

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
DE AÇOS IF REVESTIDOS COM ZINCO
E LIGAS DE ZINCO-FERRO DESTINADOS
À INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**

Autor: Rodrigo José Alves Marques
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Geralda Cristina D. de Godoy

maio de 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Rodrigo José Alves Marques

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE
AÇOS IF REVESTIDOS COM ZINCO E LIGAS DE
ZINCO-FERRO DESTINADOS À INDÚSTRIA
AUTOMOBILÍSTICA**

**Dissertação de Mestrado Apresentada ao Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais**

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Geralda Cristina D. de Godoy

Escola de Engenharia da UFMG
Belo Horizonte
maio de 2008

A minha esposa e filhos,
aos meus pais, irmãos e
aos amigos de sempre.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Geralda Cristina D. de Godoy, pelo apoio, incentivo e orientação durante todas as etapas de elaboração deste estudo.

À Superintendência Geral da Usina, à Superintendência de Metalurgia e Garantia da Qualidade e à Gerência de Controle Integrado de Produtos Laminados a Frio e Revestidos, pela oportunidade, apoio e confiança no desenvolvimento deste estudo.

À Superintendência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas que disponibilizou seus laboratórios e equipamentos para análise.

À Usiparts Sistemas Automotivos, por disponibilizar suas instalações, materiais de consumo e equipamentos para realização do processo de pintura completa dos corpos-de-prova objeto deste estudo.

Ao Eng.^o Dr. Evandro de Azevedo Alvarenga, pela amizade, disponibilidade e apoio científico, que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Corrosão e Tratamentos Superficiais, em especial ao técnico José Geraldo Moreira, que muito contribuíram para o desenvolvimento prático deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT.....	xvi
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	6
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 – Aços Livres de Elementos Intersticiais (IF).....	7
3.1.1 – Principais elementos estabilizadores.....	7
3.1.2 – Características básicas dos aços IF	8
3.2 – Aços Revestidos com Zinco e Ligas de Zinco-Ferro.....	8
3.2.1 – Linha contínua de eletro galvanização (EGL).....	9
3.2.2 – Linha contínua de galvanização por imersão a quente (CGL)	10
3.2.3 – Características do revestimento metálico	11
3.3 – Pré-tratamento de Fosfatização dos Aços.....	14
3.4 – Processo de Pintura Automotiva	19
3.5 – Características básicas das tintas	19
3.5.1 – Principais componentes das tintas	20
3.5.2 – Proteção contra corrosão por efeito barreira das tintas	21
3.6 – Tipos de Corrosão em Carrocerias de Automóveis	22
3.6.1 – Corrosão Perfurante.....	23
3.6.2 – Corrosão Cosmética.....	26
3.7 – Mecanismos de Corrosão de Aços Revestidos com Zinco	26
3.7.1 – Mecanismos da corrosão de aços revestidos, fosfatizados e pintados	27
3.8 – Testes de Corrosão.....	36
3.8.1 – Testes acelerados cíclicos de corrosão.....	36
3.8.2 – Efeito das condições do teste.....	39
4 – METODOLOGIA	42
4.1 – Materiais utilizados.....	42
4.1.1 – Preparação dos corpos-de-prova para os testes de corrosão	43
4.2 – Caracterização dos corpos-de-prova.....	45

4.2.1 – Caracterização dos aços	45
4.2.2 – Caracterização do revestimento metálico	45
4.2.3 – Determinação da eficiência do desengraxamento	46
4.2.4 – Caracterização da camada de fosfato	47
4.2.5 – Caracterização da película de tinta	48
4.3 – Testes Acelerados Cíclicos de Corrosão	49
4.3.1 – Teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual	50
4.3.2 – Teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P	51
4.3.3 – Teste de campo com aspersão de solução salina ISO 11474	52
4.3.4 – Avaliação dos corpos-de-prova após os testes de Corrosão	53
4.3.5 – Número de corpos-de-prova e duração dos testes	55
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 – Caracterização dos Materiais	57
5.1.1 – Caracterização dos aços	57
5.1.2 – Caracterização do revestimento metálico	57
5.1.3 – Avaliação do desengraxamento industrial	63
5.1.4 – Caracterização da camada de fosfato	64
5.1.5 – Avaliação da película seca de tinta	71
5.2 – Resultados dos Testes Acelerados de Corrosão	73
5.2.1 – Agressividade dos testes de corrosão para o aço-carbono comum	73
5.2.2 – Teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual	73
5.2.3 – Teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P	82
5.2.4 – Teste de campo com aspersão de solução salina - ISO 11474	89
5.2.5 – Influência da massa de revestimento metálico na resistência à corrosão dos aços GA40 e GA60	94
6 – CONCLUSÕES	98
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
8 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	101
9 – TRABALHOS ELABORADOS	102
10 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
ANEXOS	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Participação dos principais produtores de chapas revestidas com zinco no mercado brasileiro ⁽¹⁾	1
Figura 1.2 – Principais setores consumidores de chapas revestidas com zinco no mercado brasileiro. Fonte: Superintendência de Marketing do Sistema Usiminas, maio/2008.	2
Figura 1.3 – Produção de veículos no setor automotivo brasileiro. Fonte: ANFAVEA n. 260 (jan./2008).....	2
Figura 3.1 – Esquema do processo de galvanização eletrolítica da Usiminas ⁽¹⁶⁾	9
Figura 3.2 – Esquema de uma célula vertical de eletrodeposição GRAVITEL ⁽¹⁶⁾	10
Figura 3.3 – Esquema da linha de galvanização por imersão a quente da Unigal ⁽¹⁷⁾	11
Figura 3.4 – Detalhe do diagrama Fe-Zn, para região acima de 70% de zinco ⁽²⁰⁾	12
Figura 3.5 – Seção transversal de um aço galvanizado por imersão a quente (GA), com tempo de imersão de um minuto em banho de zinco fundente a 450°C ⁽²⁴⁾	14
Figura 3.6 – Exemplos de corrosões cosmética e perfurante.....	22
Figura 3.7 – Localização da corrosão perfurante e cosmética na carroceria ⁽³⁵⁾	23
Figura 3.8 – Porcentagem média de penetração da corrosão para 40, 80, 120 e 160 ciclos de teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334 ⁽³⁶⁾	24
Figura 3.9 – Porcentagem média de penetração da corrosão para 40, 80 e 160 ciclos do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P ⁽³⁶⁾	24
Figura 3.10 – Resultados do teste de corrosão perfurante para amostras de aços eletro galvanizados seguido de aplicação de primer (Fosfato por imersão, pintura eletroforética, 20 µm) ⁽³⁸⁾	25
Figura 3.11 – Crescimento da corrosão cosmética sob filme de tinta para chapas de aço laminado a frio, <i>galvannealed</i> e eletro galvanizado usados em painel externo da carroceria de veículos de teste ⁽³⁸⁾	26
Figura 3.12 – Modos de delaminação possíveis em um aço com revestimento metálico, fosfatizado e pintado.	28
Figura 3.13 – Representação esquemática da deterioração sob película de tinta ⁽³⁹⁾	29
Figura 3.14 – Representação esquemática das interações de um aço revestido com zinco, fosfatizado e pintado, com o meio ambiente, principalmente se contém íons cloreto (Cl ⁻) e metais alcalinos (Na ⁺ , Ca ⁺²) ⁽⁵²⁾	35
Figura 3.15 – Avanço da corrosão em teste não-acelerado (atmosfera marinha) e teste de névoa salina (SST) ⁽⁴⁵⁾	39
Figura 3.16 – Redução de espessura após um mês de exposição em várias condições de teste. CC: aço laminado a Frio; EG: aço eletro galvanizado; GA: aço <i>galvannealed</i> ⁽⁴⁵⁾ . Volvo Modificado: aspersão de água do mar duas vezes por semana.....	40

Figura 3.17 – Avanço da corrosão em amostras com pintura eletroforética após três meses de exposição em vários testes de corrosão. Mesmos materiais da figura 3.16 ⁽⁴⁵⁾ . Volvo Modificado: aspersão de água do mar duas vezes por semana.....	41
Figura 4.1 – Aspecto do corpo-de-prova antes do teste de corrosão.	45
Figura 4.2 – Desenho esquemático do arranjo dos carretéis no corpo-de-prova e seu suporte de fixação para o teste de aderência da película seca de tinta por tração.	49
Figura 4.3 – Câmaras utilizadas no teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual.....	51
Figura 4.4 – Câmara Q-Fog fabricado pela The Q-Panel Company.....	52
Figura 4.5 – Miniestação de Corrosão da Usiminas para a realização de testes de campo com aspersão de solução salina, segundo norma ISO 11474 ⁽⁶⁶⁾	52
Figura 4.6 – Detalhe do equipamento utilizado para determinação do avanço médio da corrosão.....	53
Figura 4.7 – Detalhe do equipamento utilizado para determinação da penetração máxima da corrosão, após testes de corrosão.	55
Figura 5.1 – Morfologia da camada de zinco do aço EG60, observada por microscopia eletrônica de varredura.....	59
Figura 5.2 – Morfologia da camada de zinco do aço GI60, observada por microscopia eletrônica de varredura.....	60
Figura 5.3 – Morfologia da camada de Zn-Fe do aço GA60, observada por microscopia eletrônica de varredura.....	61
Figura 5.4 – Morfologia da camada de Zn-Fe aço GA40, observada por microscopia eletrônica de varredura.....	62
Figura 5.5 – Morfologia da camada de fosfato do aço IFNR, observada por microscopia eletrônica de varredura.....	66
Figura 5.6 – Morfologia da camada de fosfato do aço EG60, observada por microscopia eletrônica de varredura.....	67
Figura 5.7 – Morfologia da camada de fosfato do aço GI60, observada por microscopia eletrônica de varredura.....	68
Figura 5.8 – Morfologia da camada de fosfato do aço GA60, observada por microscopia eletrônica de varredura.....	69
Figura 5.9 – Morfologia da camada de fosfato do aço GA40, observada por microscopia eletrônica de varredura.....	70
Figura 5.10 – Resultado de avanço médio de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual, realizado com aços EG60, GI60, GA60 e GA40, após 1440h, 4320h e 5760h, comparativamente ao aço IFNR.....	74
Figura 5.11 – Avanço médio de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual, realizado com aço IFNR, após 1440h, 4320h e 5760h.....	75

Figura 5.12 – Avanço médio de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual, realizado com aços EG60, GI60, GA60 e GA40, após 1440h, 4320h e 5760h.....	75
Figura 5.13 – Penetração máxima de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual, realizado com aço IFNR, após 1440h, 4320h e 5760h.	76
Figura 5.14 – Penetração máxima de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual, realizado com aços EG60, GI60, GA60 e GA40, após 1440h, 4320h e 5760h.	76
Figura 5.15 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 1440 horas de teste acelerado de corrosão SAE J2334/Modo manual.	77
Figura 5.16 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 4320 horas de teste acelerado de corrosão SAE J2334/Modo manual.....	78
Figura 5.17 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 5760 horas de teste acelerado de corrosão SAE J2334/Modo manual.....	79
Figura 5.18 – Resultado de avanço médio de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P, realizado com aços EG60, GI60, GA60 e GA40, após 1920h, 3840h e 5760h, comparativamente ao aço IFNR.	83
Figura 5.19 – Avanço médio de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P, realizado no aço IFNR, após 1920h, 3840h e 5760h.	84
Figura 5.20 – Avanço médio de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P, realizado com aços EG60, GI60, GA60 e GA40, após 1920h, 3840h e 5760h.	84
Figura 5.21 – Penetração máxima de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P, realizado no aço IFNR, após 1920h, 3840h e 5760h.....	85
Figura 5.22 – Penetração máxima de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P, realizado com aços EG60, GI60, GA60 e GA40, após 1920h, 3840h e 5760h.....	85
Figura 5.23 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 1920 horas de teste acelerado de corrosão GM 9540P.	86
Figura 5.24 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 3840 horas de teste acelerado de corrosão GM 9540P.	87
Figura 5.25 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 5760 horas de teste acelerado de corrosão GM 9540P.	88
Figura 5.26 – Resultados de avanço médio de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, ISO 11474, realizado com os aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40, após 8 e 12 meses.....	91
Figura 5.27 – Resultados de penetração máxima de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, ISO 11474, realizado com os aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40, após 8 e 12 meses de exposição.....	91

