



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

MARIA GLEIZIANE ARAÚJO FRANCA

AVALIAÇÃO DA CAMADA DE CONVERSÃO NANOCERÂMICA EM SUBSTRATOS
METÁLICOS GALVANIZADOS E NÃO-GALVANIZADOS COMBINADOS COM
TINTA POLIÉSTER

FORTALEZA

2017

MARIA GLEIZIANE ARAÚJO FRANCA

AVALIAÇÃO DA CAMADA DE CONVERSÃO NANOCERÂMICA EM SUBSTRATOS
METÁLICOS GALVANIZADOS E NÃO-GALVANIZADOS COMBINADOS COM TINTA
POLIÉSTER

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. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo

FORTALEZA

2017

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

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F882a Franca, Maria Gleiziane Araújo.
Avaliação da camada de conversão nanocerâmica em substratos metálicos galvanizados e não-galvanizado combinados com tinta poliéster / Maria Gleiziane Araújo Franca. – 2017.
64 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Maria Gleiziane Araújo Franca.

1. Óxido de zircônio. 2. Fosfatização. 3. Corrosão. I. Título.

CDD 620.11

MARIA GLEIZIANE ARAÚJO FRANCA

AVALIAÇÃO DA CAMADA DE CONVERSÃO NANOCERÂMICA EM SUBSTRATOS METÁLICOS GALVANIZADOS E NÃO-GALVANIZADA COMBINADOS COM TINTA POLIÉSTER

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 Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovado em: 16/11/2017.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^a. Dra. Simone Louise Delarue Cezar Brasil
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Prof. Dr. Francisco Audísio Dias Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

A Deus por me manter firme em meu propósito todas às vezes que precisei.

A minha mãe, Antonizia, e ao meu pai Antonio, irmã, Juliana, pelo amor incondicional, carinho e compreensão.

Ao professor Dr. Walney Silva Araújo pela orientação do trabalho, pela confiança deposita por meio da bolsa de pesquisa, além de todo o conhecimento repassado.

A Egnalda Pimenta da USIMINAS pela doação das amostras avaliadas neste trabalho.

A Dr. Adriana de Oliveira Sousa Leite, pela orientação e por toda a disponibilidade nos momentos de dúvida.

Ao Laboratório de Pesquisa e Tecnologia da Soldagem, em nome do Dr. Cleiton Carvalho Silva pela realização dos ensaios de MEV/EDS.

A EDP e ENEVA pelo apoio financeiro concedido.

As minhas amigas Criz e Dani por terem cumprido com excelência o papel de família.

Ao meu namorado Ivo, pelo amor e compreensão nos momentos de ausência.

A minha Avó Francilina, minhas tias, tios e primos por todo o apoio e admiração.

Aos amigos Leo, Delmaria, Rodrigo e Aline pelo acolhimento, carinho e amizade.

Aos amigos do LPC pelo apoio, orientação e risadas que fizeram a diferença em todos os momentos.

“O mundo é um livro, e quem fica sentado em casa lê somente uma página.”

(Santo Agostinho)

RESUMO

A corrosão causa prejuízos em todos os setores da economia mundial que fazem uso de materiais metálicos. O uso de pré-tratamentos superficiais é uma das técnicas mais aplicadas na prevenção da corrosão, um exemplo é a fosfatização. Trata-se de um processo industrial bem estabelecido para o tratamento de superfície, destaca-se pelo aumento da adesão de revestimentos orgânicos. Entretanto, a grande produção de contaminantes ambientais obtidos durante o processo de fosfatização gerou a necessidade de tecnologias mais limpas. O pré-tratamento nanocerâmico com óxido de zircônio tem se destacado cada vez mais no mercado, principalmente em linhas de automóveis e eletrodomésticos, como uma alternativa economicamente e ambientalmente amigável. Diante do exposto este trabalho teve como objetivo avaliar o pré-tratamento de superfície livre de fosfato (comercialmente disponível como TecTalis®) com concentração de 1 a 5% ácido hexafluorzircônio e 0,2 a 1 mg/m³ de Cu, como uma alternativa a fosfatização, em aço carbono galvanizado e não galvanizado seguido de acabamento em pintura a pó com tintas a base de resinas de poliéster. As amostras investigadas nesse trabalho foram cedidas pela USIMINAS (Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais S.A). Os corpos de prova foram avaliados por meio da exposição às câmaras de ensaio acelerado: Névoa Salina (ASTM B117) e Câmara Úmida (ASTM D2247). O processo de degradação foi monitorado por meio de técnica de impedância eletroquímica (EIE). Adicionalmente, foram realizados testes de imersão em NaCl 0,1 M, exposição atmosférica, potencial de circuito aberto, aderência e microscopia eletrônica de varredura acoplado com a espectroscopia de energia dispersiva. A amostra galvanizada tratada com óxido de zircônio apresentou melhor desempenho no ensaio de névoa salina, mantendo o valor da resistência constante até 39 dias, sugerindo que o óxido de zircônio contribuiu mais efetivamente para a proteção da superfície do substrato. Não houve diferença significativa na resistência à corrosão das amostras investigadas nos ensaios de umidade saturada e imersão.

Palavras-chave: *Óxido de zircônio, Fosfatização, Corrosão.*

ABSTRACT

Corrosion causes losses in all sectors of the world economy that make use of metallic materials, making necessary the use of preventive techniques. The use of pretreatments is one of the most applied techniques in the prevention of corrosion, an example of these is the phosphating. It is a well established industrial process for surface treatment and stands out for the increased adhesion of organic coatings. However, the large production of environmental contaminants has generated the need for cleaner technologies. Pretreatment with zirconium oxide has been increasingly prominent in the market, especially in automotive and home appliances, as an economically and environmentally friendly alternative. Hence, the objective of this work was to evaluate the phosphate free surface pretreatment (commercially available as TecTalis®) with a concentration of 1 to 5% hexafluorizirconium acid and 0.2 to 1 mg / m³ of Cu as an alternative to phosphatization, in galvanized and non-galvanized carbon steel followed by powder coating with polyester resin based inks. The samples investigated in this work were provided by USIMINAS (Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais S.A).The specimens were evaluated through exposure to accelerated test chambers: Salt spray (ASTM B117) and Saturated Humidity Chamber (ASTM D2247).The degradation process was monitored by means of electrochemical impedance technique (EIS). In addition, immersion tests were performed in 0.1 M NaCl, atmospheric exposure, open circuit potential, adhesion and scanning electron microscopy coupled with dispersive energy spectroscopy. The zirconium oxide treated galvanized sample showed better performance in the salt spray test, maintaining the constant resistance value up to 39 days, suggesting that zirconium oxide contributed more effectively to the protection of the substrate surface. In saturated humidity, immersion and adhesion tests, the aggressiveness of the media was not sufficient to classify the samples for the corrosion resistance of the coating.

Keywords: *Zirconium Oxide, Phosphating, Corrosion.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Processo de fosfatização simplificada.....	14
Figura 2	– Etapas do processo de fosfatização.....	15
Figura 3	– Fluxograma de etapas de aplicação de revestimento nanocerâmico.....	18
Figura 4	– Imagem topográfica de CRS polido tratado com tectalis (a) imagem topográfica de 200 nm. (b) imagem topográfica de 50 nm.....	19
Figura 5	– Diagrama de Nyquist.....	21
Figura 6	– Diagrama de Bode.....	26
Figura 7	– Célula utilizada na medida de OCP.....	27
Figura 8	– Painéis para exposição das amostras.....	29
Figura 9	– Curva do monitoramento do potencial no circuito aberto em NaCl 0,1 mol/L por 744 horas.....	30
Figura 10	– Corpos de prova pintados e com corte, após 744 horas de imersão em NaCl 0,1 mol/L: (A) amostra NRFOSE, (B) amostra RFOSE, (C) amostra NRTEC, (D) amostra RTEC.....	32
Figura 11	– Diagramas de Bode para as amostras do ensaio de névoa salina: (A) amostra NRFOSE, (B) amostra RFOSE, (C) amostra NRTEC, (D) amostra RTEC.....	
Figura 12	– Valor do módulo da impedância versus tempo em frequência de 0,01Hz no ensaio de névoa salina.....	33
Figura 13	– Diagramas de Bode para as amostras do ensaio de câmara úmida: (A) amostra NRFOSE, (B) amostra RFOSE, (C) amostra NRTEC, (D) amostra RTEC.....	35
Figura 14	– Valor do módulo da impedância versus tempo em frequência de 0,08526Hz para amostras no ensaio de câmara úmida.....	36

Figura 15 – Diagramas de Bode para as amostras do ensaio de Imersão: (A) amostra NR FOSF, (B) amostra R FOSF, (C) amostra NR TEC, (D) amostra R TEC.....	37
Figura 16 – Valor do módulo da impedância versus tempo em frequência de 0,08526Hz para amostras no ensaio de imersão.....	38
Figura 17 – Registros fotográficos dos corpos de prova submetidos a ensaios de Imersão com tinta: (A) amostra NRFOSF, (B) amostra RFOSF, (C) amostra NRTEC, (D) amostra RTEC.....	38
Figura 18 – Registros fotográficos dos corpos de prova submetidos a ensaios de Imersão sem tinta: (A) amostra NRFOSF, (B) amostra RFOSF, (C) amostra NRTEC, (D) amostra RTEC.....	38
Figura 19 – Diagramas de Bode para as amostras de exposição atmosférica: (A) amostra NRFOSF, (B) amostra RFOSF, (C) amostra NRTEC, (D) amostra RTEC.....	40
Figura 20 – Valor do módulo da impedância versus tempo em frequência de 0,08526Hz para amostras no ensaio de exposição atmosférica.....	41
Figura 21 – Corpos de prova submetidos a ensaios de aderência após o ensaio de névoa salina: (A) amostra NRFOSF, (B) amostra RFOSF, (C) amostra NRTEC, (D) amostra RTEC.....	46
Figura 22 – Corpos de prova submetidos a ensaios de aderência após o ensaio de umidade saturada: (A) amostra NR FOSF, (B) amostra R FOSF, (C) amostra NR TEC, (D) amostra R TEC.....	47
Figura 23 – Microestruturas obtidas pelo MEV A) Aço B) Aço Galvanizado C) Aço/óxido de zircônio D) Galvanizado /Óxido de zircônio E) Aço/Fosfatizada F) Galvanizado /Fosfatizada.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química elementar do aço.....	24
Tabela 2 – Espessuras da camada de tinta dos corpos de prova.....	25
Tabela 3 – Avaliação da corrosão sob o filme de tinta no ensaio de névoa salina - ASTM D 1654.....	44
Tabela 4 – Avaliação da corrosão sob o filme de tinta no ensaio de umidade saturada- ASTM D 1654.....	45

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Descrição da nomenclatura dos revestimentos.....	24
Quadro 2 – Fotos dos riscos nas placas expostas a exposição atmosférica.....	42

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
OCP	Potencial do Circuito Aberto
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
$E_{Ag/AgCl}$	Eletrodo de Prata/ Cloreto de Prata
E_{cor}	Potencial de Corrosão
R_s	Resistência do eletrólito
C_f	Capacitância do filme de tinta
R_f	Resistência do filme de tinta
R_e	Resistência a polarização
$ Z $	Modulo da impedância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS.....	10
2.1	Objetivos Gerais.....	10
2.2	Objetivos Específicos.....	10
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1	Corrosão.....	11
3.2	Corrosão Atmosférica.....	11
3.3	Pré-Tratamentos para Pintura.....	12
3.4	Revestimentos a Base de Fosfato.....	15
3.4.1	<i>Mecanismo da Fosfatização.....</i>	16
3.5	Revestimentos a Base de Óxido de Zircônia (ZrO ₂).....	17
3.5.1	<i>Mecanismo e Caracterização Morfológica do ZrO₂.....</i>	20
3.6	Ensaio Eletroquímico.....	20
3.6.1	<i>Potencial do Circuito Aberto – OCP.....</i>	20
3.6.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE.....</i>	22
3.7	Ensaio Acelerado.....	23
3.7.1	<i>Câmara Úmida - ASTM D2247.....</i>	23
3.7.2	<i>Câmara de Névoa Salina - ASTM B117.....</i>	24
4	MATERIAIS.....	24
4.1	Substrato.....	24
4.2	Revestimento.....	24
5	MÉTODOS.....	25
5.1	Preparação dos Corpos De Prova.....	25
5.2	Ensaio Acelerado.....	25
5.2.1	<i>Câmara Úmida – ASTM D2247.....</i>	25
5.2.2	<i>Câmara de Névoa Salina – ASTM B117.....</i>	25
5.3	Ensaio Eletroquímico.....	25
5.3.1	<i>Potencial do Circuito Aberto (OCP).....</i>	26
5.3.2	<i>Impedância Eletroquímica (EIE).....</i>	26
5.4	Ensaio Complementares.....	26
5.4.1	<i>Imersão.....</i>	26
5.4.2	<i>Ensaio de exposição atmosférica.....</i>	27

5.4.3	Avaliação da Aderência.....	28
5.4.4	Avanço da corrosão sob o filme de tinta e a degradação na incisão.....	28
5.4.5	Microscopia eletrônica de varredura – MEV/EDS.....	28
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
6.1	Ensaio Eletroquímicos.....	29
6.1.2	Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto – OCP.....	29
6.1.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIE.....	30
6.1.2.1	Câmara de Névoa Salina – ASTM B117.....	30
6.1.2.2	Câmara Úmida – ASTM D2247.....	34
6.1.3	Imersão em NaCl.....	36
6.1.4	Exposição Atmosférica - ABNT NBR 6209.....	39
6.2	Avanço da Corrosão Sob o Filme de Tinta e a Degradação na Incisão- ASTM D 1654.....	43
6.3	Ensaio de Aderência- ABNT NBR 11003-09.....	46
6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	48
6.5	Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS.....	50
7	CONCLUSÕES.....	52
	REFERÊNCIAS.....	53

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um dos problemas mais graves enfrentados pela indústria em todo o mundo, se dá pela interação físico-química entre um metal e o seu ambiente, resultando em alterações nas propriedades do metal, levando ao comprometimento de suas funções. A aplicação de revestimentos é a via mais adequada e acessível para proteção de superfícies metálicas, principalmente por formar uma barreira física eficaz, impedindo o acesso de espécies agressivas à interface metálica, oferecendo assim uma maior eficiência contra a corrosão (MONTEMOR, 2014).

O uso de pré-tratamentos é um dos meios usados como preventivos no combate a corrosão, um bom exemplo destes é a fosfatização, trata-se de processo industrial bem estabelecido para o tratamento de superfície. Destaca-se a melhoria da adesão de revestimentos orgânicos ao substrato promovendo uma proteção eficaz contra a corrosão (DIÁZ *et al.*, 2016).

No entanto, a fosfatização gera muitos contaminantes e reativos químicos na água de lavagem, além da formação de um lodo constituído de fosfatos insolúveis e de metais pesados, trazendo prejuízos irreparáveis em reservatório, isto porque o fósforo é a causa mais comum de eutrofização em lagos de água doce e reservatórios (SILVA *et al.*, 2014). Novas tecnologias com cério, óxido de zircônio e titânio tem sido investigas para o tratamento de superfícies metálicas (VAKILI *et al.*, 2015).

