



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

ROBERTA BASTOS VASQUES

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO CARBONO COM
REVESTIMENTO NANOCERÂMICO À BASE DE ZIRCÔNIO.

FORTALEZA

2016

ROBERTA BASTOS VASQUES

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO CARBONO COM
REVESTIMENTO NANOCERÂMICO À BASE DE ZIRCÔNIO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como parte dos requisitos do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof^o. Dr. Walney Silva Araújo.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

V462a Vasques, Roberta Bastos .

Avaliação da resistência à corrosão do aço carbono com revestimento nanocerâmico à base de zircônio / Roberta Bastos Vasques. – 2016.
59 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza,
2016.

Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. Ácido Hexafluorzircônio. 2. Corrosão. 3. Revestimento de conversão. I.
Título.

CDD 620.11

ROBERTA BASTOS VASQUES

**Avaliação da resistência à corrosão do aço carbono com revestimento
nanocerâmico à base de zircônio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Aprovado em: 24/02/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Walney Silva Araujo (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Pedro de Lima Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Scheila, e ao meu pai, Roberto (em memória), irmão, Tiago, e meu noivo, Victor, por todo amor, carinho e dedicação que sempre tiveram comigo.

Ao professor Dr. Walney Silva Araújo pela paciência, atenção, dedicação e motivação prestadas desde o início do trabalho.

A Dr. Adriana de Oliveira Sousa Leite e Daiane Carine Campos Tavares da Esmaltec S/A, pela orientação e por toda a disponibilidade para a preparação dos corpos de prova.

À professora Dra. Idalina Vieira Aoki, pela ajuda e orientação, na obtenção dos resultados dos ensaios do SVET.

Ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão-USP pelo acolhimento e ajuda na realização dos ensaios.

Aos meus amigos do LPC, Hillane, Archimedes, Daniel, Stefane, Lincoln, Eveline que ajudaram no dia a dia da realização deste trabalho.

Às minhas amigas pessoais, Taís, Niedja, Mariana, Roberta, Mirela e Débora.

À minha família, primos, tios e avó por todo o apoio e admiração.

RESUMO

Os clássicos sistemas de pré-tratamentos industriais são a fosfatização e a cromatização, aplicados para melhorar a resistência à corrosão do substrato metálico e para conferir melhor propriedades de aderência da tinta ao substrato. Entretanto, esses sistemas geram uma grande quantidade de resíduos ricos em matéria orgânica e metais pesados que trazem diversos danos ao meio ambiente. Para reduzir esses impactos, novos processos de tratamentos têm sido estudados, entre esses, destacam-se os revestimentos obtidos pela imersão em soluções metálicas contendo íons de zircônio, denominados de nanocerâmicos devido à sua característica cerâmica e espessura na ordem de nanômetros. Com isso, no presente trabalho foi realizada a avaliação da resistência à corrosão do aço carbono com revestimento de conversão nanocerâmico comercial à base de zircônio em duas concentrações (0,6% e 3,5%) e a comparação com a fosfatização e o aço carbono sem tratamento. O estudo foi realizado por meio de ensaios de corrosão (névoa salina, umidade saturada e imersão). O monitoramento da corrosão foi realizado por meio da técnica de impedância eletroquímica. Adicionalmente, foram realizados testes de caracterização por microscopia eletrônica de varredura acoplado com a espectroscopia de energia dispersiva, aderência (*pull-off test*) e ensaios de varredura por eletrodo vibratório em parceria com o Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Universidade de São Paulo. Os revestimentos nanocerâmicos obtidos apresentaram melhor desempenho anticorrosivo, não havendo uma diferença significativa entre as camadas convertidas, NT1®-M e NT1®. No entanto, apenas o NT1® melhorou a aderência da tinta ao substrato de aço carbono, mostrando que a maior concentração da solução de ácido hexafluorozircônio não contribuiu consideravelmente para as propriedades de proteção anticorrosiva e aderência. A aplicação dos tratamentos de superfície dificultou a permeação do eletrólito sob o filme de tinta, porém, não possuem propriedade autoreparadora.

Palavras-chave: Ácido Hexafluorzircônio, corrosão e revestimento de conversão.

ABSTRACT

Classical industrial pre-treatment systems based on phosphate and chromates are used to improve corrosion resistance and provide good adhesion properties for organic coatings. However, they have several drawbacks for environment because they produce a lot of solid waste with organic matter and heavy metals. To reduce the impacts, new process are being studied. Among there, there are obtained by dipping metal substrate in solutions containing ions of zirconium, and they are usually named as nanoceramic due to its ceramic properties and thickness in order of nanometers. In this context, the present study evaluated the corrosion resistance of carbon steel with a commercial nanoceramic conversion coating based on zirconium (0,6% and 3,5%) and compared with phosphate and carbon steel without treatment. The study was carried out by corrosion tests (salt spray, humidity and immersion). The corrosion process was monitored by electrochemical impedance spectroscopy. Additionally, characterization tests by scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy, adhesion test (*Pull-off test*) and scanning vibrating electrode were carried out. The nanoceramic coatings showed better anti-corrosion performance. However, only the NT1® improved paint adhesion to the carbon steel substrate. The highest concentration of hexafluorozirconium acid did not contribute significantly to the corrosion protection and adhesion properties. The application of pre-treatment hinders the electrolyte spread under the paint film, but they have not self-healing properties.

Keywords: Hexafluorozirconic acid, corrosion, conversion coating.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– (A) AFM (1,75X1,75 μ m) Amostra de cromato (B) AFM (5X5 μ m) – Primer de zircônia.....	17
Figura 2	– Representação esquemática do mecanismo e deposição da camada de conversão na liga de aço com camada de Zn-Al-Mg....	18
Figura 3	– Diagrama de Nyquist.....	20
Figura 4	– Diagramas de Bode.....	20
Figura 5	– Fluxograma de etapas da pesquisa.....	25
Figura 6	– Fluxograma de etapas de aplicação de revestimento nanocerâmico.....	26
Figura 7	– Corpos de prova: (A) após revestimento de conversão (B) após pintura.....	28
Figura 8	– Célula utilizada na medida de OCP.....	30
Figura 9	– Curva do monitoramento do potencial no circuito aberto em NaCl 3,5% por 48 horas.....	34
Figura 10	– Diagramas de Bode para as amostras pintada (a) Aço carbono (b) Fosfatização (c) NT1® 0,6% (d) NT1®-M 3,5% em diferentes tempos de exposição à névoa salina.....	36
Figura 11	– Diagramas de Bode para as amostras pintada (a)Aço carbono (b)Fosfatização (c)NT1® 0,6% (d)NT1®-M 3,5% em diferentes tempos de exposição à câmara de umidade saturada.....	38
Figura 12	– Diagrama de Bode da amostra pintada de (a)Aço carbono (b)Fosfatização (c)NT1® 0,6% (d)NT1®-M 3,5% em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5%.....	40

Figura 13 – Mapas de corrente iônicas do aço carbono com tinta poliéster após diferentes tempos de imersão em 0,01M NaCl.....	42
Figura 14 – Mapas de corrente iônicas do aço carbono com revestimento NT1® 0,6% e tinta poliéster após diferentes tempos de imersão em 0,01M NaCl.....	43
Figura 15 – Mapas de corrente iônicas do aço carbono com revestimento NT1® M 3,5% e tinta poliéster após diferentes tempos de imersão em 0,01M NaCl.....	44
Figura 16 – Mapas de correntes iônicas do aço carbono com revestimento de fosfatização e tinta poliéster após diferentes tempos de imersão em 0,01M NaCl.....	45
Figura 17 – Microestrutura obtidas pelo MEV – (A) Aço Carbono (B) Fosfatização (C) NT1® (D) NT1®-M.....	46
Figura 18 – Imagens do MEV e espectros de EDS (A) Aço carbono B) Fosfatização C) NT1® D) NT1®-M.....	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Espessura da camada de tinta dos corpos de prova.....	24
Tabela 2 – Composição química do substrato de aço carbono 1010.....	24
Tabela 3 – Número de ciclos por amostra.....	29
Tabela 4 – Número de ciclos por amostra.....	29
Tabela 5 – Descrição da natureza da falha do revestimento segundo a norma ASTM D4541.....	32
Tabela 6 – Avaliação da corrosão sob o filme de tinta.....	49
Tabela 7 – Avaliação da corrosão sob o filme de tinta.....	50
Tabela 8 – Resultado Pull-off test e a natureza da falha.....	52

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	– American Society for Testing and Materials
EIS	– Electrochemical Impedance Spectroscopy
EIE	– Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
AFM	– Atomic Force Microscopy
XPS	– X-Ray Photoelectron Spectroscopy
E _{OCP}	– Potencial no circuito aberto
E _{Ag/AgCl}	– Eletrodo de Prata/ Cloreto de Prata
R	– Resistência
C	– Capacitância
E _{cor}	– Potencial de Corrosão
MEV	– Microscopia eletrônica de varredura
EDS	– Espectroscopia de energia dispersiva
NT1 [®]	– Revestimento de conversão 0,6% H ₂ ZrF ₆
NT1 [®] M	– Revestimento de conversão 3,5% H ₂ ZrF ₆
SEM	– Scanning Electron Microscopy
NaCl	– Cloreto de Sódio
Zn ₃ (PO ₄) ₂	– Fosfato de zinco
SKPFM	– Scanning Kelvin Probe Force Microscopy

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	OBJETIVOS.....	12
2.1	Objetivos gerais.....	12
2.2	Objetivos Específicos.....	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1	Corrosão.....	13
3.2	Aço Carbono.....	13
3.3	Revestimento de conversão.....	14
3.4	Nanotecnologia aplicada em revestimentos de conversão.....	15
3.5	Técnicas eletroquímicas.....	18
3.5.1	<i>Potencial do circuito aberto - OCP</i>	19
3.4.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE</i>	19
3.5.3	<i>Técnica de varredura por eletrodo Vibratório - SVET</i>	21
3.6	Ensaio Acelerados.....	22
3.6.1	<i>Câmara de Névoa Salina – ASTM B117</i>	22
3.6.2	<i>Câmara Úmida – NBR IEC 60068-2-30</i>	22
4	MATERIAIS.....	24
4.1	Revestimento.....	24
4.2	Substrato.....	24
5	METODOLOGIA.....	25
5.1	Preparação dos corpos de prova.....	26
5.1.1	<i>Corte das chapas</i>	26
5.1.2	<i>Aplicação Revestimento de Conversão e Pintura</i>	26
5.2	Ensaio Acelerados.....	28
5.2.1	<i>Câmara Úmida – NBR IEC 60068-2-30</i>	28
5.2.2	<i>Câmara de Névoa Salina – ASTM B117</i>	29
5.2.3	<i>Imersão</i>	29
5.3	Ensaio Eletroquímicos.....	30
5.3.1	<i>Potencial do Circuito Aberto (OCP)</i>	30
5.3.2	<i>Impedância Eletroquímica (EIS)</i>	30

5.3.3	<i>Técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET)</i>	31
5.4	Ensaio Complementares	31
5.4.1	<i>Avaliação da Aderência</i>	31
5.4.2	<i>Avanço da corrosão sob o filme de tinta e a degradação na incisão</i>	32
5.4.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura – MEV/EDS</i>	33
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
6.1	Monitoramento do Potencial do Circuito Aberto – OCP	34
6.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS	35
6.2.1	<i>Câmara de Névoa Salina –ASTM B117</i>	35
6.2.2	<i>Câmara Úmida – NBR IEC 60068-2-30</i>	37
6.2.3	<i>Imersão em NaCl</i>	39
6.3	Técnica de Varredura por Eletrodo Vibracional – SVET	41
6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV/EDS	46
6.5	Avanço da corrosão sob o filme de tinta e a degradação na incisão	48
6.6	Teste de aderência por tração – <i>Pull off test</i>	51
7.	CONCLUSÕES	53
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas relacionados à aplicação de metais na engenharia é a corrosão. A corrosão é um processo de deterioração do material que pode acarretar diversos problemas que geram altos custos. Existem vários métodos de prevenção à corrosão, dos quais podemos citar: revestimentos orgânicos (tintas) e inorgânicos, proteção catódica e proteção anódica. Os revestimentos atuam como uma barreira entre metal e o eletrólito, e para seu bom desempenho, é necessária uma boa aderência sobre o substrato.

Dentre os métodos para melhorar a aderência, a fosfatização é um dos processos mais aplicados que remonta do século XX. Ela consiste na deposição de camadas de fosfato na superfície do substrato. Objetivo desse tipo de tratamento é aumentar a aderência da tinta ao substrato. Entretanto, durante todo o seu processo de aplicação, há a formação de uma grande quantidade de resíduos, como a lama, solução constituída dos fosfatos insolúveis e de metais pesados adicionados ao banho, dos quais os fosfatos causam a eutrofização de águas e os metais pesados são tóxicos. Os regulamentos ambientais em diversos países estão cada vez mais exigentes quanto aos impactos causados pelos efluentes lançados e demais resíduos, surgindo uma necessidade por novas alternativas como substituição à fosfatização, porém, mantendo suas propriedades.

A nanotecnologia mostra-se, como uma alternativa promissora ao processo de fosfatização tanto no âmbito ambiental quanto econômico, por meio da aplicação de um filme nanométrico de material cerâmico sobre substratos metálicos, isentos de metais pesados, como níquel e cromo, sendo mais seguro para os trabalhadores e promovendo a redução no consumo de água. Podemos destacar dois tipos de nanotecnologia, uma que utiliza produtos à base de oxilanos, formando sobre o substrato uma nanocamada inorgânica e outro baseado em zircônio, formando uma camada de conversão de óxido de zircônio.