Figura 5.28 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 8 meses de teste de campo com aspersão de solução salina, ISO 11474.	92
Figura 5.29 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 12 meses de teste de campo com aspersão de solução salina, ISO 11474.	93
Figura 5.30 – Influência da massa de revestimento metálico na resistência ao avanço médio de corrosão do aço Usigal-GA (GA40 e GA60) após 1440h, 4320h e 5760h do teste SAE J2334/Modo manual.	95
Figura 5.31 – Influência da massa de revestimento metálico na resistência ao avanço médio de corrosão do aço Usigal-GA (GA40 e GA60) após 1920h, 3840h e 5760h de teste GM 9540P.	95
Figura 5.32 – Influência da massa de revestimento metálico na resistência ao avanço médio de corrosão aço Usigal-GA (GA40 e GA60) após oito e doze meses de teste de campo com aspersão de solução salina, ISO 11474.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 – Características e propriedades do sistema Fe-Zn ^(18,19)	13
Tabela IV.1 – Identificação e dimensões dos corpos-de-prova.	43
Tabela IV.2 – Características do processo de pré-tratamento para pintura da Usiparts Sistemas Automotivos.	43
Tabela IV.3 – Características do processo de pintura da Usiparts Sistemas Automotivos.....	44
Tabela IV.4 – Número de corpos-de-prova utilizados no estudo.	56
Tabela IV.5 – Teste SAE J2334/Modo manual – duração, período de superfície úmida (PSU), agressividade e equipamento.....	56
Tabela IV.6 – Teste GM 9540P – duração, período de superfície úmida (PSU), agressividade do teste e equipamento.	56
Tabela IV.7 – Teste ISO 11474 – período de superfície úmida (PSU), agressividade do teste e equipamento.	56
Tabela V.1 – Composição química dos aços utilizados no estudo.	57
Tabela V.2 – Resultados de massa de camada média, de composição química e de caracterização das camadas de zinco e ligas de zinco-ferro dos aços eletrolgalvanizados e galvanizados a quente.	58
Tabela V.3 – Avaliação do desengraxamento industrial dos aços em estudo.	64
Tabela V.4 – Resultados de massa de camada média, de composição química, de morfologia, de tamanho e de fases cristalinas da camada de fosfato dos aços em estudo, fosfatizados industrialmente.....	65
Tabela V.5 – Resultados de espessura média e de aderência da película seca de tinta dos aços utilizados, fosfatizados e pintados industrialmente.....	71
Tabela V.6 – Período de superfície úmida e agressividade média dos testes acelerados.....	73
Tabela V.7 – Resultados de massa de camada média, de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste SAE J2334/Método manual realizado com os aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40, fosfatizados e pintados industrialmente.....	74
Tabela V.8 – Resultados massa de camada média, de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste GM 9540P realizado com os aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40, fosfatizados e pintados industrialmente.	83
Tabela V.9 – Resultados de massa de camada média, avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, realizado com os aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40, fosfatizados e pintados industrialmente.	90

LISTA DE SÍMBOLOS

Anfavea	= Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
Δr	= Coeficiente de anisotropia planar
A/SP	= <i>Auto/Steel Partnership – Montadoras/Usinas siderúrgicas</i>
AISI	= <i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	= <i>American Society for Testing Materials</i>
CCD	= <i>Couple charge device</i> – Câmara CCD monocromática
CCT	= <i>Cyclic Corrosion Test</i> - Teste Cíclico de Corrosão
CGL	= <i>Continuous Galvanizing Line</i> – Linha contínua de galvanização a quente
CTF	= <i>Corrosion Task Force</i> – Força Tarefa de Corrosão
EDDS	= <i>Extra Deep Drawing Steel</i> – Aço de estampagem extraprofunda
EG	= Aço eletrogalvanizado pelo processo Gravitel
EG60	= Aço IF eletrogalvanizado com camada de zinco de 60 g/m ² por face
EGL	= <i>Electrolytic Galvanizing Line</i> – Linha de galvanização eletrolítica
FTIR	= Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GA	= Aço galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco – <i>galvannealed</i>
GA60	= Aço galvanizado a quente com tratamento da camada de zinco, com camada de 60 g/m ² por face
GA40	= Aço galvanizado a quente com tratamento da camada de zinco, com camada de 40 g/m ² por face
GI	= Aço galvanizado a quente sem tratamento da camada de zinco – cristais de zinco minimizados
GI60	= Aço galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco, com camada de 60 g/m ² por face
Gravitel	= Processo de deposição eletrolítica de zinco desenvolvido pela empresa austríaca Andritz/Ruthner-Division
% p/p	= fração percentual da massa de um determinado elemento químico em relação à massa da amostra
IF	= Aço <i>interstitial free</i> – aço livre de Intersticiais
IFNR	= Aço <i>interstitial free</i> – aço livre de Intersticiais, sem revestimento metálico
IF-Ti	= Aço <i>interstitial free</i> – aço livre de intersticiais, estabilizado ao Ti

IF-Nb	= Aço <i>interstitial free</i> – aço livre de intersticiais, estabilizado ao Nb
IF-Nb+Ti	= Aço <i>interstitial free</i> – aço livre de intersticiais, estabilizado ao Ti e Nb
Me	= Metal
Rm	= Coeficiente de anisotropia normal
SAE	= <i>Society of Automotive Engineers</i>
SAE/ACAP	= <i>Society of Automotive Engineers/Automotive Corrosion and Prevention Committee</i>
SST	= <i>Salt Spray Test</i> - Teste de névoa salina
ULC	= <i>Ultra Low Carbon</i> – Ultrabaixo carbono
V _{ECS}	= Potencial do eletrodo em relação ao eletrodo de calomelano saturado [V]

RESUMO

Uma das maiores mudanças ocorridas nos últimos anos em relação à aplicação do aço como elemento estrutural, foi a utilização de aços revestidos com zinco para situações que exigem maior resistência à corrosão. A pressão dos usuários finais e dos fabricantes, que ocorreu na década de 80, foram as principais responsáveis por esse aumento do uso de aços galvanizados. Um outro fator, que contribuiu para essa mudança foi o súbito aumento da qualidade dos produtos revestidos. Uma ampla gama de produtos de aço galvanizados está disponível a partir de linhas de produção de tiras contínuas, tecnologicamente avançadas (eletro galvanização e galvanização a quente) oferecendo especificações de revestimento com requisitos especiais da indústria automobilística (qualidade superficial, conformabilidade, soldabilidade e controle de espessura de camada, etc.).

Dentro desse contexto, a resistência à corrosão de aços ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais sem revestimento metálico, eletro galvanizado e galvanizados a quente com zinco e ligas de zinco-ferro, fosfatizados e pintados na indústria automobilística, foi avaliada neste trabalho por intermédio de testes acelerados cíclicos de corrosão e de campo com aspersão de solução salina. Foram empregados os seguintes testes: o SAE J2334:2003/Modo manual, o GM 9540P:1997 e o ISO 11474:1998, todos freqüentemente utilizados pelo setor automotivo.

Para realização deste estudo, foram produzidos, em escala industrial, aços IF, revestido com zinco (EG e GI) e ligas de zinco-ferro (GA) com massas de camada de 60/60 g/m² e 40/40 g/m². Como referencia, para a avaliação da resistência à corrosão, utilizou-se um aço IF, sem revestimento metálico, fosfatizado e pintado.

Os corpos-de-prova utilizados neste estudo foram adequadamente pintados numa linha de pintura automotiva industrial. Antes da realização dos testes acelerados cíclicos de corrosão, o revestimento metálico, a camada de fosfato e a película seca de tinta foram caracterizados.

Como resultado, observou-se que, para a mesma massa de revestimento metálico, o aço revestido com ligas de zinco-ferro apresentou melhor resistência à corrosão que os aços revestidos apenas com zinco puro. Atribuiu-se esse melhor desempenho às características morfológicas do revestimento do aço com ligas zinco-ferro. A melhor aderência à pintura se deve à superfície áspera/rugosa.

Verificou-se que a massa de camada influenciou a resistência à corrosão dos aços galvanizados a quente com tratamento da camada de zinco, fosfatizados e pintados.

Verificou-se também, que foram necessários três testes SAE J2334/Modo manual completos (4320h ou seis meses) para se obter dados mensuráveis e confiáveis; enquanto com o teste GM 9540P apenas um teste completo (1920h ou 2,6 meses) foi suficiente. Para tornar o teste SAE J2334/Modo manual mais rápido é preciso atuar isoladamente ou em conjunto, na concentração dos agentes corrosivos, no tempo de pulverização de sua solução ou no período de superfície úmida dos corpos-de-prova expostos no teste.

O teste GM 9540P, após 3840h, mostrou-se muito agressivo para os aços deste estudo, principalmente para o aço *galvannealed*, GA40, de menor massa de revestimento.

Os resultados do teste de campo com aspersão de solução salina mostraram a mesma tendência verificada para os testes acelerados cíclicos de corrosão.

ABSTRACT

One of the most important changes in the last twenty years regarding steel application as a structural element, was the use of zinc and zinc-iron steel coated products for situations which require a major corrosion resistance. The consumer and competitor pressures responsible for the upsurge in the use of galvanized steel, which was experienced in the 1980's, have already been referred to. A further factor, which contributed to this, however, was the coincident uplift in the quality of the coated products. A much wider range of galvanized sheet products now became available from technologically advanced continuous strip production lines (both electrogalvanized and hot dip) offering coating specifications which recognized the special requirements of the automotive producer (surface finish, formability, soldability, thickness control, etc.).

The corrosion resistance of interstitial free steel (IF), electrogalvanized and hot-dip galvanized with zinc and zinc-iron alloy, phosphatized and painted in the automotive industry, was evaluated by means of accelerated corrosion tests. Cyclic accelerated corrosion tests (SAE J2334:2003/Manual mode and GM 9540P:1997) and an Accelerated Outdoor Test by Intermittent Spraying of a Salt Solution (ISO 11474:1998) were conducted in order to evaluate the corrosion resistance of the steels, all of which are standard tests used by the automotive sector.

For this purpose, ultra low carbon steels zinc (EG and GI) and zinc-iron (GA - *galvannealed* steel) coated with coating mass of 60/60 g/m² and 40/40 g/m² were produced in an industrial scale. As a reference for the evaluation of the corrosion resistance, an ultra low carbon steel (IF), phosphated and painted were used.

