

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CAMILO SANCHEZ VELASQUEZ

Tratamento à base de zircônia aplicado sobre aços galvanizados como  
alternativa ao processo de fosfatização

BELO HORIZONTE - MINAS GERAIS

2017

CAMILO SANCHEZ VELASQUEZ

Tratamento à base de zircônia aplicado sobre aços galvanizados como alternativa ao processo de fosfatização

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de Mestre.

**Orientadora:** Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins

BELO HORIZONTE - MINAS GERAIS

2017

*“La vida no es la que uno vivió, sino la que uno recuerda, y como la recuerda para contarla. “ (Gabriel García Márquez)*

***A mis padres, Edgar, Lucy y Wilson, y  
amiga-novia, Jamila, por todo su amor y  
apoyo.***

## **Agradecimentos**

A Deus por ser meu guia no dia a dia e sempre me escutar.

A professora Dr.<sup>a</sup> Vanessa de Freitas Cunha Lins pela orientação, confiança e por aceitar-me no seu grupo de pesquisa.

Aos colegas do Laboratório de Corrosão, Brunela, Renata, Elizângela, Luiza, Ricardo, Dalila, Tulio e Pedro. Agradeço a todos pela ajuda e os momentos de risos juntos.

A meus pais, Edgar, Lucy e Wilson por seu apoio constante e conselhos.

A minha namorada Jamila, pelo incentivo, companheirismo e dar sempre suas palavras de força nos momentos difíceis.

A Toto, Martin, Lala, Toby, Milu e Lulu, já que são parte fundamental da família.

A toda a turma Colombiana no Brasil, Jesus, Rafa, Juan, Luis, Karol, Diego, Jessica e Lenka.

À UFMG por permitir-me fazer parte desta querida instituição e crescer a nível profissional e pessoal.

A todos que direta ou indiretamente participaram da minha formação acadêmica.

## RESUMO

O presente trabalho faz uma avaliação comparativa da resistência à corrosão de aços galvanizados tratados com revestimentos de conversão de fosfato e zircônia. Os ensaios de resistência à corrosão foram realizados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e testes acelerados de corrosão. A caracterização dos corpos de prova foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS). Finalmente, foi avaliada a porosidade para as duas camadas de conversão através de espectroscopia de impedância eletroquímica e análise de Tafel. A interpretação dos resultados sugere que os revestimentos de zircônia não melhoram o desempenho frente à corrosão oferecido pelos revestimentos de fosfato. A natureza da camada depositada não é contínua e não cobre toda a superfície, isto significa que os agentes oxidantes podem facilmente corroer o substrato à medida que este penetra através dos defeitos do revestimento.

**Palavra-Chave:** Aço galvanizado, espectroscopia de impedância eletroquímica, porosidade, revestimentos de conversão.

## **ABSTRACT**

The present work makes a comparative evaluation of the corrosion resistance for galvanized steels treated with phosphate and zirconium conversion coatings. The anti-corrosion performance was studied using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and accelerated corrosion tests. The samples characterization was performed using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Finally, the porosity for the conversion coatings was evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Tafel analysis. Interpretation of the results suggests that zirconium conversion coatings did not improve the corrosion performance of phosphate coatings. The nature of the deposited layer is not continuous and did not cover the entire surface, this means that oxidizing agents can easily corrode the substrate as it penetrates through the defects of the coating.

**Keywords:** Galvanized steel, Electrochemical Impedance Spectroscopy, porosity, conversion coatings.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Vista das camadas num sistema duplex de proteção contra corrosão. Fonte: Tarka,K. (2015).....                                                                                                                           | 19 |
| <b>Figura 2.</b> Linha de galvanização por imersão a quente da Usiminas. Fonte: Catálogo Usiminas (2014).....                                                                                                                            | 23 |
| <b>Figura 3.</b> Ilustração esquemática do processo de conversão de fosfato. Fonte: Karlsson, J. (2011).....                                                                                                                             | 29 |
| <b>Figura 4.</b> Processo de fosfatização. Fonte: Catálogo Henkel Corporation (2014).....                                                                                                                                                | 30 |
| <b>Figura 5.</b> Ilustração esquemática do mecanismo de deposição do $ZrO_2$ . Fonte: Karlsson, J. (2011).....                                                                                                                           | 35 |
| <b>Figura 6.</b> Processo à base de zircônia. Fonte: Catálogo Henkel Corporation (2014).....                                                                                                                                             | 36 |
| <b>Figura 7.</b> Fluxograma do procedimento experimental.....                                                                                                                                                                            | 43 |
| <b>Figura 8.</b> Processo de pintura para as amostras de aço galvanizado tratado com fosfato e zircônia.....                                                                                                                             | 46 |
| <b>Figura 9.</b> Esquema de montagem do sistema de medição eletroquímico para os estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica. Eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contra eletrodo (CE). Fonte: Autor..... | 48 |
| <b>Figura 10.</b> Montagem da célula eletroquímica. Fonte: Autor.....                                                                                                                                                                    | 49 |
| <b>Figura 11.</b> Representação da determinação de avanço da corrosão em chapas de aço, após testes acelerados de corrosão. Fonte: Autor.....                                                                                            | 51 |

|                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 12.</b> Etapas do teste acelerado de corrosão GM 14872 para um ciclo de 24 horas.....                                                                                                | 52 |
| <b>Figura 13.</b> Morfologia da superfície do aço galvanizado (GI), observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ampliação 500x.....                                               | 53 |
| <b>Figura 14.</b> Mapeamento químico via EDS dos elementos (O) e (Al) em uma amostra de aço galvanizado (GI) a) elemento O e b) elemento Al.....                                               | 54 |
| <b>Figura 15.</b> Mapeamento químico via EDS do elemento Zn em uma amostra de aço galvanizado (GI).....                                                                                        | 55 |
| <b>Figura 16.</b> Morfologia da superfície do aço galvanizado tratado com fosfato (GI-F), observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ampliação 1000x.....                        | 56 |
| <b>Figura 17.</b> Mapeamento químico via EDS do elemento P em uma amostra de aço galvanizado tratado com fosfato (GI-F).....                                                                   | 57 |
| <b>Figura 18.</b> Mapeamento químico via EDS do elemento P em uma amostra de aço galvanizado tratado com fosfato (GI-F).....                                                                   | 58 |
| <b>Figura 19.</b> Morfologia da superfície do aço galvanizado tratado com zircônia (GI-T), observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ampliação 1000x.....                       | 58 |
| <b>Figura 20.</b> Morfologia da superfície do aço galvanizado tratado com zircônia (GI-T), observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ampliação 5000x.....                       | 59 |
| <b>Figura 21.</b> Mapeamento químico via EDS do elemento Zr em uma amostra de aço galvanizado tratado com zircônia (GI-T).....                                                                 | 60 |
| <b>Figura 22.</b> Mapeamento químico via EDS dos elementos Zr, Zn e Al em uma amostra de aço galvanizado tratada com zircônia (GI-T).....                                                      | 61 |
| <b>Figura 23.</b> Diagrama de Nyquist para amostras de aço galvanizado sem tratamento (□), aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲)..... | 62 |

**Figura 24.** Diagrama de Bode (módulo de impedância versus frequência) para amostras de aço galvanizado sem tratamento (□), aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲).....63

**Figura 25.** Diagrama de Bode (ângulo de fase versus frequência) para amostras de aço galvanizado sem tratamento (□), aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲).....63

**Figura 26.** Circuito elétrico equivalente representativo dos sistemas em corrosão. Fonte: Ghanbari e Attar (2014).....65

**Figura 27.** Diagrama de Nyquist para amostras de aço galvanizado tratadas com fosfato pintadas (●), com 1 hora de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.....68

**Figura 28.** Diagrama de Nyquist para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 60 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.....69

**Figura 29.** Diagrama de Bode (módulo de impedância versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 60 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.....70

**Figura 30.** Diagrama de Bode (ângulo de fase versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 60 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.....70

**Figura 31.** Diagrama de Nyquist para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 80 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.....71

**Figura 32.** Diagrama de Bode (módulo de impedância versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 80 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.....72

**Figura 33.** Diagrama de Bode (ângulo de fase versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 80 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.....72

**Figura 34.** Diagrama de Nyquist para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 100 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.....73

**Figura 35.** Diagrama de Bode (módulo de impedância versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 100 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.....74

**Figura 36.** Diagrama de Bode (ângulo de fase versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 100 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.....74

**Figura 37.** Diagrama de Nyquist para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 120 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.....76

**Figura 38.** Diagrama de Bode (módulo de impedância versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 120 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.....76

**Figura 39.** Diagrama de Bode (ângulo de fase versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 120 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.....77

**Figura 40.** Circuito equivalente para 60 e 80 dias de imersão em uma solução de NaCl 3,5% m/v. Fonte: Ghanbari e Attar (2014).....78

|                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 41.</b> Circuito equivalente para 100 e 120 dias de imersão em uma solução de NaCl 3,5 % m/v. Fonte: Ghanbari e Attar (2014) .....                                                                                        | 79 |
| <b>Figura 42.</b> Evolução da capacitância do revestimento ( $C_c$ ) em função do tempo de imersão para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (■) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (■).....             | 80 |
| <b>Figura 43.</b> Evolução da capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) em função do tempo de imersão para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (■) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (■)..... | 82 |
| <b>Figura 44.</b> Evolução da resistência do poro ( $R_c$ ) em função do tempo de imersão para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (■) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (■).....                      | 83 |
| <b>Figura 45.</b> Evolução da resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) em função do tempo de imersão para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (■) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (■)..... | 84 |
| <b>Figura 46.</b> Curva de polarização para o aço galvanizado, obtida por análise Tafel.....                                                                                                                                        | 86 |
| <b>Figura 47.</b> Aspecto dos corpos de prova dos aços GI-F (a) e GI-T (b) após 3840 horas de teste acelerado de corrosão GM14872.....                                                                                              | 90 |
| <b>Figura 48.</b> Aspecto dos corpos de prova dos aços GI-F (a) e GI-T (b) após 1 ano horas de teste de campo com aspersão de solução salina.....                                                                                   | 91 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1.</b> Parâmetros do processo de fosfatização.....                                                                                            | 44 |
| <b>Tabela 2.</b> Parâmetros de controle do processo de pré-tratamento de superfícies metálicas com revestimentos nanocerâmicas à base de zircônia ..... | 45 |
| <b>Tabela 3.</b> Elementos do circuito equivalente da Figura 26.....                                                                                    | 66 |
| <b>Tabela 4.</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos utilizando a técnica EIE. Onde $R_p = R_c + R_{ct}$ .....                                            | 66 |
| <b>Tabela 5.</b> Elementos dos circuitos equivalentes das Figuras 40 e 41.....                                                                          | 79 |
| <b>Tabela 6.</b> Porosidade para os revestimentos de fosfato e zircônia sobre aços galvanizados.....                                                    | 87 |
| <b>Tabela 7.</b> Avanço médio da corrosão e/ou do deslocamento da tinta (mm).....                                                                       | 89 |

## LISTA DE NOTAÇÕES

Al - Alumínio

F - Flúor

Fe - Ferro

Mn - Manganês

Ni - Níquel

O - Oxigênio

P - Fósforo

Zn - Zinco

ZrO<sub>2</sub> - Zircônia

Rs - Resistência da solução

Rc - Resistência do revestimento poroso

Rct - Resistência de transferência de carga

Rp - Resistência à polarização

Cc - Capacitância do revestimento

Cdl - Capacitância da dupla camada elétrica

Z - Impedância

f - Frequência

P - Porosidade

HDG - Hot dipping galvanizing

GA - Aço galvanizado a quente com tratamento térmico (Galvannealed)

GI - Aço galvanizado a quente sem tratamento térmico (Galvanized)

GI-F - Aço galvanizado com tratamentos de fosfato

GI-T - Aço galvanizado com tratamentos de zircônia

EIE - Espectroscopia de impedância eletroquímica

MEV - Microscópio eletrônico de varredura

EDS - Espectroscopia por Dispersão em Energia

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

OCP - Potencial de circuito aberto

ET - Eletrodo de trabalho

ER - Eletrodo de referência

CE - Contra eletrodo

Ecorr - Potencial de corrosão

$\beta_a$  - Coeficiente de Tafel anódico para o substrato

## SUMÁRIO

|       |                                                                |    |
|-------|----------------------------------------------------------------|----|
| 1.    | INTRODUÇÃO.....                                                | 16 |
| 2.    | OBJETIVOS.....                                                 | 18 |
| 2.1   | Objetivo geral.....                                            | 18 |
| 2.2   | Objetivos específicos.....                                     | 18 |
| 3.    | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                     | 19 |
| 3.1   | Sistemas duplex.....                                           | 19 |
| 3.1.1 | Revestimentos metálicos.....                                   | 20 |
| 3.1.2 | Tratamentos de conversão.....                                  | 20 |
| 3.1.3 | Revestimentos orgânicos.....                                   | 21 |
| 3.2   | Galvanização.....                                              | 22 |
| 3.2.1 | Revestimentos obtidos por imersão a quente.....                | 22 |
| 3.3   | Fosfatização.....                                              | 25 |
| 3.3.1 | Banhos de fosfato.....                                         | 26 |
| 3.3.2 | Processo de fosfatização por imersão.....                      | 27 |
| 3.3.3 | Etapas do processo de fosfatização.....                        | 30 |
| 3.3.4 | Impacto ambiental.....                                         | 31 |
| 3.4   | Nova geração de tratamentos.....                               | 33 |
| 3.4.1 | Processo à base de zircônia.....                               | 34 |
| 3.4.2 | Etapas do processo à base de zircônia .....                    | 35 |
| 3.4.3 | Resistência à corrosão de metais recobertos com zircônia.....  | 37 |
| 3.5   | Teste eletroquímico (Avaliação da resistência à corrosão)..... | 41 |
| 3.5.1 | Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....          | 42 |
| 4.    | METODOLOGIA.....                                               | 43 |
| 4.1   | Corpos-de-prova.....                                           | 43 |
| 4.1.1 | Aço galvanizado (GI).....                                      | 44 |

|       |                                                                                         |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.2 | Aço galvanizado fosfatizado (GI-F).....                                                 | 44 |
| 4.1.3 | Aço galvanizado tratado com zircônia (GI-T).....                                        | 45 |
| 4.1.4 | Esquema de pintura.....                                                                 | 45 |
| 4.2   | Caracterização dos corpos-de-prova.....                                                 | 46 |
| 4.3   | Avaliação de resistência à corrosão.....                                                | 46 |
| 4.3.1 | Corpos de prova sem pintura.....                                                        | 46 |
| 4.3.2 | Corpos de prova com pintura.....                                                        | 47 |
| 4.3.3 | Montagem experimental.....                                                              | 48 |
| 4.4   | Determinação da porosidade em amostras tratadas com fosfato e zircônia sem pintura..... | 49 |
| 4.5   | Testes acelerados de corrosão.....                                                      | 50 |
| 4.5.1 | Teste acelerado de corrosão GM 14872.....                                               | 51 |
| 4.5.2 | Teste de corrosão com aspersão de solução salina.....                                   | 52 |
| 5     | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                             | 53 |
| 5.1   | Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).....                                      | 53 |
| 5.2   | Espectroscopia de impedância eletroquímica (Amostras sem pintura).....                  | 62 |
| 5.3   | Espectroscopia de impedância eletroquímica (Amostras com pintura).....                  | 68 |
| 5.3.1 | Análise dos dados através de circuito equivalente.....                                  | 79 |
| 5.4   | Determinação da porosidade.....                                                         | 85 |
| 5.5   | Resultados dos testes acelerados de corrosão.....                                       | 89 |
| 6     | CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....                                                  | 91 |
| 7     | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....                                                   | 92 |
|       | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                                         | 94 |

## 1 INTRODUÇÃO

A combinação de revestimentos metálicos com revestimentos orgânicos (pinturas) é um dos métodos mais usados para prevenir a corrosão de substratos metálicos expostos a atmosferas agressivas. Ao longo dos anos, demonstrou-se que este tipo de sistema duplex apresenta um bom desempenho frente à corrosão, como resultado do efeito sinérgico entre a proteção por barreira do sistema de pintura e a proteção catódica fornecida pelo revestimento metálico (1,2).

Um problema que pode ocorrer ao aplicar pintura sobre uma peça metálica é a falta de aderência. No caso de aços galvanizados, o problema é ainda maior. É comum ver superfícies galvanizadas pintadas após alguns meses apresentando fissuras e descascamento, isto porque falha a ancoragem do zinco sobre o metal base, ou porque a coesão entre a camada de zinco e a pintura é insuficiente (3,4).

Tratamentos baseados em fosfato são frequentemente usados com o fim de promover a resistência à corrosão e a adesão de revestimentos orgânicos. No entanto, esta classe de processo apresenta uma série de limitações em termos ambientais. O descarte de soluções ácidas provenientes dos banhos de fosfato tem um efeito prejudicial sobre os efluentes hídricos. Estima-se que a saída de águas residuais em processos de fosfatização é de aproximadamente 20.800 g/m<sup>2</sup> e o resíduo sólido gerado de cerca de 49,0 g/m<sup>2</sup>. Por outro lado, as lamas geradas ao longo do processo são consideradas como resíduos perigosos e, portanto, estão sujeitos a estritas regulações quanto à sua eliminação. Como resultado do aumento do rigor da legislação ambiental em diversos países relativa ao uso e

descarte de elementos nocivos para ao meio ambiente, torna-se necessário o desenvolvimento de alternativas aceitáveis à utilização de fosfato (5,6).

Nos últimos anos, tratamentos à base de nanocerâmicas estão sendo estudados como possíveis substitutos do fosfato. Com relação a estes processos superficiais, uma das alternativas desenvolvidas são os processo à base de zircônia, os quais apresentam uma diminuição na geração de resíduos e uma maior economia na utilização e consumo de água, energia, recursos humanos e produtos químicos em comparação com os processos de fatização (7).

O óxido de zircônio atua como um promotor da resistência à corrosão e da adesão sobre uma grande variedade de substratos metálicos. De acordo com Saikat Adhikari et al. (8), substratos de aço ao carbono revestidos com zircônia por imersão em hexafluorzircônio ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ) revelaram resistências à corrosão comparáveis com aços ao carbono fosfatizados. Resultados similares foram obtidos por Gusmano et al. (9), sobre substratos de alumínio 1050 tratados com zircônia via sol-gel. Estas investigações demonstram que os revestimentos de nanocerâmicas à base de zircônia são uma alternativa promissora aos tratamentos com fosfato, com uma melhoria significativa tanto no aspecto ambiental ou ecológico como na parte econômica (10).

Neste trabalho, é estudado o desempenho de revestimentos de conversão à base de zircônia e fosfato sobre aços galvanizados. A avaliação dos revestimentos foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica, análise de Tafel, ensaios de névoa salina e microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar comparativamente a resistência à corrosão de aços galvanizados revestidos com fosfato e zircônia a partir de ensaios eletroquímicos, técnicas de caracterização e ensaios acelerados de corrosão.

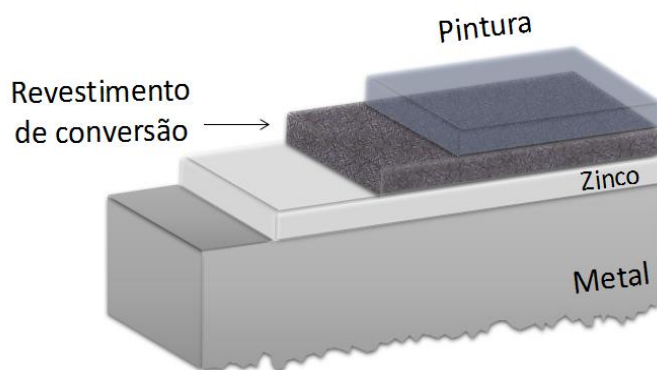
### Objetivos específicos

- Caracterizar a composição química e a morfologia das camadas de fosfato e zircônia, mediante análise usando-se microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por dispersão em energia.
- Avaliar o desempenho frente à corrosão para amostras revestidas com fosfato e zircônia antes e depois da pintura, utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaios acelerados de corrosão.
- Determinar a porosidade dos revestimentos de conversão à base de fosfato e zircônia via espectroscopia de impedância eletroquímica e análise de Tafel.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Sistemas duplex

Um dos métodos mais comuns para o controle da corrosão sobre um substrato metálico consiste em aplicar um revestimento protetor sobre sua superfície, o qual em muitas ocasiões não só tem uma finalidade de proteção mas também decorativa. Normalmente, os sistemas de proteção por revestimentos são formados por uma camada metálica que atua como anodo de sacrifício (geralmente zinco), por um tratamento de conversão química (fosfatização, cromatização) e finalmente por um revestimento orgânico (pinturas, verniz). O objetivo deste sistema é aumentar a vida útil do substrato, proporcionar um acabamento estético e conseguir um efeito sinérgico dos revestimentos contra a corrosão (1). As diferentes camadas são esquematicamente mostradas na Figura 1.



**Figura 1.** Vista das camadas num sistema duplex de proteção contra corrosão.

Fonte: Tarka, K. (2015).