No presente trabalho foi realizado o estudo da resistência à corrosão do aço carbono com revestimento à base de zircônio (0,6% e 3,5% H_2ZrF_6) por meio de ensaios de exposição à umidade saturada, câmara de névoa salina, imersão em solução de NaCl 3,5%. Adicionalmente, foram realizados ensaios de aderência por meio do método *Pull-off teste* a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As técnicas

eletroquímicas aplicadas foram o monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), impedância eletroquímica (EIS) e Varredura por Eletrodo Vibratório (SVET) que foi realizada em parceria com a Prof^a Dr^a Idalina Vieira Aoki do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Universidade São Paulo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Avaliar a resistência à corrosão do aço carbono revestido com nanocamada comercial a base de zircônio combinado com camada de tinta poliéster em pó.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os revestimentos por microscopia eletrônica de varredura;
- Obter a composição da superfície dos revestimentos por meio da espectroscopia de energia dispersiva;
- Analisar o desempenho anticorrosivo do revestimento na câmara de névoa salina, conforme a norma ASTM B117;
- Analisar o desempenho anticorrosivo do revestimento na câmara de umidade saturada, conforme a norma NBR 60068 -2 -30;
- Analisar o desempenho anticorrosivo do revestimento no ensaio de imersão em NaCl 3,5%;
- Monitorar a degradação do aço carbono por meio da técnica de impedância eletroquímica;
- Avaliar a aderência da tinta ao substrato com o revestimento nanocerâmico pelo método *Pull-off test*;
- Visualizar os processos de corrosão no microscópio por meio da técnica de Varredura por Eletrodo Vibracional (SVET).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

A corrosão pode ser definida como um processo espontâneo em que um metal se transforma em íon metálico pela sua interação química ou eletroquímica com o meio. A corrosão está relacionada com a oxidação de um metal para a formação de um composto mais estável termodinamicamente nas condições a que está submetido. (GENTIL, 2012), (PANOSSIAN, 1993)

O processo de corrosão causa alterações indesejáveis no material original, como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado ao uso. Sua ocorrência causa perdas econômicas diretas, quando associadas à manutenção e substituição de peças, e indiretas, quando relacionadas, por exemplo, à paralisação de produção e contaminação de produtos. (TELES, 2001)

3.2 Aço Carbono

O aço carbono é uma liga ferrosa constituída de ferro e carbono, sem a adição de outros elementos de ligas. Entretanto uma análise da composição de aços comerciais pode indicar fósforo, enxofre, silício e manganês que podem estar presentes na forma de impurezas. A presença desses elementos nos teores normais, pouco afeta a performance do material. (CHIAVERINI, 1977)

Os aços carbono constituem o mais importante grupo de materiais utilizados. Suas propriedades mecânicas sem adição de elemento de liga, e sem tratamento térmico, são suficientes para atender à maioria das aplicações da prática. Além disso, o material apresenta um baixo custo no mercado tornando-o muito atrativo. Entretanto, possui baixa resistência à corrosão em vários meios, como a atmosfera, por exemplo. Para protegê-lo contra a corrosão, normalmente, aplica-se sobre sua superfície revestimentos inorgânicos (cromatização, nanocerâmica, silanização), metálicos (estanho, zinco, ligas de zinco/ferro, alumínio/zinco) e orgânicos, como os vernizes e as tintas. ((DIAS, 1998), (NOGUEIRA, 2002).

3.3 Revestimentos de conversão

As técnicas ou métodos de proteção anticorrosiva de materiais metálicos de uso industrial estão baseados na modificação de alguns ou todos os componentes do sistema metal/meio. Dentre os métodos de proteção se encontram os revestimentos de conversão, revestimentos metálicos e revestimentos orgânicos. (BAPTISTE,2012)

O tempo de proteção dado por um revestimento depende do tipo de revestimento (natureza química), das forças de coesão e adesão, da sua espessura e da permeabilidade à passagem do eletrólito através da película. Influenciará também, neste tempo, o mecanismo de proteção. Assim, se a proteção é somente por barreira, tão logo o eletrólito atinja a superfície metálica, iniciará o processo corrosivo, enquanto que, se houver um mecanismo adicional de proteção (inibição anódica ou proteção catódica), haverá um prolongamento da vida do revestimento. (NUNES, 2007)

A ação dos revestimentos do tipo conversão consiste na deposição de óxidos, hidróxidos ou sais diretamente na superfície de materiais metálicos por meio de reações químicas ou eletroquímicas. Esse tipo de tratamento é aplicado na grande maioria das peças metálicas para prevenir a ocorrência da corrosão, aumentando a vida útil dos materiais, e melhorar a aderência da tinta sobre o substrato, que é uma película protetora e decorativa que é aplicada posteriormente nos materiais metálicos. (GENTIL,2012)

Os tratamentos superficiais mais tradicionais usados na indústria são a fosfatização em aços, e a cromatização em alumínio.

A fosfatização é um tipo de processo de tratamento de superfície e foi descoberto e patenteado em 1869, por W. A. Ross. Esse método é considerado o processo mais aplicado, entretanto, possui desvantagens ambientais, energéticas e de processo. Para promover a resistência à corrosão adequada às normas e requisitos de qualidade são adicionados íons de níquel. Essa necessidade da aplicação de sais de níquel, acarreta em problemas devido à classificação dos sais de níquel como possíveis causadores de câncer. Outra desvantagem é a geração de grande quantidade de resíduos, em torno de 2g/cm² a 4g/cm² (lama seca), a qual é constituída principalmente de fosfato de zinco, que causam eutrofização de rios e lagos. Com isso, é necessário o tratamento dessa lama antes do descarte, o qual requer altos custos. Além disso, os banhos de fosfatos são mantidos em temperatura entre 30°C

e 99°C, gerando também custo energético. ((CORRELL,1998), JEGANNATHAN,2006) (NARAYANAN,2005), (ROSS, 1869), (VAN WAZER, 1967)).

Segundo REIS, 2004, pesquisas foram realizadas para novos processos de fosfatização isentos de níquel. No entanto, sua ausência não confere à camada depositada e ao conjunto fosfato/pintura resistência à corrosão suficiente aos padrões de qualidade.

3.4 Nanotecnologia aplicada em revestimento de conversão

A nanotecnologia é a tecnologia que envolve a fabricação de estruturas, aparelhos e sistemas com propriedades e funções novas na escala de 1 a 100 nanômetros. Com isso, uma nova geração de produtos nanotecnológicos vem sendo utilizada em revestimentos de conversão, com melhorias ecológicas e econômicas em comparação com a fosfatização. Esses processos são livres de metais pesados, tais como, Níquel, Manganês, Cromo e Zinco.

Os principais usuários desse novo processo são as empresas de linha branca (eletrodomésticos), de construção civil e de automóveis. (DRONIOU, 2005)

Dentre as nanotecnologias aplicadas como revestimentos, tem-se os silanos, os quais são compostos híbridos orgânicos-inorgânicos à base de silício que quando aplicados em condições adequadas, promovem a polimerização de um filme homogêneo sobre a superfície do metal. Por causa disso, ele vem sendo estudado como alternativa de revestimento de conversão. (BOSSARDI, 2007)

PUOMI *et al* (1999) estudaram o desempenho do pré-tratamento com silano nos aços galvanizados por imersão a quente. Foi observado que a natureza do silano interferia na aderência e na estabilidade da tinta, ou seja, os silanos possuem um bom desempenho apenas com resinas específicas, dificultando a aplicação industrial que utiliza uma variedade de tintas e resinas.

Segundo MOORE *et al* (2008), os banhos de silano são mais difíceis de monitorar e controlar e, além disso, eles são facilmente susceptíveis a contaminação, e a vida útil do banho é mais reduzida.

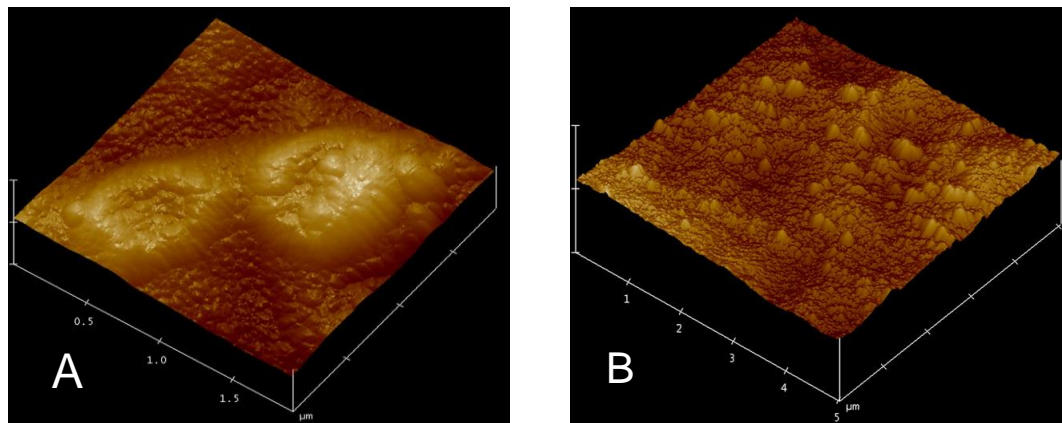
Outra nanotecnologia livre de metais pesados é a nanocerâmica, a qual consiste na combinação da nanoestrutura de óxidos metálicos com metais do tipo Zircônio e/ou Titânio. O revestimento depositado assume característica nanocerâmica

com espessura mínima e uniforme na faixa de 20-50 μ m, conferindo propriedades importantes para o recebimento da tinta, tais como: aderência, flexibilidade e resistência à corrosão. (DRONIOU, 2006, TEPE, 2008)

A grande maioria dos processos de conversão nanocerâmico utiliza uma composição à base de flúor e/ou zircônio. Sua aplicação é a temperatura ambiente através de técnicas sol-gel, imersão, deposição de vapor químico, spray, não necessitando de etapas adicionais de selagem com ácido crômico, e pode ser aplicado para uma variedade de substratos metálicos. ((FEDRIZZI,2001), (PERDONO,1999), (FERRARI,2000) (PAREJA,2005).

FEDRIZZI *et al* (2001) estudaram a resistência à corrosão do filme de óxido de zircônio no aço carbono obtido pela técnica sol-gel. A partir dos resultados eletroquímicos, verificaram que o filme possui propriedades de resistência à corrosão e de boa aderência com tinta, semelhantes ao fosfato tricatiônico. Em 2007, GUSMANO *et al* caracterizaram o revestimento de zircônio no alumínio. Os resultados de microscopia de força atômica (AFM) e de raio X (XPS), figura 1, mostraram que o filme formado é uniforme e com espessura na faixa de 18-32nm. Além disso, ele melhorou a resistência à corrosão do alumínio. RUHI *et al* (2013) aplicou solução a base de zircônio pelo processo sol-gel no aço ferrítico 9Cr1Mo. Os resultados dos testes de oxidação a quente mostraram que o óxido atua como uma barreira entre o metal e o eletrólito, retardando a ocorrência da corrosão, e a microestrutura confirmou a nano estrutura do filme de óxido.

Figura 1 - (A) AFM (1,75X1,75 μ m) Amostra de de cromato (B) AFM (5X5 μ m) – Primer de zircônia.

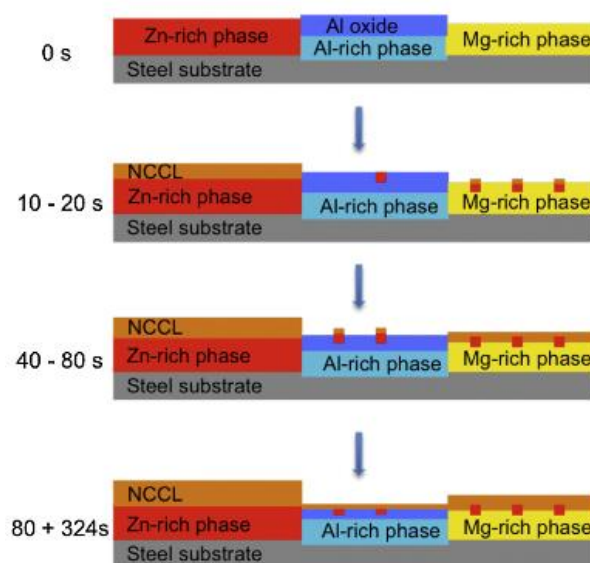


FONTE: GUSMANO *et al* (2007).

PAREJA *et al* (2005) utilizaram acetilacetato de zircônio como precursor dissolvido em soluções de ácido acético e de etanol. A camada depositada mostrou-se como uma efetiva barreira contra a corrosão em condições ácidas, mas pouca em soluções salinas. O filme de zircônio atua como uma barreira física, reduzindo as densidades de corrente anódicas e catódicas comparado com o aço galvanizado sem revestimento, além de reduzir a ocorrência de pites.

MOHAMMADLOO *et al* (2014) e ADHIKARI *et al* (2011) estudaram aço laminado a frio tratado em solução ácido de hexafluorozircônio que mostraram bom desempenho anticorrosivo. A mesma avaliação foi realizada em aços laminado a quente por PUOMI *et al* (1999) e TEPE *et al* (2008) que obtiveram resultados também positivos. LOSTAK *et al* (2014) avaliou o mecanismo de deposição da fina camada protetora a base de zircônio em uma nova liga de aço com Zn-Al-Mg por meio da caracterização de superfície com MEV/EDS, AFM e SKPFM, figura 2, após diferentes tempos de imersão. Foi observado que o aumento do pH influenciava positivamente, aumentando a espessura da camada depositada na superfície do metal e propôs que a deposição inicia preferencialmente nas áreas ricas em Zn devido à formação de uma área catódica, e com o avanço do tempo de imersão, há a deposição de óxido de zircônio nas fases ricas em Al e Mg.

Figura 2 – Representação esquemática do mecanismo e deposição da camada de conversão na liga de aço com camada de Zn-Al-Mg



FONTE: LOSTAK *et al* (2014).

Além dos aços, GOLRU *et al* (2014), KHUN *et al* (2012) estudaram o revestimento de zircônio em ligas de alumínio avaliando a aderência e vários parâmetros da solução de hexafluorozircônio: pH, tempo de imersão, concentração e temperatura da solução. Os melhores resultados de desempenho anticorrosivo foram obtidos para a condição de pH 4,5, 25°C, 100mg/L e 240s. Os testes de aderência mostraram que a camada de conversão de ZrO_2 melhora a coesão e a adesão de tintas epóxi. A aplicação do revestimento de conversão à base de zircônio em diversos substratos torna bastante promissora a implementação do tratamento superficial em substituição dos processos ambientalmente agressivos. (TEPE, 2008).

3.5 Técnicas eletroquímicas

A utilização de técnicas eletroquímicas pode ser eficiente para a avaliação das características dos revestimentos quanto ao comportamento anticorrosivo quando associadas aos ensaios de desempenho.