The test specimens used in this study were properly painted by an automotive industry. Before the accelerated corrosion tests the metallic coating (Zn & Zn-Fe), phosphate layers and the dry paint film were characterized.

As result, it was observed that, for the same zinc mass, the steel coated with zinc-iron alloy had presented better corrosion resistance than that of the steels coated only with pure zinc. The better performance of the zinc-iron alloyed material was attributed to its morphological characteristics. The better paint adhesion (adhesive bonding) experienced with the fissure/rougher surface.

It has been demonstrated that the zinc-iron layer mass play an important role in the corrosion resistance of phosphated and painted steels *galvannealed* steels.

As a result, it was found that using the test SAE J2334/Manual Operation took three completed tests (4320h or 6 months) to achieve measurable and reliable data, as with the test GM 9540P it took only one complete test (1920h or 2 to 3 months). To get the test SAE J2334/Manual operation's results quicker it is necessary to act alone or together on the concentration of corrosive agents and/or the time of exposure to salt solution and humidity conditions of the specimens exposed in the test.

The test GM 9540P, after 3840h, has showed very aggressive for the steel sheets used in this study, mainly for the *galvannealed steel*, GA40, of lower coating mass.

The results of the accelerated outdoor test by intermittent spraying of a salt solution has showed the same tendency verified for the cyclic accelerated corrosion tests SAE J2334 (180 cycles) and GM 9540P (80 or 160 cycles).

1 – INTRODUÇÃO

Uma das maiores mudanças ocorridas nos últimos anos em relação à aplicação do aço como elemento estrutural foi a utilização de aços revestidos com zinco para situações que exigem maior resistência à corrosão.

Na indústria automobilística, o aço tem sido o principal material utilizado para fabricação de carrocerias. Além de ser um material facilmente reciclável, o aço apresenta elevada conformabilidade, boa resistência estrutural e custo razoável. Nos últimos anos, a exigência do mercado consumidor por uma chapa de aço de melhor resistência à corrosão, tornou-se uma constante fonte de preocupação por parte das montadoras. O uso de chapas de aço galvanizado no setor automotivo brasileiro aumentou nos últimos anos, passando de uma média de 20% em 1996 para 65% em 2007, devido à necessidade de aumentar a durabilidade dos veículos, tornando-os ainda mais resistentes à corrosão.

A capacidade brasileira de produção de aços revestidos com zinco é de 2.740 mil t/ano, dividida praticamente entre três grandes produtores, conforme apresentado na figura 1.1.

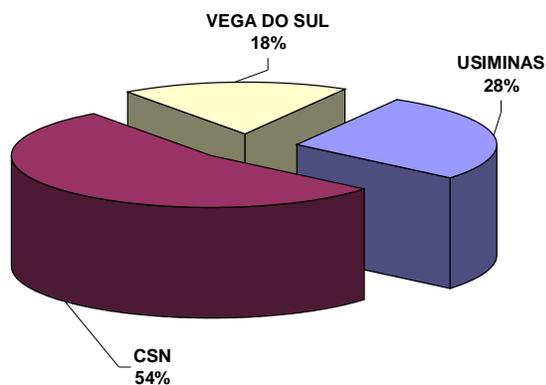


Figura 1.1 – Participação dos principais produtores de chapas revestidas com zinco no mercado brasileiro⁽¹⁾.

No Brasil o setor automotivo também é o grande responsável pela demanda de chapas revestidas, consumindo em 2005: 785 mil t, em 2006: 894 mil t e em 2007: 1.069 t. A participação no mercado interno dos principais usuários nacionais de chapas revestidas com zinco pode ser vista na figura 1.2⁽¹⁾. A expectativa é de um

aumento de demanda uma vez que a produção de veículos é também crescente, conforme figura 1.3.

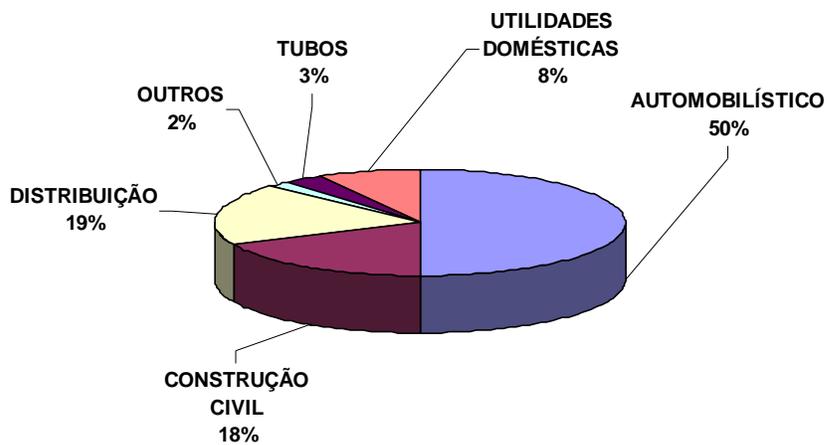


Figura 1.2 – Principais setores consumidores de chapas revestidas com zinco no mercado brasileiro. Fonte: Superintendência de Marketing do Sistema Usiminas, maio/2008.

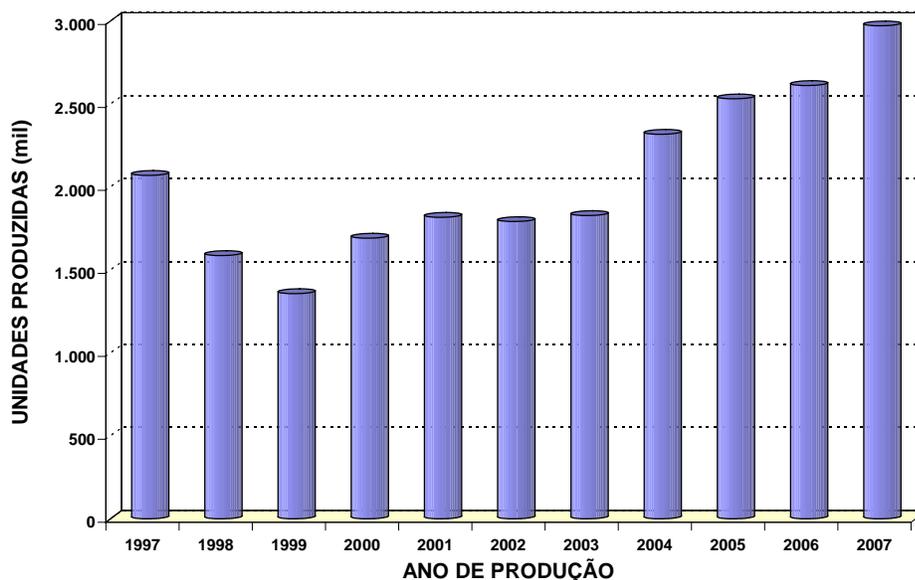


Figura 1.3 – Produção de veículos no setor automotivo brasileiro. Fonte: ANFAVEA n. 260 (jan./2008).

A excelente resistência à corrosão em diferentes ambientes, a facilidade que se liga quimicamente ao ferro e a capacidade de protegê-lo galvanicamente em pequenas discontinuidades do revestimento tornaram o zinco um dos mais importantes revestimentos usados para proteger o aço da corrosão atmosférica. De acordo com Zhang et all⁽²⁾, mundialmente, a utilização de zinco para galvanização de aços resulta num consumo anual de mais de três milhões de toneladas, o que representa de 65% a

70% da produção mundial desse metal, incluindo a reciclagem. Com o desenvolvimento tecnológico dos processos de galvanização, houve uma melhora considerável na qualidade dos produtos revestidos, aumentando sua utilização em peças que sofrem maior conformação e/ou painéis expostos. Normalmente utilizam-se aços IF (*interstitial free*) como substrato metálico para essas aplicações. Dois processos de revestimento metálico distintos são amplamente empregados pela indústria siderúrgica atualmente:

- Galvanização eletrolítica contínua, que produz chapas de aço revestidas com zinco, depositado na superfície do material por meio da eletrodeposição de íons de zinco em solução.
- Galvanização contínua por imersão a quente, que produz chapas de aço revestidas com zinco puro ou ligas de zinco-ferro, obtidas pela imersão da tira em um pote de zinco fundente, que adere à superfície do material.

Sejam por questões legislativas e/ou como ferramenta para aumentar mercado, as indústrias buscam cada vez mais a garantia de desempenho dos produtos por um determinado tempo. Dentro dessa dinâmica, a resistência à corrosão dos materiais é uma característica importante, pois a corrosão é um processo que pode provocar falhas, assim como, denegrir a imagem dos produtos. Muitos setores industriais como o automobilístico, o de construção civil e o de eletrodomésticos, estão melhorando a resistência à corrosão de seus produtos utilizando aços com revestimento metálico.

Historicamente, sob a ótica dos proprietários de veículos, especificamente os de veículos particulares, o período compreendido entre os anos 60 e 80 representou a pior fase para a indústria automobilística da América do Norte. O fator mais importante que contribuiu para essa percepção foi a reduzida durabilidade dos componentes dos veículos em termos de corrosão, em particular, a carroceria. O rápido crescimento da indústria automobilística se traduziu em mudanças nos processos produtivos, bem como nos materiais e especificações de produtos, que parece terem sido as maiores contribuições para o aumento da expectativa de durabilidade dos veículos⁽³⁾.

Os testes de corrosão constituem-se numa parte importante do desenvolvimento, seleção, qualificação e validação de materiais resistentes à corrosão para fabricação de automóveis. Embora os dados de corrosão mais confiáveis se originem do monitoramento de longo prazo do desempenho de veículos nas vias de rodagem, os requisitos de tempo e custo para esse teste são elevados. Por outro lado, os testes de

corrosão acelerados de laboratório são relativamente rápidos e de baixos custos, mas frequentemente são de confiabilidade questionável. Vários tipos de testes de corrosão cíclicos foram desenvolvidos e os resultados entre eles variavam significativamente. Por outro lado, os efeitos dos vários parâmetros dos testes de corrosão cíclicos como o tempo, a temperatura, a umidade relativa e a concentração salina não são ainda bem compreendidos.

Pelas razões acima, havia uma clara demanda para o desenvolvimento de um teste de corrosão cíclico de laboratório, padronizado e melhor que os existentes. Para atender a esse requisito, o *Automotive Applications Committee* associado ao *American Iron and Steel Institute* (AISI) organizou e fundou em 1984 o *Corrosion Task Force* (CTF), atualmente chamado de *Corrosion Project Team* (CPT), com a missão de desenvolver um teste de laboratório padronizado e melhor do que os existentes. O CPT juntou-se ao *Automotive Corrosion and Prevention Committee* da *Society of Automotive Engineers* (SAE/ACAP) e ambos iniciaram o desenvolvimento de um teste de corrosão cosmética. Em 1995, o *Auto/Steel Partnership* (A/SP), grupo técnico fundado em 1987, com o objetivo de reunir as indústrias de aço e os fabricantes de veículos a fim de tratar de assuntos críticos de ambas as indústrias, juntou-se ao grupo⁽⁴⁻⁹⁾.