### **3.1.1 Revestimentos metálicos**

A galvanização é um dos processos mais amplamente usados para a proteção de superfícies metálicas devido a sua resistência à corrosão, soldabilidade, plasticidade, etc. Revestimentos de zinco protegem a matriz do aço mediante a formação de uma barreira impermeável que não permite o contato da umidade com o substrato. Por outra parte, o zinco por ser menos nobre que o aço, sofre corrosão preferencial ao aço e atua como anodo de sacrifício (11,12).

Quando o zinco está exposto a um ambiente oxidante é rapidamente coberto com uma camada de óxido compacta de características protetoras, retardando o processo de corrosão. No entanto, a oxidação do zinco pode afetar significativamente a aparência e a aderência de subsequentes revestimentos orgânicos. Produtos de corrosão permeáveis e pouco aderentes ao substrato, podem provocar a perda de coesão das interfaces metal/pintura, semelhante ao efeito mecânico de uma cunha. O efeito cunha dos produtos de corrosão força uma delaminação continua da pintura, expondo novas superfícies do metal à atmosfera, com a consequente geração de mais produtos de corrosão (13,14).

### **3.1.2 Tratamentos de conversão**

Estudos prévios têm demonstrado a importância de tratamentos de conversão para melhorar o desempenho frente à corrosão (15,16). Estes tipos de tratamentos referem-se comumente à formação de um revestimento que protege o metal em ambientes corrosivos, tornando o metal base menos reativo à corrosão que a superfície de metal original (17).

Camadas de conversão são usadas comumente para proporcionar uma superfície onde a tinta possa ser aderida ao longo do processo de cura. Sem ela, a tinta pode sofrer delaminação na superfície do aço, especialmente em casos em que não se tem nenhum tipo de tratamento superficial (5).

O aumento da adesão da tinta é causado por diferentes fatores. Tratamentos de conversão proporcionam uma superfície não alcalina sobre o substrato, evitando, desta forma, possíveis reações de saponificação. Outro fator importante é o fato de que os revestimentos de conversão, são em geral, porosos e de maior rugosidade que a superfície de metal cru, proporcionando-lhe uma maior retenção da tinta (18).

### **3.1.3 Revestimentos orgânicos**

Revestimentos orgânicos, tais como pinturas, atuam como barreiras de baixa condutividade iônica entre o meio ambiente e o substrato metálico, reduzindo de forma eficaz a velocidade com que a umidade e o oxigênio difundem em direção à superfície do metal (19).

A proteção por barreira fornecida por pinturas ou tintas é influenciada pela presença de defeitos ou poros através do revestimento. Por outro lado, a perda de adesão da tinta é favorecida pela absorção de água sobre a superfície do substrato. A camada de água absorvida, com a contribuição de impurezas iônicas, pode atuar como ponte entre as áreas anódica e catódica resultando num baixo desempenho frente à corrosão, mesmo que o revestimento pareça intacto (19).

Um esquema de pintura, sob condições de serviço, mantém suas propriedades de proteção contra corrosão quando sua resistência elétrica é maior que  $10^9$  ohms/cm<sup>2</sup> de superfície medida. A propriedade de proteção contra corrosão do esquema de pintura não é mantida quando sua resistência elétrica decresce com o tempo e se torna menor do que  $10^7$  ohms/cm<sup>2</sup> (20).

### **3.2 Galvanização**

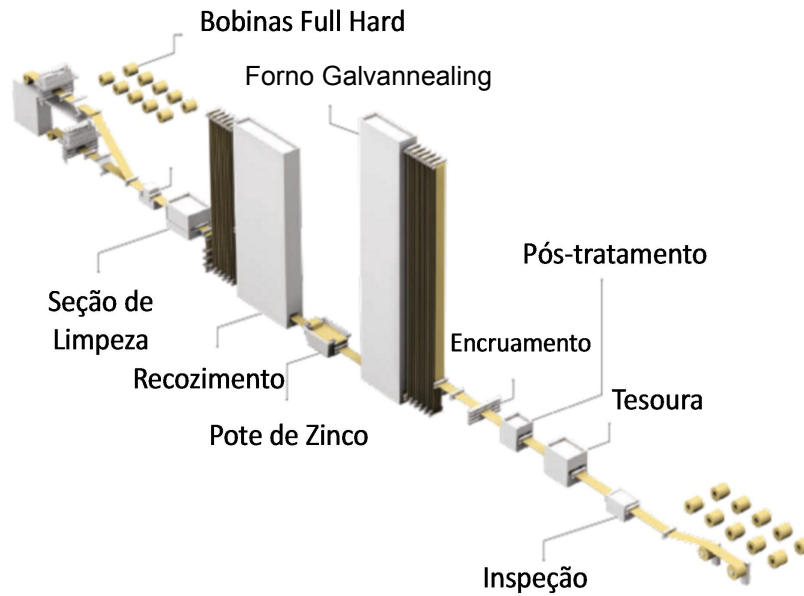
A galvanização é o processo de aplicação de uma camada protetora de zinco ou ligas de zinco a uma superfície de aço ou ferro a fim de proteger o substrato contra a corrosão ou melhorar sua aparência (14).

Atualmente, são utilizados em escala industrial dois métodos de produção do aço galvanizado: eletrogalvanizado e por imersão a quente. Para a produção de aços eletrogalvanizados, o zinco é transferido de um anodo para a chapa de aço que está negativamente carregada, depositando-se sobre a superfície da peça. Por outro lado, no caso de galvanização por imersão a quente, a formação do revestimento metálico tem lugar quando a peça de aço é submergida em zinco fundente (14).

#### **3.2.1 Revestimentos obtidos por imersão a quente**

A galvanização por imersão a quente é o processo de revestimento com zinco no qual as peças ou estruturas metálicas são mergulhadas num banho de zinco fundido em torno de 450 °C (21).

Na Figura 2 é mostrada a linha de galvanização por imersão a quente da Usiminas.



**Figura 2.** Linha de galvanização por imersão a quente da Usiminas. Fonte: Catálogo Usiminas (2014)

As linhas de processamento de revestimento por imersão a quente contínuo consistem de uma série de seções de entrada, de limpeza, de fornos de recozimento, de revestimento de zinco, de saída, de resfriamento, de pós-tratamento e acabamento (22).

Na linha de galvanização por imersão a quente da Usiminas são usadas tiras de aço laminadas a frio sem recozimento. A primeira etapa do processo consiste na limpeza alcalina (geralmente soda cáustica- $\text{NaOH}$ ) dos óleos provenientes da laminação a frio. Após a lavagem, a tira de aço passa por um forno de recozimento, onde o aço é submetido a altas temperaturas para transmitir as propriedades mecânicas desejadas e aliviar as tensões internas resultantes da laminação (21,22).

Uma vez finalizada a etapa de recozimento, a tira é imersa em um recipiente de zinco fundente composto por alumínio (0,11% no min e 0.25% m/m no máx), ferro (normalmente de 0,015 a 0,03% em massa.) e zinco. Após alguns segundos de imersão, a tira recoberta passa por navalhas de ar ou nitrogênio a alta pressão para remover o excesso de metal (zinco) e garantir a espessura de revestimento (21,23).

No caso de aços galvanizados a quente com tratamento térmico GA (*Galvannealed*), o teor de alumínio no banho de zinco fundente situa-se em torno de 0,10% em massa. A tira de aço coberta com zinco é reaquecida (470°C a 570°C) imediatamente após passar pela navalha de ar acima do banho de zinco fundente, formando um revestimento à base de ligas de Fe-Zn (23).

Para aços galvanizados a quente sem tratamento térmico GI (*Galvanized*), a concentração de alumínio no banho de zinco fundente é cerca de 0,25% em massa, um maior teor de alumínio promove a inibição de ligas Fe-Zn. A tira de aço revestido é resfriada da mesma forma descrita para os aços GA (*Galvannealed*) (23).

Na sequência, as tiras dos dois tipos de revestimentos passam por um laminador de encruamento, também chamado de trabalho a frio, onde são adequadas as propriedades mecânicas e a rugosidade superficial segundo as especificações do cliente. Posteriormente, a peça poderá ser submetida ou não a tratamento químico (23).

### 3.3 Fosfatização

Tratamentos de conversão baseados em fosfato têm sido utilizados comercialmente durante o último século como um dos maiores sistemas de proteção contra a corrosão em substratos metálicos, devido principalmente a sua economia, tempo de operação, resistência ao desgaste e propriedades de adesão (5).

A fosfatização consiste num processo de conversão formado a partir da reação superficial de um metal com soluções que contenham ácido fosfórico para formar uma camada cristalina de fosfato insolúvel (24).

O revestimento de fosfato tem como finalidade promover a resistência à corrosão, no entanto, a maior utilização do fosfatizado é como pré-tratamento antes da pintura devido a sua boa afinidade química com metais e tintas (25).

Outras aplicações do processo de fosfatização são:

- Isolar o metal do meio como uma medida contra a corrosão eletroquímica;
- Melhorar a resistência ao desgaste e à abrasão;
- Agir como base de adesão para óleos e lubrificantes;
- Incrementar a área de ancoragem entre o metal e a tinta;
- Preparar a superfície metálica para receber agente adesivo metal-borracha.

### **3.3.1 Banhos de fosfato**

Convencionalmente, os banhos de fosfatização consistem de uma solução diluída de ácido fosfórico, sais de fosfato e diferentes tipos de aditivos que são usados para controlar a morfologia do revestimento. Outros fatores tais como o método de aplicação (spray ou imersão), tempo de fosfatização, tipo de substrato e presença de outros íons metálicos podem influenciar na composição da camada resultante (5).

Dependendo do tipo de fosfato usado, os processos de fosfatização podem ser classificados em: fosfato de ferro, fosfato de zinco e fosfato tricatiônico.

#### **Fosfato de Ferro**

É um tipo de fosfato não cristalino e com boa ancoragem para tintas, formado principalmente por Fe-hurealita  $\text{Fe}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4\text{H}_2\text{O}$  e óxido de ferro. A massa da camada varia habitualmente entre 0,2 -1 g/m<sup>2</sup>, com uma coloração azul irizado para as camadas mais finas e um azul mais opaco para as mais pesadas (5, 27)

#### **Fosfato de zinco**

É um dos sistemas mais usados para aplicações sob pintura, devido a sua versatilidade e bom desempenho frente à corrosão em ambientes muito agressivos. As camadas obtidas são de características cristalinas e de coloração acinzentada, com espessuras entre 1 a 43 g/m<sup>2</sup>. As fases mais comumente observadas nos revestimentos são, a hopeita  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  e a fosfofilita  $[\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ ; no caso particular de aços galvanizados só a fase hopeita está presente (5,26,27).

## **Fosfato tricatiônico**

O fosfato de zinco tricatiônico, que apresenta zinco (Zn), manganês (Mn) e níquel (Ni) como cátions, é amplamente utilizado na indústria devido à sua boa eficiência na inibição da corrosão de metais ferrosos. Este tipo de fosfato é formado por uma hopeíta modificada, equivalente à fosfilita do ferro e zinco. A presença de Zn, Mn e Ni, resultam em uma maior resistência em meios alcalinos, aderência da pintura e refinamento de grão em comparação com o fosfato de zinco, composto principalmente por hopeíta  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (27).

### **3.3.2 Processo de fosfatização por imersão**

Para a formação da camada de fosfato é necessário haver duas reações: a primeira é a reação química de ataque ácido sobre o filme de óxido presente no substrato metálico; a segunda, a reação de quebra do equilíbrio hidrolítico entre o ácido fosfórico, os fosfatos solúveis e os fosfatos insolúveis (5,26).

Quando um metal é imerso num banho fosfatizante, a reação química inicia com a dissolução do aço superficial pela ação do ácido fosfórico livre. Paralela a esta reação, tem lugar a evolução de hidrogênio, consumindo os íons de  $\text{H}^+$  na superfície do metal. Para aços galvanizados as reações na interface metal/solução resumem-se em (26):



A liberação de bolhas de hidrogênio sobre a superfície pode dificultar o processo de fosfatização do metal, fazendo necessário acrescentar oxidantes ou aceleradores tais como (NO<sub>3</sub>) nitratos, (NO<sub>2</sub>) nitritos e (ClO<sup>-3</sup>) cloratos. As principais funções dos aceleradores dentro da solução são:

- Remover o hidrogênio formado na interface (bolhas de H<sub>2</sub> produzem um bloqueio físico do substrato);
- Acelerar o processo de deposição dos cristais de fosfato;
- Precipitar o metal que foi removido pela acidez livre.

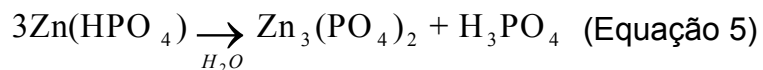
O consumo da acidez livre durante a dissolução do metal conduz ao aumento do pH na interface, favorecendo a conversão de fosfatos primários solúveis (Equação 3) em fosfatos secundários insolúveis (Equação 4), os quais podem depositar-se sobre a superfície metálica em forma de hopeita (Equação 5) (5,26).



Fosfatos primários solúveis

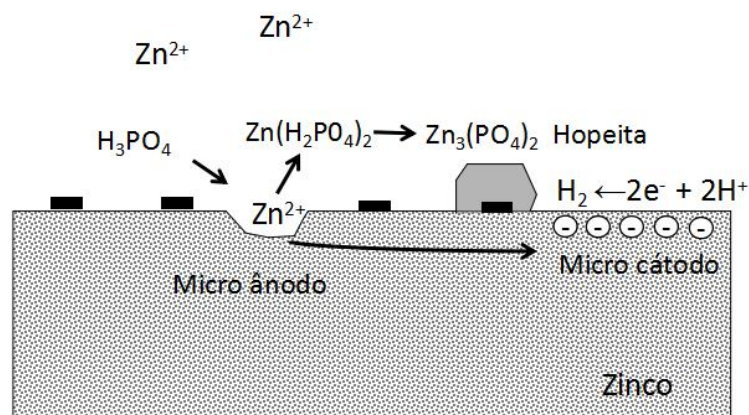


Fosfatos secundários insolúveis



Hopeita

O mecanismo de formação da camada de fosfato pode ser observado na Figura 3.



**Figura 3.** Ilustração esquemática do processo de conversão de fosfato. Fonte: Karlsson, J. (2011)

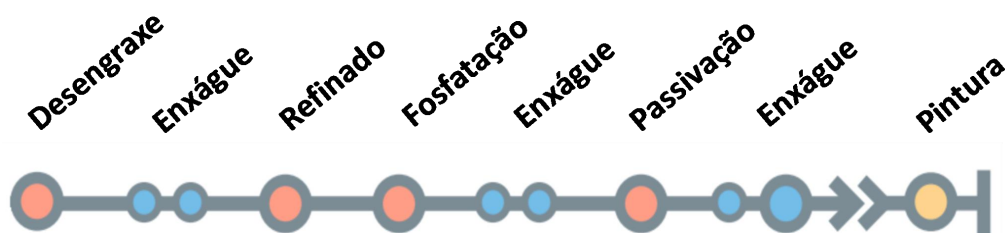
A qualidade das camadas fosfatizadas depende principalmente da morfologia do substrato e da porosidade do revestimento. Elementos de liga como cromo, níquel e molibdênio têm grande influência durante o processo de fosfatização, podendo, segundo sua composição, dificultar a deposição dos cristais de fosfato. No caso de aços galvanizados por imersão a quente, a fosfatabilidade do aço é afetada pela formação de óxidos nanométricos a partir de elementos de chumbo e alumínio sobre a superfície do substrato (23).

Por outro lado, a porosidade do revestimento de conversão pode ser comprometida pela presença de carbono e contaminantes sobre o substrato. Substâncias poluentes promovem a formação de cristais grossos e heterogeneidades no revestimento, conduzindo a um baixo desempenho frente à corrosão em ambientes agressivos. De maneira geral, quanto menor é a porosidade do revestimento, menor a taxa de corrosão do sistema de proteção (23,30).

### 3.3.3 Etapas do processo de fosfatização

O processo de fosfatização implica, em geral, múltiplas etapas de limpeza onde resíduos orgânicos e inorgânicos são eliminados. Os possíveis óxidos formados sobre o substrato podem ocasionar corrosão interna em áreas específicas da peça, comprometendo o acabamento do produto. De igual forma, partículas sólidas como sujidades impedem a aderência do revestimento e ocasionam a delaminação do mesmo (5).

O fluxograma do processo pode ser observado na Figura 4:



**Figura 4.** Processo de fosfatização. Fonte: Catálogo Henkel Corporation (2014)

A primeira etapa é constituída pelo desengraxamento, onde os contaminantes como óleos e óxidos são removidos do substrato. A solução de desengraxe normalmente consiste em soluções alcalinas e surfactantes com um pH entre 8,5 a 12. Os compostos mais frequentemente usados são: hidróxidos, carbonatos, fosfatos ou silicatos. Entre cada processo, existe uma etapa de lavagem, com o objetivo de evitar possíveis contaminações e possibilitar a neutralização do material para prosseguir à etapa seguinte (5).

A segunda etapa é o uso do refinador, usado para assegurar que os cristais de fosfato tenham uma estrutura cristalina muito fina. Durante esta etapa é usada soluções de fosfato de titânio como ativador químico em concentrações de 2 g/L e pH entre 9 e 10. Segue-se o processo de conversão ou mais uma lavagem (5,26).

Por último, tem-se a etapa de passivação, que tem por finalidade selar os poros deixados no revestimento de conversão. Para esse fim, emprega-se soluções diluídas de ácido crômico, ou misturas balanceadas com cromo hexa e trivalentes (5,26).

### **3.3.4 Impacto ambiental**

O impacto ambiental dos processos de preparação de superfícies metálicas é um problema de grande preocupação hoje em dia, e a fosfatização não é a exceção a isto. Os resíduos gerados a partir da linha de tratamento à base de fosfato podem-se classificar de forma geral em descartes líquidos resultantes da decapagem com ácido, limpeza alcalina, etapas de enxágüe, etc, e em descartes sólidos resultantes das lamas formadas durante a fosfatização.

Soluções ácidas e solventes orgânicos provenientes das etapas de limpeza, constituem um dos principais passivos ambientais do setor industrial. Solventes orgânicos como hidrocarbonetos clorados são muito efetivos na remoção de óleos. No entanto, são de natureza tóxica e inflamável, motivo pelo qual seu uso é limitado severamente (31). Por outro lado, as descargas de fosfato dos banhos de fosfatização têm um efeito prejudicial sobre os efluentes hídricos como lagos e rios, já que o fósforo é considerado a causa mais comum de eutrofização nas águas (32).

Outra problemática relacionada ao processo de fosfatização é a necessidade de acrescentar aceleradores como nitritos e ácido crômico, para promover a velocidade de deposição do fosfato e diminuir a porosidade do revestimento de conversão. O ácido crômico apresenta cromo em seu estado de oxidação 6 (ou VI), frequentemente chamado de cromo hexavalente e é reconhecido por ser um cancerígeno humano (5).

A formação de lamas durante a fosfatização é um problema que dificilmente pode ser evitado. Se as lamas são ignoradas, estas acumulam reduzindo a eficiência da operação, pelo que precisa-se de uma manutenção contínua. As lamas são comumente denominadas “borras de fosfato” e classificados segundo a NBR 10004 em Resíduos Perigosos Tipo 1, formadas principalmente por metais pesados como fosfato férrico e apresentam estritas regulamentações para descarte (33).

Por outro lado, a maior parte dos banhos de fosfatização reportados na literatura requerem temperaturas de operação compreendidas entre 50 e 98°C. O principal inconveniente associado com os processos a altas temperaturas é a demanda de energia. De acordo com os resultados da avaliação do ciclo de vida, o processo de fosfatização apresenta um consumo energético cerca de 7,65 MJ/m<sup>2</sup> (consumo de energia por superfície tratada), o qual é uma quantidade significativa, considerando que o consumo energético mundial aumenta sem cessar, impulsionado pelo crescimento sócio-económico das nações e pelo aumento da população mundial (5,6,34).

### **3.4 Nova geração de tratamentos**

Revestimentos de fosfato têm sido utilizados durante mais de um século como tratamento prévio à pintura sem sofrer mudanças significativas. No entanto, a preocupação pelo aumento dos custos energéticos e as estritas regulamentações ambientais têm impulsionado o desenvolvimento de novos tipos de tecnologias.

Nos últimos anos, uma nova geração de revestimentos de conversão baseada principalmente em óxidos de zircônio têm atraído uma grande atenção da comunidade científica. Estes revestimentos podem ser obtidos a baixas temperaturas e gerar significativamente menos lamas que os processos de fosfato (35).

A zircônia é um material interessante já que oferece uma alta resistência mecânica, resistência à temperatura e boa estabilidade química. É usado, comumente em pás para turbinas, revestimentos ópticos com alta transparência e como revestimento de barreira. Por outro lado, é considerado, quimicamente inerte de modo que não se dissolve tão facilmente como os revestimentos de fosfato (36,37).

### **Os benefícios do tratamento superficial com zircônia são:**

- Os banhos de zircônia não contêm níquel, cromo ou nitrito, constituintes identificados como prejudiciais para a saúde e o meio ambiente, além de não conter metais pesados como fosfato e manganês;
- A quantidade total de lamas provenientes dos banhos de zircônia é 80% menor que os gerados durante o processo de fosfatização;
- Ao contrario dos banhos de fosfato que operam a temperaturas entre 50 e 98°C, os banhos de zircônia trabalham a temperatura ambiente, reduzindo sensivelmente o consumo de energia;
- Tratamentos de zircônia fazem uso de um menor número de etapas de processo, diminuindo, dessa forma, seu impacto ecológico.