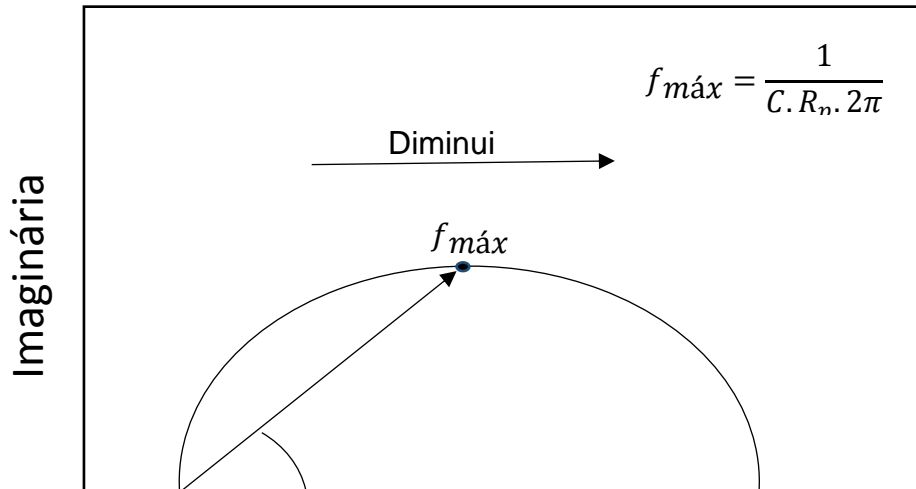
3.5.1 Potencial do circuito aberto - OCP

Potencial de circuito aberto (OCP) é o potencial natural do eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência. Segundo MARGARIT, 1987, o monitoramento do potencial de corrosão é uma técnica bastante empregada e pode ser usada como um método complementar a outras técnicas por ser um método simples. Contudo, é necessário cuidado na interpretação das curvas, E_{cor} versus tempo, devido à multiplicidade de processos que podem levar a um mesmo tipo de comportamento. Por exemplo, o aumento de potencial pode indicar a passividade e a queda da atividade do metal, mas pode também estar relacionado com o aumento da delaminação do revestimento em torno de pequenos pontos de corrosão, isto é, aumento de E_{cor} pode ser consequência do aumento na relação área catódica/área anódica sob o filme, e não da formação de camada protetora. (MARGARIT, 1987)

3.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica baseada na aplicação de uma pequena perturbação de potencial ou corrente sobre um ponto estacionário da curva de polarização e correlação com a resposta em corrente ou potencial, respectivamente. A impedância é um número complexo cuja variação com a frequência pode ser representada por Diagramas de Nyquits ou Bode:

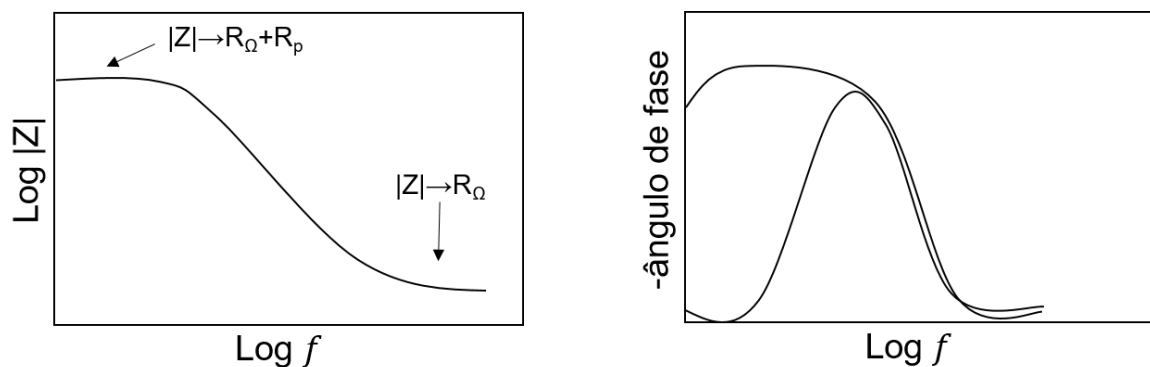
Figura 3 - Diagrama de Nyquist



FONTE: Própria autora.

O diagrama de Nyquist, figura 3, é obtido pela representação gráfica da parte real da impedância no eixo das abscissas e do inverso da parte imaginária nas ordenadas. A cada ponto do diagrama corresponde um vetor impedância em uma dada frequência, de módulo Z , e o ângulo de fase φ entre o vetor e o eixo x . Os diagramas de Bode (Figura 8) relaciona o módulo da impedância e o ângulo de fase do vetor com o logaritmo da frequência.

Figura 4 – Diagramas de Bode



FONTE: Própria autora.

A variação das medidas de impedância eletroquímica de um metal revestido pode nos dar informações sobre a cinética de envelhecimento do revestimento. Da análise dos dados de impedância podemos obter valores de resistência (R) e capacitância (C) os quais são utilizados como parâmetros para avaliação do processo de deterioração do filme de tinta. Com os diagramas de impedância apresentados na forma de Nyquist ou Bode, os parâmetros relacionados com as tintas são obtidos na região de altas frequências. A capacitância é obtida pela relação $C = (\omega R)^{-1}$, sendo $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência correspondente ao ponto de máximo do arco em altas frequência.

O comportamento mais frequentemente observado para R e C ao longo do tempo, implica em diminuição de R e aumento de C, em consequência da penetração de eletrólito através do revestimento. Contudo, se houver formação de filme na interface metal/revestimento por causa de pigmentação ativa, ou se houver muito empolamento, outros comportamentos podem ocorrer. (MARGARIT, 1987).

3.5.3 Técnica de varredura por eletrodo Vibratório - SVET

A técnica de varredura por eletrodo vibratório (scanning vibrating electrode technique – SVET) é um método eletroquímico localizado que permite obter mapas de densidades de corrente iônicas sobre amostras de metal corroendo livremente ou sob polarização. A técnica eletroquímica de varredura possui alta resolução espacial e permite a realização das medidas “*in situ*” com informações importantes sobre o comportamento de um processo de corrosão em nível microscópico. A técnica SVET tem sido muito aplicada nos estudos de revestimentos, inibidores de corrosão, corrosão localizada, interfaces e contornos de grão em diferentes meios e substratos. ((ABDURRAHIM, 2007), (FALCON, 2014), (MONTEMOR,2007).

O princípio de funcionamento da técnica consiste na geração de áreas anódicas e catódicas, as quais conduzem a pequenas variações de potenciais e a um fluxo de corrente iônica dentro do eletrólito. Este fluxo iônico gera uma corrente iônica e um campo de potencial, e por meio de um microeletrodo fino acima da amostra, é realizada a medição desses gradientes de potencial entre os pontos de vibração, que podem ser associados a variações de corrente na ordem de nanoampére. (VIEIRA, 2010).O mapeamento dessas correntes evidência a atividade eletroquímica da superfície de análise.

3.6 Ensaio Acelerados

3.6.1 Câmara de Névoa Salina – ASTM B117

O ensaio acelerado de corrosão por exposição à névoa salina é amplamente utilizado pela indústria. É considerado uma ferramenta importante na avaliação comparativa de desempenho entre diferentes sistemas de revestimentos ou materiais. A reprodutibilidade dos resultados da exposição à névoa salina é altamente dependente do tipo de corpos de prova testados e do critério de avaliação selecionado, bem como do controle de variáveis operacionais (temperatura, volume, pH, e densidade da solução).

De acordo com a norma ASTM B117, os corpos de prova são colocados em suportes em ângulo oblíquo, e solução com 5% NaCl é bombeada do reservatório para formação da névoa. A temperatura do ambiente é mantida em 25°C.

É usual que as chapas pintadas expostas ao ensaio de névoa salina sofram uma incisão/corte, de 0,3mm de largura no meio da placa, no sentido longitudinal para observar durante o ensaio o avanço da corrosão sob a película de tinta a partir da incisão, por exemplo, a formação de bolhas e o destacamento da tinta.

3.6.2 Câmara Úmida – NBR IEC 60068-2-30

O ensaio consiste no teste da resistência dos revestimentos à água por meio da exposição das amostras revestidas a atmosfera com umidade relativa 100%. Além disso, há a criação de um pequeno diferencial de temperatura dentro da área de exposição para formar condensação sobre as amostras revestidas. À medida que o ar mais quente saturado passa pelas amostras frias, a água é depositada sobre os corpos de prova na forma de condensação. A água permeia o revestimento em taxas que dependem das características do revestimento. Quaisquer efeitos, tais como mudança de cor, formação de bolhas, perda de aderência, ou fragilização são observados e relatados.

De acordo com a norma NBR IEC 60068-2-30, o ensaio simula uma condição de extrema umidade, porém sem poluição e sem sais. As condições no interior da câmara durante cada ciclo de 24 horas do ensaio são de 98-100% de

umidade relativa do ar (atmosfera saturada) e a temperatura variando, 12 horas a 25°C e 12 horas a 40 °C. O ensaio é conduzido por ciclos contínuos de 24 horas onde a água evapora do fundo aquecido da câmara e condensa nos corpos de prova e nas paredes, gotejando e retornando ao fundo da câmara. Esse tipo de ensaio é excelente para a avaliação da eficiência de tratamentos superficiais. (NBR IEC 60068-2-30)

4. MATERIAIS

4.1 Revestimento

Serão estudados os revestimentos de conversão nanocerâmicos comerciais à base de zircônio em diferentes concentrações da Henkel Corporation denominados Bonderite NT1[®] com 0,6% de H₂ZrF₆ e Bonderite NT1[®]-M com 3,5% de H₂ZrF₆.

Amostras de aço carbono sem tratamento somente com tinta poliéster e amostras com aplicação da fosfatização serão utilizadas como referência.

Tabela 1 - Espessura da camada de tinta dos corpos de prova

	Espessura da camada de tinta
Aço carbono sem tratamento	63 ± 2 µm
Fosfatização	97 ± 8 µm
NT1 [®]	66 ± 4 µm
NT1 [®] -M	60 ± 1 µm

4.2 Substrato

Serão utilizadas chapas de aço-carbono 1010 de 0,5mm de espessura e tamanho 10x15cm. A composição do substrato segue na tabela abaixo:

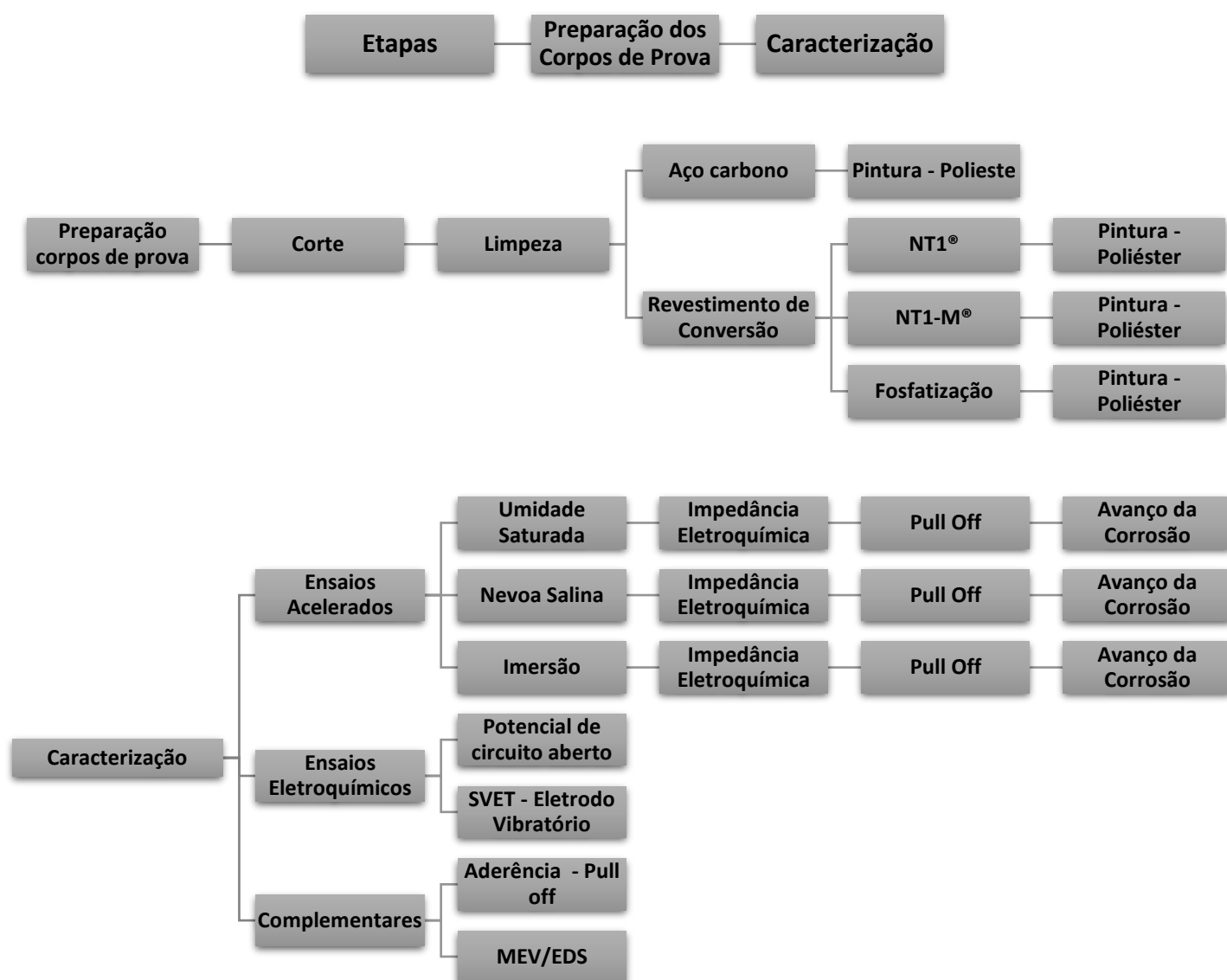
Tabela 2 - Composição química do substrato de aço carbono 1010

Fe	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Nb	Cr	Ni	N
Bal.	0,09	0,01	0,46	0,015	0,01	0,038	0,01	0,001	0,02	0,01	0,0017

5. METODOLOGIA

O trabalho será dividido em quatro etapas: 1. Corte das chapas de aço carbono de espessura 0,5mm e tamanho 10x15cm; 2. Tratamento superficiais dos corpos de prova com revestimento NT1®, NT1®-M e fosfatização; 3. Pintura dos corpos de prova após o tratamento superficial. 4. Realização dos ensaios. Como segue o fluxograma:

Figura 5 - Fluxograma de etapas da pesquisa



FONTE: Própria autora.

5.1 Preparação dos corpos de prova

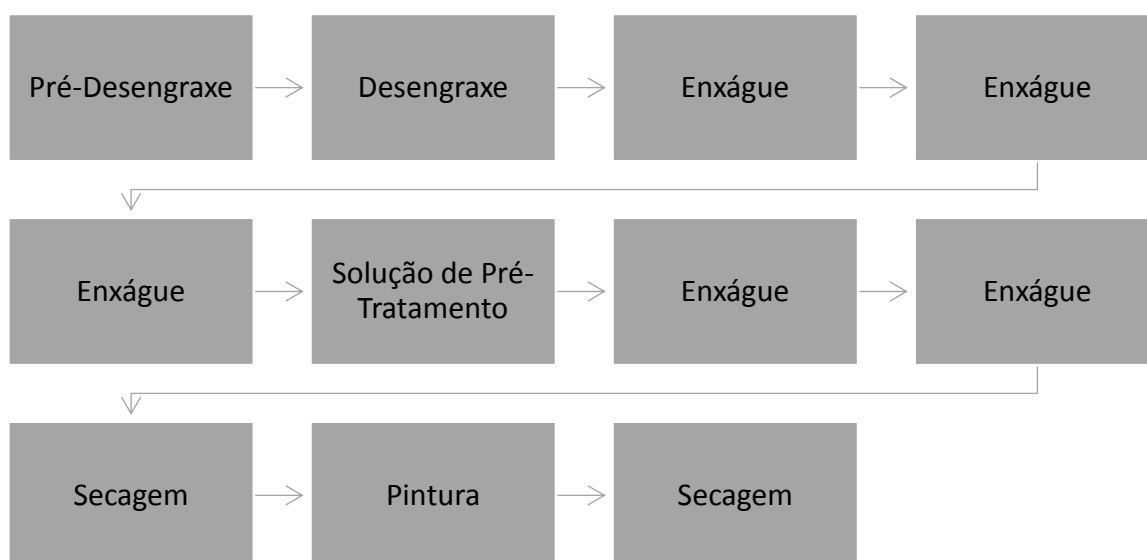
5.1.1 Corte das chapas

As chapas de aço-carbono foram cortadas na dimensão de 10 cm x 15 cm x 0,05 cm. Lixaram-se as bordas e fez-se um furo em cada canto da chapa para que pudesse ser colocada no suporte durante todo o processo de preparação.