A camada de conversão com óxido de zircônio tem se destacado por ser uma saída economicamente e ambientalmente amigável. É realizada em baixas temperaturas, com ausência de contaminantes e com reduzido número de etapas, ou seja, baixo consumo de água e energia. Já possui bastante aceitação no mercado, com destaque em fábricas de linha branca (eletrodomésticos), de construção civil e automobilística (ASEMANI *et al.*, 2016).

Adhikari *et al.* (2011), estudaram revestimento de óxido de zircônio em aço e compararam com ácido hexafluorozircônio comercial (TecTalis) sem a adição de Cu. Ramanathan & Balasubramanian (2016), analisaram o ácido hexafluorozircônio na forma de pó em aço comercial e compararam o desempenho com nanozircônia

comercial (Bonderite NT-1). Payami-Golhin *et al.* (2014) avaliaram o óxido de zircônio em aço galvanizado variando parâmetros como pH da solução e a concentração, a resistência à corrosão foi comparada com amostras fosfatizadas. Em todos esses trabalhos o óxido de zircônio foi avaliado na superfície do metal sem tinta. No entanto uma das principais funções dos revestimentos de conversão é o aumento da aderência quando combinados com revestimentos orgânicos. O estudo da aderência é importante visto que esta é uma função primordial em ambientes com alta agressividade.

Diante do exposto este trabalho teve como objetivo avaliar o pré-tratamento de superfície livre de fosfato (comercialmente disponível como TecTalis®) com concentração de 1 a 5% de ácido hexafluorzircônio e 0,2 a 1 mg/m³ de Cu, como uma alternativa a fosfatização, em aço carbono galvanizado e não galvanizado seguido de acabamento em pintura a pó com tintas a base de resinas de poliéster. As amostras investigadas nesse trabalho foram cedidas pela USIMINAS (Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais S.A). Os corpos de prova foram avaliados por meio da exposição às câmaras de ensaio acelerado: Névoa Salina (ASTM B117) e Câmara Úmida (ASTM D2247). O processo de degradação foi monitorado por meio de técnica de impedância eletroquímica (EIE). Adicionalmente, foram realizados testes de imersão em NaCl 0,1 M, exposição atmosférica, potencial de circuito aberto, aderência e microscopia eletrônica de varredura acoplado com a espectroscopia de energia dispersiva.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

- Avaliar a camada de conversão nanocerâmica em substratos metálicos galvanizados e não-galvanizada combinados com tinta poliéster.

2.2 Objetivos Específicos

- 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 ASTM D2247;
- Analisar o desempenho anticorrosivo do revestimento por meio da exposição atmosférica ABNT NBR 6209;
- Analisar o desempenho anticorrosivo do revestimento no ensaio de imersão em NaCl 0,1M;
- Monitorar a degradação da tinta por meio da técnica de impedância eletroquímica;
- Avaliar a aderência da tinta ao substrato com o revestimento de conversão conforme a norma ABNT NBR 11003-09;
- Caracterizar os revestimentos por microscopia eletrônica de varredura;
- Obter a composição da superfície dos revestimentos por meio da espectroscopia de energia dispersiva.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

A corrosão é a transformação de um metal em um íon metálico pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra (GENTIL, 2011; RAMANATHAN, 1988). O processo de corrosão causa grandes prejuízos à indústria devido à utilização dos materiais metálicos na maioria dos setores da economia, os gastos são principalmente com a substituição e reparo de peças danificadas, além dos riscos com acidentes devido a falhas estruturais, por exemplo (LUCEMA, 2014).

Devido à grande extensão territorial e as diversas variações climáticas o Brasil apresenta quase que em sua totalidade regiões geográficas com características ambientais propícias ao desenvolvimento de corrosão atmosférica, ocasionando perdas na ordem de US\$ 10 bilhões/ano, sendo que a maioria destas perdas poderia ser minimizada com a seleção adequada dos substratos metálicos e do tipo de proteção mais recomendado para resistir a uma atmosfera específica (SICA, 2006; VERGES, 2005).

3.2 Corrosão atmosférica

A corrosão atmosférica é a forma mais disseminada de deterioração de materiais metálicos e de instalações de equipamentos, possuindo grande importância prática à medida que a maioria dos materiais produzidos está exposta a ambientes atmosféricos, causando a degradação parcial ou até a perda total destes materiais (NATESAN; VENKATACHARI & PALANISWAMY, 2006; PANOSSIAN *et al.*, 2005).

Estudos com o intuito de reduzir custos com reposição de materiais corroídos são de fundamental importância para a economia mundial, porém fatores como reações e os mecanismos da corrosão atmosférica só foram estudados mais seriamente após o ano de 1920. A interação do metal com meio ambiente, envolve processos químicos, eletroquímicos e físicos. Os mecanismos e os fatores mais importantes associados a fenômenos de corrosão atmosférica estão relacionados ao clima local e à contaminação da atmosfera. A velocidade da corrosão atmosférica é determinada pelo tempo de deposição e concentração do poluente no material exposto, sendo necessário o conhecimento sobre temperaturas médias, umidade

relativa, velocidade e direção dos ventos, latitude geográfica e teores de contaminantes atmosféricos tais como sulfatos e cloretos (HOMEM, 2013; ALBERTI *et al.*, 2003; MANDELLI *et al.*, 2012).

Os ambientes atmosféricos costumam ser classificados como rural, urbano, industrial, marinho e marinho-industrial. O ambiente rural é o menos corrosivo e normalmente não apresenta contaminantes químicos fortes, mas contém partículas orgânicas e inorgânicas, podendo promover corrosão quando se mistura com elementos gasosos, alta umidade relativa, intensa luz solar e longos períodos de condensação. O ambiente urbano apresenta contaminantes oriundos da combustão promove corrosão quando combinado com alta umidade relativa. As atmosferas industriais são altamente corrosivas, pois contêm uma quantidade considerável de dióxido de enxofre (SO₂), cloreto (Cl⁻) e óxidos de nitrogênio. A atmosfera marinha apresenta alto teor de cloreto que pode ser levado pelo vento e sedimentar sobre as superfícies metálicas expostas. A atmosfera marinha-industrial é um ambiente extremamente agressivo tendo a presença de íons cloretos, bem como de compostos de enxofre como SO₂, SO₃, H₂S, estando localizado em regiões litorâneas industrializadas, normalmente próximas de portos (UPADHYAYULA *et al.*, 2017; SICA, 2006).

Dessa forma a pesquisa e o desenvolvimento de sistemas de proteção eficientes para os mais variados tipos de ambientes a que os materiais estão expostos são de suma importância para a economia e segurança da sociedade à medida que diminui custos e riscos.

3.3 Pré-Tratamentos para Pintura

Sabe-se que a aplicação dos revestimentos de conversão é um dos métodos mais eficientes de modificação de superfície, pois estes facilitam a formação da ligação entre o substrato e o revestimento orgânico e potencializa a resistência à corrosão, prolongando a vida útil dos materiais. Este método é de suma importância para o setor industrial (HOSSEINI *et al.*, 2014).

Dessa forma a pesquisa para o desenvolvimento de condições para o uso de pré-tratamentos é indispensável, mesmo que muitas vezes os prejuízos referentes à corrosão pareçam inexpressivos, estes podem alcançar valores altíssimos. Os

tratamentos de superfícies vêm agregar durabilidade aos materiais expostos à corrosão, e seu principal objetivo é a conservação das funções do produto durante o tempo previsto (YOSHIYASSE *et al.*, 2015).

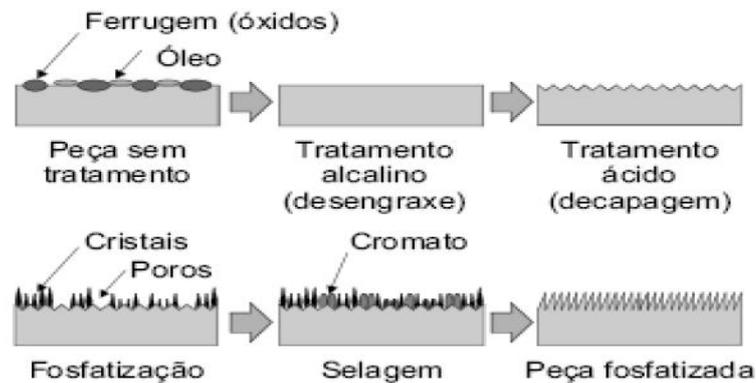
A eficiência dos revestimentos orgânicos (tintas, vernizes etc.), em geral, está associada à aplicação de pré-tratamentos, o qual altera a superfície do substrato metálico, adequando-o ao tratamento final. Dentre os tratamentos mais utilizados estão os processos a base de fosfato, que resulta em uma excelente interface de metal-tinta (SANTOS, 2013).

3.4 Revestimentos a Base de Fosfato

A fosfatização tem como objetivo a preparação para recebimentos de tintas, garantir uma resistência a corrosão e uma maior durabilidade do material. Essa proteção é realizada a partir da deposição de uma camada de fosfato sobre o metal, aumentando a rugosidade do substrato o que permite maior aderência da tinta, protegendo a peça contra o intemperismo da região onde o material está exposto impedindo que este sofra um processo de corrosão mais agressivo (YOSHIYASSE *et al.*, 2015).

O processo de conversão ocorre quando o metal é convertido em óxido, hidróxido ou sal do metal através de reações eletroquímicas que podem ocorrer tanto pela imposição de corrente, como por meio do ataque ao metal por um oxidante presente na solução, ocasionando assim a formação de um íon metálico insolúvel, que se deposita sobre a superfície metálica modificando suas propriedades superficiais. Para o caso específico da fosfatização, trata-se da conversão do metal em um fosfato (sal) insolúvel do íon metálico. Na Figura 1 é possível observar de forma simplificada o que acontece na superfície do metal durante o processo de fosfatização (GNECCO *et al.*, 2003).

Figura 1: Processo de fosfatização simplificada.



Fonte: GNECCO *et al.*, 2003.

A fosfatização assim como outros revestimentos de conversão funciona como uma camada intermediária entre substrato e a pintura. Por ser porosa, oferece uma maior penetração e aderência da tinta, resultando em uma excelente resistência a corrosão, com um aumento de aproximadamente 5 vezes sem aplicação de pintura, ou ainda 700 vezes maior quando associado a pintura. Deve-se destacar que por si só recobrimento fosfático não tem grande ação protetora, seu grande valor está relacionado com a potencialização de outros meios protetivos como as tintas (GENTIL, 2011).

Em aços galvanizados a fosfatização é um dos métodos mais efetivos na preparação para a pintura. Ainda aplica-se a fosfatização em muitas indústrias automotivas uma vez que forma uma película na superfície altamente aderente, dura, contínua, insolúvel e eletricamente não condutora, proporcionando assim uma excelente proteção contra corrosão em substratos com revestimentos orgânicos em todos os tipos de metais (ADHIKARI *et al.*, 2011).

O fosfato de zinco tem desempenhado um papel importante no mercado de pré-tratamento de metais por mais de cinco décadas. Porém apresenta desvantagens, por ser um processo lento e acontecer em altas temperaturas, consumindo muita água e energia, além da formação de lodo excessivo (RAMANATHAN & BALASUBRAMANIAN, 2016).

3.4.1 Mecanismo da Fosfatização

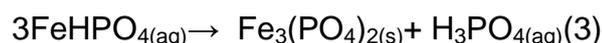
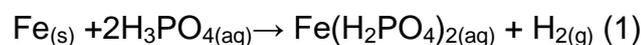
Como já foi citado o processo de fosfatização é lento e constituído de muitas etapas, e alto gerador de efluentes. A Figura 2 mostra as etapas do processo de fosfatização (BERBEL *et al.*, 2014).

Figura 2: Etapas do processo de fosfatização.



Fonte: COSTA, 2011.

Segundo Gerreiro (2009), o processo de fosfatização é de natureza eletroquímica e envolve o ataque ácido ao metal base através dos íons H^+ . Partindo-se de uma solução contendo ácido fosfórico livre e aço como metal base tem-se as seguintes reações:



No caso particular de se fosfatizar superfícies ferrosas com banho fosfatizante a base de zinco, temos a formação de depósitos constituídos de cristais de fosfato de zinco (hopeita, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) e cristais de fosfato de zinco e ferro (fosfilita, $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$).

Mesmo a fosfatização apresentando problemáticas ambientais, ainda é o pré-tratamento mais usados atualmente. Este procedimento deixa resíduos perigosos para o ambiente, como a formação de lama, ou lodo. Esta lama é constituída de fosfato férrico e uma quantidade de fosfatos de outros metais que fazem parte da formulação do banho (BALDIN, 2013).

Em seu trabalho Silva *et al.*(2014), buscaram caracterizar o efluente oriundo do processo de tratamento superficial em uma indústria metal mecânica. Como resultados obtiveram que as concentrações encontradas dos elementos Cr e Fe

foram: de 0,61 mg L⁻¹, 79,0 mg L⁻¹, respectivamente, constatando-se, neste caso, que os valores estão acima dos limites máximos permitidos que são 0,5 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹. Em função das concentrações obtidas, ratifica-se a necessidade do pré-tratamento para estes resíduos ou a sua substituição.

Segundo Bossardi (2007), durante muitos anos grandes esforços foram empregados em pesquisas a fim de encontrar novos processos de fosfatização de materiais isentos de fosfato de ferro, porém a isenção deste íon confere a camada depositada resistência ineficiente contra a corrosão, não atendendo assim, os padrões de qualidades mínimos exigidos.

A exigência por tecnologias mais limpas e conseqüentemente uma menor quantidade de resíduos gerados, faz com que o uso do processo de fosfatização torne-se um risco para o meio ambiente. Isso porque, muitas peças e dos mais diferentes tamanhos são fosfatizadas, resultando em uma grande quantidade de efluentes e resíduos sólidos gerados desde o desengraxe inicial até a lavagem final. Atualmente diversas tecnologias estão sendo estudadas visando à substituição do processo de fosfatização. Algumas inclusive já estão sendo usadas em escala industrial. Dentre esses novos processos, podemos citar revestimentos nanocerâmicos (PEDERIVA, 2015; FRANCISCO, 2013).

3.5 Revestimentos a Base de Óxido de Zircônia (ZrO₂)

Com o intuito de diminuir os impactos ao meio ambiente, nas últimas décadas tem aumentado o número de pesquisas com o objetivo de aprimorar técnicas já consagradas como a fosfatização ou simplesmente substituí-las (BALDIN, 2013).

Existem variados métodos para proteger o metal contra a corrosão, sendo que nos últimos anos os revestimentos de conversão a base de nanocerâmicos têm se destacado (ZHU *et al.*, 2016). Há décadas estes revestimentos são estudados, entre 1970 e 1980 as primeiras soluções de conversão livres de cromo foram desenvolvidas usando fluoretos de zircônio e titânio, na década de 1990 os estudos de solução de conversão foram aprofundados, especificando fatores como pH, temperatura, deposição da camada e concentração de íons na solução (LUCEMA, 2014).

Revestimentos nanocerâmicos são interessantes, uma vez que possuem resistência a oxidação, corrosão, erosão e desgaste em altas temperaturas, sem produzirem contaminantes para o meio ambiente, ou seja, isento de metais pesados, sendo assim uma excelente alternativa para a substituição da fosfatização e de outros métodos que causam poluição no meio ambiente (ZARO, 2012).