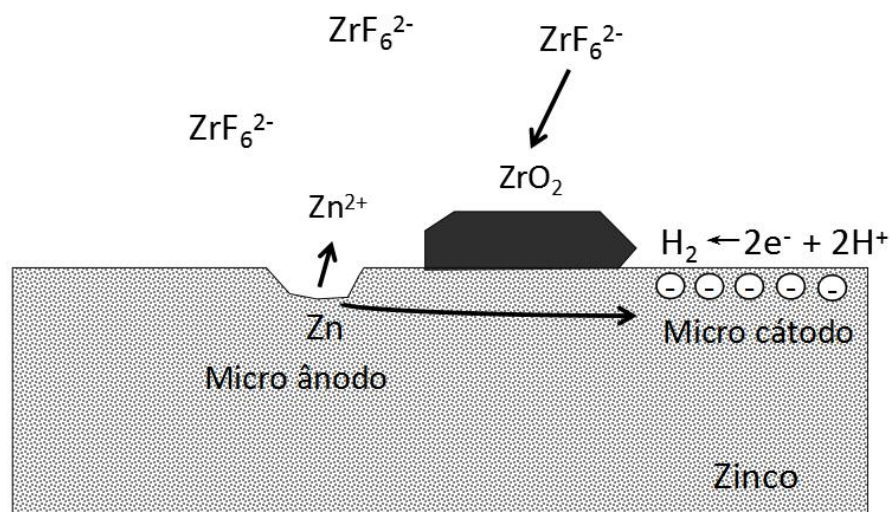
#### **3.4.1 Processo à base de zircônia**

Revestimentos de zircônia podem ser aplicados por spray ou imersão. A camada resultante tem características amorfas com espessuras no intervalo de nanômetros ( $10^{-9}$  nm) e requer tempos de reação de 15 a 30 segundos. Revestimentos convencionais de fosfato apresentam espessuras no intervalo de micrômetros ( $10^{-6}$   $\mu$ m) e requerem pelo menos 45 a 60 segundos para reagir (7).

O processo à base de zircônia é uma tecnologia patenteada que consiste em uma mistura cujo ingrediente ativo principal é o ácido hexafluorzircônio ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ) (8). Este tipo de processo tornou-se-se muito popular dentro da indústria automobilística e a indústria manufatureira, exibindo desempenhos promissores sobre os aços galvanizados e aços Galfan (34).

Semelhante ao processo de fosfatização, os revestimentos à base de zircônia são formados por nucleação catódica. O metal base é oxidado e dissolvido no ânodo, enquanto o  $H^+$  é reduzido no cátodo, resultando num aumento do pH interfacial. A mudança de pH favorece a precipitação preferencial do hexafluorzircônio sobre as impurezas ou partículas intermetálicas presentes na superfície do substrato (36,40).

O mecanismo de deposição sobre aço galvanizado pode ser observado na Figura 5.



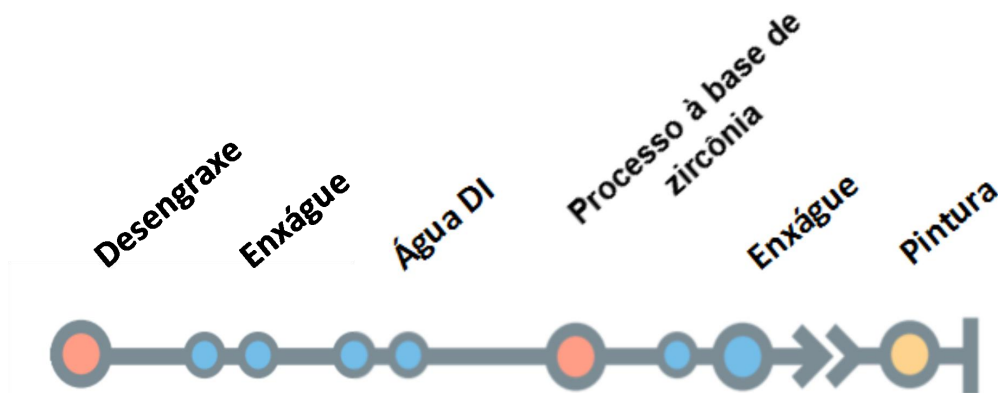
**Figura 5.** Ilustração esquemática do mecanismo de deposição do  $ZrO_2$ . Fonte: Karlsson, J. (2011)

### 3.4.2 Etapas do processo à base de zircônia

Tratamentos de conversão à base de zircônia permitem processos mais rápidos e com um menor número de etapas. Em sua forma mais simples, a operação consiste de duas etapas de enxágue, uma etapa de desengraxamento e

uma única etapa química, eliminando, desta forma, os processos de refinação e passivação da fosfatização.

O fluxograma do processo pode ser observado na Figura 6:



**Figura 6.** Processo à base de zircônia. Fonte: Catálogo Henkel Corporation (2014)

A limpeza e desengraxe da superfície metálica são realizados a partir de água deionizada e soluções alcalinas. Uma inadequada limpeza do substrato pode comprometer a qualidade do revestimento e causar sua falha prematura.

O revestimento de conversão é aplicado por imersão ou spray utilizando uma solução de hexafluorzircônio ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ). A espessura da camada resultante é controlada através dos parâmetros de operação: concentração do banho, tempo de contato, agitação (imersão), pressão (spray) etc.

O processo à base de zircônia é uma alternativa rápida, fácil, verde e eficiente em comparação com os tratamentos de fosfato. A camada formada tem característica aderente, amorfa, inorgânica, de alta densidade e tem sido desenvolvida para todas as superfícies de metais tais como aço, zinco e alumínio (8).

### **3.4.3 Resistência à corrosão de metais recobertos com zircônia**

Estudos recentes têm demonstrados que tratamentos à base de zircônia exibem um bom desempenho frente à corrosão sobre uma grande variedade de substratos metálicos, comparáveis com os processos industriais usados atualmente (8,41).

Andreatta et al. (40) estudaram a influência da microestrutura e da morfologia na formação de revestimentos híbridos de óxido de zircônia sobre alumínio AA6016. As superfícies foram desengraxadas e decapadas antes do tratamento em uma solução ácida de fluor zircônia/titânio. Os substratos revestidos foram examinados por técnicas de medida superficial (microscopia de varredura de força atômica por Sonda Kelvin) e ensaios eletroquímicos (polarização potenciodinâmica) que revelaram um aumento na resistência à corrosão por pites, devido à nucleação preferencial das camadas de zircônia sobre os compostos intermetálicos presentes no substrato. Estas partículas intermetálicas são sítios catalíticos para reações catódicas, e ao mesmo tempo são pontos de nucleação de pites. Portanto, a presença de tais partículas tem um efeito prejudicial sobre a resistência à corrosão.

Di Maggio et al.(42) informaram a utilização de diferentes métodos para estudar a interface metal/revestimento orgânico em substratos de aço ao carbono. Camadas de zircônia foram depositadas via sol-gel antes da aplicação da pintura. O desempenho do óxido de zircônio como promotor da adesão de filmes orgânicos foi avaliado a partir da delaminação da pintura a diversos tempos de

exposição em câmara de névoa salina. Segundo os resultados obtidos, as amostras tratadas com óxido de zircônio apresentaram menores taxas de delaminação que os tratamentos de conversão comerciais.

Verdier et al.(43) estudaram a deposição de compostos nanocerâmicos por imersão em soluções modificadas de hexafluorzircônio e hexafluortitânio. Ensaio de XPS, MEV e voltametria cíclica foram usados com o objetivo de avaliar os parâmetros ótimos de deposição de zircônia e titânio, a partir da variação do pH e da concentração de flúor na solução. Encontrou-se que a formação da camada de conversão é iniciada por um aumento do pH na interface, produto da redução da água. Por outro lado, demonstrou-se que um aumento da concentração de flúor conduz à inibição da formação do revestimento.

Mohammadloo et al. (44) estudaram o desempenho frente à corrosão e a microestrutura de revestimentos de conversão baseados em  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  e partículas nanocerâmicas sobre substratos de aços laminados a frio. Eles determinaram a influência do tempo de imersão na resistência à corrosão e a morfologia das amostras revestidas. Os resultados experimentais mostraram que o tempo de imersão pode afetar significativamente a microestrutura e as propriedades anticorrosivas das camadas de conversão. De acordo com os ensaios de polarização e de espectroscopia de impedância eletroquímica, o tempo de imersão adequado para uma ótima resistência à corrosão é de 60-120s. No entanto, para maiores tempos de imersão, trincas surgem através do revestimento.

Ghanbari et al. (45) avaliaram a resistência à corrosão para peças de aço ao carbono com pré-tratamento de nanocerâmicas de fosfato e zircônia. A deposição foi realizada por imersão em banhos de fosfato de zinco e em uma solução ácida de hexafluorzircônio ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ). Uma vez que as peças foram revestidas com fosfato e zircônia, procedeu-se a aplicação de um sistema de pintura sobre a superfície. Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e técnicas de polarização foram realizados em paralelo com medições de microscopia de força atômica (MFA) e microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG). Os resultados revelaram que o desempenho à corrosão da camada de fosfato foi superior às camadas de conversão de zircônia para amostras sem pintura. No entanto, para amostras pintadas a resistência à corrosão obtidas pelo fosfato e a zircônia são da mesma ordem.

Costa et al. (46) estudaram o desempenho de revestimentos de zircônio e corantes baseados em taninos (polifenóis de origem vegetal) sobre substratos de zinco obtidos por eletrodeposição em meio alcalino, em relação aos revestimentos de cromato ( $\text{CrIII}$  e  $\text{CrVI}$ ). A deposição da zircônia foi feita por imersão em hexafluorzircônio. Os resultados obtidos dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e testes em câmara úmida mostraram comportamentos semelhantes entre a zircônia e o revestimento de cromato ( $\text{CrIII}$ ).

Gusmano et al. (9) obtiveram camadas de óxido de zircônio via sol-gel sobre substratos de alumínio 1050, usando diferentes precursores e tempos de cura. A caracterização do revestimento foi realizada por microscopia de força atômica (MFA), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e análises de

corrosão por ruído eletroquímico (ENA). Encontrou-se que o revestimento de  $\text{ZrO}_2$  sobre a superfície de alumínio era amorfo, homogêneo, com espessura entre 18 a 30 nm e apresentou resistência à corrosão comparável com os tratamentos de cromato industriais.

Ibañes et al. (47) trabalharam com revestimentos de zircônia produzidos por spray em lâminas de alumínio. Estudos de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) concluíram que a camada de zircônia formada é de característica densa e pouco porosa, cobrindo homogeneamente a superfície do substrato. Ensaio eletroquímicos demonstraram que a resistência à corrosão foi incrementada em atmosferas salinas e condições ácidas por mais de uma ordem de magnitude com respeito às lâminas de alumínio não tratadas.

Cerezo et al. (48) centraram seus estudos no processo de formação das camadas de zircônia modificadas com Cu em substratos de alumínio (AA) 6014, aço laminado a frio e aço galvanizado. Para isto, foram realizadas medições de potencial de circuito aberto (OCP) durante a deposição do óxido de zircônia. A distribuição elementar foi analisada por espectroscopia de elétrons Auger (AES-FE). Além disso, a composição química da superfície do revestimento foi avaliada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os resultados mostraram que o mecanismo de formação do revestimento de conversão é o mesmo para diferentes tipos de metais base. Não obstante, a espessura do revestimento e a cinética de deposição foram dependentes da química do substrato.

### **3.5 Teste eletroquímico (Avaliação da resistência à corrosão)**

#### **3.5.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)**

Espectroscopia de impedância eletroquímica é uma poderosa técnica amplamente usada nos estudos de corrosão, principalmente aqueles que envolvem sistemas heterogêneos e revestimentos orgânicos tais como pinturas. Esta técnica eletroquímica não é destrutiva e, portanto, pode ser usada para seguir a evolução de um sistema de revestimento quando se expõe a uma atmosfera agressiva (49).

As medidas são realizadas em uma faixa de frequência, de forma que diferentes processos físicos e químicos possam ser separados por suas constantes de tempo. O intervalo de frequência tipicamente usado é de 100 kHz a 10 mHz com uma amplitude na faixa de 5 mV a 50 mV. A perturbação aplicada deve ser suficientemente pequena para garantir uma resposta linear e manter o sistema no quasi-equilíbrio (50).

A partir dos dados de impedância, o sistema em estudo pode ser modelado como um circuito elétrico que contém elementos como capacitores, indutores e resistores, que representam cada um dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem no sistema. Quando uma corrente alternada é aplicada a esses elementos, a corrente resultante é obtida usando a lei de Ohm. À passagem de corrente pode ser expressa como um número complexo, onde a resistência corresponde à parte

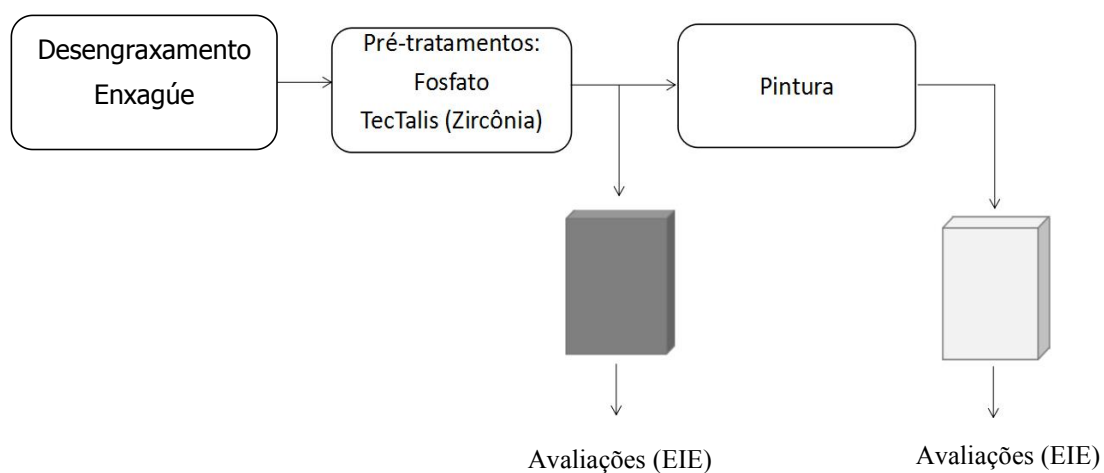
real e a capacitância e a indutância, combinadas, correspondem à parte imaginária (51).

No caso de revestimentos orgânicos em condições de serviço, a resposta capacitiva é observada em alta frequência ( $10^5$ - $10^3$  Hz) com resistências à corrosão de  $10^9$  ohms/cm<sup>2</sup> a  $10^8$  ohms/cm<sup>2</sup> (20). Estes revestimentos requerem uma metodologia eficiente para avaliar suas propriedades anti-corrosivas, uma vez que começam a degradar com o tempo. A implementação de métodos eletroquímicos que permitem a rápida detecção de micro-defeitos, perda das propriedades de barreira, delaminação, etc, converte-se de vital importância a fim de não comprometer a durabilidade do material (19).

## 4 METODOLOGIA

A metodologia experimental compreendeu quatro etapas principais: caracterização dos corpos-de-prova, avaliação da resistência à corrosão via espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) antes e depois do processo de pintura, determinação da porosidade dos revestimentos de conversão, e realização de testes acelerados de corrosão.

Na Figura 7 descreve-se o procedimento que foi adotado em cada uma destas etapas.



**Figura 7:** Fluxograma do procedimento experimental.

### 4.1 Corpos-de-prova

As amostras usadas neste estudo foram fornecidas pela Usiminas, na forma de chapas de aço galvanizado com tratamentos de fosfato (GI-F) e zircônia (GI-T) com dimensões de 100 mm x 150 mm.

#### 4.1.1 Aço galvanizado (GI)

Aços ultra baixo carbono revestidos com uma camada de zinco puro (*Galvanized*), foram retiradas da linha de Galvanização da Usiminas. Denomina-se GI ou hot-dip o aço que após a galvanização por imersão a quente, não recebeu tratamento térmico.

#### 4.1.2 Aço galvanizado fosfatizado (GI-F)

O tratamento de conversão usado foi o fosfato tricatiônico, após ser feito o desengraxamento e lavagem da amostra. As etapas e condições do processo estão descritas na Tabela:

**Tabela 1:** Parâmetros do processo de fosfatização

|                             |                    |     |          |
|-----------------------------|--------------------|-----|----------|
| <b>Desengraxamento</b>      | Parco Cleaner 1522 | 300 | 55 a 65  |
|                             | NA DA              |     |          |
| <b>Enxágüe</b>              | Água industrial    | 90  | Ambiente |
| <b>Refinador</b>            | Fixodine           | 45  | Ambiente |
| <b>Fosfato tricatiônico</b> | Granodine 958 R    | 191 | 50 a 55  |
| <b>Enxágüe</b>              | Água industrial    | 60  | Ambiente |
| <b>Passivador</b>           | Parcolene 90 A     | 45  | Ambiente |
| <b>Enxágüe</b>              | Desmineralizada    | 45  | Ambiente |

#### 4.1.3 Aço galvanizado tratado com zircônia (GI-T)

O tratamento superficial à base de hexafluorzircônio foi efetuado conforme as especificações do fornecedor do produto que são apresentadas na Tabela 2.

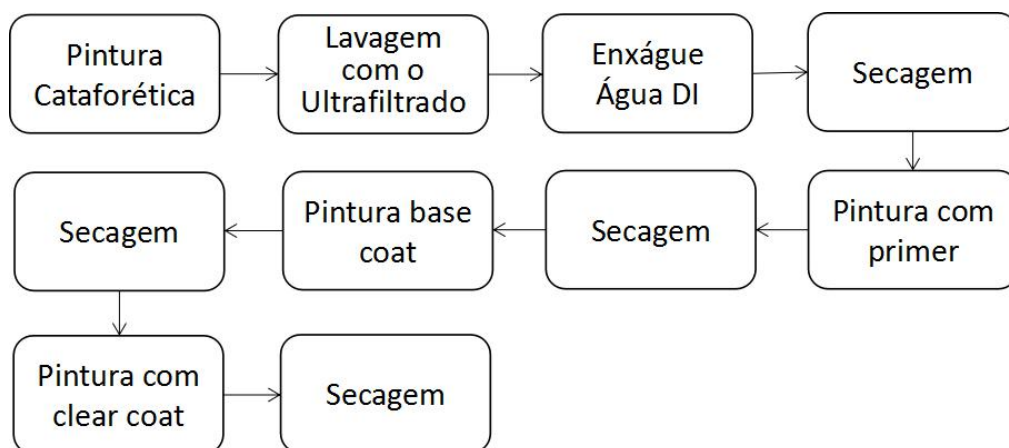
**Tabela 2.** Parâmetros de controle do processo de pré-tratamento de superfícies metálicas com revestimentos nanocerâmicas à base de zircônia.

|                    |            |
|--------------------|------------|
| pH                 | 4          |
| Temperatura (°C)   | 25         |
| Tempo (s)          | 90         |
| Concentração (p/v) | 90 mg/L Zr |

#### 4.1.4 Esquema de pintura

Parte dos corpos de prova com fosfato e zircônia foram revestidos com uma resina epóxi. O sistema de pintura aplicado compreende os seguintes estágios (49) apresentados na Figura 8:

- Pintura cataforética: aplicação catódica da ordem de 25 µm de espessura. A principal finalidade é aumentar a proteção contra corrosão.
- Tinta de fundo (primer): camada de 25 µm a 30 µm de espessura.
- Tinta de acabamento (base colour coat): aplicação de uma camada de 15 µm a 25 µm de espessura, fornece a cor final desejada pelo cliente.
- Verniz (clear coat): aplicação de uma camada de 35 µm a 50 µm para proporcionar brilho e realçar a cor.



**Figura 8:** Processo de pintura para as amostras de aço galvanizado tratado com fosfato e zircônia.

## 4.2 Caracterização dos corpos-de-prova

Análises a partir de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão em energia foram realizadas sobre amostras de aço galvanizado tratados com fosfato e zircônia, com o objetivo de obter informação sobre a morfologia dos revestimentos. O equipamento utilizado foi um Microscópio FIB-Quanta FEG 3D FEI com voltagem de 5 kV a 15kV.

## 4.3 Avaliação de resistência à corrosão

### 4.3.1 Corpos de prova sem pintura

Antes de cada ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foi medido o potencial de circuito aberto (Open Circuit Potential-OCP), durante 3600 segundos, para determinar o potencial de estabilização do sistema.

Uma vez concluídos os testes de OCP, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude de 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto. As medidas de impedância foram realizadas em triplicata utilizando a mesma amostra.