5.1.2 Aplicação dos Revestimentos de Conversão e Pintura

O processo de aplicação dos revestimentos de conversão nanocerâmicos, NT1[®] e NT1[®]-M, consiste na passagem das chapas de aço carbono por um túnel com nove estágios e posteriormente pela etapa de pintura e secagem, os quais são: Pré-Desengraxe, Desengraxe, Enxágue1, Enxágue 2, Enxágue 3, Solução do NT-1[®]/NT1[®]-M, Enxágue 4, Enxágue 5, Secagem. Os enxágues de 1-3 foram feitos com água destilada, e os enxágues 4-5 foram feitos com água deionizada.

Figura 6 - Fluxograma de etapas de aplicação de revestimento nanocerâmico



FONTE:Própria autora.

5.1.2.1 Etapas do processo

1. Pré – Desengraxe Solução de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio.

Concentração – 2,0 -6,0%
Temperatura - máx 70°C
Pressão – 0,5-1,5bar

2. Desengraxante Solução de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio.

Concentração – 2,0 -4,0%
Temperatura - máx 70°C
Pressão – 0,5-1,5bar

3. Enxágue 1 Água Bruta.

pH – 7-12
Condutividade –máx 3.500µS/cm
Temperatura - Ambiente
Pressão – 0,5-1,5bar

4. Enxágue 2 Água Bruta

pH – 6,0-10,5
Condutividade –máx 800µS/cm
Temperatura - Ambiente
Pressão – 0,5-1,5bar

5. Enxágue 3 Água Destilada

pH – 4,0-7,0

Condutividade –máx 120µS/cm
Temperatura - Ambiente
Pressão – 0,5-1,5bar

6. Pré-Tratamento Solução a base Zircônio

pH – 4,0-5,5
Condutividade –máx 1000µS/cm
Temperatura - Ambiente
Pressão – 0,5-1,5bar

7. Enxágue 4 Água deionizada

pH – 4,0-7,0
Condutividade –máx 100µS/cm
Temperatura - Ambiente
Pressão – 0,5-1,5bar

8. Enxágue 5 Água Deionizada

pH – 4,0-7,0
Condutividade –máx 50µS/cm
Temperatura - Ambiente
Pressão – 0,5-1,5bar

9. Secagem

Temperatura – 200°C

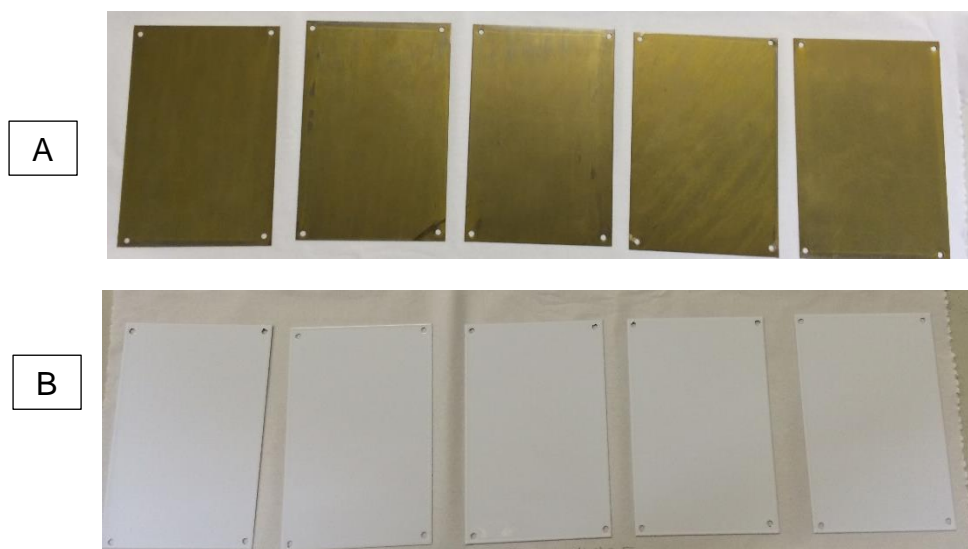
10. Pintura

Tinta: Poliéster em pó

11. Secagem

Temperatura: 230°C

Figura 7 - Corpos de prova: (A) após revestimento de conversão (B) após pintura



5.2 Ensaios Acelerados

Todos os ensaios acelerados foram realizados com amostras em triplicata para uma maior confiabilidade dos resultados encontrados

5.2.1 Câmara Úmida – NBR IEC 60068-2-30

O ensaio acelerado na câmara de umidade saturada foi realizado no equipamento UK S-01 da Bass Equipamentos. As condições no interior da câmara durante cada ciclo de 24 horas do ensaio são de 98-100% de umidade relativa do ar (atmosfera saturada) e a temperatura variando, 12 horas a 25°C e 12 horas a 40 °C. O ensaio é conduzido por ciclos contínuos de 24 horas A temperatura do ar saturado dentro da cabine foi 40°C ± 3°C. A cada quatro ciclo de 24h foi realizada o acompanhamento através da técnica de impedância eletroquímica, e o número total de ciclos realizados estão expostos na tabela 3.

TABELA 3 – NÚMERO DE CICLOS POR AMOSTRA

Número de ciclos	
Aço Carbono	31
Fosfatização	43
NT1®	87
NT1®M	87

5.2.2. Câmara de Névoa Salina – ASTM B117

O ensaio de névoa salina foi realizado no equipamento SS600G1 – Câmara de Corrosão Acelerada Cíclica da Equilam Equipamentos. As condições no interior da câmara durante cada ciclo de 24 horas do ensaio são temperatura interna da cabine foi 25°C e névoa com concentração 5% de NaCl. A cada 4 ciclos de 24h foi realizado o acompanhamento da degradação do material por meio da técnica de impedância eletroquímica e o número total de ciclos realizados estão expostos na tabela 4.

TABELA 4 – NÚMERO DE CICLOS POR AMOSTRA

Número de ciclos	
Aço Carbono	15
Fosfatização	31
NT1®	42
NT1®M	42

5.2.3 Imersão

As chapas de aço carbono sem tratamento, fosfatizadas e com os revestimentos nanocerâmicos, NT1® e NT1®-M foram imersas em solução de NaCl 3,5%. Para acompanhar o comportamento das amostras, foi aplicada a técnica de impedância eletroquímica com intervalos de 7 dias de imersão.

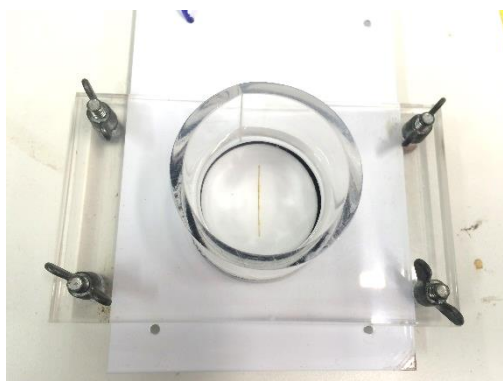
5.3 Ensaios Eletroquímicos

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados no potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab, Metrohm-Eco Chemie) em triplicata para uma maior confiabilidade dos resultados encontrados. Também foi utilizado como meio uma solução de NaCl 3,5%.

5.3.1 Potencial do Circuito Aberto (OCP)

Neste trabalho, o potencial do circuito aberto das amostras foi analisado em torno do risco como segundo ilustrado na figura 8. As chapas foram imersas na solução, e o potencial foi medido em relação a um eletrodo de prata / cloreto de prata ($E_{Ag/AgCl}$) em função do tempo, a uma temperatura de 25 °C.

Figura 8 - Célula utilizada na medida de OCP



FONTE: Própria autora.

5.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

O ensaio consistiu de monitorar a impedância eletroquímica com o tempo dos ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5%, umidade saturada e névoa salina, na faixa de frequência de 10^5 Hz a 10 mHz, com amplitude de 10 mV, visando observar o comportamento do conjunto revestimento de conversão e tinta sobre o substrato, obtendo dos diagramas os parâmetros de resistência e capacitância.

5.3.3 Técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET)

A técnica monitorou os processos de corrosão microscopicamente do aço carbono com e sem revestimento nanocerâmico à base de zircônio e também amostras com revestimento de fosfatização. O ensaio foi realizado em parceria com a Prof^a Dr^a Idalina Vieira Aoki do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Universidade São Paulo.

5.4 Ensaio Complementares

Todos os ensaios foram realizados em triplicata para uma maior confiabilidade dos resultados encontrados.

5.4.1 Avaliação da Aderência

O teste de aderência da tinta sobre o substrato foi avaliado por meio do método *pull-off* (ASTM D4541), visando observar se o revestimento nanocerâmico interfere nas forças de adesão. A natureza da falha foi avaliada segundo tabela 5. O ensaio foi realizado nos corpos de prova antes e após os ensaios de imersão, névoa salina e câmara úmida.

O equipamento para a realização do teste foi o P.A.T.T.I Quantum Digital – Adhesion Tester.

TABELA 5 - DESCRIÇÃO DA NATUREZA DA FALHA DO REVESTIMENTO SEGUNDO A NORMA ASTM D4541

Natureza da Falha	Descrição
A	Falha coesiva do substrato
A/B	Falha adesiva entre o substrato e a primeira camada de revestimento (conversão ou orgânico)
B	Falha coesiva do revestimento de conversão
B/C	Falha adesiva entre a camada de tinta e o revestimento de conversão (fosfatização ou nanocerâmico)
-/Y	Falha adesiva entre a camada final e o adesivo
Y	Falha coesiva do adesivo/cola
Y/Z	Falha adesiva entre o adesivo e o “dolly”

5.4.2 Avanço da corrosão sob o filme de tinta e a degradação na incisão

Após a realização dos ensaios acelerados, os corpos de prova revestidos foram submetidos a análise de quanto avançou a corrosão sob o revestimento, a partir de um dano mecânico (incisão). A fórmula para determinar foi a seguinte:

$$A = \frac{D - 0,3}{2}$$

Onde:

A = Avanço da corrosão (mm);

D = Largura total do avanço da corrosão na incisão (mm);

0,3 = Corresponde à largura inicial do aço após a realização da incisão (mm).

Além do avanço de corrosão, procurou-se documentar a presença de bolhas ao longo da incisão, bem como a ocorrência de corrosão filiforme sob o revestimento.

5.4.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV/EDS

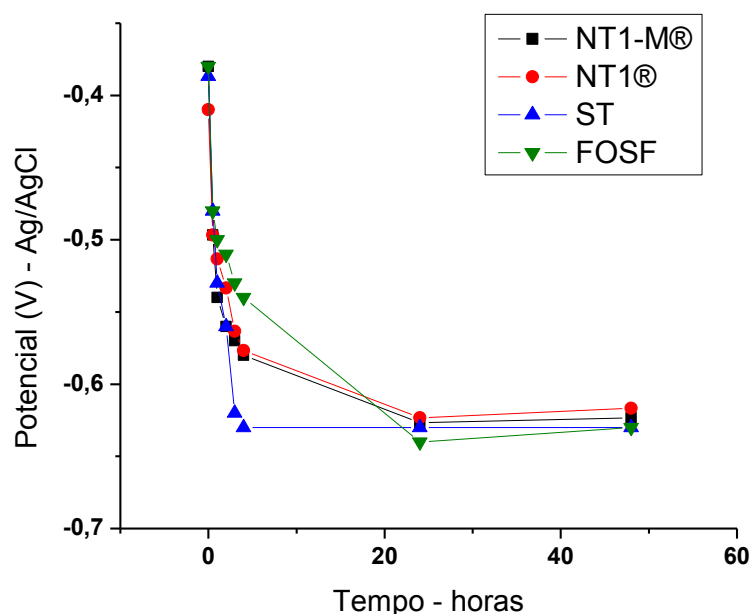
A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram utilizadas nas amostras com revestimentos nanocerâmico e fosfatização, e nas amostras de aço carbono sem tratamento como referência. Para identificar a morfologia e os componentes presentes na superfície do substrato e compará-las. O microscópio eletrônico de varredura foi o FEG-SEM, Inspect F50 - FEI operando a 20kV com o sistema de EDS acoplado pertencente à Central Analítica da UFC.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Monitoramento do potencial do circuito aberto - OCP

O monitoramento do potencial do circuito aberto (Figura 9) foi realizado por 48 horas. Foi observado que todas as amostras investigadas apresentaram um comportamento muito semelhante, com potenciais iniciais aproximadamente -0,40V. Com o decorrer do tempo, ocorreu a queda brusca dos potenciais, que se estabilizaram em aproximadamente -0,63V. Esses resultados sugeriram que os tratamentos de superfície aplicados no aço carbono não modificaram os processos eletroquímicos que ocorrem na interface do metal/eletrólito. A amostra sem nenhum tipo de tratamento atinge o estado estacionário nas primeiras 3 horas de imersão, enquanto as outras amostras estabilizam após 24 horas. Esse comportamento pode ser ocasionado pelo tratamento superficial que tem como objetivo a melhoria da aderência do revestimento orgânico ao substrato, dificultando a permeação do eletrólito por baixo do filme de tinta.

Figura 9 - Curva do monitoramento do potencial no circuito aberto em NaCl 3,5% por 48 horas



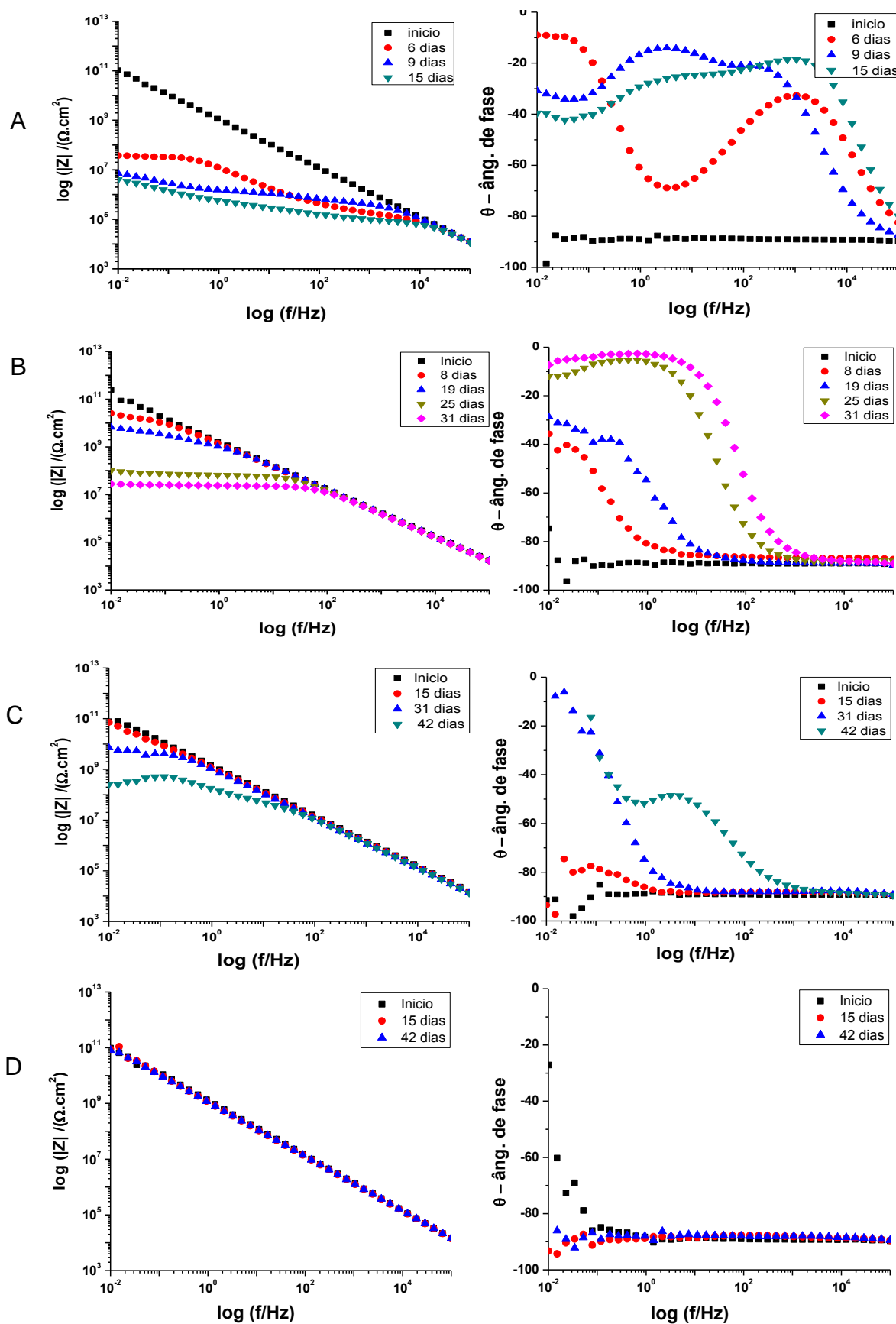
6.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIE