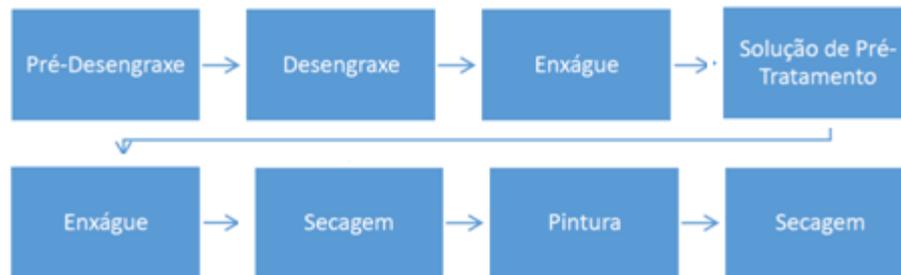
O pré-tratamento nanocerâmico pode ser utilizado em ligas de alumínio, magnésio e aços galvanizados. Este tratamento de conversão utiliza uma composição à base de ácido hexafluorzircônio para produzir uma camada nanoestruturada sobre substratos metálicos. As partículas da camada de conversão são chamadas de nanocerâmicas e formam revestimentos delgados sobre a superfície metálica (RAMANATHAN & BALASUBRAMANIAN, 2016).

Parâmetros como pH, concentração, agitação do banho influenciam muito nas características do pré-tratamento formado, especialmente na deposição do revestimento sobre o aço. O nanocerâmico não altera a coloração da superfície em aços galvanizado, diferentemente do aço carbono, onde a deposição de nanocerâmico na superfície pode deixar o substrato com coloração azulada ou dourada, dependendo do tempo de imersão (ZARO, 2012).

3.5.1 Mecanismo e Caracterização Morfológica do ZrO_2

A camada de conversão nanocerâmica é aplicada em várias etapas, porém em um processo bem mais simples que a fosfatização (COSTA, 2014). A tecnologia de revestimentos de conversão a base de zircônio tem proporcionado redução de custos em comparação com os pré-tratamentos tradicionais como a fosfatização, sem que haja qualquer perda significativa de desempenho. Este tratamento de conversão se destaca por possuir tecnologias limpas além da grande economia com energia e água, já que a camada de conversão é feita a temperatura ambiente e com um número reduzidos de etapas. A Figura 3 mostra as etapas envolvidas na aplicação dos revestimentos nanocerâmico (ASEMANI *et al.*, 2016).

Figura 3: Fluxograma de etapas de aplicação de revestimento nanocerâmico.

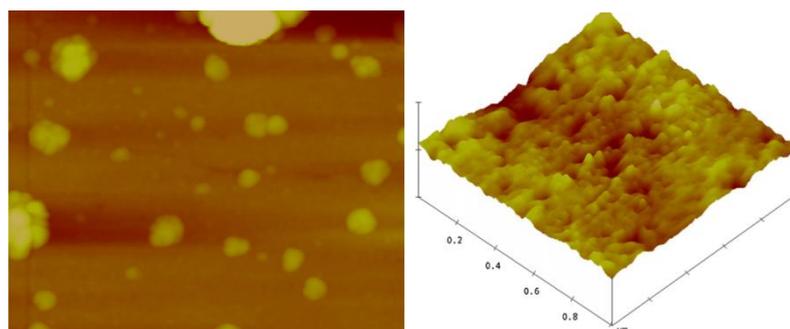


Fonte: VASQUES, 2016.

Oliveira *et al.* (2013), afirmaram que em amostras de aço revestidas com nanocerâmico, o aumento no tempo de tratamento não se relaciona diretamente com a proteção da camada, já o pH tem grande influência, pois um filme formado em soluções ácidas é menor do que o obtido quando em pH mais alcalino.

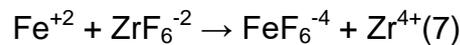
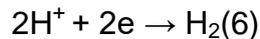
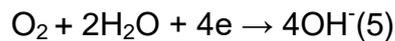
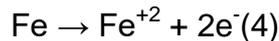
Em seu trabalho Adhikari *et al.* (2011), caracterizaram a estrutura do óxido de zircônia por meio de imagens de microscopia de força atômica (AFM) de uma amostra de aço polida e tratada com solução ácida de hexafluorzircônio por 90 segundos a temperatura de 30°C e pH 4,0. Na Figura 4A, foi possível observar uma distribuição de partículas e aglomerados formados pela deposição de revestimento que cobre a superfície densa com uma região de 2µm por 2µm, onde os aglomerados observados apresentaram diâmetros de 100–500nm e altura entre 50–200nm. A Figura 4B, mostra outra região de 1µm por 1µm em 3D, sendo que a região não possui grandes aglomerados, por isso representa o filme de fundo entre os grandes aglomerados. As partículas nesta região são tão pequenas como 20nm de diâmetro e cerca de 10nm de altura. Conclui-se que se ocorrer o aumento do tempo de tratamento o tamanho dos aglomerados também aumenta.

Figura 4: Imagem topográfica de CRS polido tratado com tectalis (a) imagem topográfica de 200 nm. (b) imagem topográfica de 50 nm.



Fonte: ADHIKARI *et al.* 2011.

Há três maneiras de se obter o revestimento nanocerâmico a base de zircônio, pelo método spray pirólise, sol-gel e conversão. Pelo método de conversão, o revestimento nanocerâmico é obtido através de ácidos hexafluorzircônio, a presença de fluoretos livres dissolve a camada de ferro formando íons Fe^{+2} . As reações catódicas são a redução do oxigênio e evolução do hidrogênio, aumentando o pH e favorecendo a precipitação do ZrO_2 conforme as reações abaixo:



Em aços galvanizados a formação da camada de conversão, inicia por meio da dissolução do zinco do substrato e logo após começa a precipitação dos óxidos de zircônio na superfície. Quando a camada é formada quase que em sua totalidade o crescimento vai acontecendo de forma mais lenta na interface metal/camada convertida (COSTA, 2014; LUNDER *et al.*, 2004; DE LUCEMA, 2014).

3.6 - Aços Galvanizados

O uso do zinco como proteção para aços é um dos processos mais confiáveis e de baixo custo do mercado, forma um filme protetor denso e aderente na superfície do substrato metálico de longa duração e ambientalmente amigável (CEDRIM *et al.*, 2016).

Segundo Americo 2016, os processos mais comuns de revestimento a base de zinco são feitos por meio de imersão a quente, aspersão térmica e eletrodeposição. Com destaque para a imersão a quente, pois esta confere excelente resistência à corrosão ao aço, mesmo que o material esteja com alguma imperfeição.

A galvanização por imersão a quente possui quatro estágios principais, o pré-tratamento, escorificação, imersão a quente e pós-tratamento. O processo consiste em imergir o substrato em banho fundido de zinco puro em uma linha contínua e a quente na bobina de aço desenrolada, a uma temperatura de 700 a 800°C e com velocidade controlada de até 200m/min (RAMANATHAN, 1997).

Yasakau *et al.* (2016), avaliou a resistência a corrosão de amostras ao meio de corrosão de 5% de NaCl, e constatou que os revestimentos obtiveram maior resistência a corrosão quando combinados com a galvanização.

3.6 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

3.6.1 Potencial do Circuito Aberto – OCP

Quando um material sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade ele assume um potencial característico, designado potencial de corrosão, que é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder à medida direta desse potencial com relação ao eletrodo de referência. Em combinação com outros métodos, pode providenciar informações sobre o mecanismo da reação e o processo determinante da velocidade. Essa medida também é designada como medida do potencial de circuito aberto (WOLYNEC, 2003; GIORA, 2012).

De acordo com Verges (2005), esta técnica fornece diversas informações relacionadas ao processo corrosivo, como informações qualitativas sobre o estado superficial do metal (estado passivo ou ativo de corrosão), indicam o instante em que ocorre mudança do estado passivo para o ativo, ou vice-versa, notado pela súbita mudança dos valores de potencial, em monitoramentos periódicos ao longo do tempo. Em geral, a variação do potencial de corrosão na direção nobre (mais positivo) é indicativo de um aumento da razão de superfície de áreas catódicas/anódicas. A variação do potencial de corrosão na direção ativa (mais negativo) indica que a razão de áreas catódicas/anódicas diminuiu e, como consequência, o processo de corrosão sob o filme pode ser significativo, indicando um tempo de vida limite do revestimento.

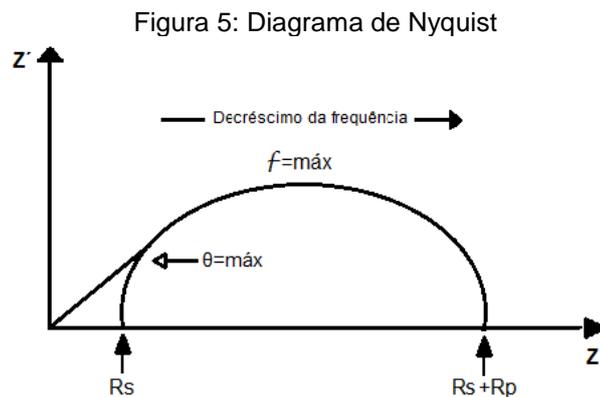
3.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é geralmente citada na literatura como um método utilizado para elucidar informações sobre as características elétricas da interface eletrodo/solução além do mecanismo de degradação de revestimentos, indicando a presença de áreas defeituosas. Envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente no sistema, através de

poucos milivolts em diferentes valores de frequência (CARVALHO & ANDRADE, 2006; CASTILHO, 2015).

Os dados de impedância obtidos em uma larga faixa de frequência podem ser representados graficamente por dois métodos principais Nyquist e Bode. O gráfico do plano complexo de Nyquist apresenta as componentes de impedância real, Z' , versus a imaginária Z'' , representado na Figura 5. (RIBEIRO, SOUZA & ABRANTES, 2015).

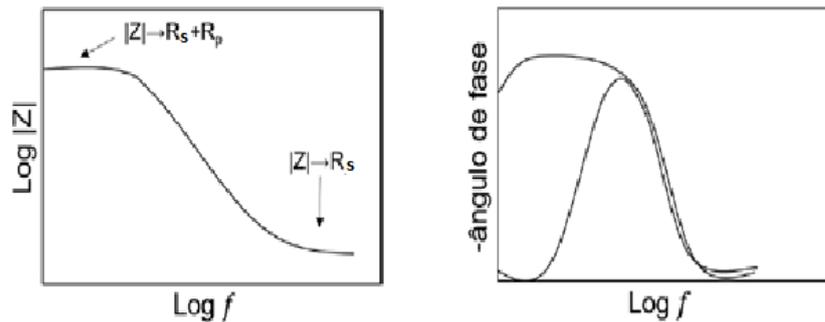
O diagrama de Nyquist mostrado na Figura 5 é a representação da impedância na forma de um semicírculo onde R_s e R_p correspondem respectivamente a resistência da solução e a resistência de polarização. Os maiores valores de frequência (f) estão à esquerda neste caso a impedância é quase inteiramente criada pela resistência da solução, R_s . A frequência atinge seu limite inferior ao final do lado direito do semicírculo, onde a resistência é o valor de $(R_s + R_p)$.



Fonte: Própria autora.

O digrama de Bode ($\log f$ vs. $|Z|$, $\log f$ vs. ϕ) na Figura 6, permite calcular os valores de $|Z|$ e ϕ . A curva $\log |Z|$ vs. $\log f$ pode fornecer os valores de R_s e R_p , onde R_s pode ser lido no platô horizontal de alta frequência e o $\log (R_f + R_s)$ pode ser lido do platô horizontal de baixa frequência. O diagrama de Bode também mostra o ângulo de fase que permite obter informações sobre os processos que ocorrem no sistema a partir da presença das constantes de tempo. Quando o comportamento do material é capacitivo o ângulo de fase é aproximadamente 90 nos limites de baixa e alta frequência (VASQUES, 2016)

Figura 6: Diagrama de Bode



Fonte: Vasques, 2016.

Em revestimentos orgânicos a EIE objetiva obter informações sobre as propriedades do sistema, como a presença de defeitos, reatividade da interface, aderência, propriedades de barreira para água, etc (VÉRGES, 2005).

3.7 ENSAIOS ACELARADOS

Os ensaios acelerados objetivam avaliar o desempenho e o comportamento de materiais metálicos, com ou sem revestimentos, em curto prazo. Projetados para uso em exposição atmosférica, muitos destes materiais só irão apresentar corrosão após um período longo de exposição. Logo com o uso dos ensaios acelerados pode-se obter uma estimativa da previsão da durabilidade deste material, sem ter que aguardar os resultados de ensaios de longa duração em atmosferas naturais (DE ASSIS, 2000).

Os testes não acelerados são realizados em estações de corrosão atmosférica, ficando os corpos de prova expostos ao intemperismo natural, levando muito tempo pra se obter resultados, porém podem ser mais confiáveis. Os acelerados costumam ser realizados em escala laboratorial utilizando equipamentos específicos para simular condições críticas sob as quais o material em avaliação ficará exposto, sendo considerados mais simples e rápidos (TRIDAPALLI, 2011).

Os requisitos mínimos necessários para que o ensaio seja considerado válido e adequado são: produzir resultados em um tempo relativamente curto, produzir resultado que se correlacionam com dados obtidos de exposição ao intemperismo natural, produzir modos de degradação similares, ser valido para uma grande variedade de materiais e condições, ser de fácil reprodução em câmaras e em outros ambientes de testes, ter uma execução simples, sem a necessidade de operadores especializados e equipamentos de custos altíssimos (ASSIS, 2000).

3.7.1 Câmara Úmida - ASTM D2247

Este teste é realizado em câmaras com atmosfera de umidade controlada que simulam ambientes de altíssima umidade relativa de 90 a 100% por um determinado período de tempo, reproduzindo resultados que ocorrem nas condições reais de intemperismo, sendo que este ambiente acelera o processo de corrosão e reduz a durabilidade dos materiais. É possível realizar estudos comparativos para revestimentos protetores e para uma grande variedade de materiais. O ensaio de umidade saturada é utilizado para atender diversos setores industriais como automobilístico, petroquímico, eletrônico, militar, tintas e vernizes, além deposições de zinco ou conversões de camadas (TREVIZAN & SILVA, 2013).

3.7.2 Câmara de Névoa Salina - ASTM B117

A utilização de névoa salina para avaliação de revestimentos protetores aplicados sobre superfícies metálicas é um dos ensaios acelerados mais antigos ainda em uso, tendo sido proposta em meados da década de 1910, mas, somente 25 anos depois, o ensaio foi normalizado pela ASTM. O ensaio da névoa salina se destaca pela a obtenção de resultados mais rápidos, auxilia no desenvolvimento da composição de tintas, na comparação do desempenho de sistemas de pintura e na análises de diversos materiais. É realizado colocando os corpos de prova expostos a uma névoa salina contínua cuja composição corresponde a 5% em massa de cloreto de sódio, à temperatura de 35°C. É usado principalmente na indústria de eletrodeposição de zinco e outras áreas onde a resistência à corrosão é exigida (SPINELLI, 2000; SOUZA *et al.*, 2012).

4. MATERIAIS

4.1 Substrato

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram usados painéis de aço com dimensões 100 mm x 150 mm x 0,3 mm de espessura. A composição química elementar do aço segue descrita na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química elementar do aço.