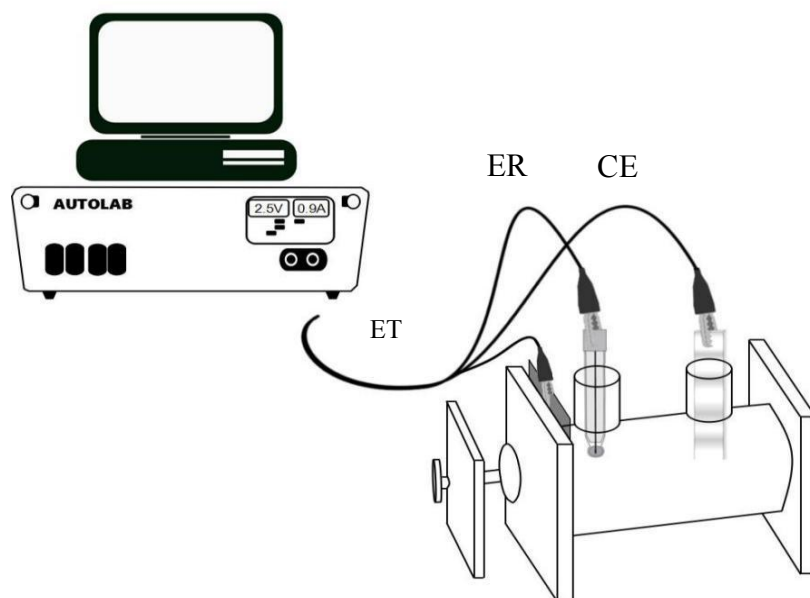
#### **4.3.2 Corpos de prova com pintura**

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para as amostras pintadas foram feitas a diferentes tempos de imersão (60,80,100 e 120 dias) em uma solução de NaCl 3,5% m/v, a fim de estudar o comportamento da camada de conversão com o passar do tempo.

Os ensaios de EIE foram realizadas no potencial de circuito aberto com um período de estabilização de 3600 segundos. Utilizou-se um intervalo de frequência de 10 kHz a 10 mHz, com uma amplitude de 10 mV.

### 4.3.3 Montagem experimental

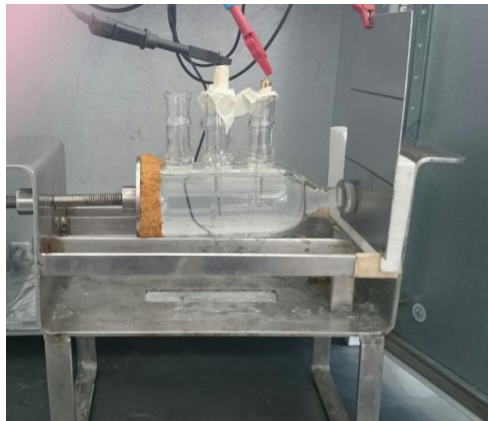
Os testes eletroquímicos foram realizados usando o sistema experimental mostrado na Figura 9.



**Figura 9.** Esquema de montagem do sistema de medição eletroquímica para os estudos de espectroscopia impedância eletroquímica. Eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contra eletrodo (CE). Fonte: Autor.

O potenciostato usado foi um AUTOLAB PGSTAT 252 e os dados foram tratados pelo programa Zview versão 2.9 com auxílio do programa Origin 8.0.

As medidas eletroquímicas foram realizadas com uma solução de NaCl 3,5% m/v, usando uma célula eletroquímica tipo prensa (Figura) de três elétrodos. O eletrodo de trabalho (ET) foram amostras de aços galvanizados tratados com fosfato e zircônia com área exposta de  $1,3 \text{ cm}^2$ , um eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl(sat) (ER) e um contra eletrodo (CE) de platina.



**Figura 10.** Montagem da célula eletroquímica. Fonte: Autor.

#### **4.4 Determinação da porosidade em amostras tratadas com fosfato e zircônia sem pintura**

A porosidade dos revestimentos de conversão à base de fosfato e zircônia foi determinada via espectroscopia de impedância eletroquímica e análise de Tafel.

A porosidade dos revestimentos pode ser avaliada a partir da Equação 6 (30):

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \times 10^{-\Delta E_{corr} / \beta_a} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde P é a porosidade,  $R_{ps}$  a resistência à polarização do substrato,  $R_p$  a resistência à polarização do substrato revestido,  $\Delta E_{corr}$  a diferença de potencial entre o substrato e o substrato revestido e  $\beta_a$  é o coeficiente de Tafel anódico para o substrato (30,55).

Os valores de  $E_{corr}$  e  $R_p$  para os substratos com e sem revestimento foram determinados previamente por medida do potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Para obtenção do coeficiente de Tafel anódico para o substrato, foi realizada a análise de Tafel, com polarização de  $\pm 250\text{mV}$  em relação ao potencial de circuito aberto (Open Circuit Potential-OCP), e velocidade de varredura de  $0,167\text{mV/s}$ . O eletrodo de referência foi de  $\text{Ag/AgCl/KCl(sat)}$  e o contra-eletrodo de platina. O meio eletrolítico foi uma solução aquosa de  $\text{NaCl}$  3,5% m/v.

#### **4.5 Testes acelerados de corrosão**

Antes dos testes de corrosão, os corpos de prova foram danificados mecanicamente com uma ferramenta de usinagem com ponta de carbeto de tungstênio até atingir o metal base, conforme a norma NBR 8754 (53). A incisão foi feita na diagonal do corpo de prova, com uma distancia entre a região riscada até suas bordas de 20 mm. Todas as bordas foram protegidas com uma camada de tinta adicional.

As amostras de aço galvanizado tratados com fosfato (GI-F) e zircônia (GI-T), após ser feita a incisão, foram expostas a um teste acelerado de corrosão e a um teste de campo com aspersão.

A determinação do avanço médio da corrosão após testes acelerados, foi realizada conforme demonstrado na Figura 11. Primeiramente, foram registradas fotografias (25x de ampliação) das amostras riscadas com uma câmara digital acoplada a um microscópio ótico. Em seguida, foram realizadas 10 medidas ao longo do risco do avanço da corrosão a partir de análises de imagem utilizando o

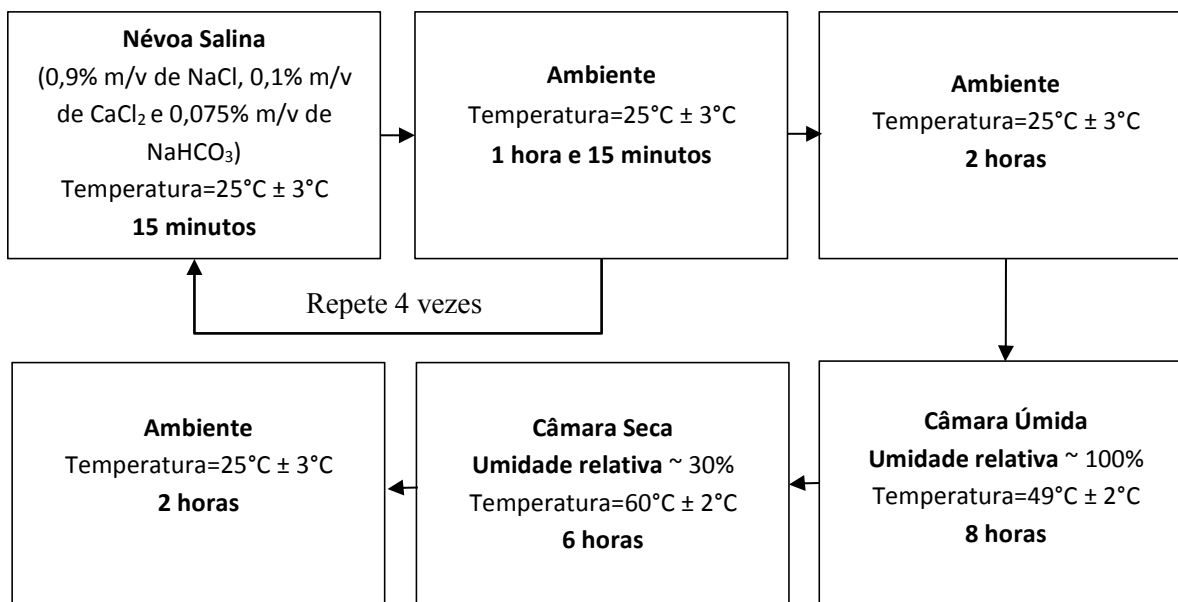
software ImageJ. Por último, foi calculada a média das 10 medidas para cada corpo de prova.



**Figura 11.** Representação da determinação de avanço da corrosão em chapas de aço, após testes acelerados de corrosão. Fonte: Autor.

#### **4.5.1 Teste acelerado de corrosão GM 14872**

O teste GM 14872 (54) foi desenvolvido pela General Motors para avaliação de esquemas de pintura em veículos. A duração do teste foi de 160 ciclos e cada ciclo tem duração de 24 horas, que esta subdividido nas seguintes etapas apresentadas na Figura 12.



**Figura 12.** Etapas do teste acelerado de corrosão GM 14872 para um ciclo de 24 horas.

Foram ensaiadas durante 3840 horas (160 ciclos) amostras riscadas de aço galvanizado revestidas com fosfato (GI-F) e zircônia (GI-T) nas dimensões 100 mm × 150 mm.

#### 4.5.2 Teste de corrosão com aspersão de solução salina

O ensaio de campo com aspersão salina foi realizado de acordo com a norma ISO 11474 (55). Os corpos de prova foram expostos às condições ambientais locais de umidade, temperatura, efeitos de ventos e radiação solar. No presente estudo, foi utilizada uma solução a 3% m/v de NaCl, aspergida duas vezes por semana sobre amostras de (GI-F) e (GI-T) nas dimensões 100 mm × 150 mm.

Os corpos de prova danificados mecanicamente foram expostos a uma atmosfera industrial na Mini-estação de Corrosão da Usiminas e retirados para avaliação da propagação da corrosão após 1 ano de exposição.

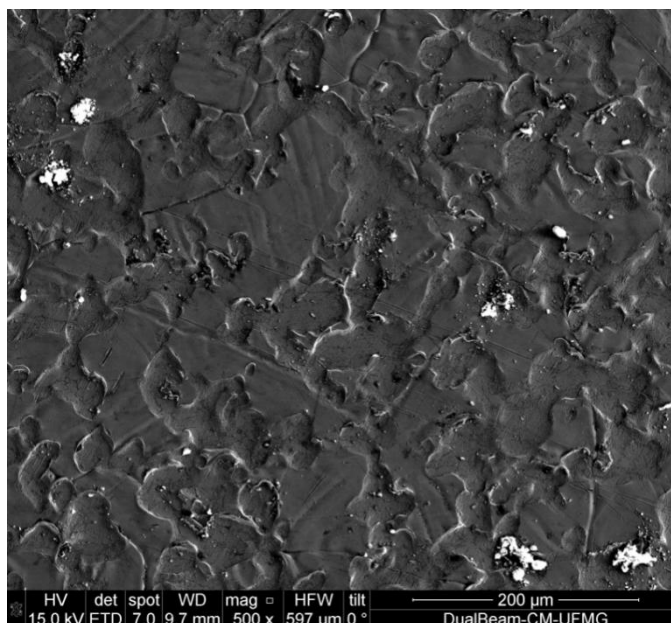
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos através dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia dispersiva em energia, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), análise de Tafel e ensaios acelerados de corrosão.

### 5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A seguir, apresenta-se as micrografias dos corpos de prova para os aços galvanizados (GI), aços galvanizados tratados com fosfato (GI-F) e aços galvanizados tratados com zircônia (GI-T), produzidos na linha industrial da Usiminas.

A morfologia do aço galvanizado (GI), analisado via MEV, é apresentada na Figura 13.

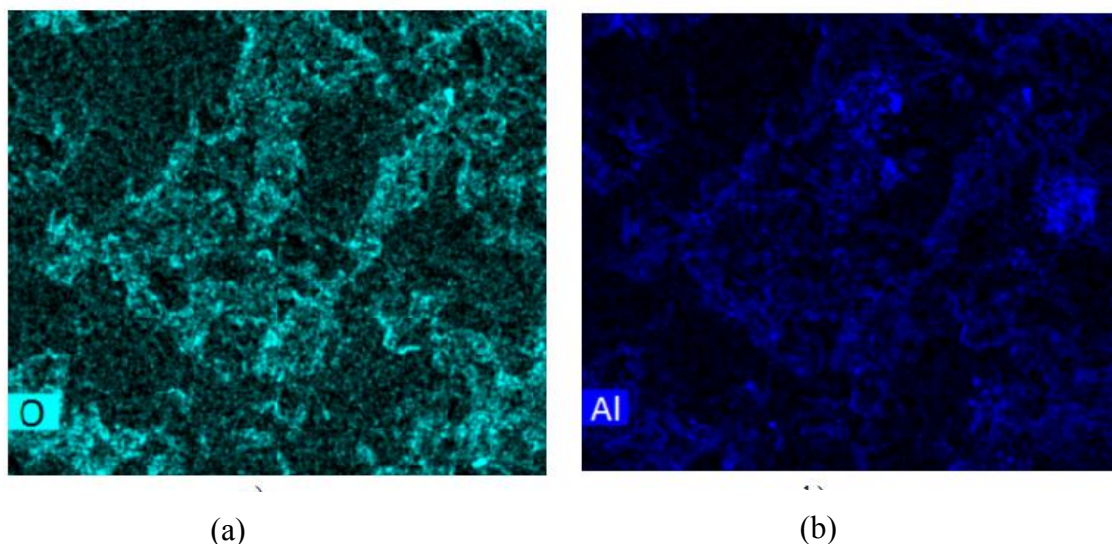


**Figura 13.** Morfologia da superfície do aço galvanizado (GI), observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ampliação 500x.

Observa-se na Figura 13 que os cristais da camada de zinco são planos e apresentam uma morfologia em formato de dendritas, como se fossem ramos. O aspecto de cristais na forma minimizada é feito através da adição de um aditivo nucleante, e pelo controle de temperatura com rápido resfriamento, o que leva a uma alta taxa de nucleação e crescimento acelerado, a fim de se obter uma melhor estética da superfície após o processo de pintura.

Neste tipo de aço galvanizado (GI), é possível verificar a presença de alumínio sobre a camada de zinco (Figura 14). O alumínio é adicionado intencionalmente no processo de produção de aços (GI) com o objetivo de inibir a reação entre Fe-Zn e formar assim uma camada de zinco puro (23).

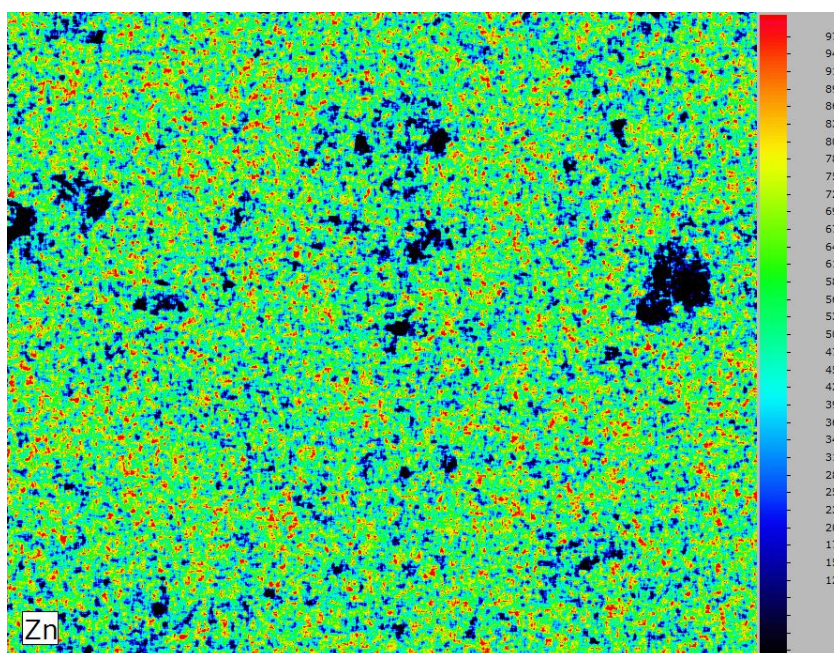
Na Figura 14 (a) e (b) são apresentados os resultados de EDS para os elementos alumínio (Al) e oxigênio (O) para o aço galvanizado (GI).



**Figura 14.** Mapeamento químico via EDS dos elementos (O) e (Al) em uma amostra de aço galvanizado (GI) a) elemento O e b) elemento Al.

O mapeamento por EDS (Figura 14b) confirmou a presença significativa de alumínio, no entanto, mostra-se distribuído de forma isolada na maior parte da região analisada. Por outro lado, na Figura 14a exibe-se a distribuição de oxigênio, o qual encontra-se sobreposto ao alumínio. O alumínio é um metal muito reativo que se combina com o oxigênio facilmente.

Na Figura 15 é possível observar o mapeamento por EDS para o elemento zinco (Zn).

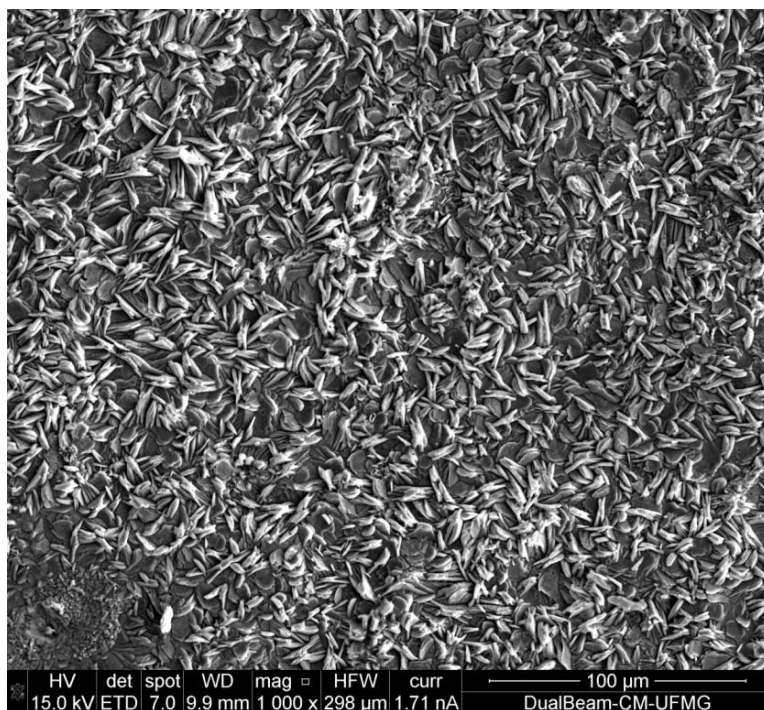


**Figura 15.** Mapeamento químico via EDS do elemento Zn em uma amostra de aço galvanizado (GI).

A Figura 15 mostra uma distribuição não homogênea do zinco sobre toda a amostra. A coloração vermelha refere-se a uma maior concentração por parte do Zn e o azul está relacionado a concentrações mais baixas. Nota-se que as regiões de cor azul da Figura 15 correspondem às áreas onde se tem maior presença de

alumínio (Figura 14b), agindo como impurezas ou intermetálicos que comprometem a continuidade e desempenho do revestimento metálico.

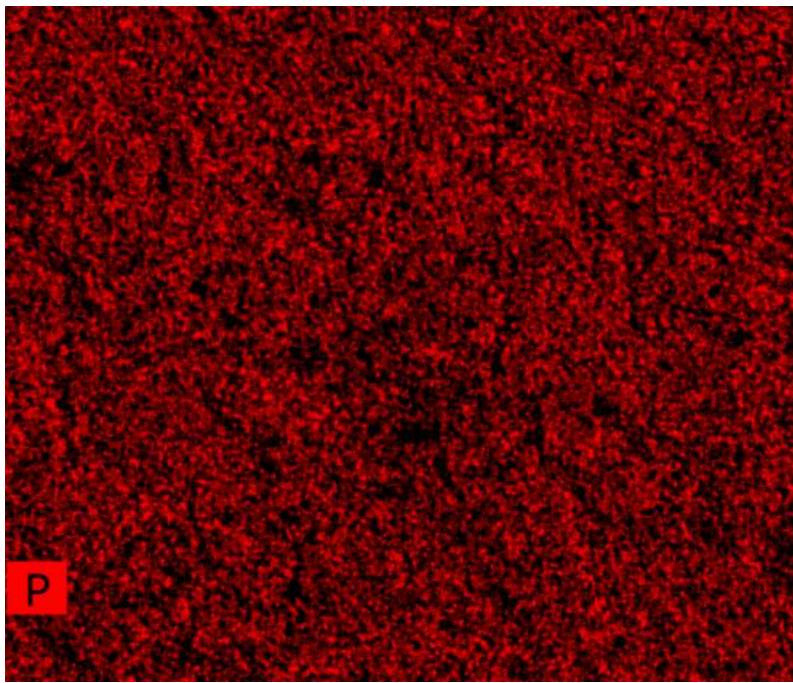
A morfologia do aço galvanizado tratado com fosfato (GI-F), analisada via MEV, é apresentada na Figura 16.



**Figura 16.** Morfologia da superfície do aço galvanizado tratado com fosfato (GI-F), observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ampliação 1000x.