Essa equipe trabalhou sem limitação de tempo no desenvolvimento do conhecimento dos mecanismos de corrosão e sua correlação com os mecanismos obtidos nos ambientes controlados⁽⁷⁾. Vinte anos mais tarde, após envolvimento de mais de 130 laboratórios, campos de prova e testes de corrosão em ambiente externo, esse trabalho em equipe resultou na publicação, em junho de 1998, da primeira versão da norma SAE denominada "*Cosmetic Corrosion Lab. Test*"^(3,9). Atualmente, esta norma encontra-se na versão de dezembro de 2003, denominada *Laboratory Cyclic Corrosion Test – SAE J2334*⁽⁶⁴⁾.

Os resultados obtidos com a utilização dessa norma mostraram uma excelente correlação com os dados reais obtidos em veículos que rodaram durante cinco anos nos Estados Unidos e Canadá. Esse teste vem sendo utilizado largamente pelos fabricantes de veículos e seus fornecedores⁽⁹⁾.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar a propagação do processo corrosivo a partir de uma danificação mecânica intencional (risco) realizada no sistema de pintura completo, atingindo o substrato de aço. Para essa avaliação foram utilizados corpos-de-prova provenientes de quatro tipos de aço IF, sendo dois revestidos com

zinco (EG e GI) e dois revestidos com ligas de zinco-ferro (GA), fosfatizados e pintados em uma indústria automobilística.

Os aços avaliados neste estudo foram produzidos pela Usiminas e estão listados a seguir:

- aço ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais, estabilizado ao titânio, eletrogalvanizado com zinco com camada de 60/60 g/m², denominado neste estudo EG60;
- aço ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais, estabilizado ao titânio, galvanizado por imersão a quente com zinco com camada de 60/60 g/m², denominado neste estudo GI60;
- aço ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais, estabilizado ao titânio e nióbio, galvanizado por imersão a quente e com tratamento térmico da camada de zinco para formação de ligas Zn–Fe com camada de 60/60 g/m², denominado neste estudo GA60 e
- aço ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais, estabilizado ao titânio e nióbio, galvanizado por imersão a quente e com tratamento térmico da camada de zinco para formação de ligas Zn–Fe com camada de 40/40 g/m², denominado neste estudo GA40.

Todos os corpos-de-prova dos aços utilizados neste estudo foram fosfatizados e pintados com sistema completo de pintura na Usiparts Sistemas Automotivos, empresa do Sistema Usiminas localizada em Pouso Alegre, Minas Gerais; ou seja, pintura cataforética com resina epóxi modificada, seguida de tintas de fundo e de acabamento de resina poliéster e verniz acrílico alto sólido.

Para avaliar a resistência à corrosão foram utilizadas três metodologias padronizadas: o teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334:2003, modo manual, GM 9540P:1997 e de campo com aspersão de solução salina, ISO 11474:1998(E).

2 – OBJETIVOS

Geral - Avaliar o desempenho quanto a resistência à corrosão de quatro tipos de aços IF revestidos com zinco e ligas de zinco-ferro, fosfatizados e pintados, utilizados pela indústria automobilística na fabricação de carrocerias, por meio de testes acelerados cíclicos de corrosão, em escala de laboratório e de campo. Para fins de referência, utilizou-se um aço ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais, estabilizado ao titânio, sem revestimento metálico, denominado IFNR.

Específico - Avaliar o desempenho dos aços com revestimento metálicos, fosfatizados e pintados, frente ao novo teste padronizado pela norma SAE J2334/Modo manual.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Aços Livres de Elementos Intersticiais (IF)

A principal característica dos aços IF (*interstitial free*) é a sua excelente conformabilidade em relação aos aços carbono-mangânês, acalmados ao alumínio convencionais, proporcionando características fundamentais para fabricação de peças de difícil conformação para a indústria automobilística⁽¹⁰⁾, como:

- Baixo limite de escoamento (LE);
- Alto valor de coeficiente de anisotropia normal (Rm) e
- Resistência ao envelhecimento por precipitação.

Os aços IF notabilizam-se por apresentarem níveis ultrabaixos de elementos intersticiais como o carbono e o nitrogênio, o que é alcançado durante o processo de refino na aciaria e pela adição de elementos formadores de carbonetos e nitretos (elementos estabilizadores). A redução dos teores de carbono favorece a formação de uma textura de recristalização favorável à conformação de peças, ou seja, uma grande proporção de grãos orientados com os planos {111}, paralelos ao plano da chapa e direções <110>, <123> e <112> alinhadas com a direção de laminação⁽¹¹⁾.

3.1.1 – Principais elementos estabilizadores

Existem basicamente três tipos de aços IF, com características de estampagem extraprofunda, produzidos atualmente⁽¹²⁾:

- Estabilizados com titânio (IF-Ti);
- Estabilizados com nióbio (IF-Nb) e
- Estabilizados com titânio e nióbio (IF-Ti+Nb)

Os mecanismos de estabilização dos três tipos de aço listados acima diferem ligeiramente entre si. Nos aços IF-Nb+Ti, o titânio combina com o nitrogênio, formando TiN, e o nióbio combina com o carbono, formando NbC. Nos aços IF-Nb, o nióbio combina com o carbono, formando NbC, e o nitrogênio combina com o alumínio, formando AlN. Finalmente, nos aços IF-Ti é feita adição de titânio suficiente para a formação de TiN e TiC⁽¹³⁾ como compostos principais.

Podem existir ainda aços IF de alta resistência e aços ultrabaixo carbono envelhecíveis durante a cura da pintura de peças conformadas⁽¹³⁾. O aumento de resistência dos aços IF pode ser conseguido por endurecimento por solução sólida, refino de grão ou partículas de segunda fase.

3.1.2 – Características básicas dos aços IF

Para a definição de qual tipo de aço a ser produzido ou utilizado, deve-se considerar algumas características básicas de cada aço, bem como a capacidade tecnológica disponível para sua fabricação.

O aço IF que se tem mostrado menos sensível às variações de composição química e variáveis de processo é o aço IF-Ti; no entanto, apresentam maiores índices de anisotropia planar (Δr). Assim, para aplicações em que baixos valores desse parâmetro são desejados, obtendo redução do defeito “orelhamento”, é preferível o uso de aços IF-Nb ou IF-Ti+Nb. Os Aços IF-Ti são, ainda, os mais susceptíveis ao fenômeno de fragilização por deformação secundária^(12,14).

Os aços IF-Nb e IF-Ti+Nb são mais empregados em materiais revestidos por imersão a quente, com tratamento térmico da camada de zinco, por apresentarem melhor aderência da camada de revestimento, aumentando a resistência à perda de massa durante os processos de conformação.

3.2 – Aços Revestidos com Zinco e Ligas de Zinco-Ferro

A produção de material com revestimento metálico iniciou-se no século 20 e consistia em imergir pequenas peças ou chapas em um banho de zinco fundente⁽¹⁵⁾. A evolução dos processos de revestimento, a introdução do conceito de galvanização de chapas em processo contínuo e o desenvolvimento tecnológico possibilitaram o crescimento de dois processos distintos que são amplamente utilizados pela indústria: a galvanização eletrolítica e a galvanização por imersão a quente. Esses processos de revestimento de aços laminados planos têm como objetivo aumentar a resistência à corrosão dos aços, por meio da deposição de zinco ou de ligas de zinco na superfície da tira, formando uma barreira protetora entre o substrato metálico e o meio ambiente.

O revestimento de zinco é composto por zinco hexagonal nos aços EG e GI e de soluções sólidas intermetálicas intermediárias de zinco-ferro no aço GA (*galvannealed*). Para produção de materiais eletro galvanizados, a principal reação química observada é a de redução de zinco. No processo de galvanização por imersão

a quente a formação da camada de revestimento metálico ocorre quando a chapa de aço entra em contato com o zinco fundente.

3.2.1 – Linha contínua de eletrogalvanização (EGL)

O processo de eletrogalvanização utiliza como matéria-prima bobinas de aço já recozidas e encruadas, que são soldadas umas às outras, de forma a manter a sua continuidade. Em seguida, a tira é submetida a um processo de limpeza antes de ser revestida para retirar os resíduos de óleo de laminação e/ou oxidação presentes na superfície, que podem afetar a aderência do revestimento. Na linha de eletrogalvanização da Usiminas (figura 3.1), a etapa de limpeza é composta seqüencialmente por uma limpeza alcalina por pulverização com escovamento, de limpeza eletrolítica e lavagem com água desmineralizada. Concluindo a etapa de limpeza, o material passa por tanques verticais de decapagem eletrolítica com solução de ácido sulfúrico para remover quaisquer vestígios de óxidos e ativar a superfície, seguida de nova lavagem com água desmineralizada⁽¹⁶⁾.

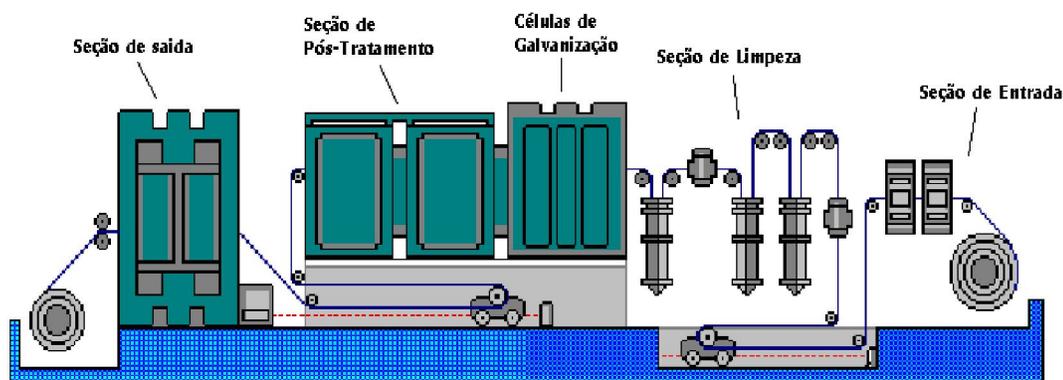


Figura 3.1 – Esquema do processo de galvanização eletrolítica da Usiminas⁽¹⁶⁾.

Na etapa de recobrimento, a massa de camada depositada na chapa é função da intensidade de corrente e do tempo de eletrodeposição (lei de Faraday), ou seja, do tempo em que a chapa fica em contato com o eletrólito, que é controlado pela velocidade da linha. O processo utilizado pela Usiminas é do tipo GRAVITEL (figura 3.2), com vinte células verticais que funcionam na condição não inundada. Cada célula possui quatro caixas de ânodo, nas quais o eletrólito escoá sobre a chapa por um vertedouro existente no topo de cada uma delas. Os íons de zinco presentes no eletrólito são reduzidos a zinco metálico na superfície da chapa. Após passar pela última célula de eletrodeposição a tira é lavada com água desmineralizada e, se for o

caso, pode receber pós-tratamento de fosfatização, que consiste em aplicar, por pulverização, sobre o revestimento de zinco, uma camada de fosfato tri-catiônico de Zn, Mn e Ni, com massa variando de $0,8 \text{ g/m}^2$ a $2,2 \text{ g/m}^2$. O fosfato age como superfície de ancoragem para esquemas de pintura e como lubrificante sólido durante os processos de conformação. Alternativamente, a tira pode ser passivada ou não com uma solução à base de zircônio, oleadas (ou não) e bobinada, estando o produto eletrolgalvanizado (EG) pronto para ser beneficiado.