6.2.1 – Câmara de Névoa Salina –ASTM B117

O ensaio em névoa salina, conforme a norma ASTM B117, foi realizado por um período de 15 dias nas amostras de aço carbono, 31 dias para as amostras com tratamento do tipo fosfatização e 42 dias para as amostras com revestimento nanocerâmico (NT1[®]eNT1[®]-M). Na figura 10, temos os diagramas de Bode com os referentes períodos. Inicialmente, todas as amostras investigadas apresentaram valores de módulo da impedância ($|Z|$) aproximadamente $10^5 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Com o aumento do tempo de exposição, os valores de $|Z|$ reduziram, com exceção do NT1[®]-M, indicando que o eletrólito não atingiu a superfície do substrato, proporcionando um melhor desempenho anticorrosivo ao substrato que as demais amostras.

Nos gráficos de ângulo de fase versus frequência, é possível observar que inicialmente todas as amostras mostraram um comportamento capacitivo correspondente a resposta dielétrica do revestimento orgânico (tinta). (MONTEMOR *et al*, 2000). Para a amostra sem tratamento, após 6 dias, há duas constantes de tempo, uma na região de alta/média frequência que corresponde ao processo de difusão no poro da tinta e outra na região de baixa frequência referente ao processo de degradação do aço carbono. Após 9 dias, há o aparecimento de mais uma constante de tempo na região de baixa frequência que sugere ser correspondente à impedância de Warburg (difusão do Fe^{2+} do processo de corrosão do aço). Para a amostra fosfatizada, observou-se apenas uma constante de tempo na região de baixa frequência até 19 dias de exposição, indicando a degradação da tinta/revestimento de conversão. Após 19 dias, a curva do diagrama tornou-se mais alargada, indicando a possibilidade da existência de mais processos ocorrendo com constantes de tempo próximas, as quais podem corresponder à degradação do aço carbono ou à impedância de Warburg. Para a amostra de NT1[®], após 31 dias de exposição, observa-se apenas uma constante de tempo que corresponde à resistência no poro do sistema tinta/tratamento de superfície. Após 42 dias de exposição, apareceu mais uma constante de tempo na faixa de baixa frequência, indicando o processo de degradação do aço.

Figura 10 - Diagramas de Bode para as amostras pintada (a) Aço carbono (b) Fosfatização (c) NT1® 0,6% (d) NT1®-M 3,5% em diferentes tempos de exposição à névoa salina



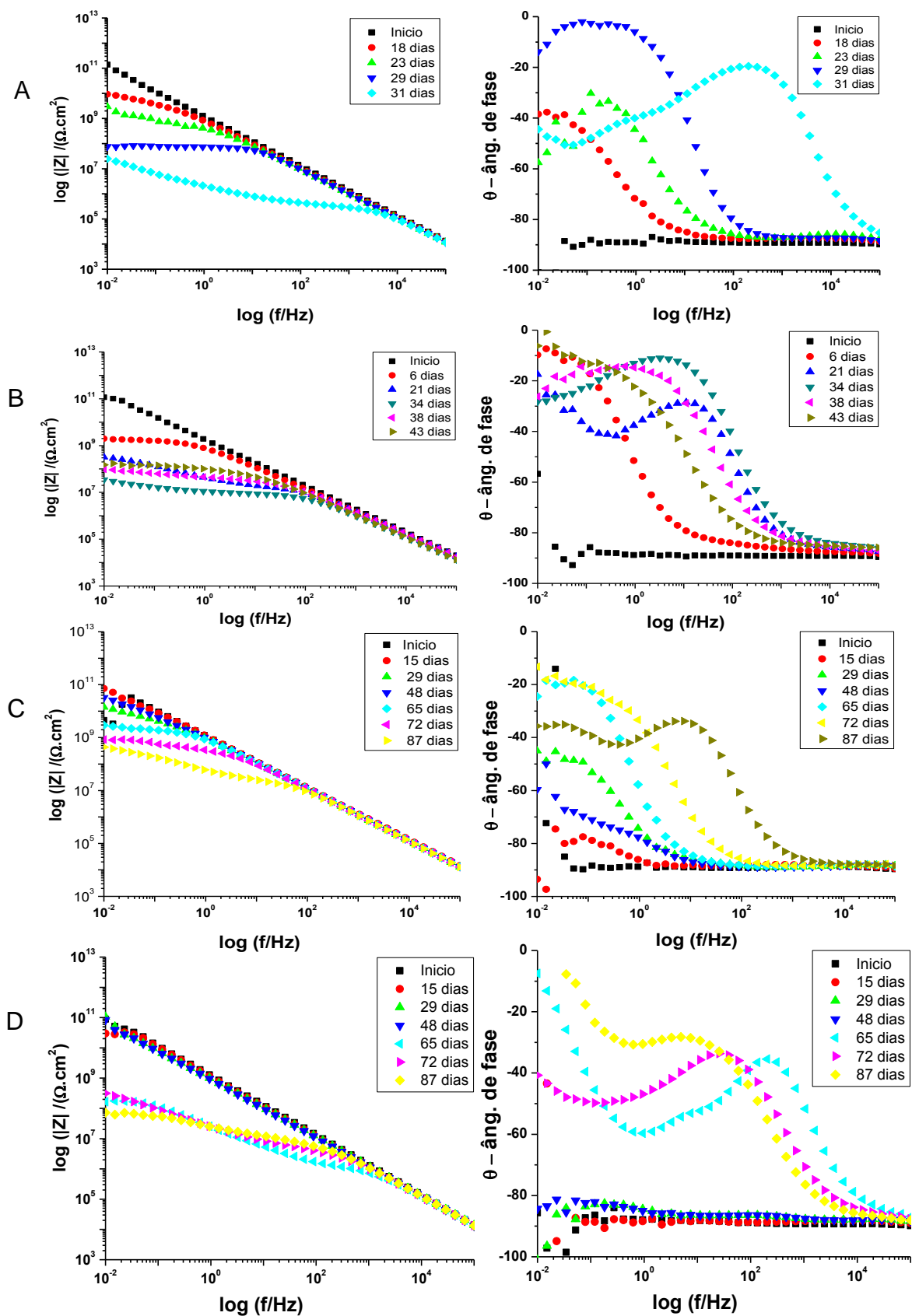
6.2.2 Câmara Úmida – NBR IEC 60068-2-30

O ensaio em câmara de úmida, conforme a norma NBR IEC 60068-2-30, foi realizado por um período de 31 dias nas amostras de aço carbono, 43 dias para as amostras com tratamento do tipo fosfatização e 87 dias para as amostras com revestimento nanocerâmico (NT1® e NT1®-M). Na figura 11 tem-se os diagramas de Bode, módulo da impedância versus frequência com os referentes períodos. Inicialmente, todas as amostras investigadas apresentaram valor de módulo da impedância, $|Z|$, aproximadamente $10^5 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Com o avanço do tempo de exposição à umidade saturada, os valores de resistência reduziram para todas as amostras, no entanto, as amostras sem tratamento e fosfatização reduziram os valores de forma mais abrupta nos primeiros dias de ensaio. A NT1® e NT1®-M atingiram o mesmo patamar ao final do ensaio, entretanto, a redução da resistência para o NT1® ocorreu de forma mais gradual que a amostra de NT1®-M, podendo estar relacionado aos caminhos preferenciais de permeação do eletrólito. (OLIVEIRA, 2003)

Nos gráficos de ângulo de fase versus frequência (Figura 11), inicialmente, todas as amostras mostraram um comportamento capacitivo correspondente a resposta dielétrica do revestimento orgânico (tinta). Após alguns dias de exposição, houve o aparecimento de uma constante de tempo, e com o avanço do tempo de exposição, apareceu outras constantes de tempo. Os processos referentes à essas constantes de tempo podem ser correspondentes à permeação do eletrólito, à linhas de transmissão no poro do revestimento, à degradação do substrato ou à impedância de Warburg. (OLIVEIRA, 2003)

É importante salientar que as amostras fosfatizadas apresentaram um comportamento diferente, com o avanço do tempo de ensaio, houve a redução do número de constante de tempo, e o aumento do módulo da impedância, podendo estar relacionada com processo de corrosão acentuado formando uma barreira física. Como observado no ensaio em névoa salina, a amostra NT1®-M não apresentou redução da resistência, e no ensaio de umidade saturada houve a redução. Esse comportamento poder ocasionado pelo fato que quanto menor a concentração de íons na água, maior é o coeficiente de permeabilidade, conseqüentemente maior o processo de degradação.

Figura 11 - Diagramas de Bode para as amostras pintada (a)Aço carbono (b)Fosfatização (c)NT1® 0,6% (d)NT1®-M 3,5% em diferentes tempos de exposição à câmara de umidade saturada



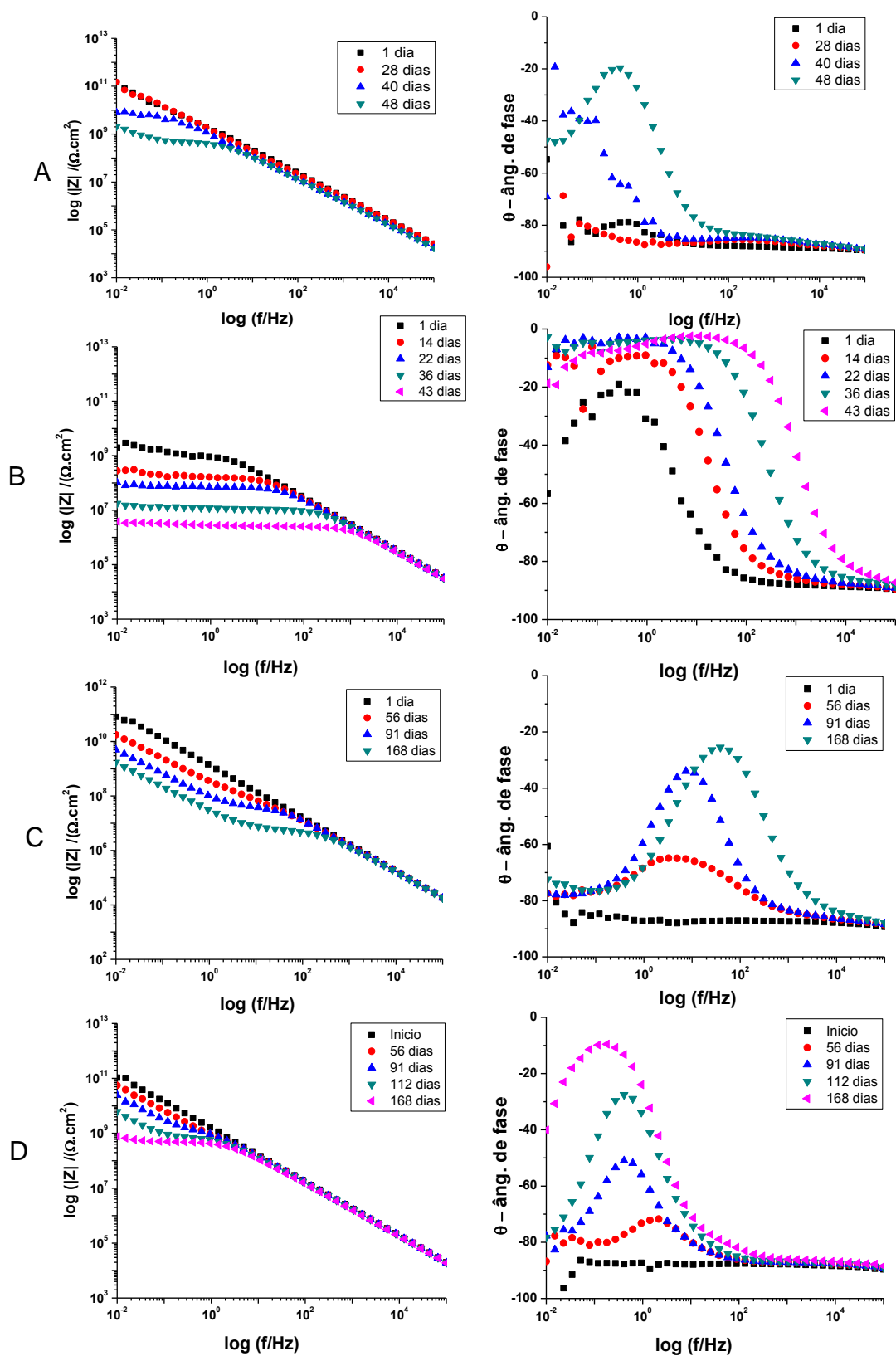
6.2.3 Imersão em NaCl

Na figura 12 estão apresentados os resultados para o ensaio de imersão em solução salina 3,5% por um período de 48 dias nas amostras de aço carbono, 43 dias para as amostras com tratamento do tipo fosfatização e 168 dias para as amostras com revestimento nanocerâmico (NT1® e NT1®-M). Como nos ensaios de névoa salina e umidade, para o tempo inicial, todas as amostras investigadas apresentaram valor de módulo da impedância aproximadamente $10^5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Com o aumento do tempo de imersão, os valores de resistência reduziram, como mostrado nos diagramas de Bode.

No gráfico de ângulo de fase versus frequência, figura 12, observou-se inicialmente que a amostra fosfatizada apresentou uma constante de tempo na região de baixa frequência correspondente à degradação do sistema tinta/fosfatização, já as demais amostras apenas um comportamento capacitivo correspondente a resposta dielétrica do revestimento orgânico (tinta). Com o avanço do tempo de ensaio, houve o aparecimento de uma constante de tempo na região de baixa frequência para a amostra sem tratamento e NT1®-M, e na região de média frequência para o NT1®. Os processos na região de baixa frequência estão relacionados à interface do substrato, e na região de média frequência estão relacionados ao revestimento orgânico (tinta). Para a amostra fosfatizada, a curva do diagrama apresentou um perfil mais alargado para a região de média/alta frequência, sugerindo a ocorrência de mais de um processo com constante de tempo próximas.