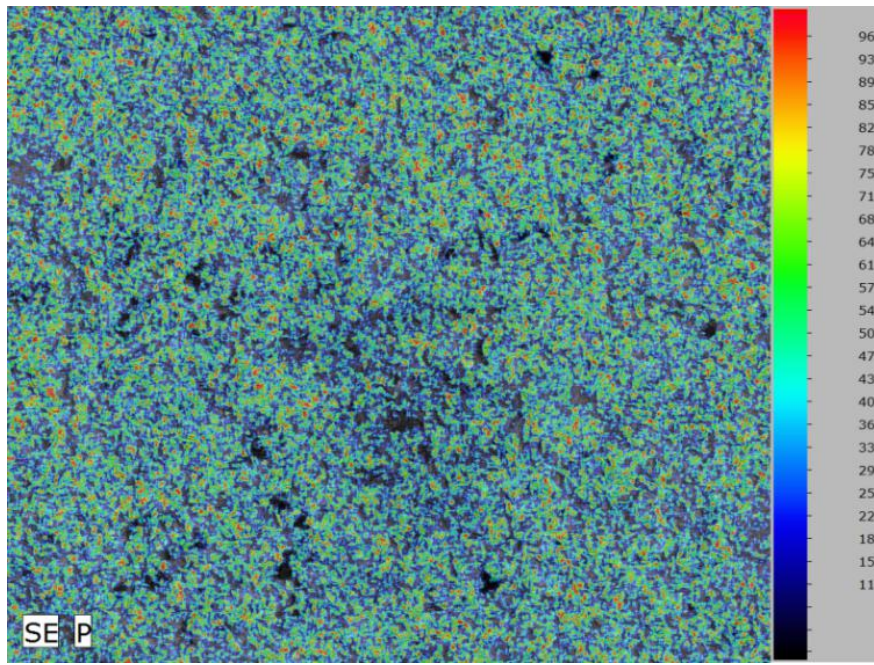
A micrografia da Figura 16 mostra que os revestimentos de fosfato alteram a morfologia da superfície do aço galvanizado (GI) devido à formação de cristais que possuem forma de pétalas com aspecto e tamanho uniformes. A literatura reporta que, no caso de aços galvanizados, a única fase presente é a hopeíta  $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , a qual tem uma baixa resistência em ambientes alcalinos e ácidos (30).

Nas Figuras 17 e 18, são apresentados os resultados de EDS para o elemento fósforo (P).



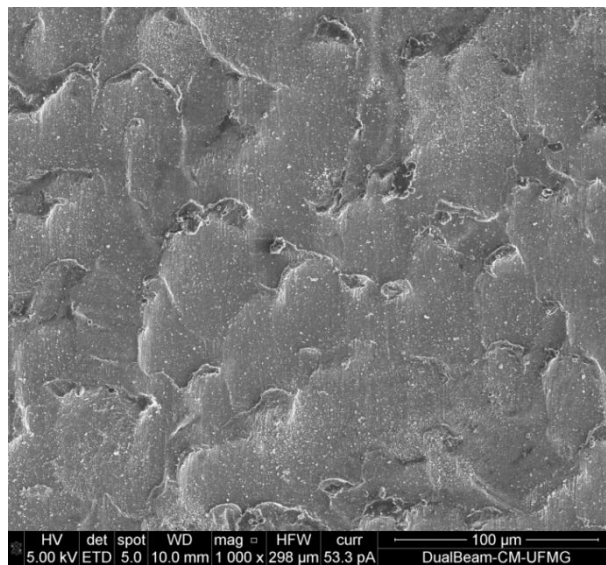
**Figura 17.** Mapeamento químico via EDS do elemento P em uma amostra de aço galvanizado tratado com fosfato (GI-F)

O mapeamento químico da Figura 17 confirma a presença das camadas de fosfato sobre a superfície do aço galvanizado. É possível perceber uma distribuição homogênea do revestimento, no entanto, são observadas descontinuidades na superfície do filme que estão associados à existência de poros. Na Figura 18, as regiões de cor azul são referentes à baixa concentração de (P) e representam a área de substrato exposta ao meio.

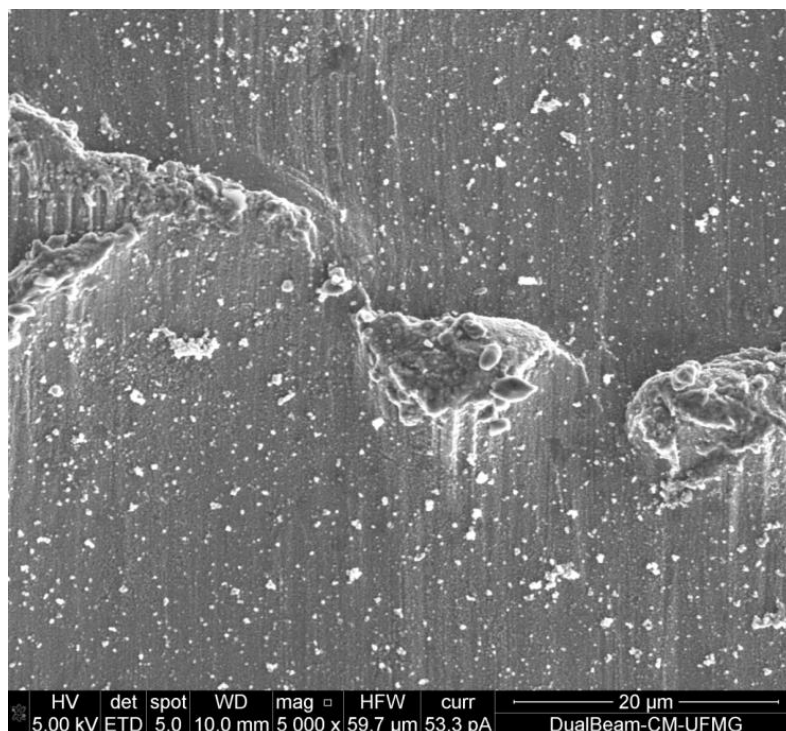


**Figura 18.** Mapeamento químico via EDS do elemento P em uma amostra de aço galvanizado tratado com fosfato (GI-F).

A morfologia do aço galvanizado tratado com zircônia (GI-T), analisada via MEV, é apresentada nas Figuras 19 e 20.



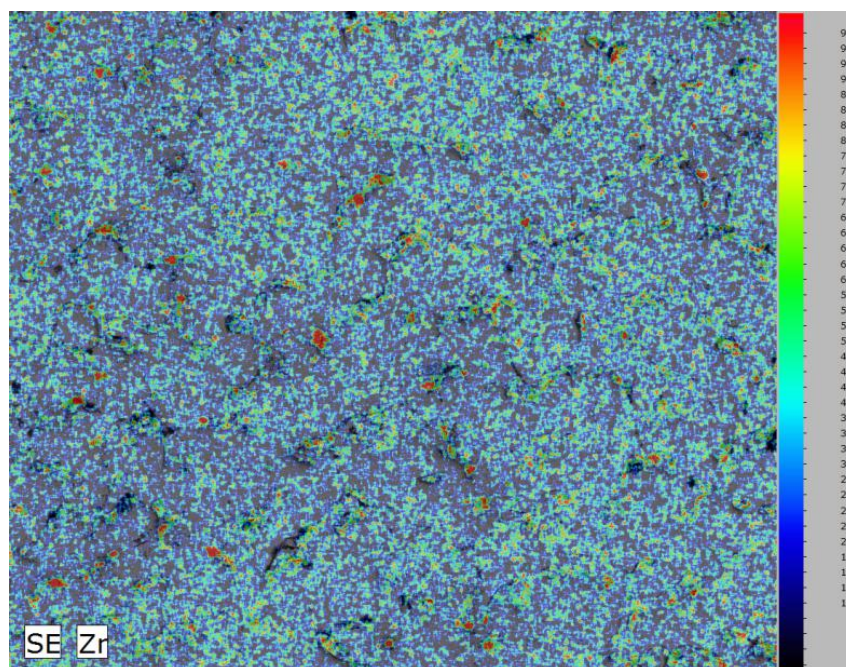
**Figura 19.** Morfologia da superfície do aço galvanizado tratado com zircônia (GI-T), observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ampliação 1000x.



**Figura 20.** Morfologia da superfície do aço galvanizado tratado com zircônia (GI-T), observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ampliação 5000x.

Nas Figuras 19 e 20 é possível visualizar as partículas constituintes da camada de zircônia, aparecendo como pequenos aglomerados redondos. As micrografias revelam que a natureza da camada depositada sobre aço galvanizado não é contínua, isto significa que agentes oxidantes podem facilmente corroer o substrato ao penetrar através dos defeitos do filme.

O mapeamento por EDS do revestimento de zircônia é apresentado na Figura 21.



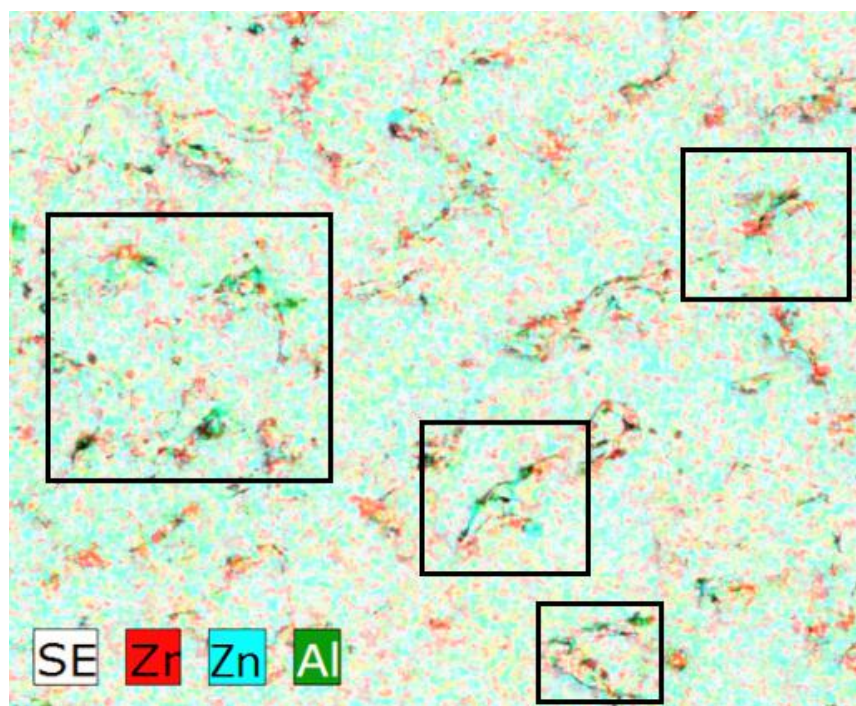
**Figura 21.** Mapeamento químico via EDS do elemento Zr em uma amostra de aço galvanizado tratado com zircônia (GI-T).

A Figura 21 mostra uma distribuição da zircônia de forma localizada sobre o substrato de aço galvanizado (GI), onde nas regiões vermelhas ocorre maior deposição da zircônia, enquanto nas regiões azuis a deposição ocorreu em menor proporção.

Diferentes artigos relatam que a zircônia deposita preferencialmente em defeitos superficiais ou partículas intermetálicas, o que deve ser considerado no momento de escolher os parâmetros de deposição do revestimento (40, 45). Verdier et al. (43) relataram que a formação da camada de zircônia ocorreu nas áreas ricas em alumínio e nas regiões próximas. No entanto, a nucleação do

revestimento de conversão sobre estes defeitos superficiais coloca um problema adicional, já que a taxa de deposição do processo é reduzida rapidamente, uma vez que vai-se distanciando destes defeitos presentes no substrato (43)

Na Figura 22 estão apresentados, de forma conjunta, os resultados obtidos por EDS para os elementos zircônio (Zr), zinco (Zn) e alumínio (Al).



**Figura 22.** Mapeamento químico via EDS dos elementos Zr, Zn e Al em uma amostra de aço galvanizado tratada com zircônia (GI-T).

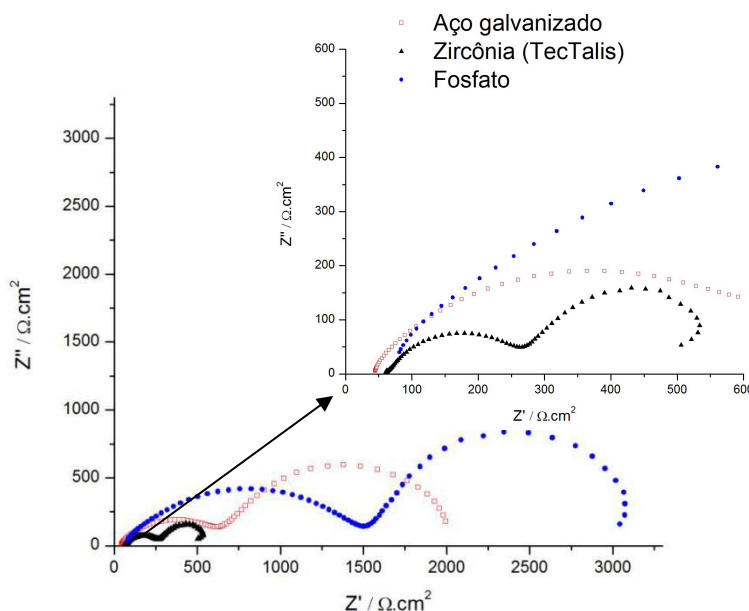
A partir das análises do mapeamento químico via EDS dos elementos Zr, Zn e Al (Figura 22) em uma amostra de aço galvanizado tratada com zircônia (GI-T), pôde ser observado que as áreas onde se tem uma maior presença de Zr (cor vermelho) coincidem com a distribuição de alumínio na superfície do aço (cor verde escuro), podendo verificar algumas regiões onde os dois elementos

encontram-se sobrepostos. Isto pode sugerir que a zircônia é atraída sobre estas impurezas ricas em alumínio, coincidindo com o reportado por Verdier et al. (43).

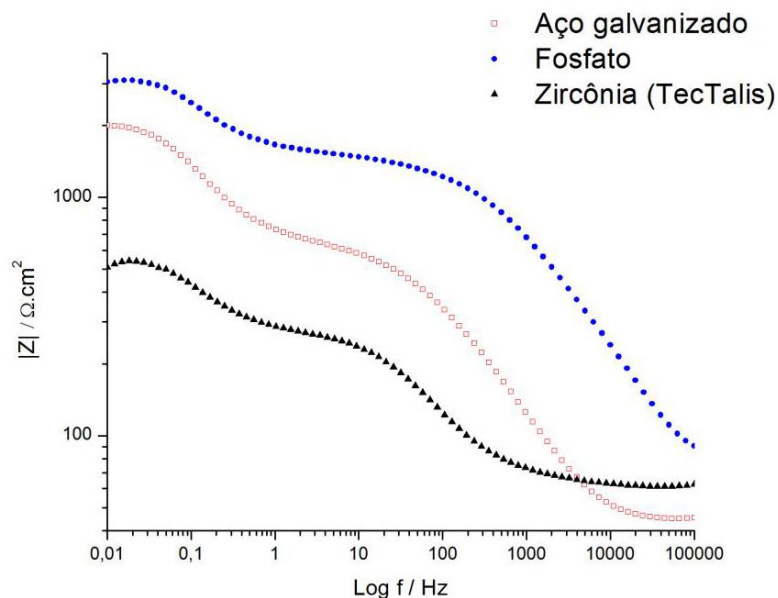
### 5.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (Amostras sem pintura)

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados sobre substratos de aço galvanizados com tratamentos de fosfato e zircônia antes e depois do processo de pintura, com o objetivo de avaliar se o revestimento nanocerâmico tem propriedades de proteção melhores com relação ao processo industrial usado atualmente.

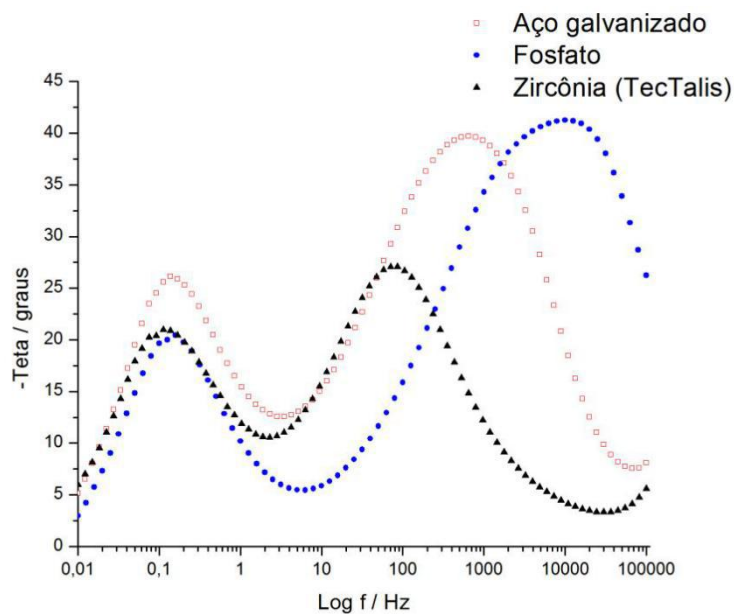
Os resultados apresentados nas Figuras 23 a 25 correspondem aos diagramas de Nyquist e Bode, obtidos para amostras tratadas com zircônia, fosfato e sem pré-tratamento (aço galvanizado).



**Figura 23.** Diagrama de Nyquist para amostras de aço galvanizado sem tratamento ( $\square$ ), aço galvanizado com tratamento de fosfato ( $\bullet$ ) e aço galvanizado com tratamento de zircônia ( $\blacktriangle$ ).



**Figura 24.** Diagrama de Bode (módulo de impedância versus frequência) para amostras de aço galvanizado sem tratamento (□), aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲).



**Figura 25.** Diagrama de Bode (ângulo de fase versus frequência) para amostras de aço galvanizado sem tratamento (□), aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲).

Nota-se para cada sistema da Figura 23, a presença de dois arcos característicos do processo de cinética de reação por transferência de carga; o primeiro, em altas frequências, refere-se à resistência a transferência de carga na interface eletrodo-solução eletrolítica, o segundo, na região de baixas frequências, refere-se à transferência de carga na interface revestimento/substrato.

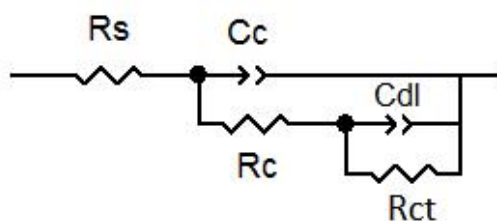
O diagrama de Bode da Figura 25 mostra dois pontos de máximo bem definidos na curva ângulo de fase versus frequência, o que confirma a existência dos dois arcos capacitivos observados no diagrama de Nyquist da Figura 23. Com relação ao ponto de máximo na região de altas frequências, o aço revestido com fosfato apresentou o maior caráter capacitivo e o aço recoberto com zircônia o caráter mais resistivo, e, assim, o menor caráter de proteção. Na região de baixa frequência, o aço galvanizado apresentou o maior ângulo de fase e a característica mais capacitiva e os dois aços galvanizados e revestidos apresentaram o maior caráter resistivo.

A partir dos diagramas da Figura 24 é possível notar que as amostras tratadas com fosfato apresentam um módulo de impedância  $|Z|$  próximo ao aço galvanizado sem tratamento, isto indica que as camadas de fosfato por si só não apresentam um bom desempenho frente à corrosão, precisando de tratamentos suplementares, tais como revestimentos orgânicos. Por outro lado, na ausência de defeitos ou poros o comportamento de um revestimento encontra-se próximo a um capacitor puro ( $90^\circ$  para o ângulo de fase). Para o caso do fosfato, os valores do ângulo de fase (Figura 25) situam-se perto a  $40^\circ$ , sugerindo que a camada de fosfato tem um comportamento mais resistivo que capacitivo.

De acordo com o diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) apresentado na Figura 23 para as amostras de aço galvanizado tratadas com zircônia, obteve-se que, ao contrário do esperado, o aço galvanizado revestido com zircônia apresentou um módulo de impedância com uma ordem de grandeza menor que para as amostras de aços galvanizados fosfatizadas e aços galvanizados sem tratamento, o que indica uma baixa resistência à corrosão por parte das amostras recobertas com zircônia em relação aos outros dois sistemas em estudo.

Selecionou-se o circuito elétrico equivalente da Figura 26 para representar os sistemas avaliados, considerando que todos os elementos do circuito proposto tenham um significado físico.

A Figura 26 mostra o circuito equivalente proposto para as amostras com fosfato, zircônia e de aço galvanizado.



**Figura 26.** Circuito elétrico equivalente representativo dos sistemas em corrosão.

Fonte: Ghanbari e Attar (2014).

A Tabela 3 apresenta os elementos do circuito equivalente da Figura 26.

**Tabela 3.** Elementos do circuito equivalente da Figura 26.

| <b>Símbolos</b> | <b>Descrição</b>                      | <b>Unidade</b> |
|-----------------|---------------------------------------|----------------|
| <b>Rs</b>       | Resistência da solução                | $\Omega.cm^2$  |
| <b>Rc</b>       | Resistência do poro                   | $\Omega.cm^2$  |
| <b>Rct</b>      | Resistência de transferência de carga | $\Omega.cm^2$  |
| <b>Cc</b>       | Capacitância do revestimento          | $F.cm^{-2}$    |
| <b>Cdl</b>      | Capacitância da dupla camada elétrica | $F.cm^{-2}$    |

A Tabela 4 lista os valores dos parâmetros eletroquímicos extraídos dos espectros EIE utilizando o circuito equivalente mostrado na Figura 26.