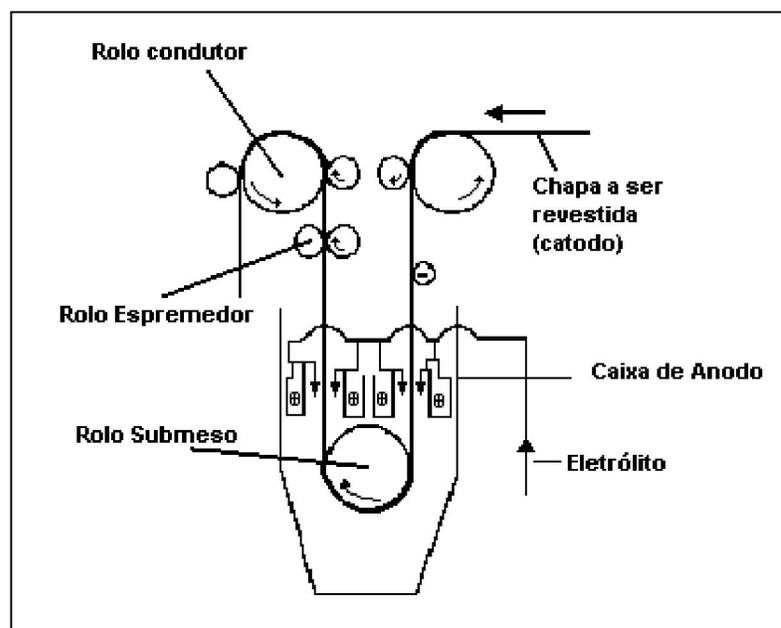


Figura 3.2 – Esquema de uma célula vertical de eletrodeposição GRAVITEL⁽¹⁶⁾.

3.2.2 – Linha contínua de galvanização por imersão a quente (CGL)

A matéria-prima usada no processo contínuo de galvanização por imersão a quente da Usiminas/Unigal são bobinas laminadas a frio sem recozimento (*full hard*). Essas bobinas são soldadas na entrada da linha e seguem continuamente para a seção de lavagem/limpeza e de recozimento contínuo (figura 3.3). Em seguida ao recozimento, a tira é imersa em um pote de zinco fundente. Após alguns segundos de imersão, a tira recoberta passa por jatos de ar ou nitrogênio a alta pressão para remover o excesso de zinco e controlar a espessura da camada depositada sobre a superfície da tira. Se o revestimento desejado for GI, o material é resfriado em uma torre com ar e névoa de água até atingir a temperatura de aproximadamente 320°C , permitindo a solidificação completa da camada de revestimento. Quando o revestimento desejado for GA, a tira recoberta entra em um forno vertical de aquecimento por indução e

posteriormente em um forno de aquecimento elétrico com temperaturas entre 470°C a 570°C, para conversão do revestimento de zinco em soluções sólidas intermetálicas intermediárias de zinco-ferro contendo entre 7% p/p e 16% p/p de ferro, sendo resfriada da mesma forma descrita para revestimento GI. Na seqüência, a tira dos dois tipos de revestimento passa por um laminador de encruamento e, posteriormente, poderá ser submetida ou não a tratamento químico, oleada (ou não) e bobinada⁽¹⁷⁾.

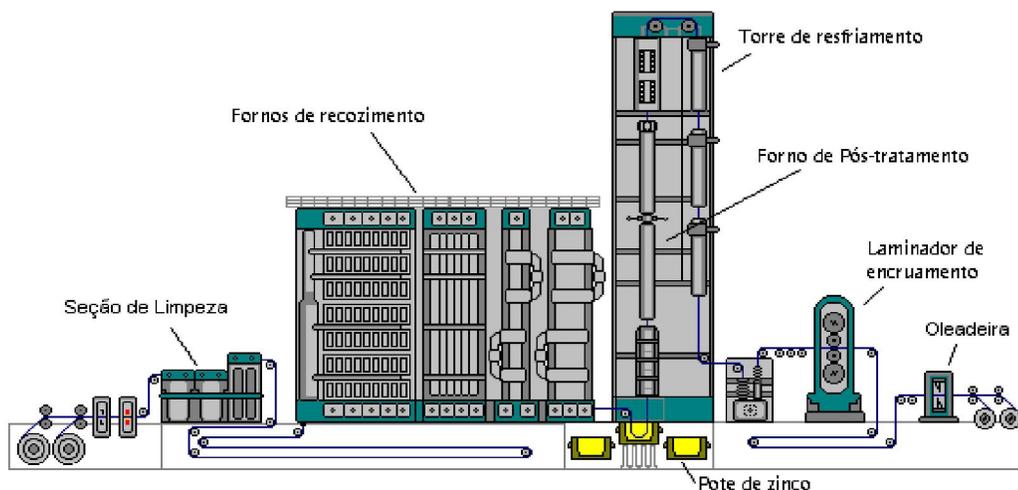


Figura 3.3 – Esquema da linha de galvanização por imersão a quente da Unigal⁽¹⁷⁾.

A produção de revestimento GI e GA é, portanto, realizada na mesma linha de produção sendo que para material GI os fornos de indução e elétrico permanecem desligados e o teor de alumínio no pote de zinco fundido é alterado.

3.2.3 – Características do revestimento metálico

Conforme mencionado anteriormente, o revestimento metálico é composto por zinco hexagonal nos materiais EG e GI e por soluções sólidas intermetálicas intermediárias de zinco-ferro no material GA.

Na produção do material GI, o teor de alumínio no banho de zinco fundente situa-se em torno de 0,25% p/p enquanto que para o material GA (*galvannealed*) esse teor é por volta de 0,10% p/p. No caso do revestimento de zinco hexagonal, objetiva-se inibir a reação de nucleação e o crescimento das soluções sólidas intermetálicas intermediárias de Zn-Fe que são possíveis de se formar, já que o alumínio é mais reativo com o ferro do que com o zinco. Nesse caso, a camada de Fe-Al deve ser espessa o suficiente para que, durante o tempo de imersão da tira no banho de zinco

fundente, não haja interdifusão de Fe e de Zn nos níveis necessários para formar as respectivas soluções sólidas intermetálicas intermediárias.

No revestimento GA, a interdifusão de Fe e de Zn é obtida principalmente durante o tratamento térmico, após o pote de zinco fundente, formando as principais soluções sólidas intermetálicas intermediárias⁽¹⁸⁾:

- menos de 0,03% p/p de Fe. Principal constituinte: fase eta (η - zinco hexagonal);
- de 5% p/p a 6% p/p de Fe. Principal constituinte: fase zeta (ζ - FeZn_{13});
- de 7% p/p a 12% p/p de Fe. Principal constituinte: fase delta (δ - FeZn_7);
- de 17% p/p a 19% p/p de Fe. Principal constituinte: fase gama 1 (Γ_1 - FeZn_4) e
- de 23% p/p a 28% p/p de Fe. Principal constituinte: fase gama (Γ - $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$).

O tipo de camada presente e sua distribuição no revestimento são funções das condições empregadas no processo de galvanização. Observa-se no diagrama Fe-Zn, apresentado na figura 3.4, que a camada zeta (ζ) é instável acima de 530°C. Para concentrações da ordem de 12% de ferro, as soluções sólidas intermetálicas intermediárias delta (δ_1), gama 1 (Γ_1) e gama (Γ) predominam para um grande domínio de temperaturas. As propriedades das principais soluções sólidas intermetálicas do sistema Fe-Zn estão apresentadas na tabela III.1^(18,19).

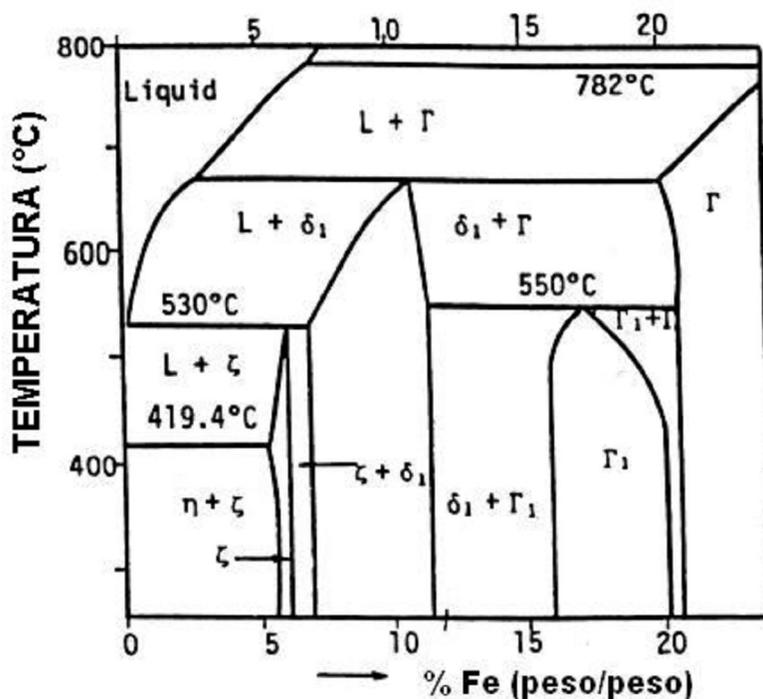


Figura 3.4 – Detalhe do diagrama Fe-Zn, para região acima de 70% de zinco⁽²⁰⁾.

Tabela III.1 – Características e propriedades do sistema Fe-Zn^(18,19).

Solução sólida % p/p Fe	Principal Fase	Fórmula Química	Sistema Cristalino	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG 450 °C (kJ.mol ⁻¹)	Densidade (g/cm ³)	Dureza (HV)
< 0,03	η	Zn	Hexagonal	não disponível	não disponível	não disponível	37
5 – 6	ζ	FeZn ₁₃	Monoclínico	-11,7	-2,8	7,010	270
7 – 12	δ	FeZn ₇	Hexagonal	-11,5	-3,5	6,865	450-470
17 – 19	Γ_1	FeZn ₄	CFC	-11,7	-4,1	-	500-550
23 – 28	Γ	Fe ₁₁ Zn ₄₀	CCC	-10,9	-4,2	7,301	450

O revestimento *galvannealed* (GA) apresenta resistência à corrosão superior à do zinco hexagonal (GI), quando na condição de fosfatizado e pintado, conferindo-lhe características especiais. O sistema *galvannealed* + pintura produz um efeito sinérgico favorável, de modo que a vida em serviço do revestimento combinado é significativamente maior do que a vida esperada da soma dos revestimentos aplicados individualmente⁽²¹⁾.

Esse efeito está também relacionado com a melhor pintabilidade do revestimento *galvannealed*, isto é, o efeito da sinergia entre um revestimento com boa ancoragem e a película de tinta. Durante a reação de formação de ligas Zn-Fe, a morfologia lisa do zinco hexagonal dá lugar a uma superfície levemente rugosa, evidenciada pela coloração cinza fosca e pela presença de grande quantidade de microtrincas, provavelmente causadas pela mudança de volume durante a formação das soluções sólidas intermetálicas. Essa superfície apresenta-se como um perfeito substrato para a ancoragem de um filme orgânico⁽²²⁾.