Fe	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Nb	Cr
99,65	0,013	0,011	0,018	0,007	0,01	0,038	0,01	0,01	0,01

Fonte: Própria autora, 2017.

4.2 Revestimento

O pré-tratamento nanocerâmico a base de óxido de zircônio (comercialmente disponível como TecTalis®), foi aplicado em placas de aço galvanizado e não-galvanizado. A galvanização foi realizada por imersão a quente, com camada de revestimento em torno de 60 g/m². Posteriormente ao pré-tratamento nanocerâmico, as placas foram pintadas com tinta poliéster.

Amostras fosfatizadas galvanizadas e não-galvanizadas e pintadas com tinta poliéster, foram usadas como referência. Todas as amostras avaliadas neste estudo foram cedidas pela USIMINAS (Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais S.A). No Quadro 1, está descrito como os revestimentos serão referidos nos parágrafos seguintes. Na tabela 2 são apresentados os valores das espessuras calculadas a partir da média aritmética de dez medidas aleatórias sobre a área do filme da camada de tinta dos corpos de prova, utilizando um micrômetro digital resolução 0,001mm, MITUTOYO.

Quadro 1: Descrição da nomenclatura dos revestimentos.

Amostra	Descrição
NRTEC	Não-galvanizada/óxido de zircônio
NRFOSF	Não-galvanizada/fosfatizada
RTEC	Galvanizada/óxido de zircônio
RFOF	Galvanizada/fosfatizada

Fonte: Própria autora, 2017.

Tabela 2: Espessuras da camada de tinta dos corpos de prova.

Amostra	Espessura da camada de tinta (μm)
NRTEC	77\pm3
NRFOSF	96,7\pm2
RTEC	85,63\pm2
RFOSF	100\pm2

Fonte: Própria autora, 2017.

5. MÉTODOS

5.1 Preparação Dos Corpos De Prova

Os corpos de prova foram preparados em parceria entre o Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) e a Usiminas. O processamento das amostras foi feito industrialmente.

5.2 Ensaios Acelerados

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

5.2.1 Câmara Úmida – ASTM D2247

O ensaio acelerado na câmara de umidade saturada foi realizado por 83 dias no equipamento UK S-01 da Bass Equipamentos. A temperatura do ar saturado dentro da cabine foi $40^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$, umidade relativa 100%. A cada ciclo de 24h ou de acordo com o aparecimento de produto corrosão foi realizado o acompanhamento através da técnica de impedância eletroquímica.

5.2.2 Câmara de Névoa Salina – ASTM B117

O ensaio de névoa salina foi realizado por 46 dias no equipamento SS600G1 – Câmara de Corrosão Acelerada Cíclica da Equilam Equipamentos. A temperatura dentro da cabine foi 35°C , e a cada ciclo de 24h ou de acordo com o aparecimento de produto corrosão foi realizado o acompanhamento da degradação do material por meio da técnica de impedância eletroquímica.

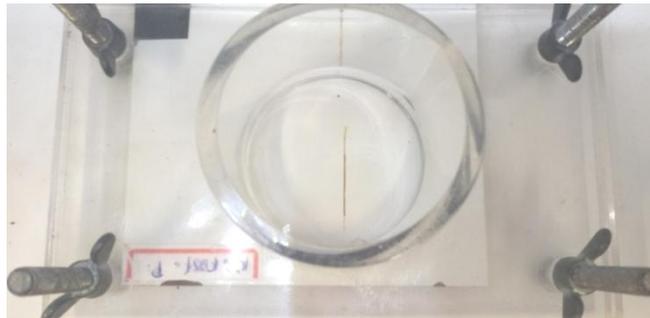
5.3 Ensaio Eletroquímicos

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados no potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab, Metrohm-Eco *Chemie*). O sistema para a avaliação da corrosão foi montado usando a platina como eletrodo auxiliar, amostra de teste como eletrodo de trabalho e eletrodo Ag / AgCl como eletrodo de referência a uma temperatura de 25 °C, e como meio foi utilizado uma solução de NaCl 0,1 mol/L.

5.3.1 Potencial do Circuito Aberto (OCP)

O potencial do circuito aberto das amostras foi analisado em torno do risco conforme a Figura 7. As chapas foram imersas na solução, e o potencial foi medido em função do tempo.

Figura 7: Célula utilizada na medida de OCP.



Fonte: Própria autora, 2017.

5.3.2 Impedância Eletroquímica (EIE)

O ensaio consistiu em monitorar a impedância eletroquímica com o tempo dos ensaios umidade saturada e névoa salina, corrosão atmosférica e imersão. Antes de cada medida de impedância as amostras ficaram imersas em solução por de NaCl 0,1 mol/L 30 minutos. Para a obtenção dos espectros de impedância foi realizada a varredura na faixa de frequência de 40 kHz a 2,5 mHz, com amplitude de 10 mV.

5.4 Ensaio Complementares

5.4.1 Imersão

As amostras foram imersas em solução de NaCl 0,1 mol/L. Para acompanhar o comportamento das amostras, foi aplicada a técnica de impedância eletroquímica com intervalos de 7 dias de imersão.

5.4.2 Ensaio de exposição atmosférica

Para avaliar o comportamento dos sistemas estudados em contato com agentes agressivos presentes na atmosfera natural, foi realizado um estudo em campo, onde foi analisado o comportamento dos sistemas de pintura, a fim de obter informações sobre o comportamento das amostras em condições de agressividade natural e compará-las com os ensaios em laboratório.

O ensaio atmosférico foi realizado na região do município de São Gonçalo do Amarante, no distrito do Pecém. A instalação do painel foi realizada conforme norma ABNT NBR 6209, foram colocados com a face pintada voltada para a direção norte, a fim de proporcionar maior incidência diária dos raios solares e com inclinação de 30° em relação à horizontal, conforme pode ser observado na Figura 8. Os corpos de prova foram retirados a cada 3 meses para avaliação do avanço da corrosão.

Figura 8: Painéis para exposição das amostras.



Fonte: Própria autora, 2017.

5.4.3 Avaliação da Aderência

O teste de aderência foi realizado seguindo a norma ABNT NBR 11003-09. O teste foi feito após a finalização dos ensaios acelerados e de corrosão atmosférica. O grau de adesão é feito com fita 3M que foi colocada sobre o corte em X, bem fixada e em seguida a fita é destacada. O grau de adesão é classificado numa escala que vai Y₀ a Y₄ e X₀ a X₄, Y₀ e X₀ quando não há destacamento de tinta e Y₄ e X₄ quando há destacamento a acima de 6 mm.

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

Avanço da corrosão sob o filme de tinta foi realizado após a realização dos ensaios acelerados, para isso foi retirada a tinta dos corpos de prova e feita a avaliação a partir da corrosão presente no dano mecânico (incisão) seguindo a norma ASTM D 1654-08. Também foi verificada a presença de bolhas e o tipo de corrosão presente. Para o cálculo foi utilizada a fórmula abaixo:

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

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).

5.4.5 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 usadas em todas as amostras em estudo, com o objetivo de analisar as morfologias das amostras tratadas com diferentes pré-tratamentos, além da composição presente nas superfícies dos substratos. O microscópio eletrônico de varredura foi o FEI QUANTA 250 com o sistema de EDS acoplado pertencente ao Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem.

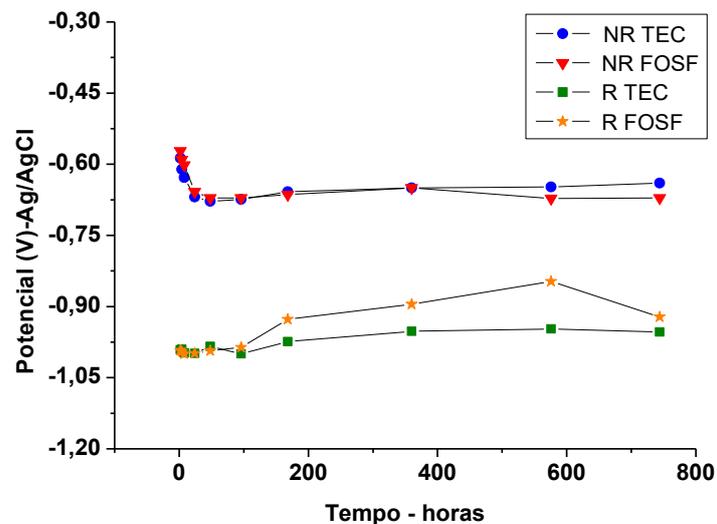
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Ensaios Eletroquímicos

6.1.1 Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto - OCP

Na Figura 9 é apresentado o monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) para todas as amostras estudadas em solução de NaCl 0,1 mol/L.

Figura 9: Curva do monitoramento do potencial no circuito aberto em NaCl 0,1 mol/L por 744 horas.



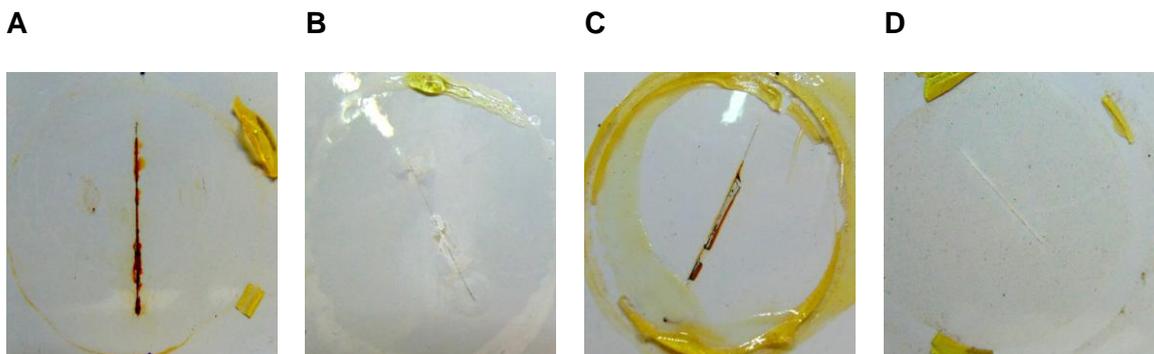
Fonte: Própria autora, 2017.

Analisando os valores obtidos pode-se observar que para os revestimentos não-galvanizados o potencial inicial foi em torno de -0,580V e após 24h houve um deslocamento do potencial para potenciais típicos correspondente ao potencial de corrosão do aço em água do mar que ocorre em torno de -0,661V (MARIANO *et al.*, 2006). Sugerindo que os pré-tratamentos estudados não influenciam de forma significativa nos processos eletroquímicos que ocorrem na interface do metal/eletrólito. Para as amostras galvanizadas o potencial inicial e o potencial de estabilização foram muito próximos, apresentando valores em torno de -0,995V. Este valor é próximo ao da faixa do potencial de corrosão dos eletrodos de zinco em água do mar, indicando que a proteção galvânica foi eficiente, ou seja, houve um contato elétrico suficiente para que as partículas de zinco protegessem o substrato da degradação causada pelo eletrólito (VERGES, 2005). O aumento gradual do potencial da amostra RFOSF para valores mais positivos com o tempo de imersão retrata a perda progressiva da eficiência da galvanização. Comparando as camadas de conversão com fosfato e com óxido de zircônio, pode-se observar que estas

possuem comportamento semelhante em ambas as condições galvanizadas e não-galvanizadas.

O aspecto das amostras após o monitoramento do potencial de circuito aberto é mostrado da Figura 10, onde é possível observar que após 744 horas de imersão, as amostras não galvanizadas NRTEC e NRFOSF tiveram o aparecimento de corrosão na região do corte no revestimento, além do aparecimento de delaminação na amostra NRTEC causada provavelmente pelo acúmulo de eletrólito na interface do metal que foi acompanhada de reações de corrosão. Nas amostras galvanizadas foi verificada a presença de corrosão branca e presença de empolamento na amostra RFOSF, enquanto que na amostra RTEC foi observado pouca corrosão branca e ausência de empolamento, logo esta amostra teve melhor desempenho em contato com a solução salina.

Figura 10: Corpos de prova pintados e com corte, após 744 horas de imersão em NaCl 0,1 mol/L: A) amostra NR FOSF, (B) amostra R FOSF, (C) amostra NR TEC, (D) amostra R TEC.



Fonte: Própria autora, 2017.

6.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIE

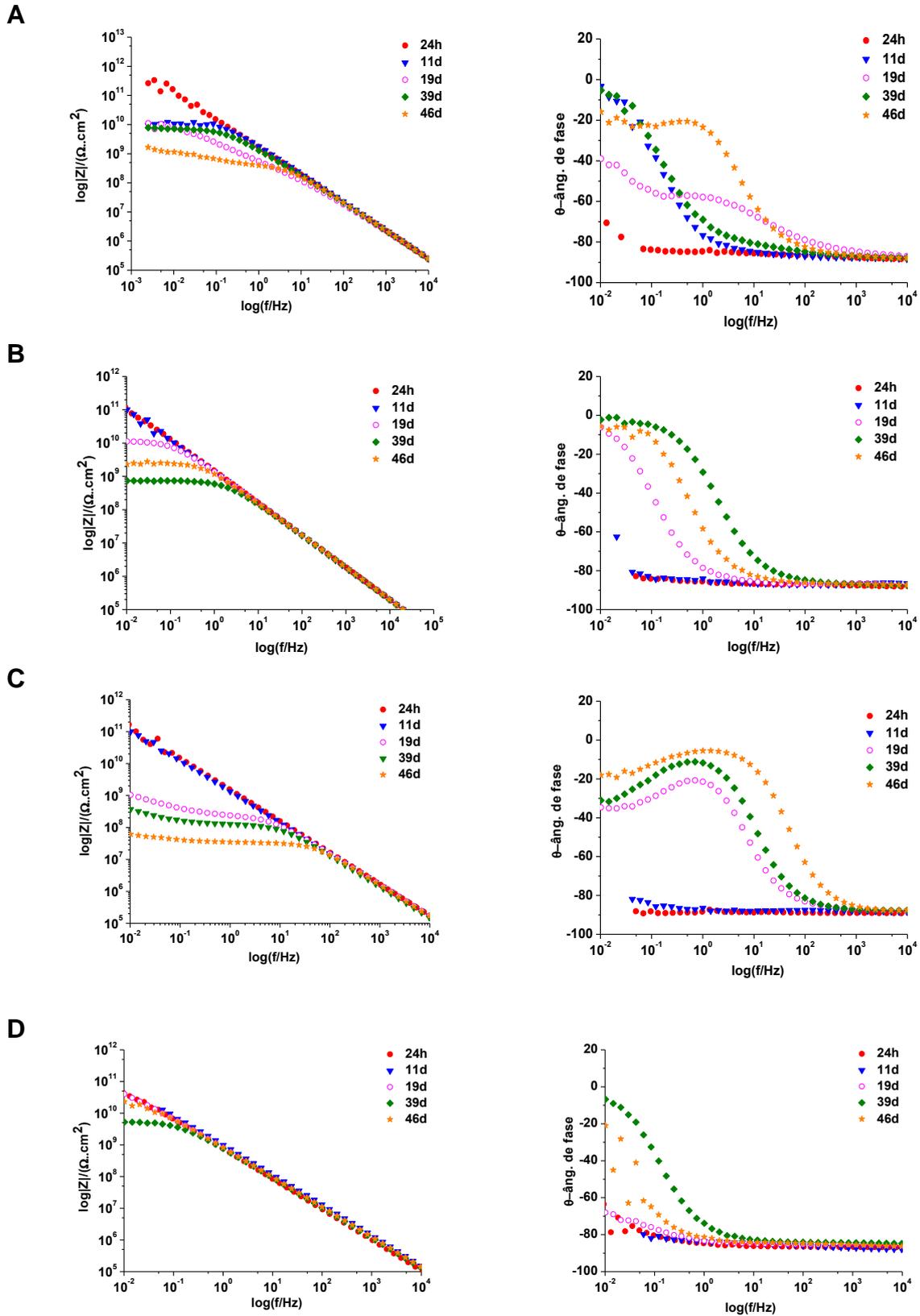
6.1.2.1 – Câmara de Névoa Salina – ASTM B117

O ensaio em câmara de névoa salina foi realizado conforme a norma ASTM B117, o teste ocorreu por um período de 46 dias para todas as amostras estudadas. Na Figura 11 são apresentados os digramas de Bode para diferentes tempos de ensaio. Após 24 horas todas as amostras apresentaram o valor do módulo da impedância $|Z|$ de aproximadamente $10\text{G}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Este resultado era esperado devido à alta resistência do revestimento (ROSELLI, ROMAGNOLI & DEYÁ, 2017). Após 11 dias de exposição à névoa salina a amostra NRFOSF já apresentou queda no valor do $|Z|$, e seguiu diminuindo gradativamente até o fim do ensaio. As amostras NRTEC

e RFOSF apresentaram diminuição do valor do $|Z|$ após 19 dias, enquanto que a amostra RTEC continuou com $|Z|$ constante até 39 dias. Estes resultados configuram a amostra RTEC como mais resistente quando comparado as demais amostras, protegendo de forma mais efetiva a superfície do substrato da solução salina. Foi observado nas amostras RFOSF e RTEC uma recuperação nos valores do $|Z|$, o que é comum em revestimentos considerados resistentes, pois a variação aconteceu em valores elevados de resistência (MACEDO *et al.*, 2009).