**Tabela 4.** Parâmetros eletroquímicos obtidos utilizando a técnica EIE. Onde  $R_p = R_c + R_{ct}$ .

| <b>Amostras</b>                 | <b>E<sub>corr</sub></b><br>(V) | <b>C<sub>c</sub></b><br>( $F.cm^{-2}$ ) | <b>C<sub>dl</sub></b><br>( $F.cm^{-2}$ ) | <b>Rs</b><br>( $\Omega.cm^2$ ) | <b>Rc</b><br>( $\Omega.cm^2$ ) | <b>R<sub>ct</sub></b><br>( $\Omega.cm^2$ ) | <b>R<sub>p</sub></b><br>( $\Omega.cm^2$ ) |
|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>Aço galvanizado</b>          | -1,017                         | $3,020 \times 10^{-5}$                  | 0,001                                    | 39,20                          | 591,8                          | 1619,0                                     | 2210,8                                    |
| <b>Galvanizado com Fosfato</b>  | -1,011                         | $4,880 \times 10^{-6}$                  | 0,009                                    | 46,82                          | 1505,0                         | 1779,0                                     | 3284,0                                    |
| <b>Galvanizado com Zircônia</b> | -1,010                         | $1,120 \times 10^{-4}$                  | 0,005                                    | 61,23                          | 224,0                          | 325,1                                      | 549,5                                     |

Em relação ao desempenho frente à corrosão, comparando os parâmetros de resistência à polarização ( $R_p$ ) da Tabela 4, relacionados com as amostras de aço galvanizado, fosfato e zircônia, é evidente o baixo rendimento do tratamento baseado em zircônia, exibindo valores de  $R_p = 549,5 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$  menores que o sistema de fosfato ( $R_p = 3284,0 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e aço galvanizado ( $R_p = 2210,8 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Isto pode ser explicado por duas razões: em primeiro lugar, a partir dos resultados de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia dispersiva em energia, pôde ser observado que a zircônia apresenta uma distribuição não uniforme sobre o substrato, o anterior é reportado por diferentes autores, que assinalam a existência de uma nucleação preferencial da zircônia sobre as áreas com atividades catódicas, dando como resultado uma camada porosa que permite a agentes oxidantes atingir a superfície do substrato. A segunda razão, a zircônia tem um potencial nobre similar à prata, o qual pode levar a formar pilhas galvânicas com outros metais menos nobres como é o caso do aço galvanizado, acelerando o processo de corrosão (45).

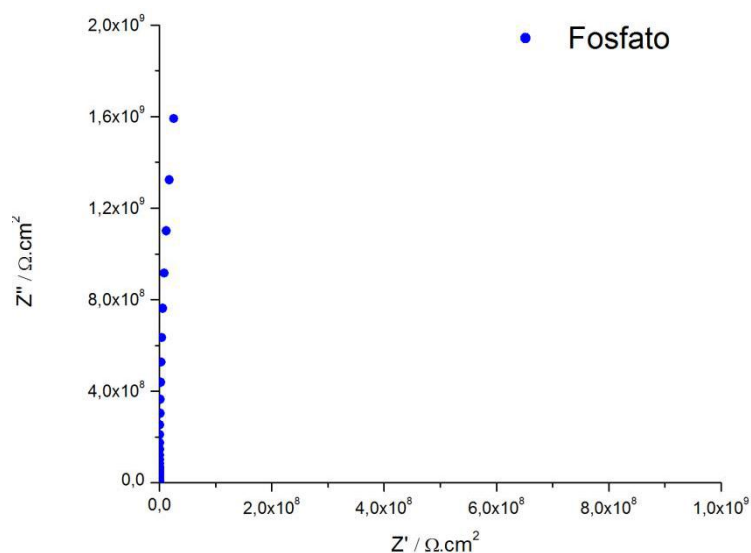
Mesmo que todas as medições de impedância foram realizadas usando o mesmo eletrólito encontram-se diferentes valores de resistência da solução,  $R_s$ . Este parâmetro varia de acordo com a área exposta das amostras e a concentração da solução. O valor de  $R_s$  foi mais alto para o aço revestido com zircônia, isto significa que a área exposta do aço tratado com zircônia foi maior em comparação com as outras duas amostras em estudo (30).

Os valores calculados de capacitância encontram-se de acordo com os valores de resistência à polarização da Tabela 4. Aços galvanizados tratados com zircônia mostraram maiores valores de capacitância comparados com os aços

galvanizados tratados com fosfato, sugerindo um baixo desempenho em frente à corrosão da camada de zircônia. Sistemas com baixas resistências e altas capacitâncias apresentam baixas propriedades protetoras e são associados com revestimentos porosos. A capacitância pode ser considerada proporcional à área de metal ativo, ao contrário da resistência, que diminui com o aumento da área ativa (56).

## 5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (Amostras com pintura)

Para o sistema de pintura usado sobre substratos de aço galvanizado tratados com zircônia e fosfato com 1 hora de imersão em uma solução de NaCl 3,5% m/v, observam-se valores de impedância com ordem de grandeza de  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (Figura 27), valores mais elevados de impedância podem gerar dispersões nos diagramas devido a limitações da instrumentação.

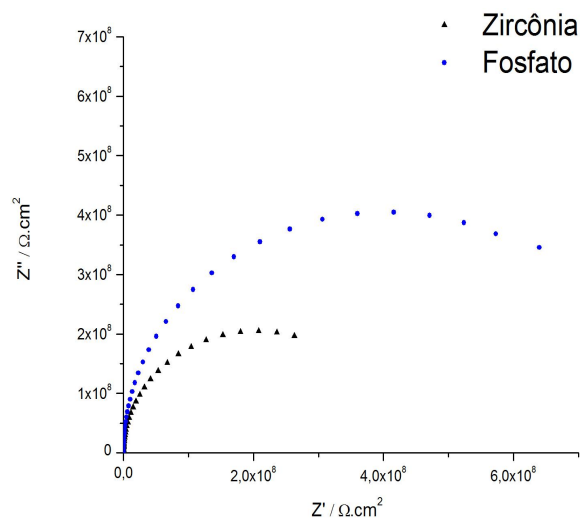


**Figura 27.** Diagrama de Nyquist para amostras de aço galvanizado tratadas com fosfato pintadas (●), com 1 hora de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.

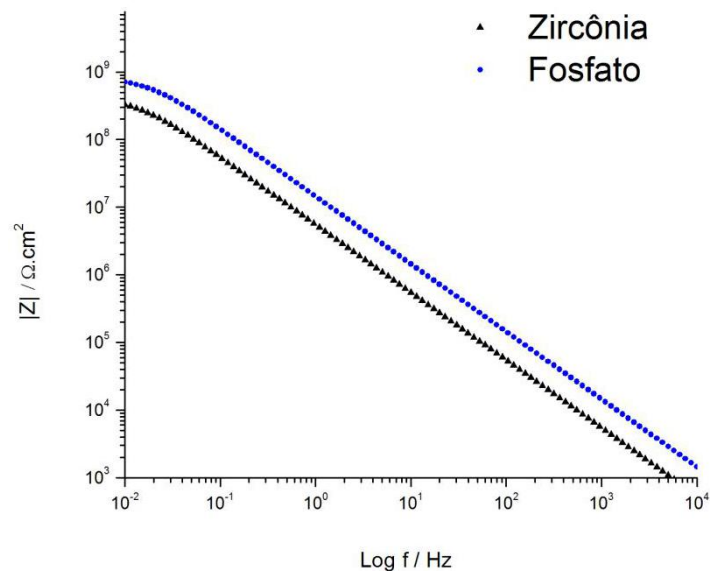
Na Figura 27, o diagrama de Nyquist mostra um comportamento capacitivo (linha reta) da pintura para 1 hora de exposição, já que, tempos de imersão pequenos são insuficientes para permitir a degradação da pintura, pois é necessário um certo período de tempo para que o eletrólito entre em contato com o metal.

Por outro lado, o diagrama de Nyquist da Figura 27 mostra que, para um revestimento (pintura) em bom estado, o total do módulo de impedância  $|Z|$  só considera o valor da impedância imaginária ( $Z''$ ), já que não existe interseção com o eixo real da impedância ( $Z'$ ).

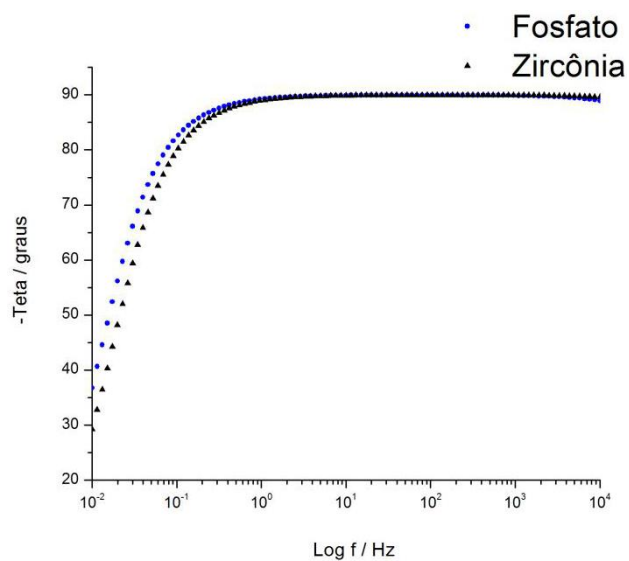
Os resultados dos ensaios de EIE para as amostras de fosfato e zircônia pintadas após 60, 80, 100 e 120 dias de imersão em uma solução de NaCl 3,5% m/v, são apresentados nas Figuras 28 a 39.



**Figura 28.** Diagrama de Nyquist para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 60 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v



**Figura 29.** Diagrama de Bode (módulo de impedância versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 60 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.



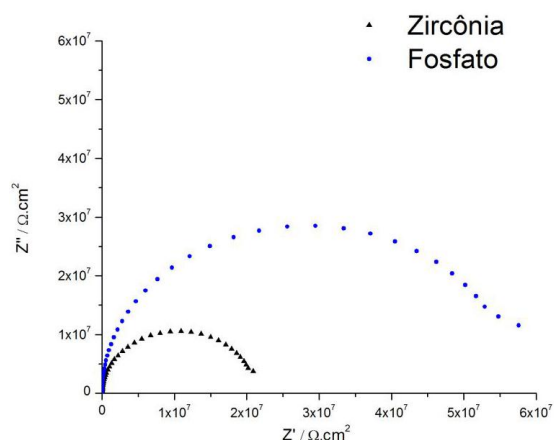
**Figura 30.** Diagrama de Bode (ângulo de fase versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 60 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.

Após 60 dias de imersão (Figura 28) observa-se claramente que, para a frequências mais baixas, a curva se dobra para o eixo resistivo, indicando que a degradação da pintura foi iniciada (57).

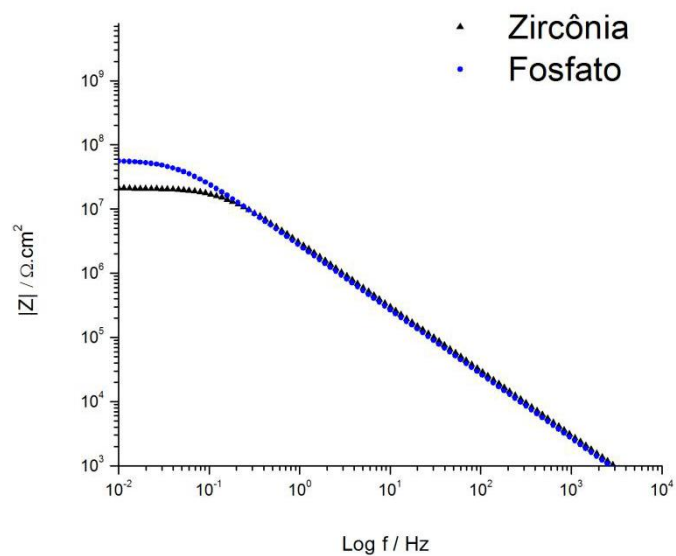
Mesmo que as propriedades protetoras das amostras de fosfato e zircônia são elevadas e apresentam comportamentos puramente capacitivos ( $90^\circ$  para o ângulo de fase, Figura 30), a impedância total do sistema diminui em uma ordem de grandeza após 60 dias de imersão. Posteriormente, as propriedades de barreira continuam diminuindo gradualmente com o tempo de exposição.

O diagrama de Bode da Figura 29 apresenta uma só um ponto de inflexão exibindo módulos de impedância  $|Z|$  em baixas frequências de  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , tanto para as amostras de fosfato como de zircônia. A resposta de impedância revela um comportamento inicial que está dominada pela capacitância do revestimento em altas frequências e em baixa frequência pela resistência do revestimento.

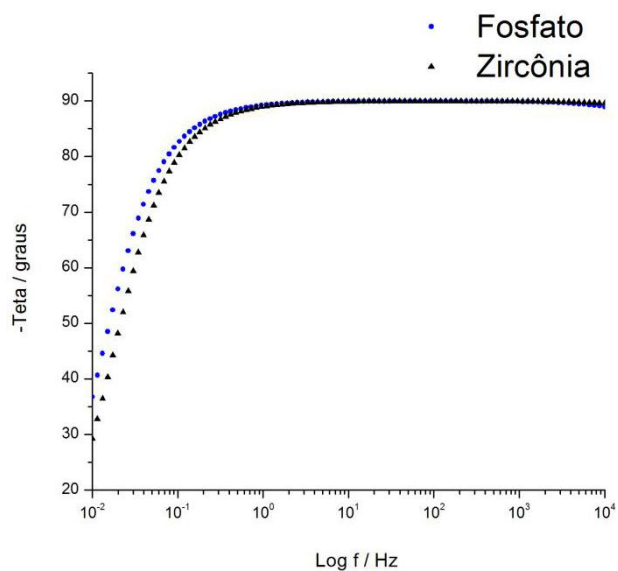
As Figuras 31 a 33 mostram o comportamento eletroquímico após as amostras ficarem 80 dias em contato com a solução de NaCl.



**Figura 31.** Diagrama de Nyquist para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 80 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.



**Figura 32.** Diagrama de Bode (módulo de impedância versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 80 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.

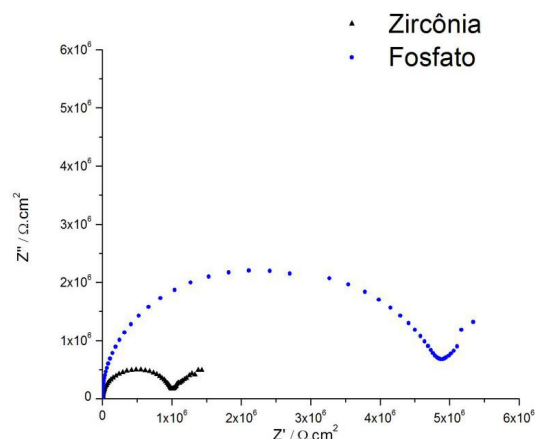


**Figura 33.** Diagrama de Bode (ângulo de fase versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 80 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.

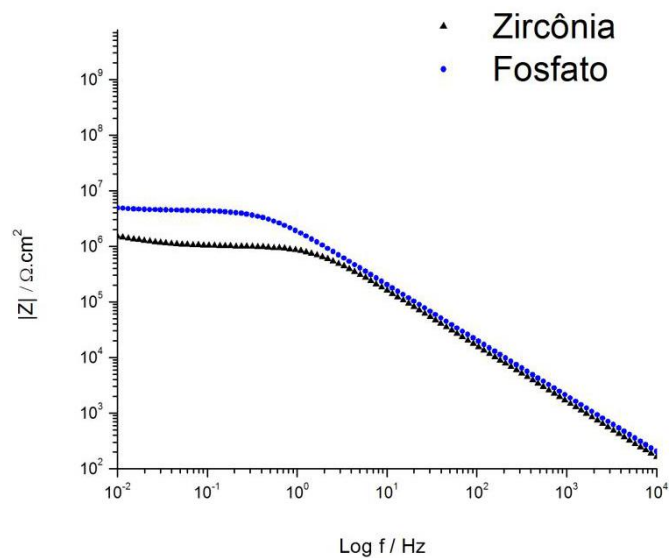
Após 80 dias de imersão, observa-se um semi-círculo capacitivo para as amostras tratadas com fosfato e zircônia. Com o aumento do tempo de imersão, a resistência à corrosão diminui, devido à penetração da água e à difusão de espécies iônicas através dos microporos presentes no revestimento orgânico (pintura) segundo a lei de Fick. Uma vez que as amostras encontram-se em contato com a solução de NaCl, o eletrólito penetra através da pintura, e estabelece caminhos condutores a diferentes profundidades dentro do revestimento (58).

Os semi-círculos presentes em alta frequência para as amostras de aço galvanizado tratados com fosfato e zircônia da Figura 31, exibem um diâmetro menor ao ser comparadas com as mesmas amostras após 60 dias de imersão. No entanto, valores de impedância de  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  foram registrados no diagrama de Bode da Figura 32, demonstrando um bom desempenho anticorrosivo para os dois sistemas em estudo.

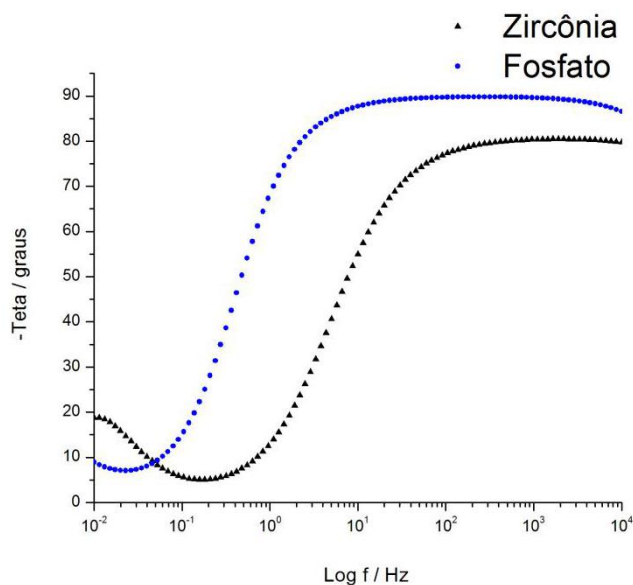
As Figuras 34 a 36 mostram o comportamento eletroquímico após as amostras ficarem 100 dias em contato com a solução de NaCl.



**Figura 34.** Diagrama de Nyquist para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 100 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.



**Figura 35.** Diagrama de Bode (módulo de impedância versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 100 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.



**Figura 36.** Diagrama de Bode (ângulo de fase versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 100 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.

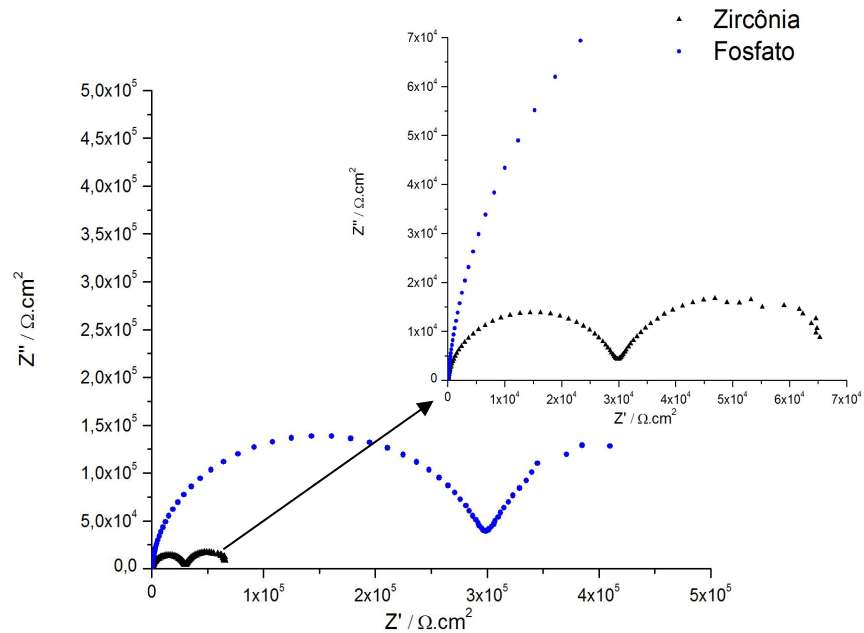
A partir do diagrama Nyquist da Figura 34, em conjunto com o diagrama de Bode da Figura 36, observa-se que para tempos maiores a 100 dias de imersão em solução de NaCl, começa-se a formar um segundo arco capacitivo, o que evidencia que o eletrólito atravessou o revestimento e agora encontra-se em contato com o substrato, dando início ao processo de corrosão (45).

A corrosão pode afetar significativamente a adesão do revestimento devido ao aumento do pH, redução do oxigênio ou pela presença de produtos de corrosão. A perda de adesão causa um aumento da área de superfície do metal ativo, de maneira que se faz presente um segundo arco ou semi-círculo no diagrama de Bode.