Um outro fato que comprova esse melhor desempenho é que o potencial de eletrodo de cada uma das fases presentes zeta (ζ), delta (δ) e gama (Γ) serem diferentes (-870 mV_{ECS}, -820 mV_{ECS} e -770 mV_{ECS}, respectivamente) e menos negativo em uma solução de cloreto de sódio e sulfato de zinco do que um revestimento composto de Zn hexagonal (-1,03 V_{ECS}). Esse desempenho está relacionado à natureza mais nobre e menos reativa da liga e novamente a melhor aderência de pintura. Entretanto, alguns fabricantes de veículos ainda optam pelo revestimento de zinco hexagonal simplesmente pelo fato dele ser mais eficiente na proteção de bordas (maior atividade anódica nas regiões de extremidades) e devido ao aspecto menos agressivo, do ponto de vista estético, de seu produto de corrosão de coloração esbranquiçada quando comparado com o produto de corrosão de coloração avermelhada dos aços

galvannealed, observado nos testes acelerados de corrosão, não tão óbvio nos testes não-acelerados de exposição ao intemperismo natural ou em serviço⁽²³⁾.

De um modo geral, as diversas camadas de ligas Zn-Fe presentes em um revestimento obtido por galvanização a quente apresentam-se de forma estratificada, de acordo com o enriquecimento de ferro na camada de revestimento metálico. Na figura 3.5 apresenta-se a microestrutura de uma seção transversal de uma chapa de aço galvanizada em condições normais, com temperatura de zinco fundente na faixa de 440°C a 480°C. A solução sólida intermetálica intermediária representada pela fase Γ , que contém maior teor de ferro, forma-se na interface com o substrato. A seguir, é formada uma camada mais espessa de ligas Zn-Fe, representada pela fase δ_1 e outra pela fase ζ e, finalmente, uma camada de zinco hexagonal, tendo como principal constituinte a fase η ⁽²⁴⁾. As camadas Γ e Γ_1 são de difícil distinção sendo usual o emprego somente da camada Γ para descrever suas características, propriedades e efeitos.

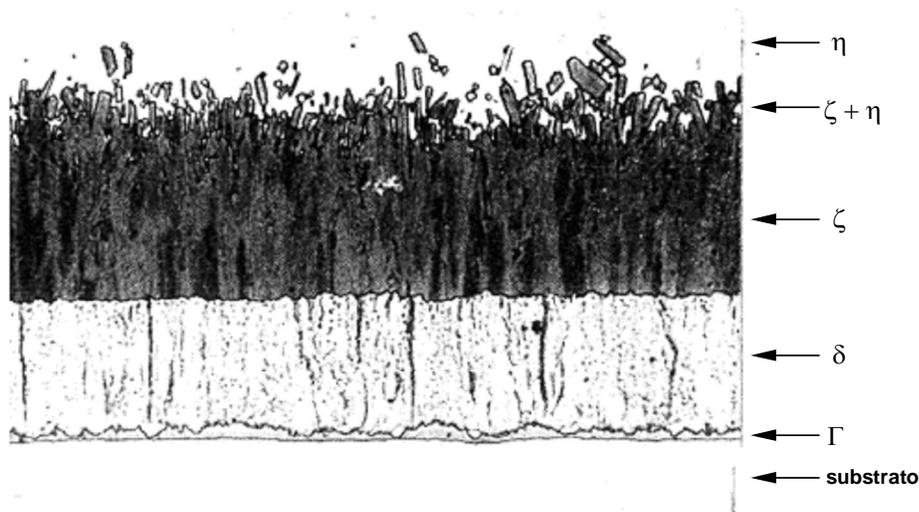


Figura 3.5 – Seção transversal de um aço galvanizado por imersão a quente (GA), com tempo de imersão de um minuto em banho de zinco fundente a 450°C⁽²⁴⁾.

3.3 – Pré-tratamento de Fosfatização dos Aços

A fosfatização é um processo de tratamento de superfície em que metais como o ferro, o zinco e o alumínio e suas ligas são tratados com uma solução de ácido fosfórico e outros aditivos. A camada de fosfato inibe processos corrosivos e constitui-se, em virtude da sua rugosidade, em excelente base para pintura. A reação entre a superfície

dos metais e a solução de fosfatização resulta na formação de uma camada de fosfato cristalino insolúvel.

As etapas normalmente utilizadas no processo de fosfatização são: desengraxamento, ativação e fosfatização. Entre cada etapa, normalmente o material é lavado com água desmineralizada⁽²⁵⁾.

O desengraxe é um estágio para remoção de óleos, gorduras e contaminantes que podem ter influência negativa no processo de conversão química ou fosfatização da superfície metálica. Segundo Sankara⁽²⁶⁾, o teor de carbono na superfície do aço destinado a fosfatização deve situar-se dentro de limites especificados. Contaminações maiores do que 8 mg/m^2 deterioram a camada de fosfato e conseqüentemente a resistência à corrosão após pintura. Outros autores argumentam que o ideal seria um teor máximo de 7 mg/m^2 ou até mesmo $4,3 \text{ mg/m}^2$ para um bom desempenho, uma vez que somente obtêm-se bons resultados de resistência à corrosão quando o teor de resíduo carbono se situa entre $4,3 \text{ mg/m}^2$ e $6,4 \text{ mg/m}^2$.

A solução de desengraxe normalmente contém uma mistura de compostos alcalinos inorgânicos e surfactantes. Os compostos típicos utilizados são: hidróxidos, carbonatos, fosfatos ou silicatos. O pH da solução de limpeza normalmente está entre 8,5 a 12. No caso de aços galvanizados a escolha de soluções para limpeza alcalina é limitada, pois a solução pode reagir com o zinco e até destruir o revestimento.

Conforme Raush et alii⁽²⁷⁾, os pré-tratamentos de limpeza superficial utilizados antes da etapa de fosfatização podem afetar consideravelmente a taxa de crescimento da camada, sua espessura e o tamanho do cristal de fosfato.

A etapa de ativação é realizada com o objetivo de refinar o tamanho do cristal de fosfato. Soluções de fosfato de titânio coloidal são usualmente utilizadas como ativador químico. O fosfato de titânio é freqüentemente incorporado à solução de limpeza ou, alternativamente, adicionado à água desmineralizada que lava a superfície da chapa logo antes da fosfatização. Durante o estágio de ativação, as partículas de fosfato de titânio são absorvidas na superfície da chapa, agindo como agentes nucleantes na formação de cristais de fosfato. Os seguintes efeitos são observados: aumento do número de cristais por unidade de área, cristais menores, peso da camada e tempo de fosfatização reduzidos. A solução de fosfato de titânio é normalmente utilizada em concentração de 2 g/l e com pH entre 9 e 10. Sua concentração diminui continuamente com a utilização do banho, sendo necessário controlar sua reposição. Outros compostos tais como soluções diluídas de sulfatos de

cobre e de níquel, ácidos oxálicos e polifosfonatos, também ajudam a aumentar o número de núcleos.

Uma importante reação no processo de formação da camada de fosfato de zinco é a nucleação dos cristais de fosfato. Conforme Tegehall e Augustsson⁽²⁸⁾, o número de núcleos formados influencia fortemente nas propriedades da camada de fosfato. Um grande número de núcleos resulta em uma camada com cristais finos e um revestimento mais compacto, sendo por isso indicado para superfícies que serão submetidas a processos de pintura, pois proporciona maior aderência da camada de tinta. De outra maneira, um pequeno número de núcleos produz uma camada grosseira que não fornece boa cobertura da superfície, necessitando ainda de mais tempo para completar o processo. Camada constituída de cristais grandes é indicada para superfícies que receberão óleos lubrificantes e serão submetidas a processos de conformação.

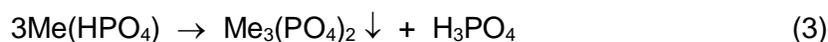
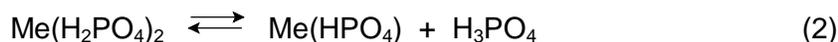
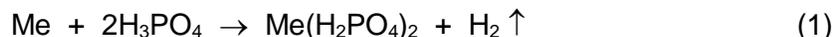
Para a formação da camada de fosfato é necessário haver duas reações: a primeira é a reação química de ataque ácido do substrato metálico pelo ácido fosfórico; a segunda, a reação de quebra do equilíbrio hidrolítico entre o ácido fosfórico, os fosfatos solúveis monoácido e biácido e o fosfato terciário insolúvel, todos de um metal alcalino ou de um metal pesado.

A formação da camada de fosfato sobre os aços é o resultado de cinco etapas fundamentais⁽²⁹⁾.

- Dissolução do filme de óxido presente na superfície do substrato metálico (não se trata daquele óxido formado em consequência do processo de corrosão intensa);
- Ataque eletroquímico da superfície metálica pelo ácido presente na solução fosfatizante, ocasionando o deslocamento do equilíbrio da reação entre o fosfato de zinco primário e o fosfato de zinco terciário;
- Precipitação de cristais de fosfatos extremamente pequenos, formando uma camada, algumas vezes, denominada amorfa;
- Cristalização grosseira dos fosfatos formados e
- Reorganização cristalina, dando origem à estrutura final do revestimento.

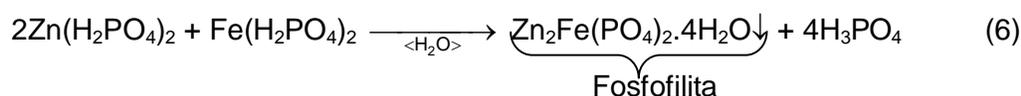
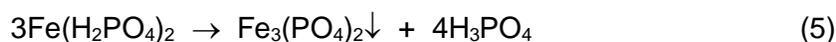
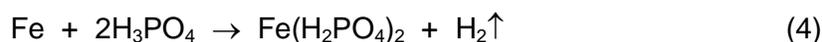
O ataque do ácido fosfórico ao substrato metálico altera o valor de pH e, conseqüentemente, quebra o equilíbrio hidrolítico do banho fosfatizante, causando a precipitação dos fosfatos terciários insolúveis de metais alcalinos ou metais pesados,

formando assim a camada de fosfato. No caso do revestimento de superfícies metálicas com soluções fosfatizantes à base de zinco, tem-se as reações representadas pelas equações (1) a (3)⁽³⁰⁾.

