revestimentos duros e ultra duros executados em vácuo**, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- [6] <http://www.fc.ul.pt/pt/pagina/2241/laborat%C3%B3rio-microsonda-electr%C3%B3nica> (consultado em 03/10/2015)
- [7] Braga, E. M. G. F., 2015, **Optimização do processo de injeção de zamak**, Tese de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto.
- [8] Graedel, T.E. 1989. **Corrosion Mechanisms for Zinc Exposed to the Atmosphere**, J. Electrochem. Soc., Volume 136, Issue 4, 193 -203
- [9] Wallinder, I. O., Leygraf, C., 1993. **Formation of $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a marine atmosphere**, Corros. Sci. 34 , 1213
- [10] Wallinder, I. O., Westdahl, M., 1993. **Zinc chlorohydroxosulfates: Newly-discovered corrosion products on zinc. Structure determination of $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and x-ray study of $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** , Corros. Sci. 34, 1231.
- [11] Wallinder, I. O., Leygraf, C., 1995. **Reaction sequences in atmospheric corrosion of zinc**, in: W.W. Kirk, H.H. Lawson (Eds.), Atmospheric Corrosion, ASTM STP 1239, ASTM, Philadelphia, 1995, p. 215.
- [12] Laska, C.A., Auinger, M., Biedermann, P. U., Iqbal, D., Laska, N. De Strycker, J., Mayrhofer, K. J. J. 2015. **Effect of hydrogen carbonate and chloride on zinc corrosion investigated by a scanning flow cell system**, Electrochimica Acta 159, 198–209
- [13] Viswanathan, R., Gupta, R. B. (2003). **Formation of zinc oxide nanoparticles in supercritical water**, J. of Supercritical Fluids 27, 187 -193
- [14] <http://www.nanodatex.pt/embreagem/citroen/xantia> (consultado em 03/10/2015)