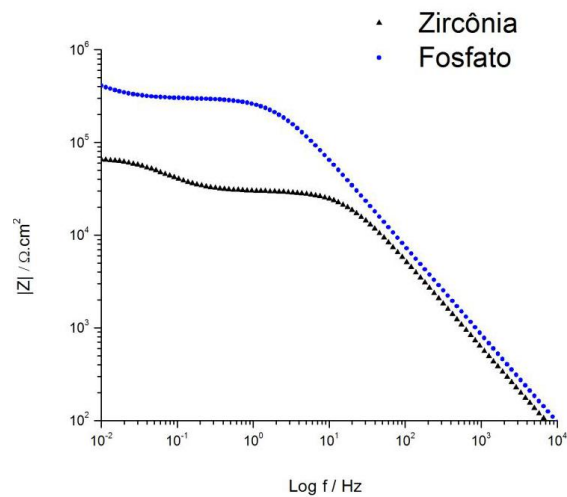
Por outro lado, o módulo de impedância para ambos sistemas (Figura 35) diminuiu em duas ordens de grandeza ( $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) ao comparar com as amostras de fosfato e zircônia com 60 dias de imersão ( $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). No entanto, a amostra recoberta com o fosfato seguiu apresentando uma maior resistência à corrosão.

Em relação ao diagrama de Bode (ângulo de fase versus frequência) da Figura 36, pode ser notado que para o sistema de zircônia, se tem um ângulo de fase próximo a  $80^\circ$  na região de alta frequência (de 10 Hz a 10000Hz), que é reportada como a região onde é observada a resposta capacitiva do revestimento orgânico (ângulo de fase de  $90^\circ$ ) (58). Este ângulo indica uma perda mais rápida das propriedades de barreira por parte das amostras de zircônia com respeito às amostras de fosfato.

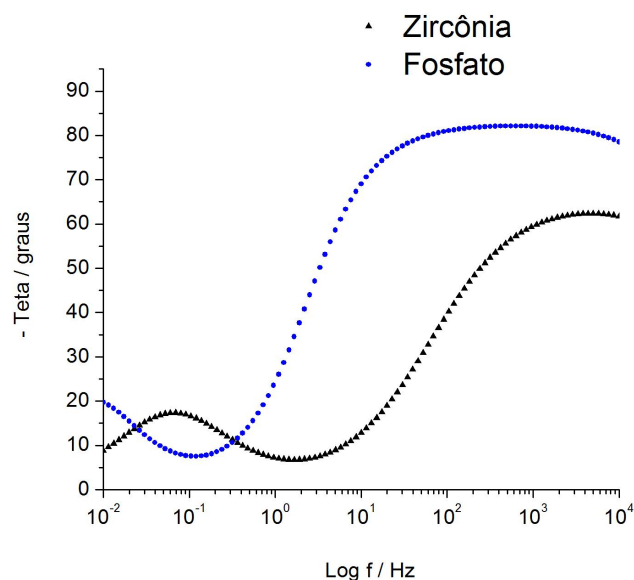
As Figuras 37 a 39 mostram o comportamento eletroquímico após as amostras ficarem 120 dias em contato com a solução de NaCl.



**Figura 37.** Diagrama de Nyquist para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 120 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.



**Figura 38.** Diagrama de Bode (módulo de impedância versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 120 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.



**Figura 39.** Diagrama de Bode (ângulo de fase versus frequência) para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (●) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (▲) após pintura, com 120 dias de exposição em uma solução de NaCl 3,5% m/v.

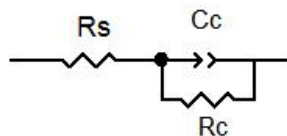
Após 120 dias de imersão em uma solução de NaCl, há uma perda relevante das propriedades protetoras para ambos sistemas. Isto pode ser devido ao aumento da taxa de corrosão, possivelmente através dos poros presentes no revestimento ou ao aumento na área ativa exposta na base dos defeitos existentes. Ao se aumentar o tempo de imersão na solução salina, os poros aumentam em número e dimensão.

A partir dos resultados de impedância da Figura 38, observa-se que as amostras tratadas com zircônia apresentam módulos de impedância de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , quatro ordens de grandeza menores em comparação com as medidas iniciais. Do mesmo modo, o sistema tratado com fosfato também exibiu uma diminuição em seu módulo de impedância, no entanto, foi menor que o sistema de zircônia, três

ordens de grandeza, indicando uma maior resistência à permeação do eletrólito, ao menos nos primeiros 120 dias de imersão.

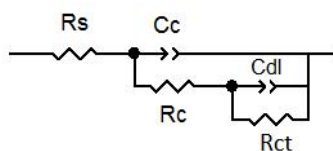
Analisando os diagramas de Bode (Figura 39), é possível notar que com o aumento do tempo de imersão o ângulo de fase para os dois sistemas em estudo tende a diminuir. Na curva ângulo de fase versus frequência, se evidencia que as amostras tratadas com zircônia apresentam ângulos de fase menores que  $60^\circ$ , indicando uma predominância de um comportamento resistivo sobre um capacitivo. Por outro lado, o sistema tratado com fosfato revelou ângulos de fase próximos a  $80^\circ$ , o que assinala um comportamento capacitivo para uma faixa mais ampla de frequências comparado com o sistema de zircônia.

A análise dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) sugere o uso de diferentes modelos de circuitos equivalentes com o fim de fazer uma boa interpretação e ajuste aos dados. As Figuras 40 a 41 mostram os circuitos equivalentes usados nas amostras de aço galvanizado revestidas com fosfato e zircônia após a aplicação da pintura: (Fig. 40) para 60 dias e 80 dias e (Fig. 41) para 100 e 120 dias de imersão em uma solução de NaCl 3,5% m/v.



**Figura 40.** Circuito equivalente para 60 e 80 dias de imersão em uma solução de NaCl 3,5% m/v.

Fonte: Ghanbari e Attar (2014).



**Figura 41.** Circuito equivalente para 100 e 120 dias de imersão em uma solução de NaCl 3,5% m/v.

Fonte: Ghanbari e Attar (2014).

A partir da modelagem dos dados de impedância obtidos através do uso dos circuitos equivalentes das Figuras 40 e 41, determinaram-se os parâmetros da Tabela 5.

**Tabela 5.** Elementos dos circuitos equivalentes das Figuras 40 e 41.

| Símbolos | Descrição                             | Unidade                         |
|----------|---------------------------------------|---------------------------------|
| $R_s$    | Resistência da solução                | $\Omega \cdot \text{cm}^2$      |
| $R_c$    | Resistência do poro                   | $\Omega \cdot \text{cm}^2$      |
| $R_{ct}$ | Resistência de transferência de carga | $\Omega \cdot \text{cm}^2$      |
| $R_p$    | Resistência à polarização             | $\Omega \cdot \text{cm}^2$      |
| $C_c$    | Capacitância do revestimento          | $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ |
| $C_{dl}$ | Capacitância da dupla camada elétrica | $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ |

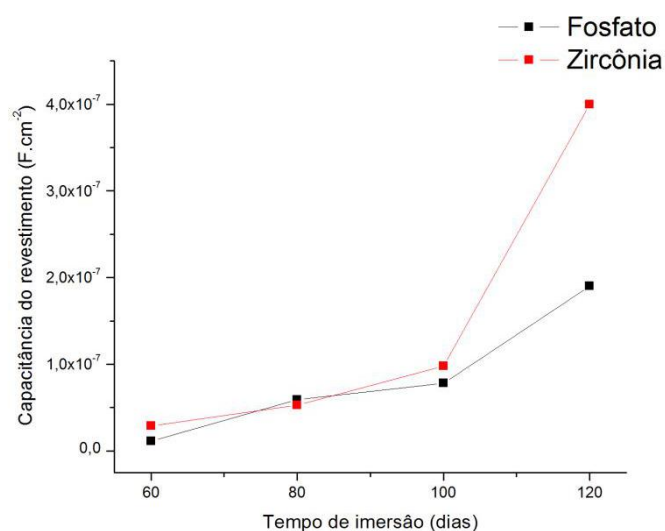
### 5.3.1 Análise dos dados através de circuito equivalente

As Figuras 42 a 45 mostram a evolução da capacitância do revestimento ( $C_c$ ), capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ), resistência do poro ( $R_c$ ) e resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) em função do tempo.

### 5.3.1.1 Capacitância do revestimento ( $C_c$ )

Os valores de capacitância do revestimento ( $C_c$ ) encontram-se associados à quantidade de água absorvida dentro da estrutura do revestimento orgânico. Inicialmente, o eletrólito penetra através do revestimento e estabelece caminhos condutores até a superfície do substrato, levando ao aumento da capacitância e à condutividade do sistema (58).

A Figura 42 mostra a tendência da capacitância do revestimento ( $C_c$ ) em função do tempo de imersão.



**Figura 42.** Evolução da capacitância do revestimento ( $C_c$ ) em função do tempo de imersão para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (■) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (■).

As pinturas depositadas cataforeticamente são bastante impermeáveis à água de maneira que há uma pouca absorção desta nos primeiros tempos de contato. Em general, os valores de ( $C_c$ ) dos esquemas de pintura encontram-se próximos a  $10^{-11}$  e  $10^{-9} F \cdot cm^{-2}$ , que é uma magnitude característica de revestimentos orgânicos

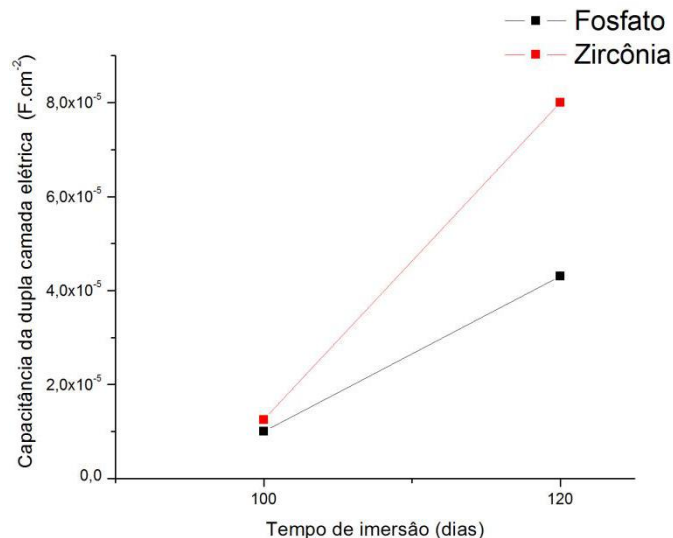
não deteriorados (58). As amostras tratadas com fosfato e zircônia da Figura 42, mostraram valores de  $(C_c)$  de  $10^{-9} \text{ F.cm}^{-2}$ , o que indica que durante os primeiros 60 dias de imersão não houve penetração significativa da água no revestimento.

Na Figura 42 observa-se como a capacitância do revestimento ( $C_c$ ) para os sistemas estudados aumenta com o tempo de imersão, sendo que, a partir de 100 dias de imersão, a capacitância do recobrimento aumenta de maneira muito mais rápida principalmente no caso das amostras revestidas com zircônia. Podem ser observadas algumas diferenças entre os tratamentos de fosfato e zircônia, sendo os valores de capacitância destes últimos superiores aos do primeiro, isto revela que a absorção da água no revestimento de fosfato é mais lento e menor com respeito às amostras tratadas com zircônia.

#### **5.3.1.2 Capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ )**

Os valores da capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) (Figura 43) mostram um incremento com o tempo de imersão em cada uma das amostras em estudo. Este parâmetro pode ser associado com a competição entre a delaminação da pintura e a acumulação de produtos de corrosão na interface. No entanto, é difícil distinguir entre estes dois fenômenos (58). Se bem que é certo que o processo de corrosão e a perda de adesão são dois fenômenos relacionados, não é claro se a perda de aderência é uma consequência da corrosão ou vice-versa (19).

A Figura 43 exibe o comportamento da capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) para os sistemas tratados com fosfato e zircônia ao longo do tempo.



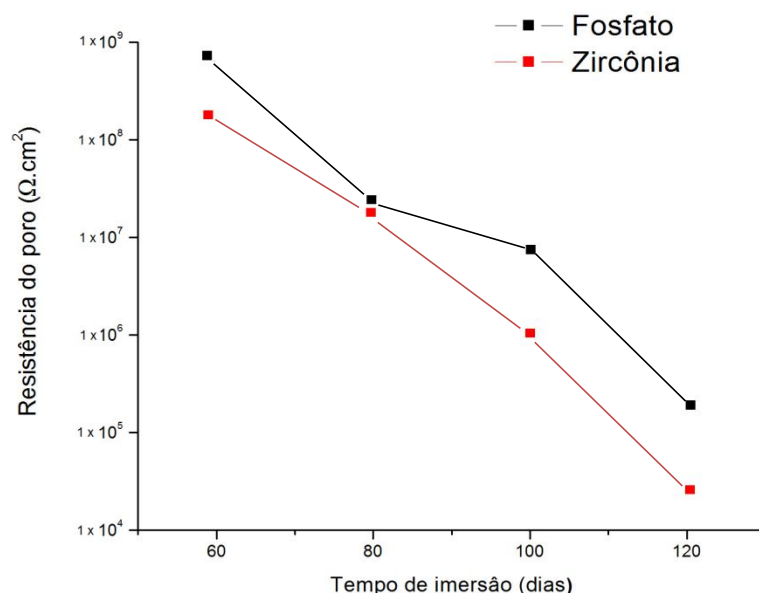
**Figura 43.** Evolução da capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) em função do tempo de imersão para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (■) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (■).

A amostra tratada com zircônia revelou um valor de ( $C_{dl}$ ) igual a  $1,6 \times 10^{-5} F \cdot cm^{-2}$  durante os 100 dias de imersão, enquanto o sistema de fosfato apresentou valores de ( $C_{dl}$ ) equivalentes a  $1,0 \times 10^{-5} F \cdot cm^{-2}$  no mesmo tempo. Após 120 dias de imersão, os valores de ( $C_{dl}$ ) para a zircônia e fosfato, atingiram valores de  $8,0 \times 10^{-5} F \cdot cm^{-2}$  e  $4,3 \times 10^{-5} F \cdot cm^{-2}$ , respectivamente.

Os resultados de ( $C_{dl}$ ) para os tratamentos à base de zircônia mostram um incremento mais pronunciado que as amostras tratadas com fosfato, isto pode ser devido a uma maior área de substrato (aço galvanizado) exposta ao eletrólito, uma vez degradada a pintura devido à imersão. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura demonstraram uma superfície da camada de zircônia sobre o aço galvanizado não uniforme, contrário às amostras tratadas com fosfato que apresentaram um revestimento homogêneo.

### 5.3.1.3 Resistência do poro (Rc)

A Figura 44 mostra a tendência da resistência do poro (Rc) em função do tempo de imersão.



**Figura 44.** Evolução da resistência do poro (Rc) em função do tempo de imersão para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (■) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (■).

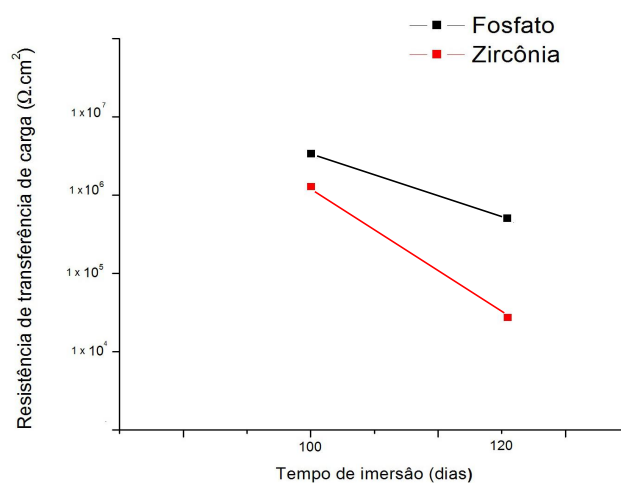
A Figura 44 mostra uma importante diminuição da resistência do poro (Rc) em função da exposição ao eletrólito. Este parâmetro está relacionado com a resistência ao empolamento e a porosidade do revestimento orgânico (58).

A resistência do revestimento para as amostras tratadas com fosfato e zircônia tem inicialmente um valor alto na ordem de grandeza de  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  após 60 dias de imersão, que diminui gradualmente até atingir valores de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para as amostras de fosfato e  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para as amostras de zircônia após 120 dias de imersão. O tratamento de fosfato apresenta uma maior resistência à difusão de espécies iônicas comparado com o tratamento à base de zircônia, o que está em

concordância com os resultados observados na evolução da capacitância do revestimento ( $C_c$ ).

#### 5.3.1.4 Resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ )

A Figura 45 mostra a tendência da resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) em função do tempo imersão.



**Figura 45.** Evolução da resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) em função do tempo de imersão para amostras de aço galvanizado com tratamento de fosfato (■) e aço galvanizado com tratamento de zircônia (■).

As amostras tratadas com fosfato exibiram uma resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) de  $3,9 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  após 120 dias de imersão, diferente das amostras tratadas com zircônia que registaram valores de  $3,0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Dado que ( $R_{ct}$ ) é inversamente proporcional à taxa de corrosão, valores superiores de ( $R_{ct}$ ) para as amostras tratadas com fosfato indicam que estes possuem uma maior proteção frente à corrosão ao ser comparadas com as amostras tratadas com zircônia (8).

A diminuição da resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) com o passar do tempo pode estar relacionada com a ativação das reações eletroquímicas sobre o substrato metálico, aumentando em consequência a taxa de corrosão. No entanto, outra causa da mudança de ( $R_{ct}$ ), pode estar associada com um aumento da área molhada abaixo do revestimento orgânico, o que pode indicar o início do processo de delaminação. Da mesma forma, tal como se explicou para a capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ), é bastante difícil determinar qual dos fenômenos tem maior predominância (delaminação ou acumulação dos produtos de corrosão).

#### 5.4 Determinação da porosidade

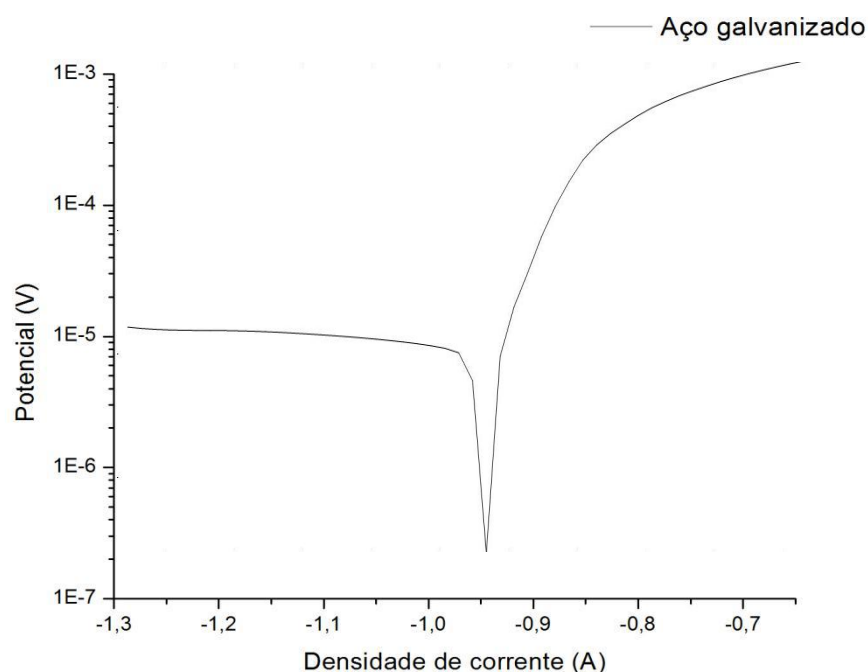
A porosidade das camadas de fosfato e zircônia foi avaliada a partir da Equação 6.

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} X 10^{-\Delta E_{corr} / \beta_a} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde  $P$  é a porosidade,  $R_{ps}$  a resistência à polarização do substrato,  $R_p$  a resistência à polarização do substrato revestido,  $\Delta E_{corr}$  a diferença de potencial entre o substrato e o substrato revestido e  $\beta_a$  é o coeficiente de Tafel anódico para o substrato (30).

Os valores de  $E_{corr}$  e  $R_p$  para os substratos com e sem revestimento foram determinados previamente por espectroscopia de impedância eletroquímica e reportados na Tabela 4, onde ( $R_p$ ) é a soma da resistência do poro e resistência de transferência de carga,  $R_p = R_c + R_{ct}$ .

A Figura 46 mostra a curva de polarização para o substrato não revestido (aço galvanizado), obtido por análise de Tafel. O coeficiente de Tafel anódico ( $\beta_a$ ) foi igual a  $403,8 \times 10^{-3} \text{ Vdécada}^{-1}$ . O parâmetro ( $\beta_a$ ) está relacionado com a cinética da reação de transferência de carga e tipicamente tem a forma  $RT/\alpha nF$ , onde ( $\alpha$ ) é um fator de simetria associado com as mudanças de potencial,  $R(\text{J/molK})$  é a constante universal dos gases equivalente a  $8,314 \text{ J/molK}$ ,  $T(\text{K})$  temperatura,  $N$  é o número de elétrons envolvidos na reação e  $F(\text{C.mol}^{-1})$  é a constante de Faraday.



**Figura 46.** Curva de polarização para o aço galvanizado, obtida por análise Tafel.

A porosidade expressa o numero de poros por área de revestimento ou a área de substrato exposta através dos poros. Estes poros induzem a corrosão eletroquímica do substrato ao permitir a penetração da água e a difusão de impurezas iônicas, comprometendo o desempenho frente à corrosão e outras

propriedades funcionais do sistema. De forma geral, quanto maior é a porosidade do revestimento, maior é a taxa de corrosão do sistema (23).