Analisando-se os gráficos de ângulo de fase versus frequência, foi observado que após 24 horas todas as amostras apresentavam comportamento capacitivo. Na amostra NRFSF foi observado apenas uma constante de tempo em baixas frequências até 11^o dia de exposição, enquanto que nas amostras RFOSF e NRTEC este fenômeno se estendeu até 19^o dia. Após esse período de tempo foi observado um alargamento da constante de tempo nas três amostras. De acordo com Vasques (2016) este alargamento indica a possibilidade da existência de mais de um processo acontecendo com constantes de tempo próximas, estes processos podem corresponder à degradação do aço carbono ou à impedância de Warburg. Na amostra RTEC foi observado constante de tempo em baixas frequências somente após 39^o dia de ensaio, não foi notado alargamento da constante de tempo, este fato indica uma maior resistência do material a permeação da solução.

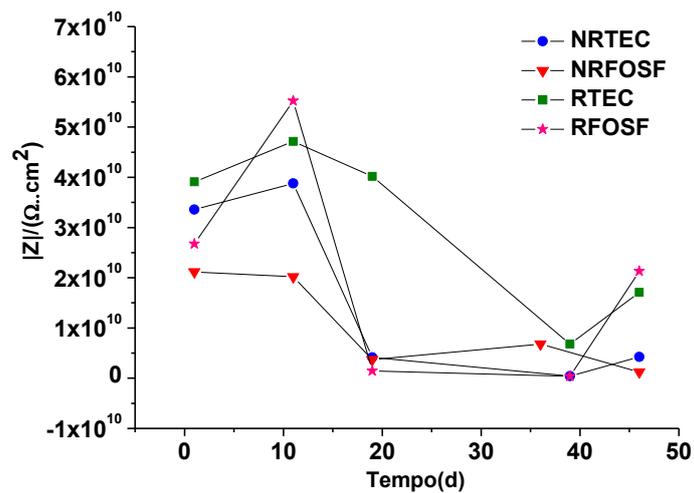
Figura 11: Diagramas de Bode para as amostras do ensaio de névoa salina: (A) amostra NRFOSF, (B) amostra RFOSF, (C) amostra NRTEC, (D) amostra RTEC.



Fonte: Própria autora, 2017.

A Figura 12 mostra o gráfico do módulo da impedância versus tempo que foi realizado na frequência de 0,010Hz para todas as amostras após o ensaio de névoa salina. A escolha do valor de frequência baseou-se em trabalhos da literatura que mostram a não existência de relação entre a componente resistiva da impedância e as características dos tratamentos em frequências mais elevadas (MAGALHÃES, MARGARIT & MATTOS, 1999). Com exceção da amostra RFOSF no tempo de 11 dias, a amostra RTEC apresentou valores de módulo da impedância mais elevados que as demais amostras até 39º dia de imersão. Todas as outras amostras apresentaram diminuição brusca no valor do módulo da impedância após 11º dia de ensaio, indicando a permeação do eletrólito. Estes resultados estão coerentes com os gráficos e Bode.

Figura 12: Valor do módulo da impedância versus tempo em frequência de 0,01Hz no ensaio de névoa salina.

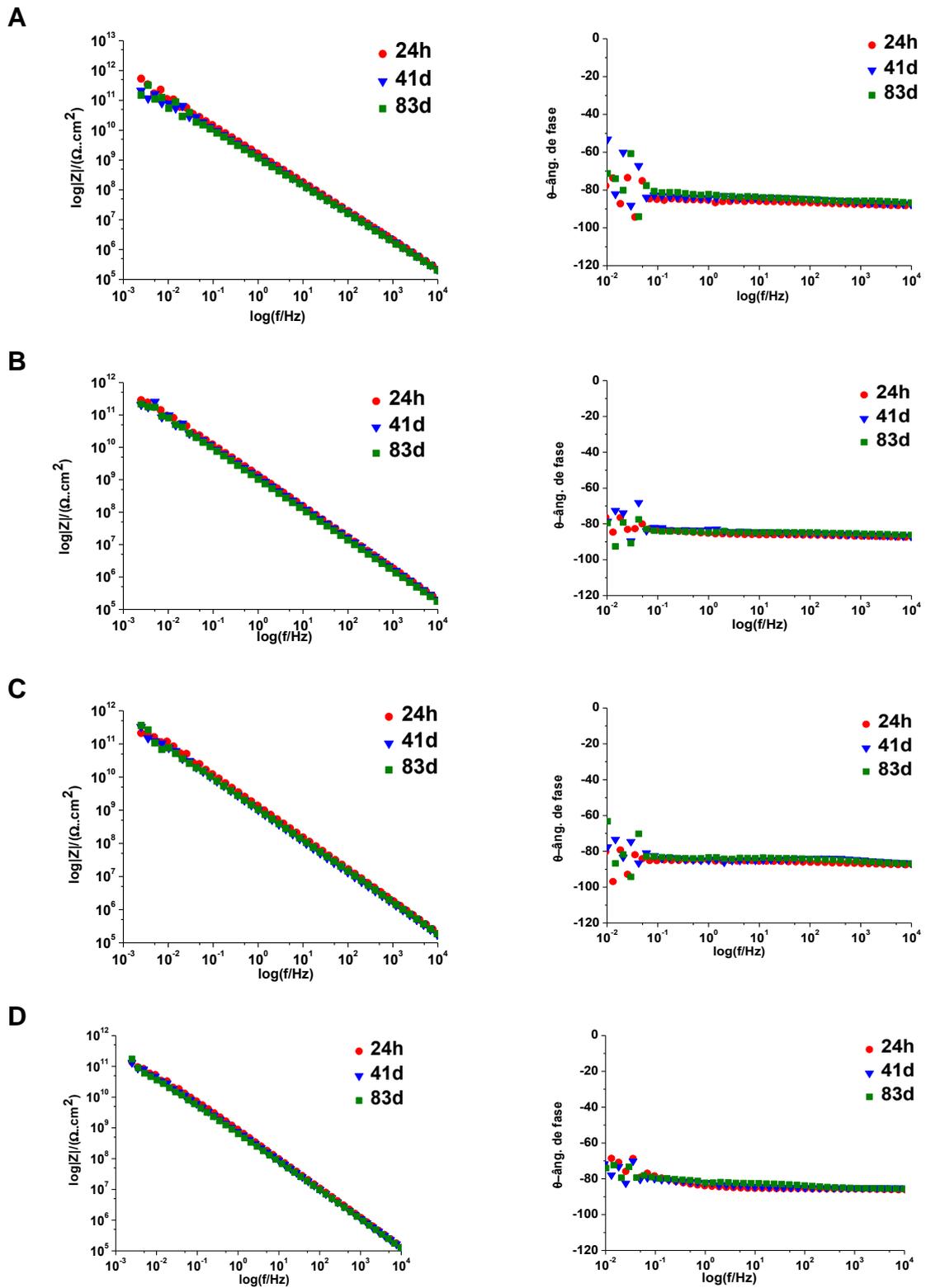


Fonte: Própria autora, 2017.

6.1.2.2 – Câmara Úmida – ASTM D2247

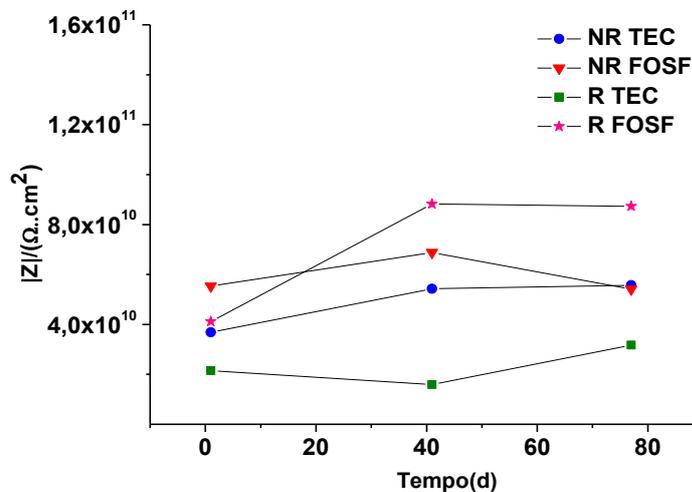
Na Figura 13 são apresentados os resultados das análises de impedância eletroquímica para as amostras estudadas após 83 dias de ensaio em câmara úmida. Analisando-se os gráficos dos sistemas, foi observado um comportamento capacitivo por todo o período do ensaio, caracterizado por uma reta longitudinal no diagrama do ângulo de fase versus a frequência. Segundo Verges (2005), este comportamento é uma indicação de que os sistemas de pintura apresentam caráter isolante e com condições de proteção do substrato. A Figura 14 mostra que não houve grandes variações do $|Z|$ para nenhuma das amostras. Com este resultado pode-se concluir que a agressividade da câmara úmida não foi suficiente para classificar as amostras quanto à resistência a corrosão do revestimento.

Figura 13: Diagramas de Bode para as amostras do ensaio de câmara úmida: (A) amostra NRFOSF, (B) amostra RFOSF, (C) amostra NRTEC, (D) amostra RTEC.



Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 14: Valor do módulo da impedância versus tempo em frequência de 0,08526Hz para amostras no ensaio de câmara úmida.



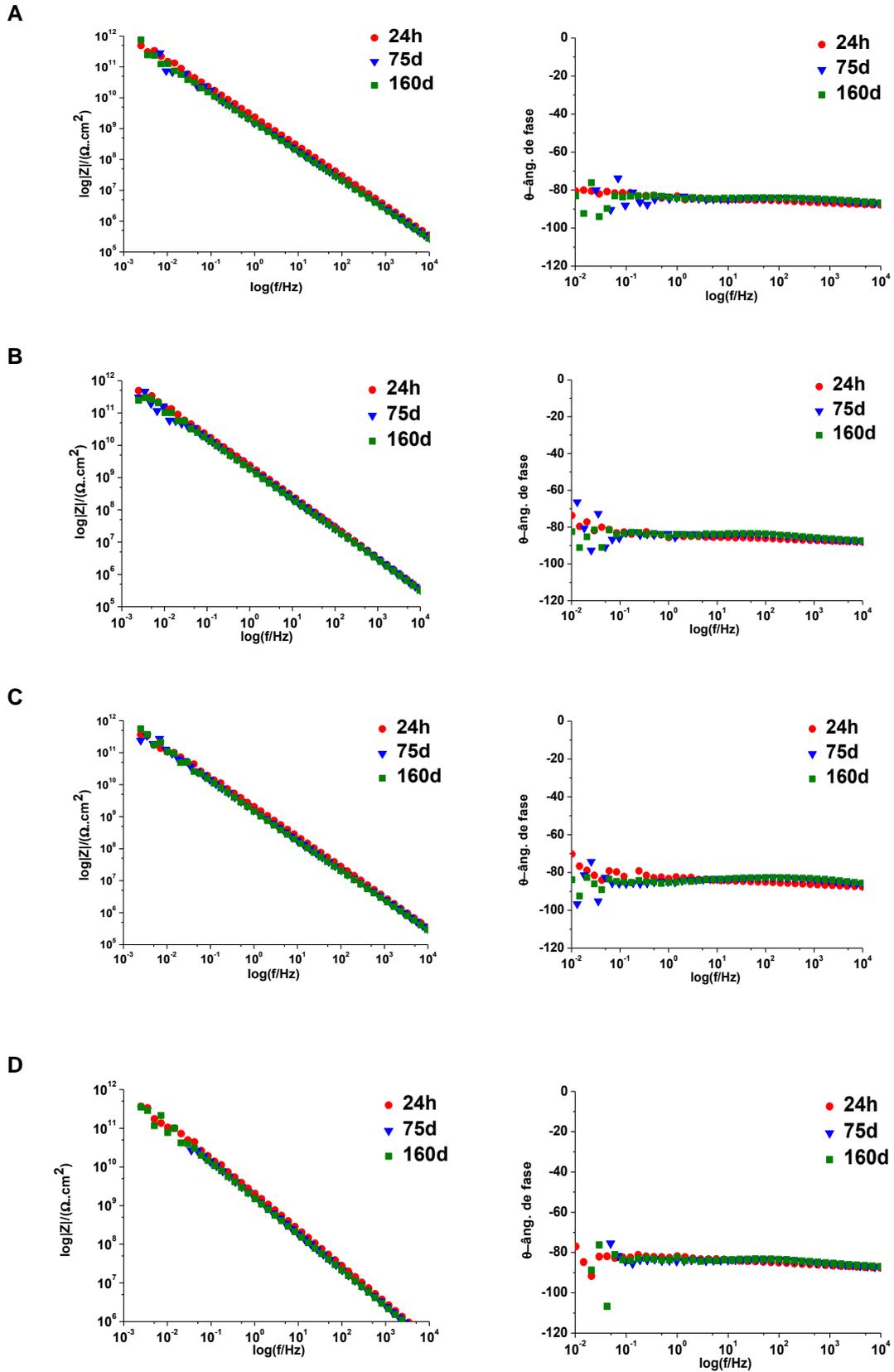
Fonte: Própria autora, 2017.

6.1.3 Imersão em NaCl

O ensaio de imersão foi realizado por 160 dias com todas as amostras em estudo em solução de NaCl 0,1 mol/L. Na Figura 15 são apresentados os resultados do ensaio de impedância eletroquímica através dos diagramas de Bode. Os resultados deste ensaio foram semelhantes aos resultados do ensaio de câmara úmida, no qual todas as amostras se comportaram capacitivamente por todo o período do ensaio, impossibilitando a classificação das amostras quanto à resistência. Este comportamento foi confirmado na Figura 16, onde os valores do módulo da impedância se mantiveram na mesma ordem de grandeza com o decorrer do ensaio.