Como exposto no ensaio de umidade saturada, a menor concentração de íons na água, aumenta o coeficiente de permeabilidade. Portanto, o coeficiente de permeabilidade no ensaio de umidade saturada é maior que o de imersão em NaCl 3,5 que por sua vez é maior que o do ensaio em névoa salina 5%, explicando o comportamento da amostra NT1®-M para os ensaios acelerados.

Figura 12 - Diagrama de Bode da amostra pintada de (a)Aço carbono (b)Fosfatização (c)NT1[®] 0,6% (d)NT1[®]-M 3,5% em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5%



6.3 Técnica de varredura por eletrodo vibracional – SVET

As figuras 13 a 16 mostram os mapas de densidade de corrente obtidos pela técnica do SVET, onde as regiões com tonalidade azul representam correntes catódicas, enquanto que as regiões com tonalidades que variam do amarelo ao vermelho representam as correntes anódicas. As áreas verdes indicam correntes próximas de zero. Amostras de aço carbono sem tratamento e aço carbono fosfatizada foram utilizadas como referências.

Os mapas indicaram a presença de uma região anódica na área da incisão após 1 hora de imersão para todas as amostras analisadas, e ocorreu o aumento das densidades de corrente até alcançarem valor máximo. As amostras sem tratamento e fosfatização atingiram o máximo após 4 horas de imersão, $127\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $673\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente, enquanto as amostras NT1[®] e NT1[®]-M atingem o máximo após 10 horas de imersão, $128\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $227\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Com o decorrer do ensaio, começaram a reduzir os valores de densidade de corrente devido à grande formação de produtos de corrosão sobre a incisão. Os produtos de corrosão atuam como uma barreira física, dificultando a transferência de carga na região e, conseqüentemente, diminui a atividade da região e a intensidade dos processos de corrosão. As fotos obtidas a cada hora para avaliação do aspecto da amostra, durante as 23 horas de duração do ensaio, comprovam a intensa formação de produto de corrosão ao longo do tempo.

Outra característica importante que pode-se obter dos resultados do SVET é a avaliação se os revestimentos de conversão possuem propriedades autoreparadora, a qual é definida por SKORB *et al* (2009), como a autorecuperação das propriedades iniciais de um material depois da ação destrutiva de um agente externo. FALCON *et al* (2014), avaliou a adição de nanopartículas de inibidores autoreparadores no revestimento, e por meio do SVET, ele observou que ao longo do ensaio, as amostras com o inibidor autoreparador diminuem as densidades de corrente, encerrando o processo de corrosão e não ocorrendo a deposição de produtos ao longo da incisão. No caso das amostras investigadas, os revestimentos não apresentaram característica autoreparadora visto que a corrosão avança ao longo do tempo.

Figura 13 - Mapas de correntes iônicas do aço carbono com tinta poliéster após diferentes tempos de imersão em 0,01M NaCl

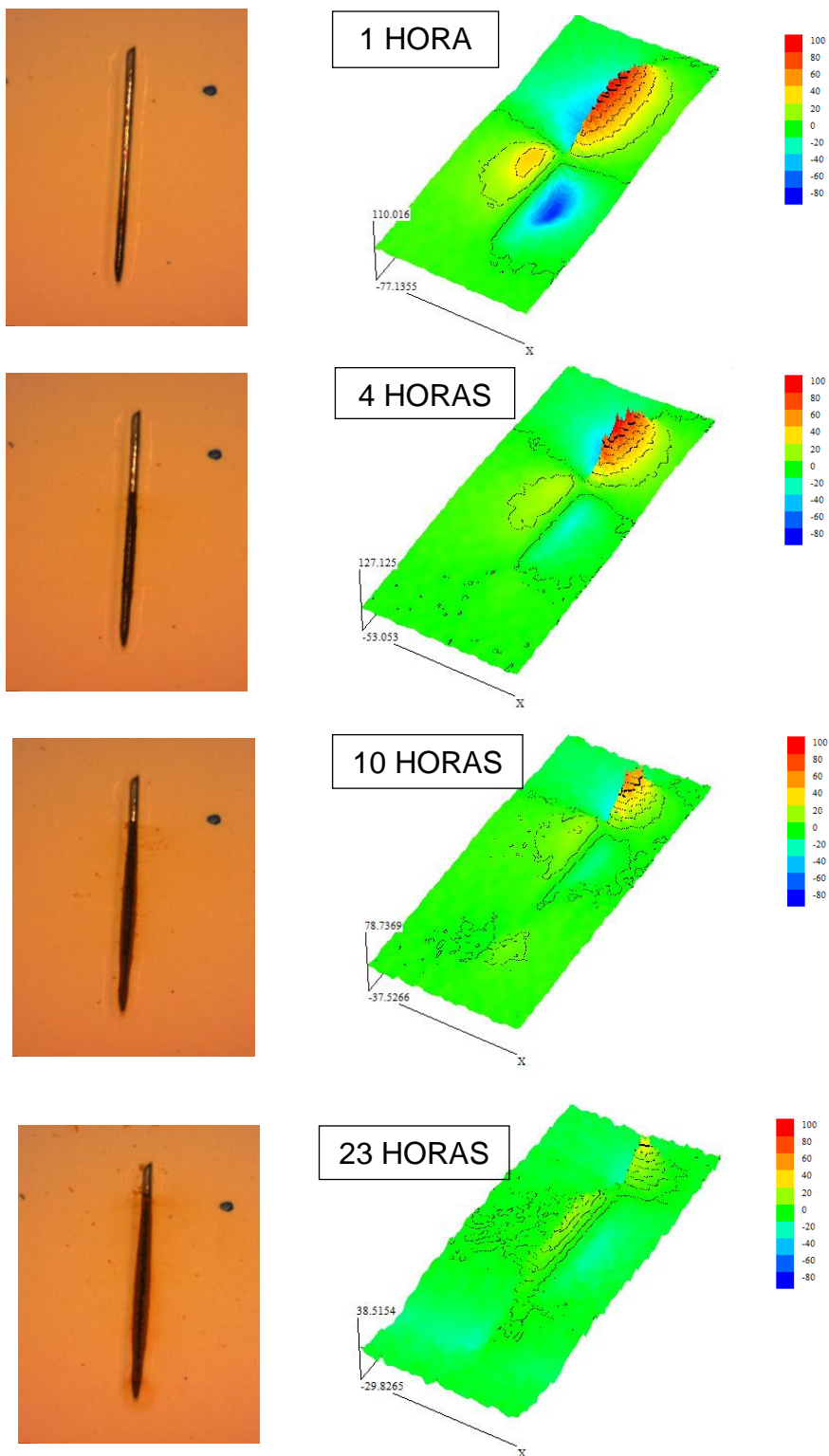


Figura 14 - Mapas de correntes iônicas do aço carbono com revestimento NT1® (0,6%) e tinta poliéster após diferentes tempos de imersão em 0,01M NaCl

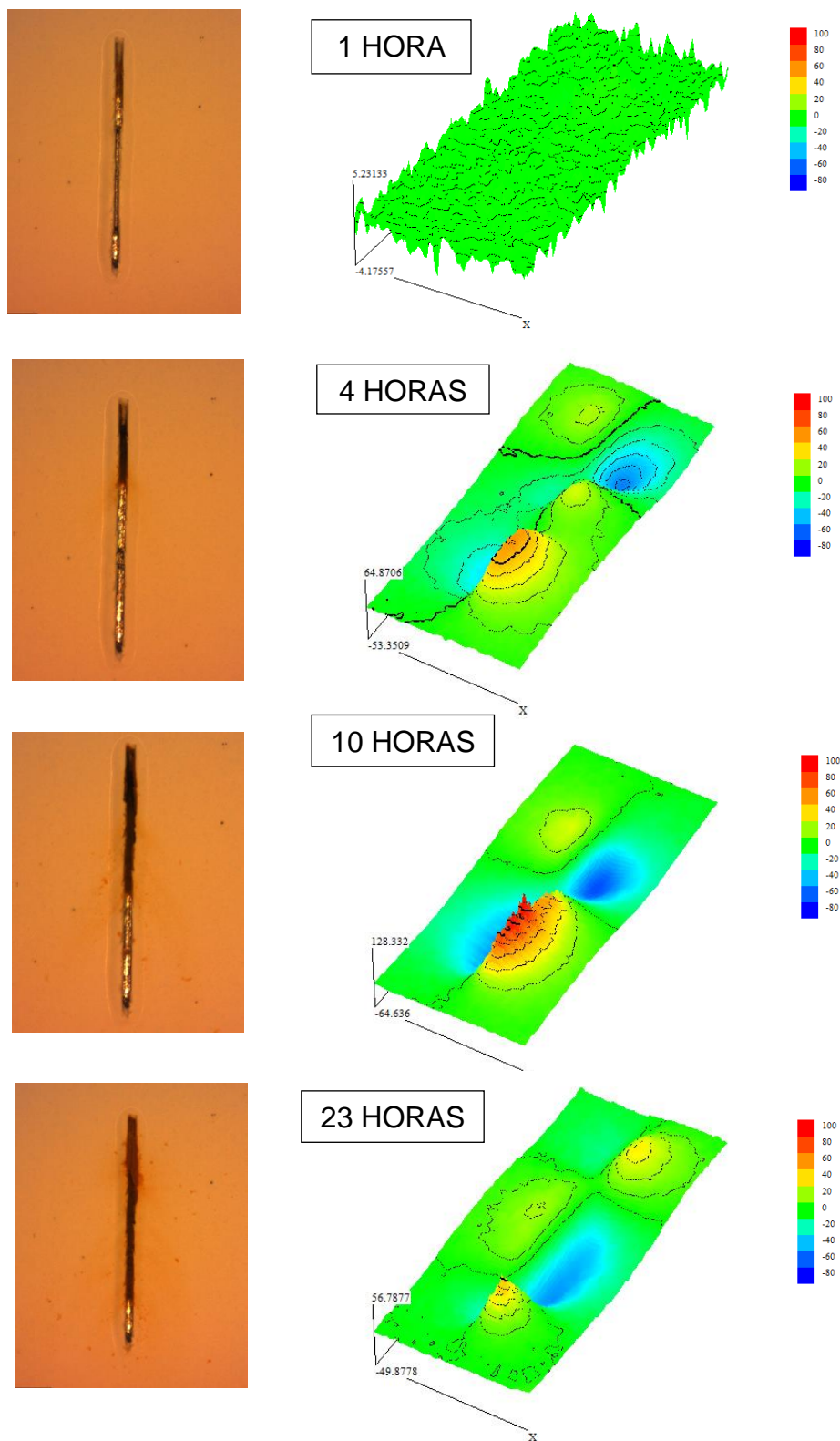


Figura 15– Mapas de correntes iônicas do aço carbono com revestimento NT1®-M (3,5%) e tinta poliéster após diferentes tempos de imersão em 0,01M NaCl

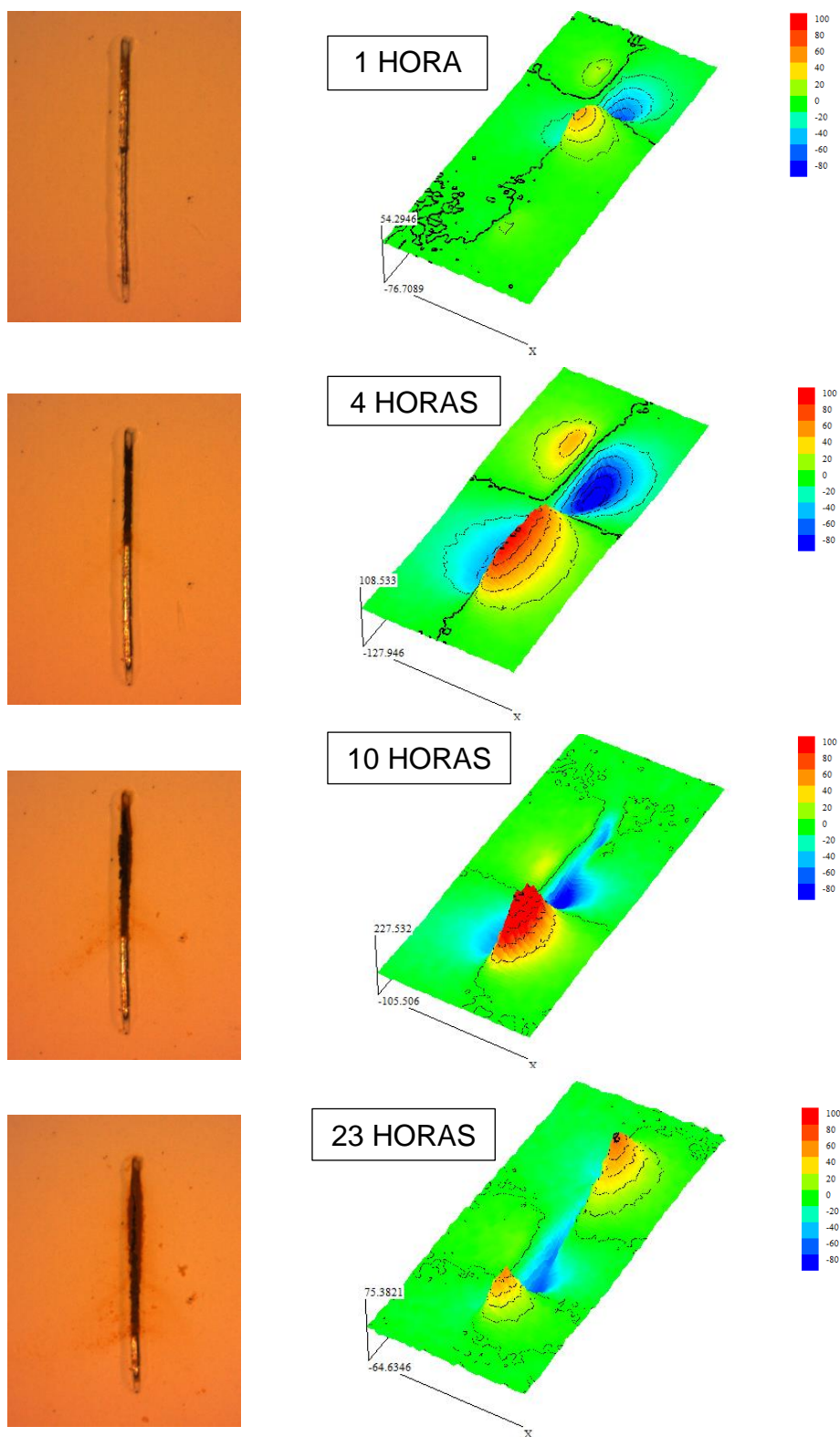
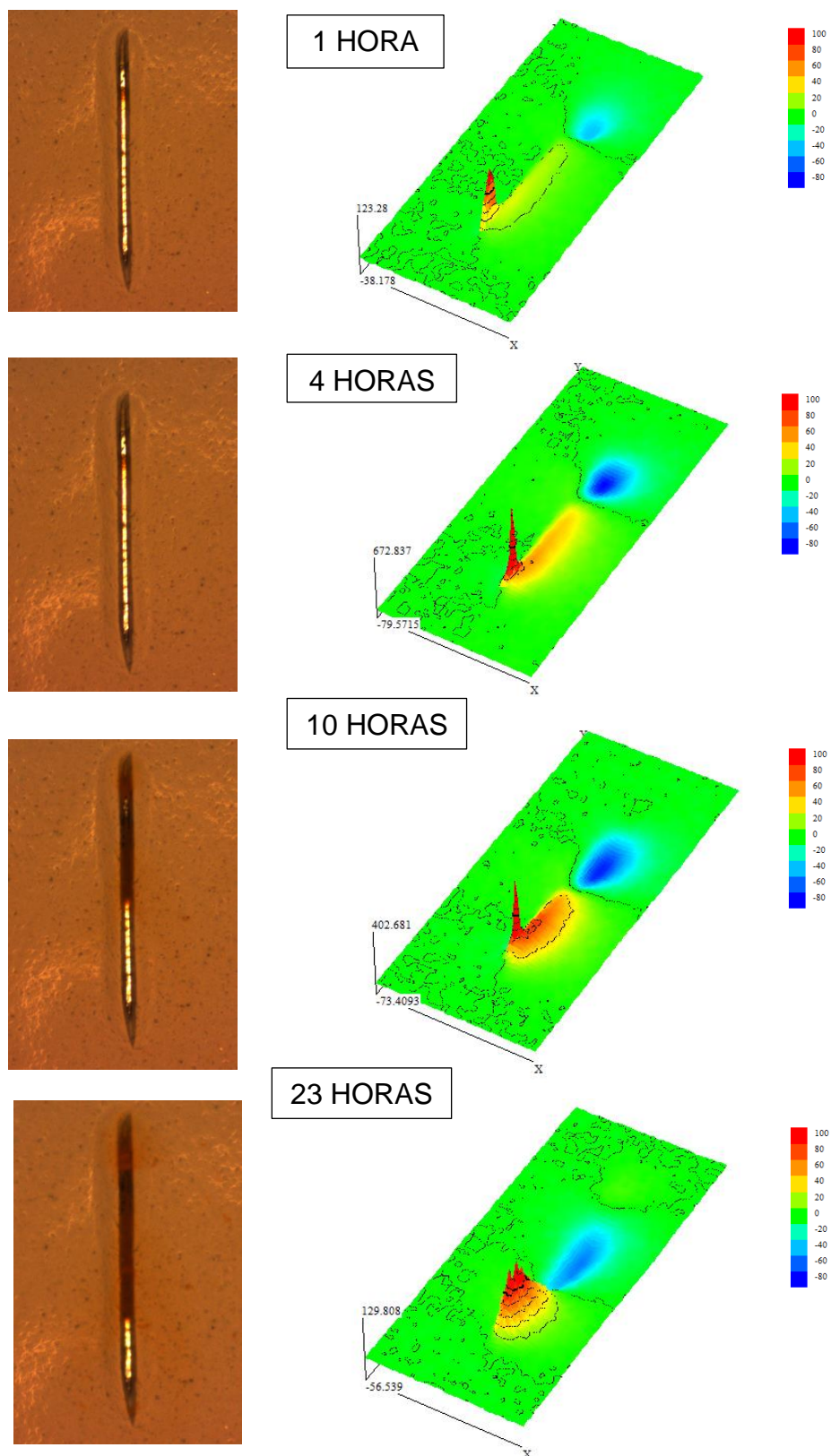