A Tabela 6 mostra os valores de porosidade para os revestimentos de fosfato e zircônia sobre aços galvanizados. A porosidade encontrada para a camada de zircônia foi de 4,0%, em contraste com a camada de fosfato que exibiu uma porosidade mais baixa, igual a 0,7%, o que indica que este último é mais compacto que o revestimento de zircônia.

**Tabela 6.** Porosidade para os revestimentos de fosfato e zircônia sobre aços galvanizados.

| <b>Amostras</b>                 | <b>Porosidade (%)</b> |
|---------------------------------|-----------------------|
| Galvanizado com Fosfato (GI-F)  | 0,7                   |
| Galvanizado com Zircônia (GI-T) | 4,0                   |

Um valor baixo de porosidade é benéfico para a resistência à corrosão do revestimento que atua como barreira física contra as espécies corrosivas. Pelo contrário, tendo em conta a adesão do revestimento orgânico, a porosidade de um revestimento pode ter algumas vantagens. Ao se utilizar um pré-tratamento poroso (fosfato, zircônia) como camada intermediária entre o substrato e o revestimento orgânico, os poros do revestimento podem absorver muito bem a pintura, de maneira que se melhora a capacidade de união entre o substrato e o revestimento superior (30). No entanto, os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidas para as amostras tratadas com fosfato e zircônia não mostraram informação conclusiva que possa sugerir uma maior ancoragem da tinta por parte de algum dos dois sistemas em estudo.

A porosidade para as amostras de aço galvanizado tratadas com fosfato, encontra-se de acordo com os estudos realizados por Freitas et al. (0,1% a 6,0%) (30). Pelo contrário, a porosidade obtida para o aço galvanizado revestido com zircônia foi maior ao reportado na literatura (0,05%) (61).

Saarimaa e colaboradores (62) informaram que a composição química e morfologia do substrato tem uma influência significativa na nucleação, crescimento e, portanto, nas propriedades do revestimento tais como a porosidade. Cerezo et al. (48) centraram seus estudos no processo de formação das camadas de zircônia em substratos de alumínio (AA) 6014, aço laminado a frio e aço galvanizado. Os resultados das suas pesquisas mostraram que o mecanismo de formação do revestimento de conversão é o mesmo para diferentes tipos de metais base. Não obstante, a cinética de deposição foi dependente da química do substrato.

A alta porosidade das camadas de zircônia pode ser explicada devido à distribuição e morfologia de defeitos presentes no revestimento metálico de zinco (observados nos resultados de MEV-EDS), que favorecem a nucleação preferencial da zircônia. No caso de aços galvanizados por imersão a quente (GI), Saarimaa (62) reporta que a presença de elementos como alumínio nos revestimentos de zinco pode levar à formação da  $Al_2O_3$  sobre a superfície do substrato, diminuindo a reatividade durante a deposição do revestimento de conversão. Saarimaa conclui em seu estudo que a reatividade da superfície do aço galvanizado pode ser melhorada com uma limpeza alcalina antes de aplicar o

revestimento de conversão, favorecendo a formação de uma camada homogênea (62).

### 5.5 Resultados dos testes acelerados de corrosão

Para avaliar o deslocamento da pintura nas amostras de aço galvanizado tratadas com fosfato e zircônia, foram realizados ensaios acelerados de corrosão ISO11474 (1 ano) e GM14872 (3840 horas). Os resultados dos ensaios foram expressos em termos de avanço médio (mm) da corrosão.

Os valores do avanço médio do deslocamento da tinta após os testes encontram-se na Tabela 7.

**Tabela 7.** Avanço médio da corrosão e/ou do deslocamento da tinta (mm).

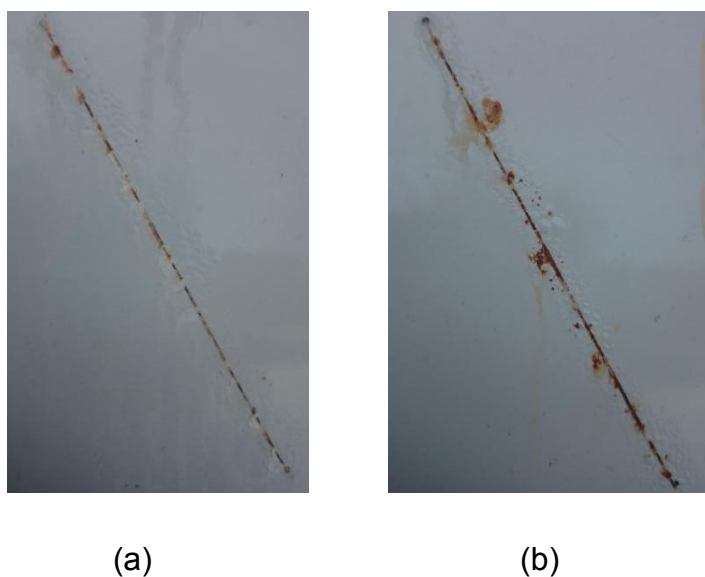
| <b>Amostras</b>                    | <b>GM</b>         | <b>ISO</b>   |
|------------------------------------|-------------------|--------------|
|                                    | <b>3840 horas</b> | <b>1 ano</b> |
| Galvanizado com<br>Fosfato (GI-F)  | 0,31 ± 0,04       | 0,25 ± 0,03  |
| Galvanizado com<br>Zircônia (GI-T) | 0,49 ± 0,08       | 0,34 ± 0,15  |

De acordo com os resultados do avanço da corrosão para os testes acelerados GM14872 (3840 horas) (54), verifica-se que as amostras tratadas com fosfato

mostraram um menor deslocamento da tinta comparado com as amostras revestidas com zircônia. No entanto, não houve diferença significativa entre resultados que possa sugerir uma maior resistência à corrosão por parte de algum dos dois sistemas em estudo.

A avaliação visual das amostras após o período de exposição mostrou o aparecimento de bolhas ao longo do risco, resultando na perda de aderência do revestimento orgânico sobre o substrato de metal.

Os aspectos dos corpos de prova após o teste GM14872 podem ser vistos na Figura 47.



**Figura 47.** Aspecto dos corpos de prova dos aços GI-F (a) e GI-T (b) após 3840 horas de teste acelerado de corrosão GM14872.

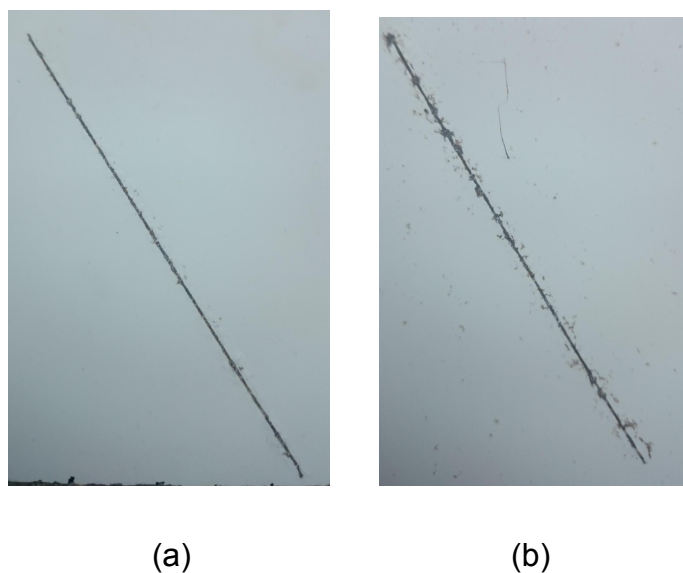
O ensaio de campo com aspersão de solução salina foi conduzido de acordo com a norma ISO 11474 (55). Após 1 ano de exposição nos testes de campo, observou-se, na região de danificação mecânica do filme, que o deslocamento da

tinta é levemente maior nos aços tratados com zircônia do que nos aços revestidos com fosfato.

O avanço da corrosão para os corpos de prova foi um pouco maior para o teste GM 14872 em relação aos ensaios de campo com aspersão de solução salina. Isso se deve ao fato que o teste GM 14872 é mais agressivo, e a exposição à névoa salina no teste GMW 14872 foi muito mais frequente, quatro vezes por dia para GMW 14872 e duas vezes por semana para o teste de campo.

De modo geral, todos os aços que receberam tratamentos à base de zircônia tenderam a apresentar resistência à corrosão inferior aos que foram fosfatizados.

A Figura 48 mostra as imagens das amostras GI-F e GI-T após 1 ano de exposição.



**Figura 48.** Aspecto dos corpos de prova dos aços GI-F (a) e GI-T (b) após 1 ano horas de teste de campo com aspersão de solução salina.

## 6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

As caracterizações realizadas sobre aços galvanizados (GI) tratados com fosfato e zircônia, utilizando microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva em energia, revelaram uma distribuição homogênea por parte do revestimento de fosfato, em contraste com o revestimento à base de zircônia, que apresentou uma estrutura descontínua formada por pequenos aglomerados redondos.

Os resultados do mapeamento químico do aço galvanizado via espectroscopia dispersiva em energia indicaram a presença significativa de alumínio na camada de zinco, que pode agir como um centro de nucleação preferencial da zircônia sobre a superfície do aço.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para as amostras tratadas com zircônia sem revestimento orgânico (pintura), mostraram que a zircônia apresentou uma menor resistência à corrosão em relação ao tratamento à base de fosfato. A natureza porosa e não homogênea da camada depositada de zircônia favorece a formação de pilhas galvânicas acelerando o processo de corrosão.

No caso de revestimentos de zircônia com revestimento orgânico, as camadas nanocerâmicas apresentaram uma resistência à corrosão na mesma ordem de grandeza às amostras de fosfato nos primeiros 100 dias de imersão em NaCl. No entanto, para tempos maiores de ensaio, a resistência à corrosão para os tratamentos à base de zircônia foi inferior aos de fosfato.

De acordo com os resultados dos testes de campo com aspersão de solução salina ISO 11474 e os ensaios acelerados de corrosão GM 14872 para as amostras de aço galvanizado revestidas com fosfato e zircônia, concluiu-se que o desempenho de ambas as amostras frente aos testes de corrosão foi praticamente o mesmo, não sendo possível correlacionar os resultados obtidos nos testes acelerados de corrosão com os ensaios de EIE.

O valor de porosidade para as camadas de zircônia foi maior ao calculado para as amostras tratadas com fosfato. A existência de defeitos na superfície da camada de zinco compromete a deposição e continuidade do revestimento de zircônia, resultando em uma maior área do substrato metálico exposta ao meio ambiente através dos poros do revestimento.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Implementar técnicas de caracterização de superfície, tais como XPS, a fim de complementar os estudos de composição química da superfície dos revestimentos no aço.

Avaliar as mudanças no desempenho dos revestimentos de zircônia, ao fazer uma ativação ácida da superfície do substrato previamente à deposição do revestimento de conversão.

Estudar o mecanismo de delaminação da pintura sobre os revestimentos de conversão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Van Eijnsbergen, J. F. (2012). Duplex systems: hot-dip galvanizing plus painting. Newnes.
2. Sacco, E. A., Culcasi, J. D., Elsner, C. I., & Di Sarli, A. R. (2002). Evaluation of the protective performance of several duplex systems exposed to industrial atmosphere. *Latin American applied research*, 32(4), 307-311.
3. Van Ooij, W. J., Sabata, A., & Ström, G. (1990). Corrosion of primed and fully painted precoated automotive steels in atmospheric and scab tests. *Progress in organic coatings*, 18(2), 147-172
4. Standish, J. V., Whelan, G. W., & Roberts, T. R. (1983). The Corrosion Behavior of Galvanized and Cold Rolled Steels (No. 831810). SAE Technical Paper.
5. Narayanan, T. S. (2005). Surface pretreatment by phosphate conversion coatings - A review. *Reviews on Advanced Materials Science*, 9(2), 130-177.
6. Weng, D., Wang, R., & Zhang, G. (1998). Environmental impact of zinc phosphating in surface treatment of metals. *Metal Finishing*, 96(9), 54,56-54,57.
7. Klingenberg, C., & Jones, D. (2007). Low-Temperature, Phosphate-Free Conversion Coatings: A cost-effective, high-performance, environmentally friendly alternative to iron phosphate. *Metal Finishing*, 105(9), 28-30.

8. Adhikari, S., Unocic, K. A., Zhai, Y., Frankel, G. S., Zimmerman, J., & Fristad, W. (2011). Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. *Electrochimica Acta*, 56(4), 1912-1924.
9. Gusmano, G., Montesperelli, G., Rapone, M., Padeletti, G., Cusmà, A., Kaciulis, S., & Di Maggio, R. (2007). Zirconia primers for corrosion resistant coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(12), 5822-5828.
10. Bossardi, K. (2007). Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
11. Dubois, M. (2001). Present and future of the hot dip galvanized process. In *InGalvatech'2001: 5 th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet* (pp. 453-460).
12. Roberge, P. (2000). *Handbook of Corrosion Engineering*. New York: McGraw-Hill.
13. Evandro, A. (2007). Influência do substrato metálico e da camada de zinco na resistência a corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizados e pintados. Tese de doutorado apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.
14. Gentil, V. (1994). *Corrosão*. 3a Edição. Rio de Janeiro: LTC.

15. Fedrizzi, L., Rodriguez, F. J., Rossi, S., Deflorian, F., & Di Maggio, R. (2001). The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol–gel zirconia films. *Electrochimica Acta*, 46(24), 3715-3724.
16. Golru, S. S., Attar, M. M., & Ramezanzadeh, B. (2015). Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminum alloy 1050. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 233-244.
17. Suzuki, I. (1989). *Corrosion-Resist Coatings*. New York: Marcel Dekker Inc.
18. Cubberly, W. H. (1989). *Tool and Manufacturing Engineers Handbook Desk Edition*. Society of manufacturing engineers.
19. Deflorian, F., & Fedrizzi, L. (1999). Adhesion characterization of protective organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of adhesion science and technology*, 13(5), 629-645.
20. Leidheiser Jr, H. (1983). Whitney award lecture-1983: towards a better understanding of corrosion beneath organic coatings. *Corrosion*, 39(5), 189-201.
21. Paranhos R. (2010). Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico. Tese de doutorado apresentada ao curso de pós-graduação em engenharia química da universidade federal de minas gerais.

22. Catálogo Usiminas (2014). Aço galvanizado por imersão a quente.
23. Cynthia, H. S. (2005). Influência de parâmetros de processo sobre a morfologia de camadas de fosfato e desempenho de aços fosfatizados e pintados. Tese de doutorado apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.
24. Donofrio, J. (2010). Zinc phosphating. *Metal Finishing*, 108(11), 40-56.
25. Jegdić, B. V., Bajat, J. B., Popić, J. P., & Mišković-Stanković, V. B. (2011). Corrosion stability of polyester coatings on steel pretreated with different iron-phosphate coatings. *Progress in Organic Coatings*, 70(2), 127-133.
26. M. Tamilselvi, P. Kamaraj, M. Arthanareeswari, S. Devikala and J. Arockia Selvi. (2015). Progress in Zinc Phosphate Conversion Coatings: A Review, *International Journal of Advanced Chemical Science and Applications (IJACSA)*, 3(1) 25-41.
27. Zaro, G. (2010). Revestimento nanocerâmico a base de Zr e Zr/Ti como pré-tratamento em aço galvanizado. Porto Alegre: s.n.
28. Darband, G. B., & Aliofkhazraei, M. (2016). Electrochemical phosphate conversion coatings: a review. *Surface Review and Letters*, 1730003.
29. Catologo Henkel Corporation (2014). Superior Functional Coating technologies.

30. Lins, V. D. F. C., de Andrade Reis, G. F., de Araujo, C. R., & Matencio, T. (2006). Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels. *Applied Surface Science*, 253(5), 2875-2884.
31. Krippes, W. D. (1987). Cleaning for surface conversion. *ASM Handbook.*, 13, 380-382.
32. Correll, D. L. (1998). The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. *J. Environ Qual.* 27 261-266.
33. Rui, S. (2007). Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Curitiba.
34. Jegannathan, S., Narayanan, T. S., Ravichandran, K., & Rajeswari, S. (2006). Formation of zinc phosphate coating by anodic electrochemical treatment. *Surface & Coatings Technology*, 200(20), 6014-6021.
35. Lunder, O., Simensen, C., Yu, Y., & Nisancioglu, K. (2004). Formation and characterisation of Ti–Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. *Surface & Coatings Technology*, 184(2), 278-290.

36. Pareja, R. R., Ibáñez, R. L., Martín, F., Ramos-Barrado, J. R., & Leinen, D. (2006). Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. *Surface & Coatings Technology*, 200(22), 6606-6610.
37. Hosseini, M., & Makhlouf, A. S. H. (2016). *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings*. Springer International: Cham, Switzerland.
38. Siebert, E. J., & Goodreau, B. H. (2012). U.S. Patent Application No. 14/127,524.
39. Puomi, P., Fagerholm, H. M., & Sopanen, A. (2001). Parameters affecting long-term performance of painted galvanised steels. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 48(3), 160-171.
40. Andreatta, F., Turco, A., De Graeve, I., Terryn, H., De Wit, J. H. W., & Fedrizzi, L. (2007). SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. *Surface and coatings Technology*, 201(18), 7668-7685.
41. George, F. O., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2012). Formation of zirconium-based conversion coatings on aluminium and Al–Cu alloys. *Corrosion Science*, 65, 231-237.
42. Maggio, R. D., Fedrizzi, L., & Rossi, S. (2001). Effect of the chemical modification of the precursor of ZrO<sub>2</sub> films on the adhesion of organic coatings. *Journal of adhesion science and technology*, 15(7), 793-808.

43. Verdier, S., Van der Laak, N., Dalard, F., Metson, J., & Delalande, S. (2006). An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200(9), 2955-2964.
44. Mohammadloo, H. E., Sarabi, A. A., Alvani, A. A. S., Sameie, H., & Salimi, R. (2012). Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. *Surface & Coatings Technology*, 206(19-20), 4132-4139.
45. Ghanbari, A., & Attar, M. M. (2014). Corrosion Behavior of Zirconium Treated Mild Steel With and Without Organic Coating: A Comparative Study. *Surface Review and Letters*, 21(06), 1450088.
46. Costa, J. S., Dei Agnoli, R., & Ferreira, J. Z. (2015). Corrosion behavior of a conversion coating based on zirconium and colorants on galvanized steel by electrodeposition. *Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração*. São Paulo. Vol. 12, n. 2 (abr./jun. 2015), p. 167-175.
47. Ibáñez, R. L., Martín, F., Ramos-Barrado, J. R., & Leinen, D. (2008). Large area zirconia coatings on galvanized steel sheet. *Surface and Coatings Technology*, 202(11), 2408-2412.
48. Cerezo, J., Vandendael, I., Posner, R., Lill, K., De Wit, J. H. W., Mol, J. M. C., & Terryn, H. (2013). Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces. *Surface & Coatings Technology*, 236, 284-289.

49. Gabe, D. R. (1999). Coulometric techniques for surface coatings. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 77, 213-217.
50. Scully, J. R. (1989). Electrochemical Impedance of Organic-Coated Steel: Correlation of Impedance Parameters with Long-Term Coating Deterioration. Journal of the Electrochemical Society, 136(4), 979-990.
51. Park, S. M., & Yoo, J. S. (2003). Peer reviewed: electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements.
52. Creus, J., Mazille, H., & Idrissi, H. (2000). Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques. Surface and Coatings Technology, 130(2), 224-232.
53. Norma NBR 8754 – Corpos de prova Revestidos e Expostos a Ambientes Corrosivo – Método de Avaliação. Fevereiro/1985.
54. Norma GM 14872 – General Motors Engineering Standards Materials and Processes Procedures Accelerated Corrosion Test - Method B. July 2010.
55. Norma ISO 11474 – Corrosion of Metals and Alloys - Corrosion Tests in Artificial Atmosphere - Accelerated Outdoor Test by Intermittent Spraying of Salt Solution, 1993.

56. Olivier, M. G., & Poelman, M. (2012). Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for the Evaluation of Electrocoatings Performances. INTECH Open Access Publisher.
57. Feliu, S., & Morcillo, M. (1995). The reproducibility of impedance parameters obtained for painted specimens. *Progress in organic coatings*, 25(4), 365-377.
58. Loveday, D., Peterson, P., & Rodgers, B. (2004). Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy. *JCT coatings tech*, 8, 46-52.
59. Karlsson, J. (2011). Corrosion Mechanisms under Organic Coatings: A study in relation to Next Generation's Pretreatments. Master's Thesis in the International Master's program Chemical Engineering. Göteborg: Chalmers University of Technology.
60. Konrad, T. (2015). Corrosion of painted galvanized steel pretreated with Zr-based thin films. Thesis for the degree Of licentiate of engineering. Göteborg : Chalmers University of Technology.
61. Ramanathan, E., & Balasubramanian, S. (2016). Comparative study on polyester epoxy powder coat and amide cured epoxy liquid paint over nano-zirconia treated mild steel. *Progress in Organic Coatings*, 93, 68-76.
62. Saarimaa, V., Markkula, A., Arstila, K., Manni, J., & Juhanoja, J. (2017). Effect of Hot Dip Galvanized Steel Surface Chemistry and Morphology on Titanium Hexafluoride Pretreatment. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 7(02).