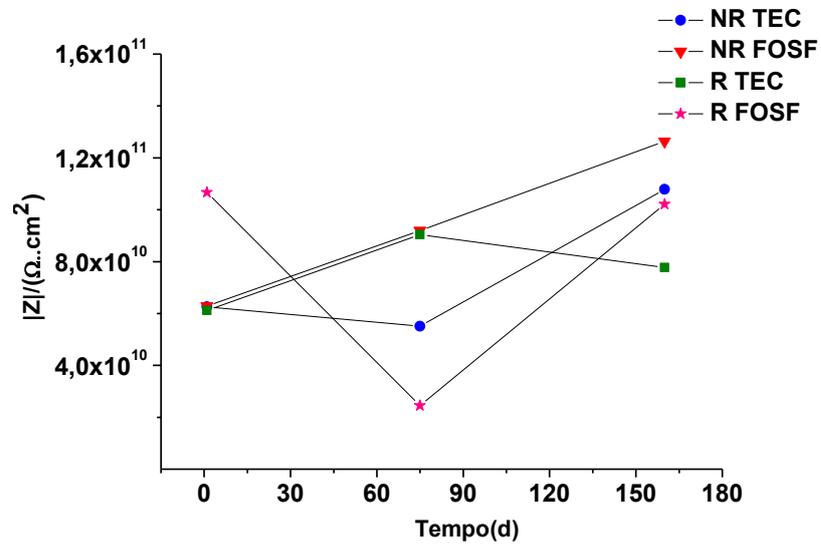
Os registros fotográficos dos corpos de prova submetidos ao ensaio podem ser observados na Figura 17, onde foi possível verificar que o revestimento de tinta não perdeu brilho, não teve cor alterada, bem como o surgimento de empolamento e enferrujamento não foi observado após o ensaio. Na figura 18 são apresentados os mesmos corpos de prova depois de retirada a tinta. Durante o processo de retirada da tinta da superfície do metal foi possível observar que as tintas ainda apresentavam boa aderência e não foram observados produtos de corrosão. Estas observações são coerentes com os ensaios de impedância eletroquímica.

Figura 15: Diagramas de Bode para as amostras do ensaio de Imersão: (A) amostra NR FOSF, (B) amostra R FOSF, (C) amostra NR TEC, (D) amostra R TEC.



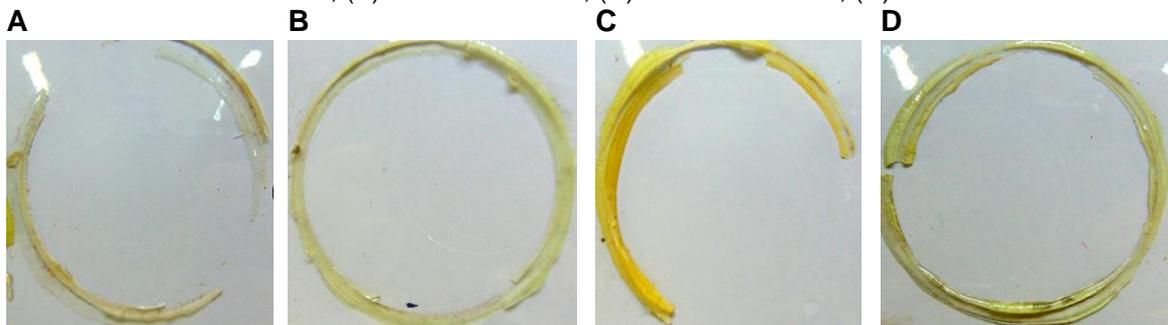
Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 16: Valor do módulo da impedância versus tempo em frequência de 0,08526Hz para amostras no ensaio de imersão.



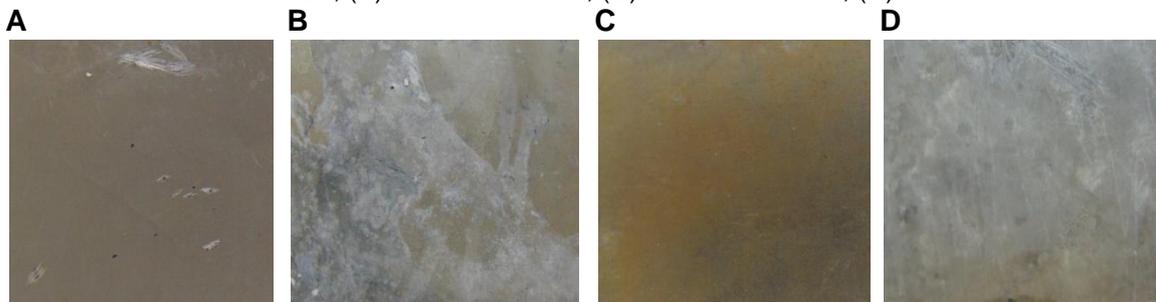
Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 17: Registros fotográficos dos corpos de prova submetidos a ensaios de Imersão com tinta: (A) amostra NRFOSE, (B) amostra RFOSE, (C) amostra NRTEC, (D) amostra RTEC.



Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 18: Registros fotográficos dos corpos de prova submetidos a ensaios de Imersão sem tinta: (A) amostra NRFOSE, (B) amostra RFOSE, (C) amostra NRTEC, (D) amostra RTEC.



Fonte: Própria autora, 2017.

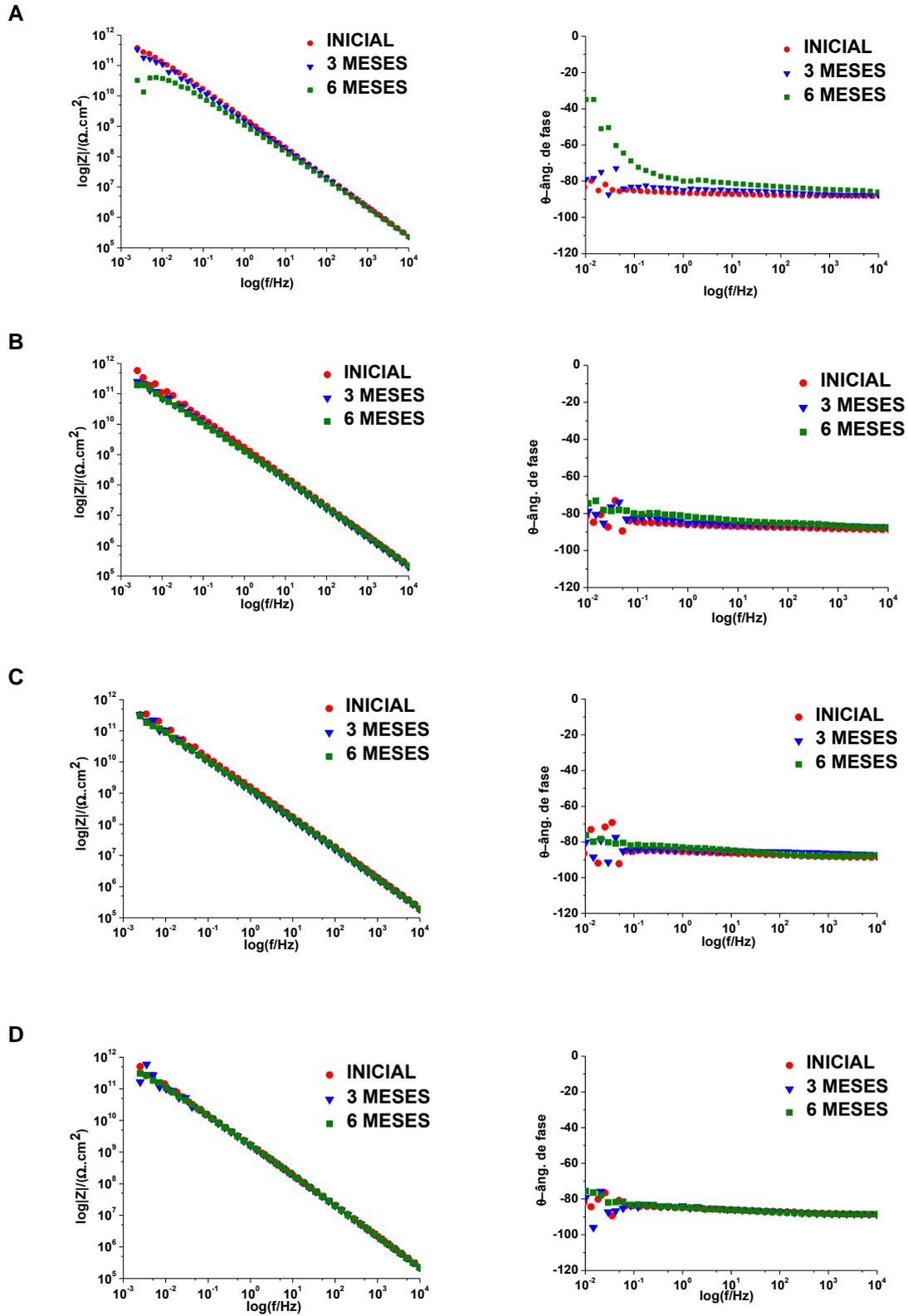
6.1.4 Exposição Atmosférica - ABNT NBR 6209

O ensaio de exposição atmosférica foi realizado durante 6 meses em São Gonçalo do Amarante, no distrito do Pecém, conforme norma ABNT NBR 6209. Este ambiente é classificado como marinho-industrial por apresentar contaminantes atmosféricos característicos dos dois sistemas como, por exemplo, a presença de íons cloretos e sulfatos respectivamente, favorecendo uma condição de elevada agressividade.

Na Figura 19, são apresentados os diagramas de Bode das análises de impedância das amostras expostas. Foi observado que nos primeiros 3 meses todas as amostras permaneceram com o valor do módulo da impedância constante. Após 6 meses de ensaio apenas a amostra NRFOSF apresentou diminuição do valor do $|Z|$. Esse comportamento foi caracterizado no diagrama de Bode pela formação de uma constante de tempo em baixas frequências, sugerindo uma perda das propriedades anticorrosivas do revestimento (QIU *et al.*, 2017).

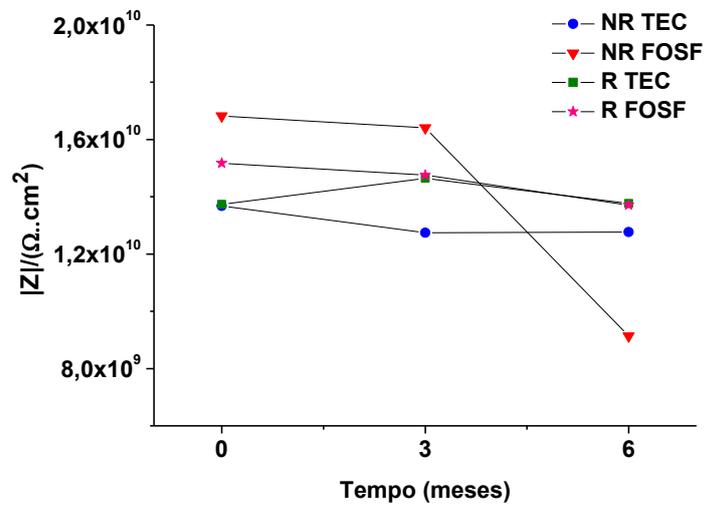
Este comportamento está coerente com resultados de névoa salina, onde a amostra NRFOSF também foi à primeira amostra a apresentar diminuição do valor do $|Z|$ e constante de tempo no gráfico de ângulo de fase versus frequência. As demais amostras apresentaram valor do $|Z|$ constante por todo o período do ensaio. Este comportamento foi confirmado na Figura 20, que apresenta o valor do $|Z|$ versus o tempo de ensaio, sendo possível observar que apenas a amostra NRFOSF apresentou uma diminuição do valor do $|Z|$ com o tempo, enquanto que o valor do módulo da impedância das demais amostras se manteve constante.

Figura 19: Diagramas de Bode para as amostras de exposição atmosférica: (A) amostra NRFOSE, (B) amostra RFOSE, (C) amostra NRTEC, (D) amostra RTEC.



Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 20: Valor do módulo da impedância versus tempo em frequência de 0,08526Hz para amostras no ensaio de exposição atmosférica.

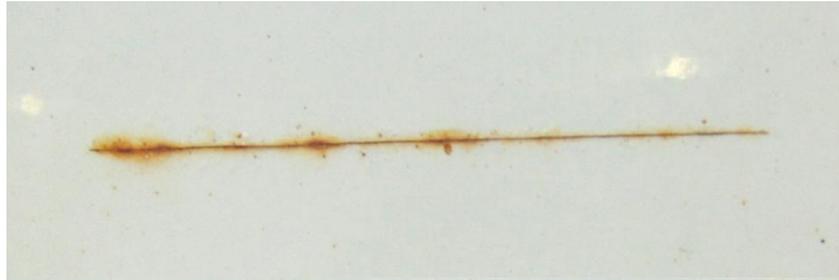


Fonte: Própria autora, 2017.

No Quadro 2, são apresentados os registros fotográficos dos riscos nas amostras expostas à exposição atmosférica. É possível observar que apenas as amostras não-galvanizadas NRTEC e NRFOSE, apresentaram produto de corrosão na área do risco. Embora a amostra NRTEC tenha apresentado produto de corrosão, os gráficos da impedância eletroquímica não indicaram diminuição da sua resistência.

Quadro 2: Fotos dos riscos nas placas expostas a exposição atmosférica.

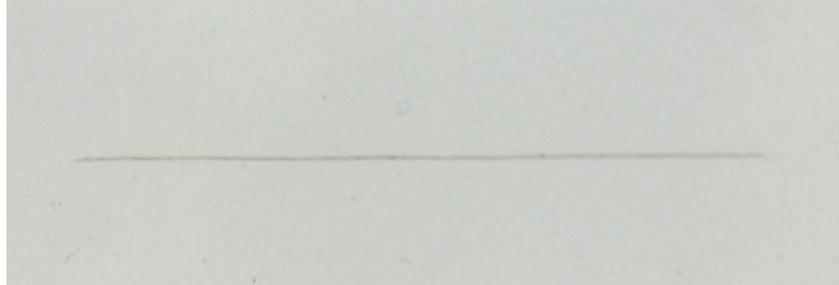
NRTEC



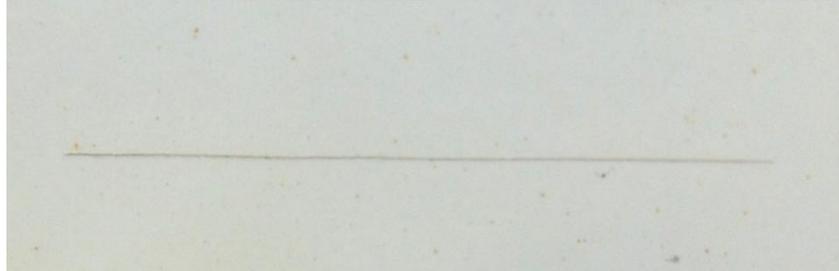
NRFOSF



RTEC



RFOSF



6.2 Avanço da corrosão sob o filme de tinta e a degradação na incisão- ASTM D 1654

Os resultados da avaliação da penetração e do grau de corrosão das amostras para o ensaio de névoa salina e ensaio de umidade saturada estão apresentados na Tabela 3 e Tabela 4, respectivamente. A determinação do grau de corrosão foi realizada de acordo com a norma ASTM D 1654, onde o nível de corrosão tem escala numérica de 0 a 10, sendo que 10 classifica uma amostra com revestimento livre de corrosão e 0 uma amostra com revestimento completamente corroído.