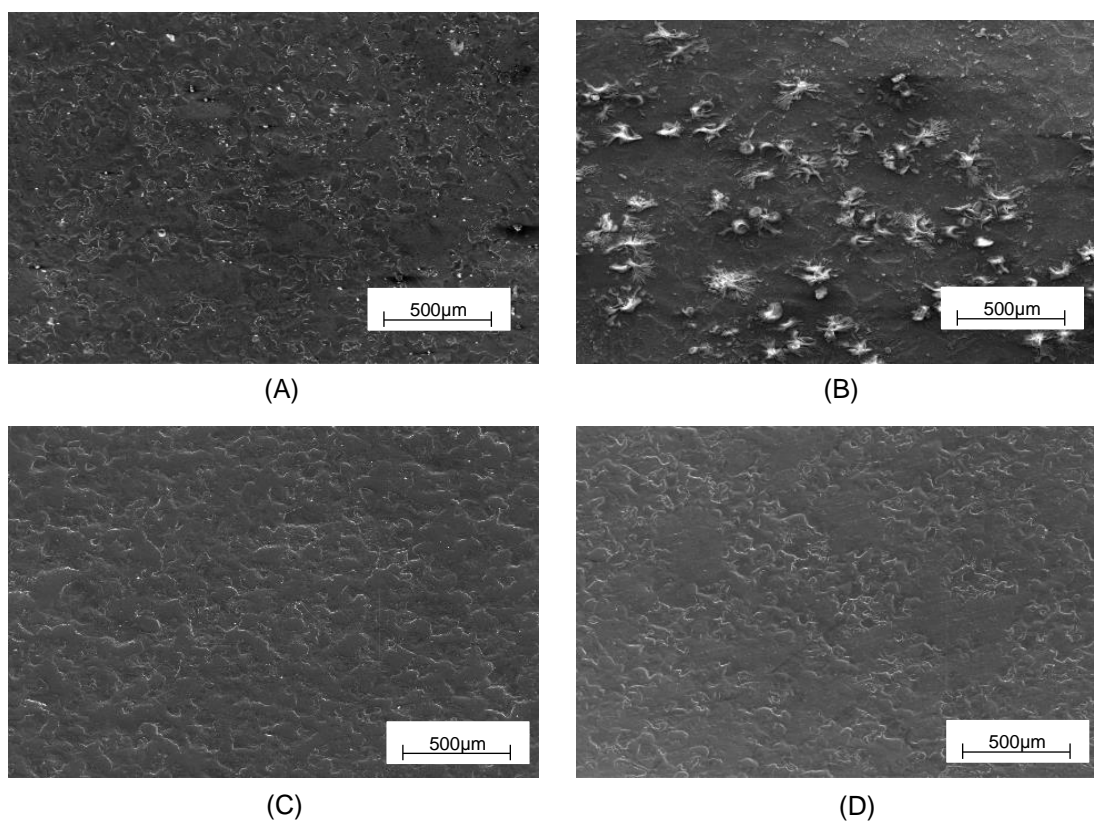
Figura 16 - Mapas de correntes iônicas do aço carbono com revestimento de fosfatização e tinta poliéster após diferentes tempos de imersão em 0,01M NaCl



6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV/EDS

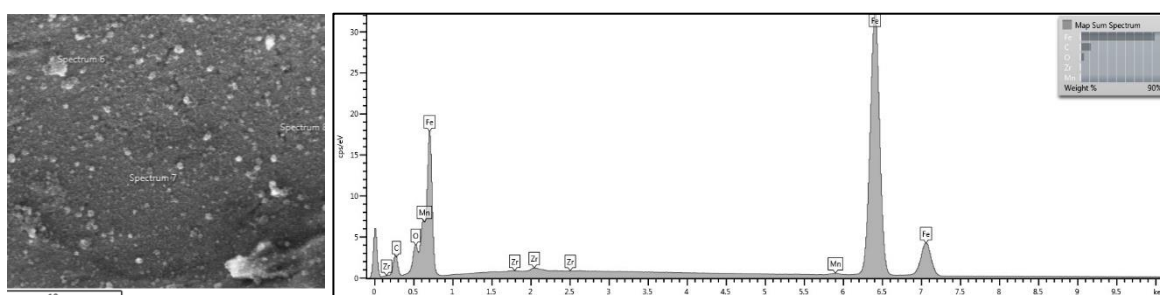
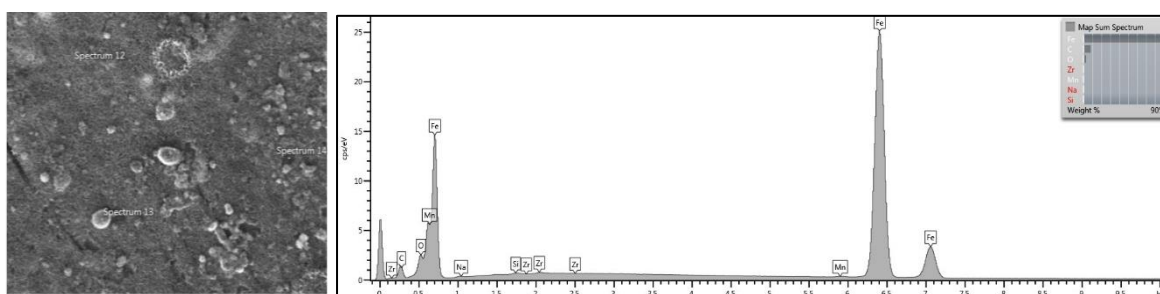
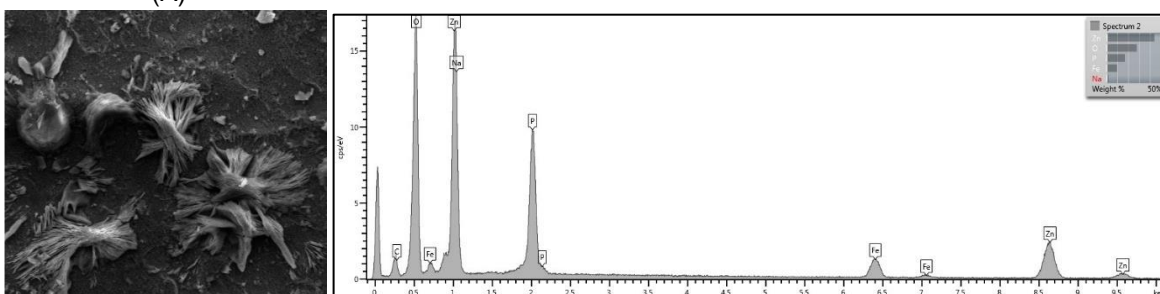
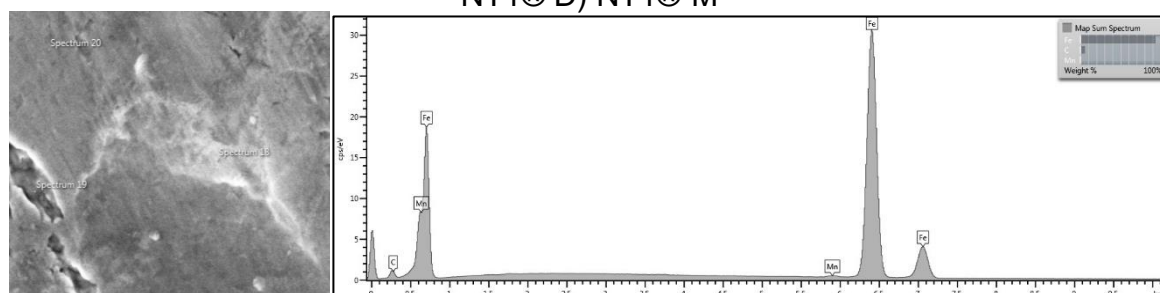
As análises de microscopia das amostras investigadas no estudo estão dispostas na Figura 17. Na figura 17 (A) é mostrada a imagem de MEV do substrato de aço carbono, que apresentou uma superfície predominantemente lisa, mas com algumas falhas, constituídas por orifícios e fissuras. Na figura 17 (B) tem-se a amostra de fosfatização, que apresentou uma superfície lisa com redução das falhas, e é possível observar a presença de estruturas cristalinas depositadas por toda a placa. E por último, em (C) e (D), as amostras com o NT1® e NT1®-M, que apresentaram uma superfície também lisa e praticamente sem falhas. Além disso, observa-se uma deposição uniforme sobre toda a placa. A partir das micrograficas de MEV, não é possível verificar diferenças nas superfícies para as amostras de nanocerâmicos devido a ordem de grandeza da deposição do material ser pequena, 10-30nm.

Figura 17 – Microestruturas obtidas pelo MEV – (A) Aço Carbono (B) Fosfatização (C) NT1® (D) NT1®-M



Adicionalmente, foi realizada a análise elementar de espectroscopia de energia dispersiva -EDS para obter a composição das amostras estudadas. Na figura 18, estão expostas nas imagens e o espectrograma com os compostos químicos e a intensidade dos picos detectados. Na figura 18 (A), como esperado foi detectado C, Fe e Mn na amostra de aço carbono. Na figura 18 (B) é mostrada a composição da amostra fosfatizada, e foi detectado C, Fe, Mn, P, Zn e O, indicando que o material depositado é composto por Zn, P e O que segundo a literatura é fosfato de zinco. (NAYARANAN, 2005). Por último, nas figuras 24 (C) e (D) o revestimento à base de Zircônio, foi detectado C, Fe, Zr e O, confirmando que o depósito é composto por O e Zr, que pela literatura é óxido de zircônio. (MOHAMMADLOO *et al*, 2014)

Figura 18 - Imagens do MEV e espectros de EDS (A) Aço carbono B) Fosfatização C) NT1® D) NT1®-M



É importante ressaltar que na técnica de EDS, a informação que atinge o detector compreende um volume, que depende da tensão do feixe de elétrons e da densidade do material submetido à análise. Na Figura 18 (C) e (D), os gráficos obtidos para as amostras de NT1® e NT1®-M mostram a intensidade dos picos muito baixas e isso é devido à espessura da deposição ser muito pequena, com isso a resolução da técnica detecta como maior contribuição, o substrato de aço carbono, permitindo apenas qualificar que houve a deposição de óxido de zircônio na superfície do aço carbono. Já com fosfatização, a espessura é 100µm, sendo possível observar picos maiores com a confirmação da deposição de fosfato de zinco e detalhes da estrutura cristalina do fosfato de zinco. (MOHAMMADLOO *et al*, 2014)

6.5 Avanço da corrosão sob o filme de tinta e a degradação na incisão

Os resultados do ensaio de avaliação do desempenho dos revestimentos de fosfatização, NT1® (0,6% de H_2ZrF_6), NT1®-M (3,5% de H_2ZrF_6) e amostras sem tratamento ao final da realização dos ensaios de névoa salina e de umidade saturada, estão apresentados nas tabelas 6 e 7.

As fotos obtidas na região da incisão, após a remoção do filme de tinta, mostraram a ocorrência de corrosão filiforme em todas as amostras analisadas, sendo mais presente nas amostras do ensaio de névoa salina, devido ao meio de cloreto ser mais agressivo, quando o filme apresenta uma falha. Além disso, é importante observar que os tempos de exposição aos ensaios acelerados foram diferentes para cada amostra, indicando que mesmo com um tempo inferior, as amostras de aço carbono sem tratamento e com a fosfatização mostraram um valor para o avanço de corrosão maior que as amostras com revestimentos à base de zircônio. O menor avanço da corrosão nas amostras NT1® e NT1®-M ocorreu provavelmente devido a maior aderência revestimento/substrato.