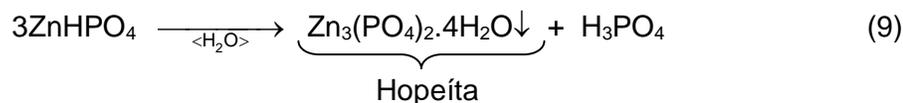
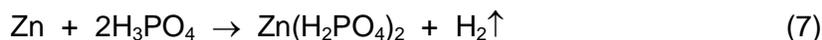


Quando um corpo-de-prova ou uma peça entra em contato com uma solução fosfatizante, seja por meio de um processo de imersão, ou de pulverização, ou ambos, iniciam-se nas áreas anódicas o ataque ao metal (Me) pelo ácido livre presente na solução fosfatizante (ácido fosfórico), provocando a dissolução do metal. Como resultado disso, formam-se o fosfato primário do metal, solúvel na solução fosfatizante, e hidrogênio molecular, que é liberado para a atmosfera, equação (1). O consumo de ácido, devido à reação química entre o metal do substrato metálico e o ácido fosfórico causa a elevação do valor de pH próximo à superfície do metal, que, por sua vez, provoca um distúrbio no equilíbrio hidrolítico da solução fosfatizante. Para compensar esse desequilíbrio, ocorre uma reação de hidrólise, na qual o fosfato de zinco primário $[\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$, que é solúvel, é convertido em fosfato terciário do metal $[\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2]$, que é insolúvel e esse, por sua vez, precipita sobre a superfície do metal, equações (2) e (3). Os fosfatos primários bivalentes de ferro, zinco e manganês são facilmente solúveis em água, enquanto os fosfatos secundários e terciários, desses mesmos elementos químicos são insolúveis em água, exceto por uma pequena solubilidade do fosfato de zinco. A camada de fosfato formada sobre a superfície do aço é constituída basicamente de “ $x\text{FeHPO}_4 \cdot y\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ”, sendo a hopeíta e a fosfofilita as principais fases, cujas reações de formação são, respectivamente, as seguintes:

Substrato de aço:



Substrato revestido com zinco:



Em banhos fosfatizantes por imersão e sem agitação, a relação entre a quantidade de fosfilita $[\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e de hopeíta $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, presentes na camada de fosfato, é de 95% para a primeira e 5% para a segunda. No caso da fosfatização por aspersão a camada de fosfato será praticamente constituída da fase hopeíta $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, não havendo contribuição do metal base (Fe) na formação da camada de fosfato cristalina. Isto é facilmente explicado tendo em vista que a agitação da solução fosfatizante, provocada pela aspersão, não permite que os íons ferro, formados pela reação anódica de dissolução, tenham tempo de se concentrar próximo à superfície do substrato metálico e assim fazer parte na formação da camada de fosfato. Os íons ferro são constantemente diluídos na solução fosfatizante. Outros autores⁽³¹⁾ informam, ainda, que no processo de fosfatização por imersão, comparativamente ao processo por aspersão, a camada de fosfato não é muito uniforme porque distúrbios ocorrem na camada intermediária, que se forma entre a solução fosfatizante e o substrato metálico, pela difusão irregular dessa solução no início da reação de fosfatização e pelas marcas causadas pelos movimentos ondulatórios do banho de fosfato. No entanto, a aplicação da solução fosfatizante por aspersão durante períodos de tempo prolongados pode não produzir camadas de fosfato com propriedades satisfatórias, intrínsecas ao processo por imersão, em função de problemas de difusão da solução fosfatizante que ocorrem, próxima à superfície do substrato metálico, no início da reação de fosfatização. Da mesma forma, a força de impacto do processo de fosfatização por aspersão pode causar perdas das propriedades da camada de fosfato.

Conforme apresentado nas equações (1) a (3) a deposição da camada de fosfato, durante o processo de fosfatização, é um fenômeno eminentemente eletroquímico, influenciado pela natureza do substrato metálico, sendo que o início da sua formação não ocorre sobre toda a superfície metálica, mas somente nas áreas catódicas, devido justamente, a sua natureza eletroquímica. No início do processo de fosfatização a maior parte da superfície do aço exhibe comportamento anódico (cerca de 99% da área

total), enquanto as regiões catódicas são confinadas aos contornos de grãos (principais sítios ativos), óxidos residuais, heterogeneidades nas texturas dos cristais, locais na estrutura do metal que exibem diferenças físicas e eletroquímicas, como, por exemplo, em materiais trabalhados a frio⁽²⁹⁾.

3.4 – Processo de Pintura Automotiva

Até o final dos anos 80, a proteção dos painéis de aços sem revestimento metálico era confiada integralmente ao pré-tratamento e às camadas subsequentes de pintura. Entretanto, mesmo com a utilização de revestimento de zinco, o efeito na pintura ainda é crítico, pois o zinco apenas retarda o processo de corrosão e, além disto, pode provocar o efeito adicional da presença de juntas bimetálicas (par galvânico) em qualquer interface zinco-ferro formada durante a etapa de montagem da carroceria.

Uma linha contínua de pintura automotiva compreende basicamente dos seguintes estágios:

- a) Pré-tratamento: fosfatização por imersão total;
- b) Pintura eletroforética catódica ou cataforética (*e-coat*): aplicação catódica de um filme de 25 µm a 30 µm de espessura. A principal finalidade é aumentar a proteção contra corrosão.
- c) Tinta de fundo (*surfacer*): camada de 25 µm a 30 µm de espessura.
- d) Tinta de acabamento (*base colour coat*): aplicação de uma camada de 15 µm a 25 µm de espessura na cor final desejada pelo cliente.
- e) Verniz (*clear coat*): aplicação de uma camada de 35 µm a 50 µm para proporcionar brilho e realçar a cor.

3.5 – Características básicas das tintas

A utilização de revestimentos orgânicos para proteger os metais ativos é uma medida tecnicamente correta, pois permitem às indústrias aproveitar as vantagens oferecidas pelos metais, tais como, resistência mecânica e conformabilidade, previne-os da corrosão e acrescenta, em uma única etapa, uma ou mais propriedades superficiais exigidas pelos usuários. Dentre essas propriedades destacam-se a cor, a resistência ao desgaste, a redução de ruídos e o isolamento eletrônico.

A pintura caracteriza-se por uma camada de material que consiste essencialmente de pigmentos dispersos numa solução contendo um meio aglutinante. Os principais

componentes são: (a) veículo fixo ou aglomerante, (b) pigmentos, (c) solventes voláteis e (d) aditivos como: secantes, plastificantes, estabilizantes, antissedimentantes, nivelantes, antiespumante, agentes endurecedores, compostos ativadores da superfície e agentes de dispersão.

A camada de pintura é usada tanto para proteger o material do substrato de uma deterioração quanto para proporcionar certa aparência estética. A tinta protege o substrato da corrosão por dois mecanismos básicos: (1) atuando como uma barreira para a água, oxigênio e outros produtos químicos corrosivos especiais e (2) atuando como um reservatório de inibidores de corrosão⁽³¹⁾. O efeito barreira da tinta pode ser otimizado pelo aumento da espessura e pela utilização de pigmentos e enchimentos que tornam a tinta menos permeável à água e ao oxigênio e pelo aumento de sua resistência à degradação.

Uma superfície metálica corrói muito pouco quando é pintada adequadamente. A corrosão ocorre somente em locais onde a pintura foi danificada ou deteriorou-se. Iniciando-se nos locais danificados tais como cortes, riscos e trincas, a corrosão propaga sob a pintura, causando a delaminação e o empolamento. A natureza e a extensão da corrosão são determinadas pelo tipo de substrato, sistema de pintura e as condições ambientais.

3.5.1 – Principais componentes das tintas

O principal componente das tintas é o veículo, que inclui solventes e resinas ou óleos, etc., e determinam suas propriedades químicas e físicas, mas podem ser modificados pela natureza e proporção dos pigmentos^(33,34). Os veículos são usualmente polímeros de peso molecular relativamente baixo. A função dos solventes voláteis no veículo é controlar a viscosidade da tinta visando facilitar a produção e aplicação subsequente. Os aditivos são adicionados ao veículo para melhorar as características de fragilidade e inibir a ocorrência de fissuras e/ou rachaduras.

A função básica do pigmento na pintura final é proporcionar cor e opacidade, além de atuar como barreira para espécies corrosivas contribuindo para a resistência à corrosão e a durabilidade do sistema como um todo. O efeito de proteção contra corrosão dos pigmentos é realizado de diversas maneiras. As reações dos pigmentos com os veículos reduzem o número de grupos hidrofílicos, conseqüentemente aumentando a resistência da tinta para a penetração de espécies agressivas. Além disso, os pigmentos e seus produtos de reação inibem a corrosão do substrato

metálico pela habilidade de tamponar o meio, mantendo o pH do eletrólito na tinta constante. Além disso, alguns pigmentos tais como cromatos, podem extrair algumas espécies iônicas para inibir a reação na interface tinta/metalo ou passivar a superfície do metal.

Geralmente, uma única camada de tinta não possui todas as propriedades requeridas, e, em aplicações reais, é usual aplicar múltiplas camadas de tinta que compreende a pintura eletroforética (*e-coat*), o acabamento e, possivelmente, uma ou duas pinturas intermediárias. A pintura eletroforética (*e-coat*) é a primeira camada do esquema de pintura. Suas principais funções são promover aderência adequada e propiciar uma boa proteção contra corrosão do substrato metálico. A resina utilizada nessa pintura pode conter pigmentos inibidores de corrosão, como o cromato de zinco e pós de zinco. A maior causa da perda de aderência é, segundo diversos pesquisadores, atribuída à ruptura das camadas orgânicas, pelos íons hidroxila, produzidos por reações catódicas. O acabamento ou pintura final devem encobrir as possíveis deficiências da pintura eletroforética, além de fornecer a cor requerida e o brilho final^(32,33).

3.5.2 – Proteção contra corrosão por efeito barreira das tintas

Para uma pintura não danificada, as espécies corrosivas tais como água e oxigênio têm que difundir através da tinta para alcançar e reagir com a superfície do metal. A taxa de difusão tem sido investigada em vários estudos.

A durabilidade de uma pintura é basicamente determinada por: (1) resistência interna da película de tinta e (2) aderência ao substrato⁽³³⁾. Os mecanismos de degradação comuns de uma pintura incluem abrasão, impacto, trincas ou fissuras a temperaturas elevadas ou baixas, quebra da ligação dentro da matriz do polímero devido reações de hidrólise, oxidação ou exposição à luz ultravioleta e ciclos de congelamento e descongelamento. O resultado de tal degradação permite o acesso de agentes corrosivos à interface substrato/revestimento sem necessidade de difusão através da matriz. Com o passar do tempo, a elasticidade da película de tinta usualmente diminui. Portanto, expansões e contrações do metal base causadas por mudanças severas de temperaturas podem resultar na formação de descontinuidades numa película relativamente inelástica. Na prática, entretanto, falhas prematuras da pintura são usualmente devidas à preparação insuficiente e ao tratamento da superfície do metal.

As propriedades químicas e físicas de várias tintas e seus modos de falha foram descritas em detalhes por Leidheiser⁽³²⁾ e Suzuki⁽³³⁾.

3.6 – Tipos de Corrosão em Carrocerias de Automóveis

A corrosão de metais pintados, particularmente as carrocerias de automóveis, é geralmente caracterizada como corrosão cosmética ou perforante. A corrosão de chapas de aço pintadas que se inicia na superfície interna do painel da carroceria, penetra através da chapa e, eventualmente, surge na superfície externa como uma oxidação vermelha é conhecida como corrosão perforante. Essa freqüentemente ocorre em locais onde o desengraxamento, a fosfatização e a pintura são dificultadas, tais como dobras e frestas ou em trincas que coletam poeira, sais, água e/ou vapor.

O termo corrosão cosmética é aplicado a um ataque que é iniciado na superfície externa, usualmente em regiões onde a pintura foi danificada. Embora esse tipo de corrosão possa eventualmente levar à perfuração, a principal preocupação é com a aparência. A corrosão cosmética é normalmente relacionada com: (1) corrosão vermelha – mancha avermelhada e esfoliação na região do risco na pintura; (2) deterioração da tinta – corrosão sob a película de tinta e perda de aderência na região do risco e (3) perfurações – remoção da pintura devido aos efeitos combinados de corrosão e danos causados por impactos por pedras e pequenos fragmentos presentes nas vias de rodagem. Em resumo, a direção de propagação das corrosões cosmética e perforante pode ser descrita como sendo paralela e perpendicular à superfície, respectivamente, como mostrado na figura 3.6 .