Os corpos de prova no ensaio de névoa salina apresentaram maior penetração do que no ensaio de umidade saturada. Esse resultado está coerente com os ensaios de impedância, que mostraram que as amostras expostas ao ensaio de névoa salina tiveram maior queda na resistência do que as amostras expostas a umidade saturada. A amostra NRTEC mostrou maior penetração da corrosão em ambos os ensaios com valores de grau de corrosão de 5 e 7, seguida pela amostra NRFOF com valores de 7 e 9. As amostras RTEC e RFOF apresentaram grau de corrosão semelhante, com valor de 7 e 10 para os ensaios de névoa salina e umidade saturada respectivamente.

A partir dos registros fotográficos realizado logo após a remoção da tinta, foi possível verificar que a corrosão presente na região do corte é do tipo filiforme, em todas as amostras, porém com intensidade maior nas amostras não galvanizadas. Segundo as pesquisas de Pereira & Rodrigues (2016) a degradação da camada de conversão pode diminuir a aderência do revestimento orgânico ao substrato metálico, permitindo assim o avanço dos filamentos. Os revestimentos de conversão à base de zircônio e fosfato não têm capacidade de auto reparação levando à deterioração contínua da camada até perder completamente a sua eficácia.

Tabela 3: Avaliação da corrosão sob o filme de tinta no ensaio de névoa salina-ASTM D 1654.

Névoa Salina		Penetração (mm)	Grau de corrosão
NRTEC		2,9	5
NRFOSF		1,8	7
RTEC		1,2	7
RFOSF		1,4	7

Fonte: Própria autora, 2017.

Tabela 4: Avaliação da corrosão sob o filme de tinta no ensaio de umidade saturada- ASTM D 1654.

Umidade Saturada		Penetração (mm)	Grau de corrosão
NRTEC		0,9	7
NRFOSF		0,3	9
RTEC		0	10
RFOSF		0	10

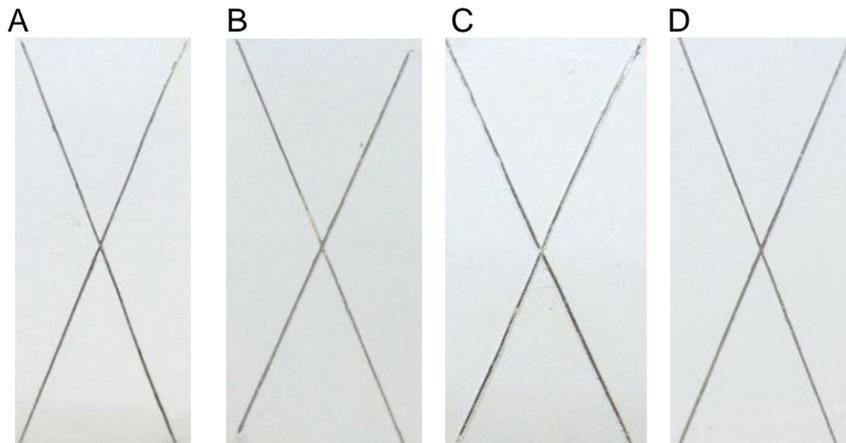
Fonte: Própria autora, 2017.

6.3 Ensaio de aderência- ABNT NBR 11003-09

Na Figura 21, são apresentados os resultados do ensaio de aderência em corte em X, sendo que as medições foram feitas após 46 dias de exposição dos corpos de prova em câmara de névoa salina. O ensaio foi realizado para avaliar a aderência da tinta ao substrato na presença dos diferentes pré-tratamentos estudados, seguindo a classificação de aderência citada na norma ABNT NBR 11003-09. A partir dos registros fotográficos é possível observar, que o revestimento de tinta de todas as amostras se manteve aderido ao substrato, sendo assim classificadas como Y_0 e X_0 .

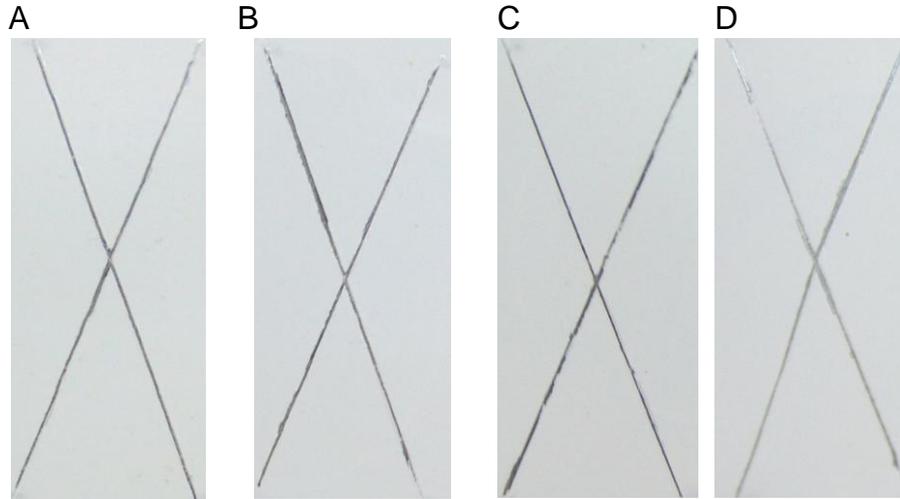
O ensaio de aderência foi também realizado em amostras submetidas ao ensaio de umidade saturada por 83 dias. Os resultados obtidos são semelhantes ao ensaio de névoa salina, as fotos das amostras são mostradas na Figura 22. Estes resultados comprovam que as amostras fosfatizada se com óxido de zircônio apresentam capacidade semelhante de promover interações superficiais para uma boa aderência da tinta ao substrato metálico.

Figura 21: Corpos de prova submetidos a ensaios de aderência após o ensaio de névoa salina: (A) amostra NRFOSF, (B) amostra RFOSF, (C) amostra NRTEC, (D) amostra RTEC.



Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 22: Corpos de prova submetidos a ensaios de aderência após o ensaio de umidade saturada: (A) amostra NR FOSF, (B) amostra R FOSF, (C) amostra NR TEC, (D) amostra R TEC.

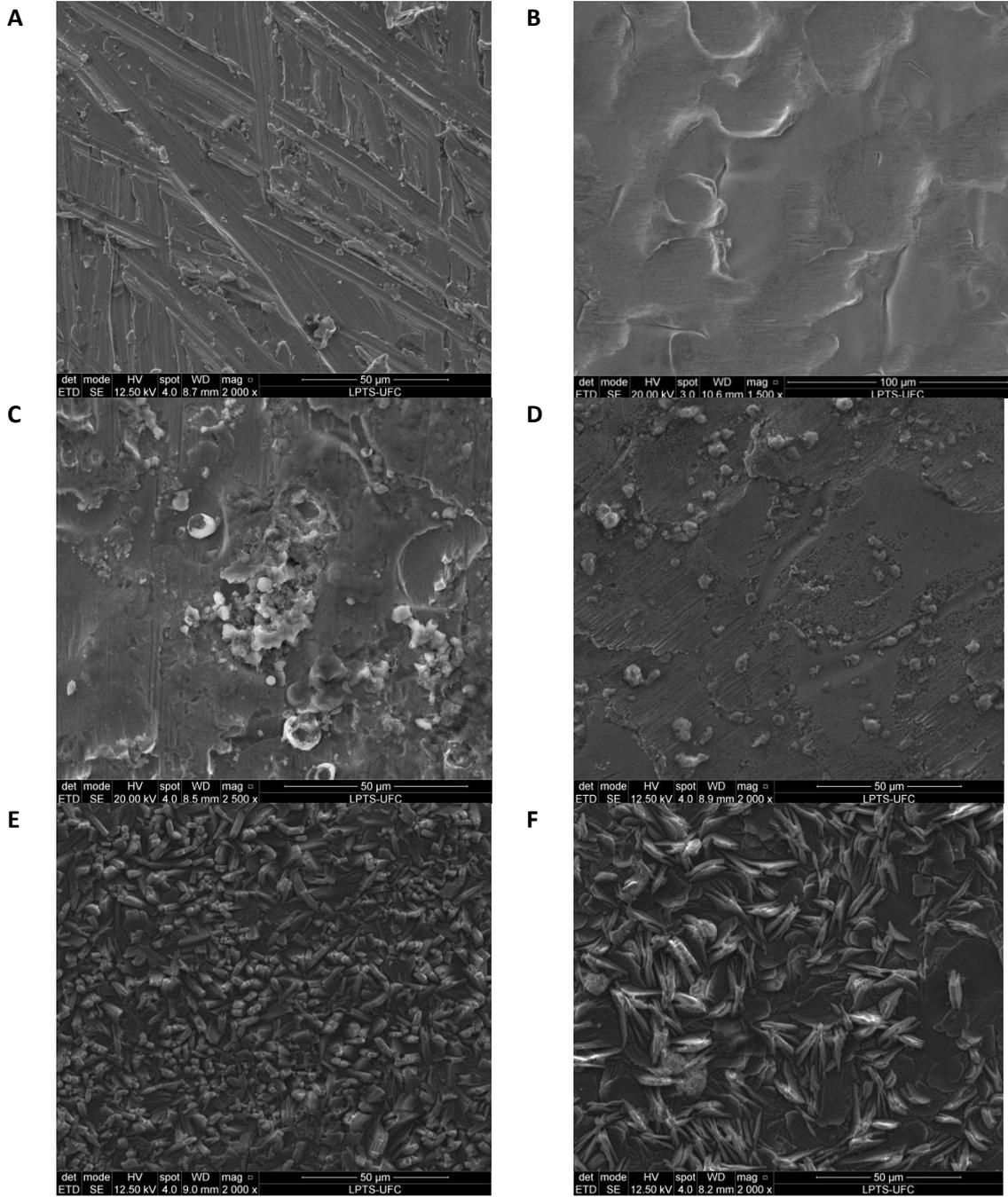


Fonte: Própria autora, 2017.

6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Na Figura 23, são apresentadas as imagens de MEV obtidas das amostras estudadas. Na Figura 23 (A) é mostrada a imagem de MEV da superfície do aço carbono sem pré-tratamentos, é possível observar uma superfície homogênea apenas com a presença de marcas de lixamento. Na Figura 23 (B) é possível observar que com a galvanização ocorreu um desaparecimento dos riscos causados pelo processo de lixamento tornado. Na amostra com óxido de zircônio, Figura 23 (C) é possível observar a presença de aglomerados por toda a superfície. Após essa amostra passar pelo processo de galvanização foi observada uma diminuição na quantidade e no tamanho dos aglomerados como apresentado na Figura 23 (D). Na amostra fosfatizada Figura 23 (E) pode-se notar a ausência de falhas e a presença de partículas por toda a superfície. A galvanização da amostra fosfatizada favoreceu a formação de uma camada na forma de agulhas que está bem distribuída por toda a superfície como pode ser observado na Figura 23 (F). A caracterização dos aglomerados foi realizada por meio técnica de espectroscopia de energia dispersiva – EDS.

Figura 23: Microestruturas obtidas pelo MEV A) Aço B) Aço Galvanizado C) Aço/óxido de zircônio D) Galvanizado /Óxido de zircônio E) Aço/Fosfatizada F) Galvanizado /Fosfatizada.

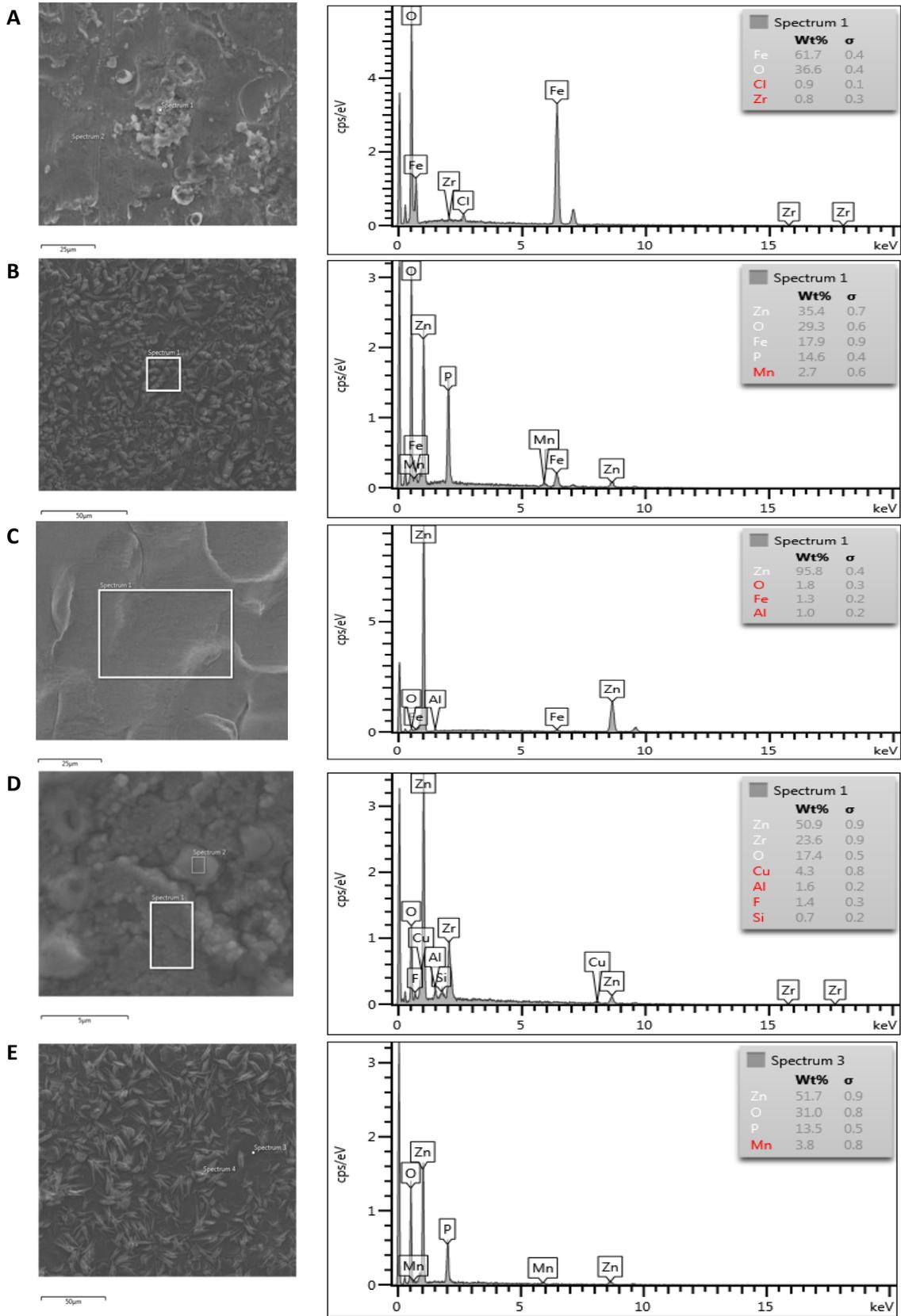


6.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS

Na Figura 24 é mostrado o espectro da análise de espectroscopia de energia dispersiva - EDS para todas as amostras estudadas. Na Figura 24 (A), referente à amostra com óxido de zircônio foi detectado Fe, O, Cl e Zr, a grande porcentagem de ferro e oxigênio sugere que esta amostra já estava sofrendo corrosão, a baixa intensidade do pico de zircônio pode ser explicada pelo pequeno tamanho de suas partículas, dificultando a sua detecção pela técnica de EDS (HOSSEINI *et al.*, 2014; RAMANATHAN & BALASUBRAMANIAN, 2016).