As amostras com revestimento nanocerâmico à base de zircônio mostraram valores de avanço de risco semelhantes para o ensaio de umidade saturada e de névoa salina e o aspecto da corrosão filiforme foi bastante intensa para as duas amostras, indicando que o aumento da concentração de ácido hexafluorozircônio na solução de conversão não contribuiu significativamente para a melhoria na proteção anticorrosiva.

TABELA 6 - AVALIAÇÃO DA CORROSÃO SOB O FILME DE TINTA








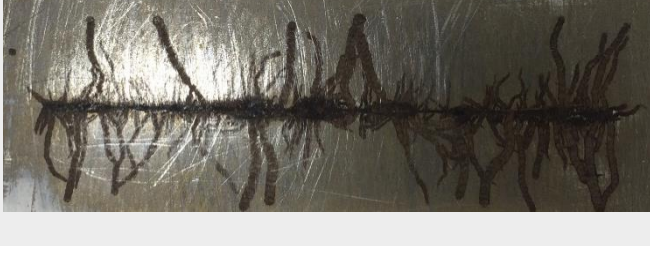
Névoa Salina		Tempo de ensaio (dias)	Avanço de corrosão (mm)
Sem Tratamento		15	11±1
Fosfatização		31	9±1
NT1®		42	8±3
NT1®-M		42	12±2

TABELA 7- AVALIAÇÃO DA CORROSÃO SOB O FILME DE TINTA

Umidade		Tempo de ensaio (dias)	Avanço da Corrosão (mm)
Sem Tratamento		31	9±1
Fosfatização		43	9±1
NT1®		87	13±1
NT1®-M		87	10±1

6.6 Teste de Aderência por tração - *Pull-Off Test*

Os tratamentos superficiais modificam os fatores físicos e químicos da superfície, e o teste de aderência determina as forças e avalia a resistência do revestimento quando submetido a tração. Os resultados fornecem a natureza da falha de aderência. Na tabela 8, estão expostas as fotos da área de arrancamento e o tipo de falha.




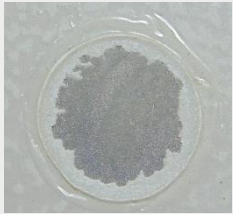

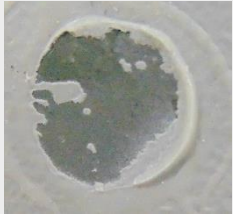



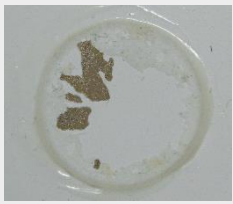

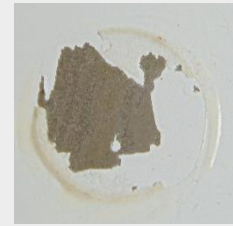
As amostras de aço carbono apresentaram falha adesiva A/B para todas as medidas realizadas, com uma maior área destacada para as amostras submetidas aos ensaios acelerados, indicando que as forças entre o substrato e o revestimento orgânico são fracas e que os ensaios acelerados diminuem essas forças, como esperado.

As amostras com o tratamento do tipo fosfatização apresentaram falha adesiva A/B, entre o substrato e o revestimento de conversão, com área de destacamento semelhante.

O nanocerâmico do tipo NT1[®] (0,6%de H₂ZrF₆) apresentou falha coesiva da cola para o início, e falhas coesiva B para os ensaios acelerados. O NT1[®]- M (3,5%de H₂ZrF₆) apresentou falhas coesivas B para todas as medidas realizadas, com o aumento da área de destacamento nos ensaios acelerados.

O tipo de falha coesiva indica que as forças adesivas são maiores que as forças internas do revestimento, e o tipo de falha adesiva indica que as ligações internas do revestimento são maiores que as ligações entre camada de tinta ou entre a tinta e substrato. Vale ressaltar que a falha coesiva não é um indicativo que o sistema possui fraca aderência e sim que as forças adesivas são maiores que as coesivas, portanto nesses casos não há motivo para preocupação. (MORCILLO *et al* 2002)

TABELA 8 - RESULTADO *PULL-OFF* TEST E A NATUREZA DA FALHA

	Inicial	Umidade Saturada	Névoa Salina
Sem Tratamento	 Adesiva A/B	 Adesiva A/B	 Adesiva A/B
Fosfatização	 Adesiva A/B	 Adesiva A/B	 Adesiva A/B
NT1®	 Coesiva Y	 Coesiva B	 Coesiva B
NT1®M	 Coesiva B	 Coesiva B	 Coesiva B

7. CONCLUSÕES

Os estudos realizados mostraram de que o processo de conversão utilizando solução de hexafluorozircônio modificaram as propriedades anticorrosivas e aderência da camada de nanocerâmico convertida sobre o aço carbono. As conclusões obtidas com este trabalho foram:

- A aplicação de tratamentos superficiais em substratos de aço carbono dificultou a permeação do eletrólito por baixo do filme de revestimento orgânico (tinta).
- Em todos os ensaios acelerados realizados, os revestimentos nanocerâmicos apresentaram melhor desempenho anticorrosivo que a proteção obtida pela fosfatização e amostra sem tratamento superficial.
- A camada convertida de nanocerâmicos NT1[®] e NT1M[®] melhorou a aderência da tinta ao substrato de aço. A maior concentração da solução de ácido hexafluorozircônio contribuiu para a melhoria das propriedades anticorrosivas e de aderência.
- Os revestimentos de conversão estudados não apresentaram características autoreparadora, sendo coerente com o resultado observado do avanço da corrosão por baixo do filme que apresentaram valor do avanço da corrosão, aproximadamente, 10mm para todas as amostras.
- A técnica de EDS confirmou que a camada depositada do revestimento nanocerâmico é composta por Zr e O, e a da fosfatização é composta por Zn, P e O, podendo sugerir a partir da literatura que são ZrO₂ e Zn₃(PO₄)₂, respectivamente. Não existe uma diferença significativa nas camadas convertidas de NT1[®]-M e NT1[®] quanto ao aspecto superficial obtidos pelo MEV.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDURRAHIM, A., AKID, R., Scanning vibrating electrode technique as an application for measuring corrosion activity of carbon steel welded pipelines. **WIT Transactions on Engineering Sciences**, v. 54, p. 203-209, 2007.

ADHIKARI, S., *et al.* Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. **Electrochimica Acta**. v. 56, p.1912-1924, 2011.

ARAÚJO, W.S, **Influência dos óleos naturais nas propriedades anticorrosivas das tintas alquídicas**. 130f., Tese (Doutorado em Ciência de Materiais)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

ASTM B 117 – Norma da American Society for Testing Materials sobre teste de corrosão por exposição à névoa salina.

ASTM D 4541 – Norma da American Society for Testing Materials sobre teste de aderência de pelo método Pull-Off.

BAPTISTE, M. R., **Estudo do efeito da autorreparação nos revestimentos aditivados com microcápsulas contendo óleo de linhaça**. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo 2012.

BASTOS, A. C. A. F., M. G., SIMÕES, A. M. Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET. **Corrosion Science**.v. 48, n. 6, p. 1500--1512, 2006.

BASTOS, A. C. D., S.A.S, DIAMANTINO, T.C., FERREIRA, M.G.S. Uma Introdução À Técnica SVET. **Corrosão e Proteção de materiais**. v. 32, n. 1, p. 50-57, 2013

BARSOUKOV *et al*, **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications**, 2 ed, New York, John Wiley,2005.

BOSSARDI, K., **Nanotecnologia Aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa para o fosfato de zinco**. 2007,.77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2007.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentostérmicos, principais tipos**. 4 ed., São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1977.

CORRELL,D.L., The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. **Journal of Environmental Qualities**. v.27, p. 261-266, (1998).

COSTA, J. S. **Avaliação do revestimento de conversão a base de zircônio e tanino sobre o aço zincado por eletrodeposição**. 2014, 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,2014.

DA SILVA, A. G. S. G. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio e do tântalo sob carregamento de hidrogênio para desenvolvimento de um sensor de monitoramento de permeação de hidrogênio**. 2012,154f. Dissertação (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Paraná,Curitiba, 2012.

DIAS, L. A. M. **Estruturas de Aço** – Conceitos, Técnicas e Linguagem. 1 ed. Zigurate editora, São Paulo, 1998.

DRONIOU, P. et al, Nanoceramic based conversion coating. **Focus on Powder Coatings**. v. 3, p. 5-6, 2006.

DRONIOU, P., FRISTAD, W. E., LIANG, J-L., Nanoceramic-based conversion coating: Ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. **Metal Finishing**. v.103, p. 41-43, 2005.

FALCON, J. M., BATISTA, F.F., AOKI, I.V, Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on sílica nanoparticles, **Electrochimica Acta.** v.124, p. 109-118, 2014.

FEDRIZZI, L., RODRIGUEZ, F.J., ROSSI, S. Rossi, DEFLORIAN, F., DIMAGGIO, R., The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol–gel zirconia films. **Electrochimica Acta.** v.46 p.3715-3724.

FERRARI, B., MORENO, R., Zirconia Thick Films Deposited on Nickel by Aqueous Electrophoretic Deposition. **Journal Electrochemical Soc.** v.147, p. 2987-2992, 2000.

GENTIL, Vicente. **Corrosão.** 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2012.

GHANBARI, A., ATTAR, M.M., Surface free energy characterization and adhesion performance of mild steel treated based on zirconium conversion coating: A comparative study. **Surface and Coatings Technology.** v.246, p. 26-33, 2014.

GOLRU, S.S., ATTAR, M.M., RAMEZANZADEH, B. Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on aluminium alloy 1050. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.*v.24, p. 233-244,2014.

GUSMANO, G., *et al.*, Zirconia Primers for Corrosion Resistant Coatings. **Surface and Coatings Technology.** v. 201, p.5822, 2007.

HAMDY,A.S., SHENAWY,E.E., BITAR,T.E., Electrochemical impedance spectroscopystudy of the corrosion behaviour of some niobium bearing stainless steels in 3.5% NaCl. **International Journal of Electrochemical Science.** v.1 p.171,2006.

JEGANNATHAN, S., SANKARA NARAYANAN, T.S.N., RAVICHANDRAN K., RAJESWARI, S., Formation of zinc phosphate coating by anodic electrochemical treatment. **Surface and Coatings Technology.** v.200, p.6014,2006.

KHUN, N.W., FRANKEL, G.S., ZIMMERMAN, J. Investigation of surface morphology, wear resistance, and adhesiveness of AA6061-T6 treated in hexafluorozirconic acid-based solution. **Corrosion Science**. V.69, p.259-267, 2012.

MARINO, C. E. B. **Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V**. 2001, 156f. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Federal São Carlos, São Carlos, SP, 2001.

MOHAMMADLOO, H.E., *et al* comprehensive study of green hexafluorozirconic acid-bases conversion coating. **Progress in Organic Coatings**. v.77, p.322-330, 2014.

MOORE, R., DUNHAM, B., Zirconization™: The future of coating pretreatment processes: Alternative, phosphate-free, eco-friendly pretreatment procedure addresses energy and chemical consumption while improving product quality. **Metal Finishing**. v.106, p. 46–55, 2008.

MORCILLO, Manuel; ALMEIDA, M. ELISABETE, M.; FRAGATA, F. PANOSSIAN, Zehbour (Eds.). **Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica** = Corrosão e proteção de metais nas atmosferas da Iberoamérica. Madrid: CYTED. parte 2: Protección anticorrosiva de metales en las atmosferas de Iberoamérica.

MONTEMOR, M. F., FERREIRA, M.G.S., Cerium salt activated nanoparticles as filters for silanes films: Evaluation of the corrosion inhibition performance on galvanized steel substrates. **Electrochimica Acta**. v.52, p.6976-6987, 2007.

MONTEMOR, M. F., *et al*. The corrosion performance of organosilanes base pretreatments for coatings on galvanized steel. **Progress in organic coatings**. v.28, p17-26, 2000.

MONTEMOR, M.F., *et al*. Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors, **Electrochimica Acta**. v.60, p31, 2012.

NARAYANAN, Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – A Review - **Reviews on Advanced Materials Science**. v.9, p130-177, 2005.

NBR IEC 60068-2-30 - Ensaios climáticos Parte 2-30: Ensaios - Ensaio Db: Calor úmido, Cíclico (ciclo de 12 h + 12 h). 2006

NOGUEIRA, P. M., **Estudo da viabilidade da utilização de filmes de carbono tipo diamante como camada de revestimento interno em dutos de transporte de petróleo**. Boletim Técnico Petrobrás. Rio de Janeiro, v. 45, n.2, p.66-113, 2002.

OLIVEIRA, C.G., FERREIRA, M.G.S, Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I: intact coatings. **Corrosion Science**. v.45, p123-138, 2003.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. 1 ed. Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), São Paulo, 1993, v 1 e 2.

PAREJA, R. R., *et al.* Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. **Surface and Coatings Technology**. v.200, p. 6606-6010, 2006.

PERDONO, F., DE LIMA NETO, P., AEGERTER, M.A., AVACA L.A., Sol-Gel Deposition of ZrO₂ Films in Air and in Oxygen-Free Atmospheres For Chemical Protection of 304 Stainless Steel: A Comparative Corrosion Study. **Journal Sol-Gel Science Technologies**. v.15, p. 87-91, 1999.

PUOMI, P., FAGERHOLM, H. M., SOPANEN, A. Parameters affecting long-term performance of painted galvanised steels. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. v.48, p160-171, 2001.

PUOMI, P., *et al.*, Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel. **Surface and Coatings Technology**. v.115, p.79-86, 1999.

PUOMI, P., *et al* .Comparison of different commercial pretreatment methods for hot-dip galvanized and Galfan coated steel. **Surface and Coatings Technology**. v.115, p. 70-78,1999.

REIS, F. M. dos; BARITS. R. **A fosfatização**. São Paulo: Assahi Grafica e Editora LTDA. 2004.

REIS, F. M. dos. Novas tecnologias em tratamento de superfície metálica – silanos. **Revista Tratamento de superfície**. v.134, p. 36-40, 2015.

RUHI, G., MODI, O.P., SINGH, I.B., Hot Corrosion Behavior of Sol-Gel Nano Structured Zirconia Coated 9Cr1Mo Ferritic Steel in Alkali Metal Chlorides and Sulphates Deposit Systems at High Temperatures. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**. v.3, p. 55-60, 2013.

SKORB, E.V., FIX, D.,ANDREEVA, D.V., MOHWALD, H., SHCHUKIN, D., Surface-modifiedmesoporous SiO₂ containers for corrosion protection. **Advanced Functional Materials**. v.19, p.2373, 2009.

TELES, S. **Tubulações Industriais: Materiais, Projetos, Montagem**. 10. ed. [S.I.]: LTC, 2001.

TEPE, B., GUNAY, B. Evaluation of pre-treatment process for HRS (hot rolled steel) in powder coating. **Progress in Organic Coatings**. v.62, p.134-144, 2008.

VAN WAZER, J.R., **Phosphorous and its Compounds**, v. 2 Interscience Publishers, New York.1958.

VIEIRA, J. **Estudos de interfaces eletroquímicas envolvendo aço carbono, aço galvanizado e zinco em meios eletrólitos, na ausência e presença de benzotriazole**. 2010 182f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, São Paulo, Edusp, 2003.