Na Figura 24 (B) é mostrada a composição da amostra fosfatizada, onde foram detectados Fe, Mn, P, Zn e O, dados já relatados por (VAKILI, RAMEZANZADEH & AMINI, 2016). Na Figura 24 (C) é mostrado o espectro do aço galvanizado, onde foi detectado basicamente Zn, Fe e Al (ASEMANI *et al.*, 2016). Nas Figuras 24 (D) e 24(E) são apresentadas as amostras com óxido de zircônio e fosfatizadas após a galvanização. Na amostra fosfatizada e galvanizada foi notado somente o acréscimo do pico de Zn, enquanto que na amostra com óxido de zircônio e galvanizada foi notada a ausência do pico de Fe sugerindo que ainda não houve corrosão, além da presença do pico de Cu que foi utilizado na formulação da camada de conversão para potencializar a capacidade de proteção do material a longo prazo (ADHIKARIA *et al.*, 2011).

Figura 23: Imagens do MEV e espectros de EDS das amostras A) óxido de zircônio B) Fosfatizadas C) Galvanizada D) Galvanizada / Óxido de zircônio E) Galvanizada / Fosfatizada.



7. CONCLUSÕES

O estudo com o pré-tratamento nanocerâmico (TecTalis®), mostrou que na maioria dos ensaios o óxido de zircônio obteve resultados semelhantes ou melhores que a camada de fosfato. As conclusões obtidas com este trabalho foram:

- As medidas de potencial de circuito aberto sugerem que os pré-tratamentos não influenciam de forma significativa nos processos eletroquímicos que ocorrem na interface do metal/eletrólito e que estes possuem comportamento semelhante em ambas as condições galvanizadas e não-galvanizadas.
- Os ensaios de névoa salina configuraram a amostra RTEC como mais resistente quando comparado as demais amostras, protegendo de forma mais efetiva a superfície do substrato da solução salina até o 39º dia de ensaio.
- Nos ensaios de câmara úmida e imersão a agressividade do meio não foi suficiente para classificar as amostras quanto à resistência a corrosão do revestimento.
- No ensaio de exposição atmosférica apenas a amostra NRFOSF apresentou uma diminuição valor do $|Z|$ nos ensaios de EIE, enquanto que as demais amostras se mantiveram constante por todo o período do ensaio.
- A penetração da corrosão foi mais intensa nas amostras expostas ao ensaio de névoa salina do que no ensaio de umidade saturada. Verificou-se ainda que a corrosão presente na região do corte é do tipo filiforme, em todas as amostras, porém com intensidade maior nas amostras não galvanizadas.

REFERÊNCIAS

- ADHIKARIA, S.; UNOCICA, K.A. ; ZHAIA, Y. ; FRANKELA, G.S. ; ZIMMERMANB, J. FRISTADB, W. Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. **Electrochimica Acta**, v.56. p. 1912–1924, 2011.
- AMÉRICO, R. **EFEITO DA CONFORMAÇÃO MECÂNICA NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DOS AÇOS NBR7008 ZC/Z275 E GALVALUME[®] ASTM A792 CSB/AZM150**. 2016. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- ASEMANI, H.R.; AHMADI, P.; SARABI, A.A.; MOHAMMADLOO, H. E. Effect of zirconium conversion coating: Adhesion and anti-corrosion properties of epoxy organic coating containing zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) pigment on carbon mild steel. **Progress in Organic Coatings**,v. 94. p. 18–27, 2016.
- ASTM B 117 – **Norma da American Society for Testing Materials sobre teste de corrosão por exposição à névoa salina**, 2016.
- ASTM D 2247 – **Norma da American Society for Testing Materials sobre teste da resistência da água dos revestimentos em 100% de umidade relativa**, 2015.
- BALDIN, E. K. K. **Pré-tratamento de aço carbono AISI 1010 com revestimento nanocerâmicos para pintura eletrostática à base de resina poliéster**. 2013. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- BERBEL, L. O. ; MATTOS, L. A. C.; SOCHODOLAK, P. V.; SCHLINDWEIN, C.; RODRIGUES, P. R. P.; BANCZEK, E. P. Obtenção e caracterização de revestimentos de cério e zircônio. *In: 21^o CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Anais... 21^o CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Cuiabá, 2014.
- BOSSARDI, K. **Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco**. 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- CASTILHO, K. L.; **Estudo do Comportamento de Revestimento de Base Epóxi Sobre Óxido de Zirconio**. 2015. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Mecânica - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
- CEDRIM, F. A.;ALMEIDA, V. L. S.; SOUZA, C. A. C.; JESUS, M. D.; RIBEIRO, D. V.; Effects of the zinc and zinc-nickel alloys electroplating on the corrodibility of reinforced concrete rebars. **Structures and Materials Journal**. v.9, n. 4, p. 595 – 616, 2016.
- COSTA, A. N. C.; DOS SANTOS, J. C.; DE CARVALHO, J. R.; OLIVEIRA, N. DA S.; THIAGO DE SOUZA MARTINS, T. DE S. Utilização de pré-tratamento a base de

nanotecnologia em linha de pintura da indústria automobilística. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 9, p. 204-211, 2012.

COSTA, J. S. **Estudo do revestimento nanocerâmico à base de Zn no aço zincado por eletrodeposição**. 2011. 60 f. Monografia (Graduação) - Engenharia de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

ASSIS, S. L. **Estudo comparativo de ensaios acelerados para simulação da corrosão atmosférica**. 2000. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**,v. 29, n. 4, p.796-804, 2006.

LUCEMA, M. DE P. **Estudo e otimização dos parâmetros do processo de conversão de revestimentos a base de Zr e Ti sobre aço galvanizado**. 2014. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

DÍAZ, B.; FREIRE, L.; MOJÍO, M.; NÓVOA, X.R. Effect of carbon on the corrosion and wear performance of Zn-phosphate layers. **Electrochimica Acta**,v. 202, p. 299–309, 2016.

SANTOS, F. S. **Comparação do pré-tratamento de fosfatização via industrial com o processo de revestimento nanocerâmico**. 2013. 48 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

FRANCISCO, J. S. **Avaliação do pré-tratamento a base de sulfossiloxano sobre aço galvanealed combinado com tintas anticorrosiva**. 2013. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Química - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2011. 360 p.

GERREIRO, M. A. V.; **Avaliação do processo de fosfatização**. 2009. 61 f. Monografia (Graduação) - Engenharia de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

GIORA, R. D. P. **Avaliação comparativa de barras laminadas do aço AISI 302L com e sem tratamento térmico de solubilidade com foco em corrosão**. 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNNDES, F. **Tratamento de superfície e pintura**. Rio de Janeiro: IBS/SBCA, 2003. 94p.

HOMEM, P. C. M. D. **Corrosão atmosférica da prata: Monitorização e perspectivas de conservação preventiva**. 2013. 376 f. Tese (Doutorado) - Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - Universidade do Porto, Porto, 2013.

HOSSEINI, R. M.; SARABI, A.A. ; MOHAMMADLOO, H. E.; SARAYLOO, M. The performance improvement of Zr conversion coating through Mn incorporation: With and without organic coating. **Surface & Coatings Technology**, v. 258, p.437–446, 2014.

LUNDER, O. Formation na characterisation of Ti-Zr Based conversion lays on AA6060 aluminium. **Surface & coatings technolohy**, v. 184, p. 278-290, 2004.

MACEDO, M. C. S. S.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P.; FRAGATA, F. L.; JORCIN, JB.; PÈBÈRE, N.; MATTOS, O. R. Contribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectrscopy. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1322-1327, 2009.

MAGALHÃES, A. A. O. ; MARGARIT, I. C. P. ; MATTOS, O. R. Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel. **Electrochimica Acta**, v.44, p. 4281- 4287,1999.

MANDELLI, R. R.; MANDELLI, R. I.; BIRRIEL, E. J.; SLOMP, N. B. Estudos iniciais para a caracterização de três estações de corrosão atmosférica. *In*:6° COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. **Anais... 6° COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos Salvador**, 2002.

MARIANO, N. A.; PIRES, A. C.; MUROLO, J. P.; KURI, S. E. Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas. **Revista Escola de Minas**, v.59, p.135-139, 2009.

MONTEMOR, M.F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface & Coatings Technology**,v. 258, p.17–37, 2014.

NATESAN, M.; VENKATACHARI G.; PALANISWAMY, N. Kinetics of atmospheric corrosion of mild steel, zinc, galvanized iron and aluminium at 10 exposure stations in India. **Corrosion Science**, v.48, p.3584–3608, 2006.

OLIVEIRA, M. F.; DE SANTANA, H.; GRASSI, M.; RODRIGUES, P. R. P.; GALLINA, A. L. Estudo comparativo da fosfatização inorgânica e orgânica do aço carbono 1008 quanto à resistência a corrosão. **Revista Matéria**, v.18, n.3,p.1395-1409, 2013.

PANOSSIAN Z.; MARIACA, L.; MORCILLO, M.; FLORES, S.; ROCHA, J.; PENA, J.J.; HERRERA, F.; CORVO, F.; SANCHE, M.; RINCON, O.T.; PRIDYBAILO, G.; SIMANCAS, J. Steel cathodic protection afforded by zinc, aluminiu mand zinc/aluminium alloy coatings in theatmosphere. **Surface & Coatings Technology**, v.190, p. 244– 248, 2005.

PAYAMI-GOLHIN, A.; HOSSAINI, M. A.; ESLAMI-FARSANI, R.; KHORSAND, H Phosphate-free Protective Nano-ceramic Coatings for Galvanized Steel Sheet with H₂O₂ Additive. **Advanced Materials Research**, v.829 p. 436, 2014.

PEDERIVA, L. **Comportamento quanto a resistência a corrosão do aço carbono 1008 após a aplicação de três pré tratamentos superficiais e posterior aplicação de tinta poliéster**. 2015. 90 f. Monografia (Graduação) - Engenharia

Química - Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Caxias, 2015.

PEREIRA, J. RODRIGUES, M. P. Avaliação da resistência à corrosão filiforme de tintas em pó com acabamento liso e texturado. *In: 2º Encontro Nacional Sobre qualidade e Inovação na Construção*. Lisboa, 2016.

QIU, S.; CHENA, C. ; CUIA, M.; LI W.; ZHAOA, H.; WANGA, L. Corrosion protection performance of waterborne epoxy coatings containing self-doped polyaniline nanofiber. **Applied Surface Science**, v.407, p.213–222, 2017.

RAMANATHAN, E.; BALASUBRAMANIAN, S. Synthesis and characterization of hexafluorozirconic acid powder and its application in nanoceramic coating. **Surface & Coatings Technology**, v.304, p. 228–236, 2016.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. 3. Ed. São Paulo: Hemus, 1997. 339 p.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA C. A. C.; ABRANTES J.C.C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Structures and Materials Journal**, v. 8, n. 4, p.529-546, 2015.

ROSELLIA, S.N.; ROMAGNOLIA, R.; DEYÁ C. The anti-corrosion performance of water-borne paints in long term tests. **Progress in Organic Coatings**, v.109, p.172–178, 2017.

SICA, Y. C. **Mapeamento da corrosividade atmosférica de São Luís – MA e a correlação das variáveis ambientais que influenciaram na degradação dos materiais metálicos**. 2006. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, 2006.

SILVA, D. O. Z.; MORTARI, S. R.; DRESSLER, V. L.; SALAZAR, R. F. dos S.; SANTIAGO, M. R.; BURIOL, G. A. Pre-treatment of a metal-mechanic effluent by chemical processes - a case study. **Disciplinarum Scientia**, v. 15, n. 1, p. 17-27, 2014.

SOUZA, D. O.; HAMMEL, N. P.; SANTOS, W. I. A.; RAMIREZ, A. H.; ROJO, N.; COSTA, I. Investigação da corrosividade do ensaio de névoa salina segundo norma iso 9227. *In: III INTERFINISH Latino Americano*. Expo Center Norte. São Paulo. 11 a 13 de abril de 2012.

SPINELLI, D. J. C. **Testes de corrosão. SurTec do Brasil Ltda, 2000. Disponível em: <http://www.surtec.com.br/at/surtec_testes_corrosao.pdf>. Acesso em: 14/10/2016.**

TREVIZAN, T. F.; DA SILVA, F. L. Ensaio de névoa salina (*salt spray*): um estudo teórico sobre a corrosão dos materiais metálicos e revestimentos. *In: 14ª Mostra de Pesquisa, Ensino e Extensão*. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 4 a 6 de novembro de 2013.

TRIDAPALLI, C. W. **Estudo comparativo de metodologias de ensaios acelerados de corrosão por frestas nas ligas de aço inox AISI 430 e AISI 304**. 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Química - Programa de Pós-

Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

UPADHYAYULA, V. K. K.; MEYER, D. E.; GADHAMSHETTY, V.; KORATKAR, N. Screening-level life cycle assessment of graphene-poly(etherimide) coatings protecting unalloyed steel from severe atmospheric corrosion. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v.5, p.2656–2667, 2017.

VAKILI, H.; RAMEZANZADEH, B.; AMINI, R. The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversion Coatings. **Corrosion Science**, v. 94, p. 466–475, 2015.

VASQUES, R. B. **AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO CARBONO COM REVESTIMENTO NANOCERÂMICO À BASE DE ZIRCÔNIO**. 2016. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

VERGÉS, G. R. **Estudo do desempenho de sistemas de pintura para Materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas**. 2005. 213 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia e Ciências dos Materiais - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo, 2003.43p.

YASAKAU, K.A.; KALLIP, S.; LISENKOV, A.; FERREIRA, M. G. S.; ZHELUDKEVICH, M. L. Initial stages of localized corrosion at cut-edges of adhesively bonded Zn and Zn-Al-Mg galvanized steel. **Electrochimica Acta**. v.211, p.126–141, 2016.

YOSHIYASSE, C.; RIBEIRO, C.; HERNÁNDEZ, F. D. M.; BECKER, R.; BUENO, T. Estudo de impacto ambiental na escolha de tratamentos superficiais. **Blucher Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 1-17, 2015.

ZARO, G.; FERREIRA, J. Z. Estudo do revestimento de conversão à base de zircônio como revestimento de conversão em aço galvanizado. *In*: Encontro e exposição Brasileira de tratamento de superfície III INTERFINISH Latino Americano. São Paulo. 2012.

ZHU, W.; LI, W.; MU, S.; YANG, Y.; ZUO, X. The adhesion performance of epoxy coating on AA6063 treated in Ti/Zr/V based solution. **Applied Surface Science**, v. 384, p.333–340, 2016.