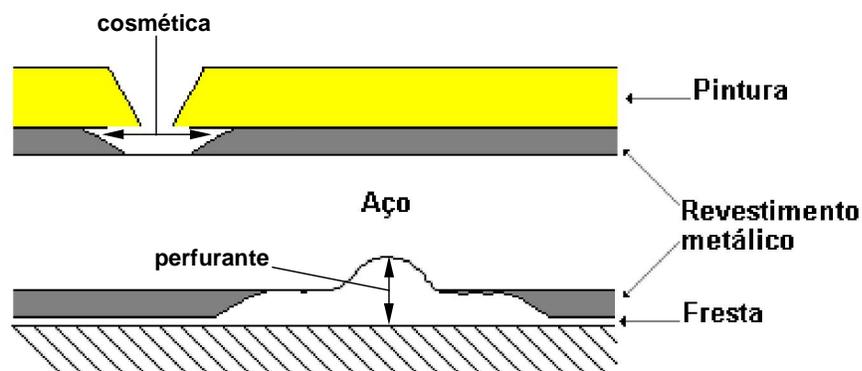


Figura 3.6 – Exemplos de corrosões cosmética e perforante .

3.6.1 – Corrosão Perfurante

A corrosão interna causa grandes danos nos veículos e geralmente ocorre em locais de difícil acesso e invisíveis aos usuários até que ocorra a perfuração da chapa, figura 3.7 . Para minimizar esse problema de corrosão, as chapas de aço utilizadas para a confecção das carrocerias eram pintadas na parte interna apenas com tinta rica em zinco. No entanto, essa medida era insuficiente, pois durante a conformação, a tinta era danificada e nesses locais, a corrosão desenvolvia-se rapidamente. As regiões soldadas também são susceptíveis à corrosão como qualquer outra parte metálica. A umidade, as borras, os pós, as lamas que entram pela região inferior das portas, pelas junções dos painéis e por pequenos orifícios, podem causar a corrosão interna. Ao se acumularem nas partes internas dos veículos fazem com que o eletrólito corrosivo permaneça em contato íntimo com a superfície do metal e ao mesmo tempo retardam ou previnem a evaporação da água, provocando o processo corrosivo.

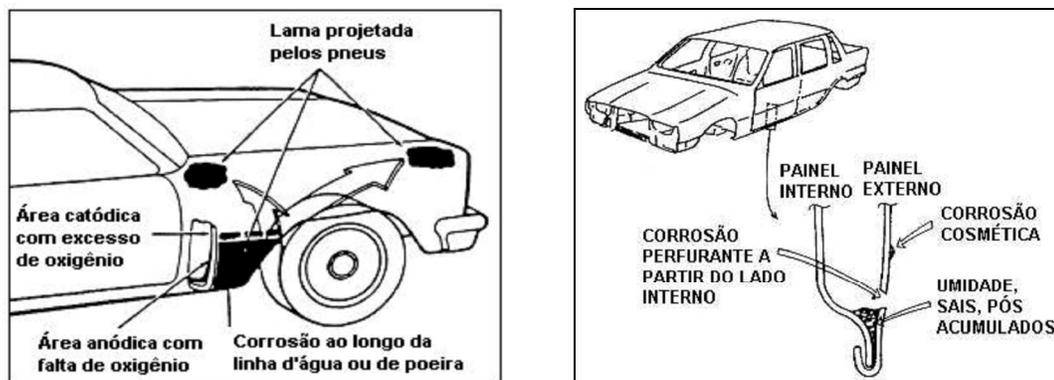


Figura 3.7 – Localização da corrosão perfurante e cosmética na carroceria⁽³⁵⁾.

A resistência à corrosão perfurante de um material pintado é usualmente avaliada pela profundidade da penetração. Nas figuras 3.8 e 3.9 mostra-se a penetração média relativa da corrosão para 8 tipos de materiais após os testes acelerados cíclicos de corrosão SAE J2334 e GM 9540P⁽³⁵⁾, respectivamente:

- CRS: aço laminado a frio;
- EG40, EG60 e EG100 (aço eletrolgalvanizado com camadas de 40 g/m², 60 g/m² e 100 g/m², respectivamente);
- A50 (aço *galvannealed* com camada de 50 g/m²);
- EG60-EC e A50-EC (aço eletrolgalvanizado e aço *galvannealed* com pintura eletroforética, E-coat, de 3µm) e
- aço ZnNi30 + UC (aço eletrolgalvanizado, ZnNi, com revestimento orgânico).

A profundidade de penetração na região do risco é muito menor para aços revestidos com zinco e ligas de zinco do que para aços não revestidos.

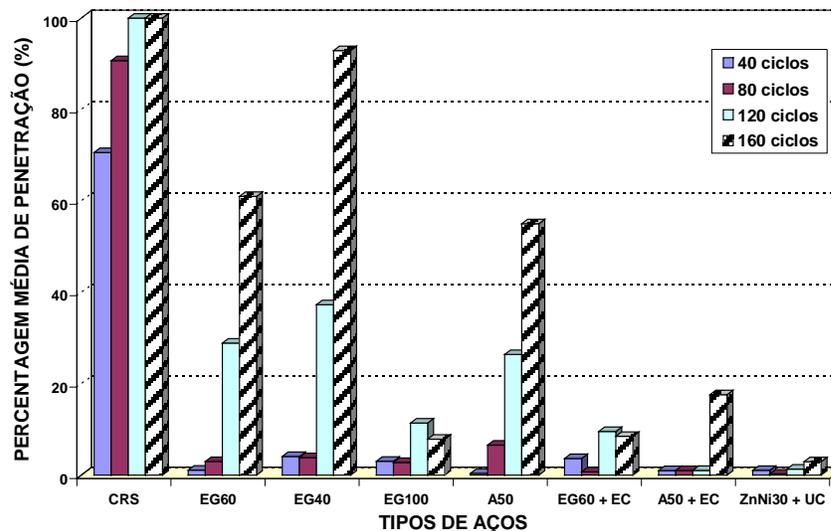


Figura 3.8 – Porcentagem média de penetração da corrosão para 40, 80, 120 e 160 ciclos de teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334⁽³⁶⁾.

Conforme figura 3.8, na maior parte dos casos, os resultados obtidos para os oito materiais testados, segundo o teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334, mostram um aumento da perfuração média relativa com o aumento do tempo de exposição. O material EG100 e os materiais revestidos com zinco e suas ligas e com revestimento orgânico, demonstraram melhor desempenho.

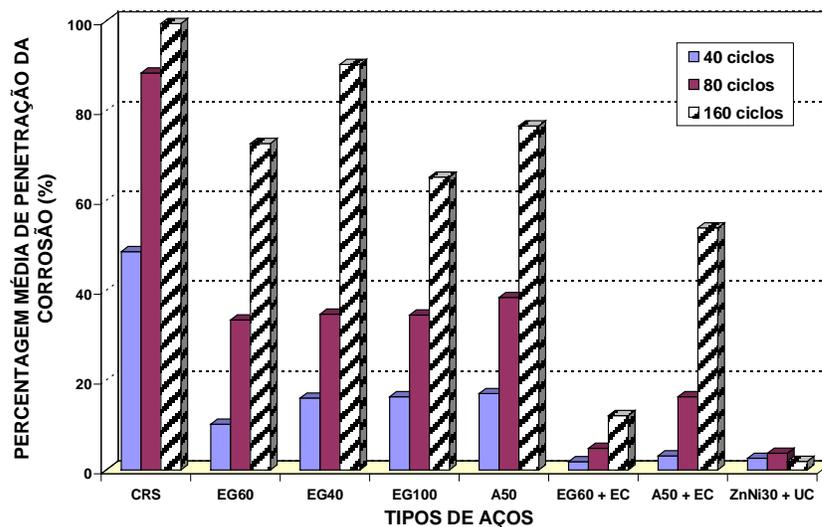


Figura 3.9 – Porcentagem média de penetração da corrosão para 40, 80 e 160 ciclos do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P⁽³⁶⁾.

Verifica-se na figura 3.9 que com exceção do material ZnNi30+UC, que apresentou um ataque muito pequeno em todos os três ciclos, os outros sete materiais mostram um aumento da penetração média com o aumento do tempo de exposição, no teste GM.

Segundo Davidson et alli, os testes acelerados cíclicos de corrosão de laboratório, SAE J2334 e GM 9540P, apresentam resultados razoavelmente consistentes com o desempenho observado nos testes de campo e podem ser usados com razoável confiança para prever o comportamento da corrosão perfurante nos veículos.

A penetração da corrosão em locais onde a tinta é danificada, tais como na região do risco, pode ser comparada à corrosão de uma superfície não pintada. Na figura 3.10 mostra-se que a penetração da corrosão de amostras pintadas com um *primer* (*e-coat*) é reduzida com o aumento do peso da camada e a composição da solução de aspersão também exerce um efeito significativo na taxa de corrosão.

Diferentemente dos aços laminados a frio, os aços com revestimento metálico exibem uma significativa penetração da corrosão somente após um período de indução⁽³⁷⁾. O tempo de indução para aços com revestimento metálico é atribuído a resistência à corrosão e a ação galvânica. Portanto, um aumento da massa da camada geralmente aumenta o tempo de indução e retarda a perfuração do material. Após o período de indução, o revestimento é consumido e a taxa de corrosão dos aços com revestimento torna-se similar a dos aços sem revestimento. Os revestimentos de zinco hexagonal são mais efetivos do que revestimentos de ligas de Zn em reduzir a penetração da corrosão do aço, devido à maior ação galvânica entre o aço e o revestimento⁽³⁷⁾.

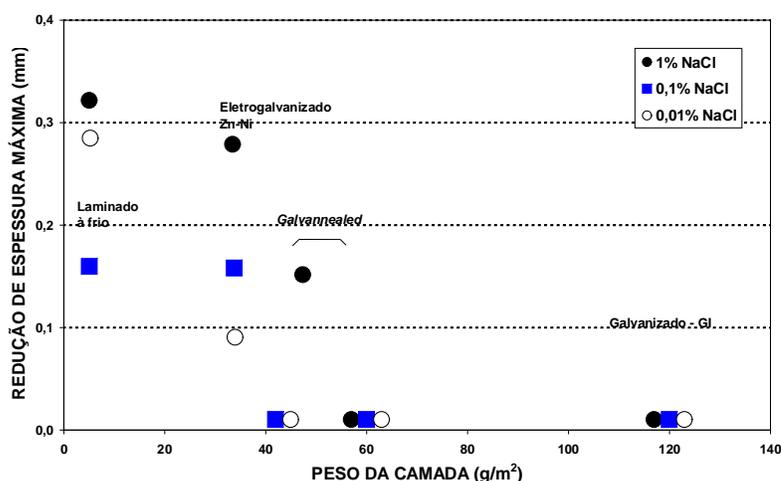


Figura 3.10 – Resultados do teste de corrosão perfurante para amostras de aços eletro galvanizados seguido de aplicação de primer (Fosfato por imersão, pintura eletroforética, 20 μm)⁽³⁸⁾.

3.6.2 – Corrosão Cosmética

A corrosão cosmética, na maioria das vezes, é avaliada pela medida do avanço médio da corrosão. Muitos fatores tais como composição do revestimento, espessura do revestimento, tratamento da superfície, condição do teste, tipo de danificação mecânica da tinta e tipo de tinta, podem afetar a corrosão cosmética dos aços pintados. Dados coletados em pesquisas de campo, figura 3.11, mostraram que, em geral, painéis de aço revestidos com zinco ou ligas de zinco apresentam um avanço da corrosão sob a pintura muito mais lento do que os aços laminados a frio⁽³⁸⁾.

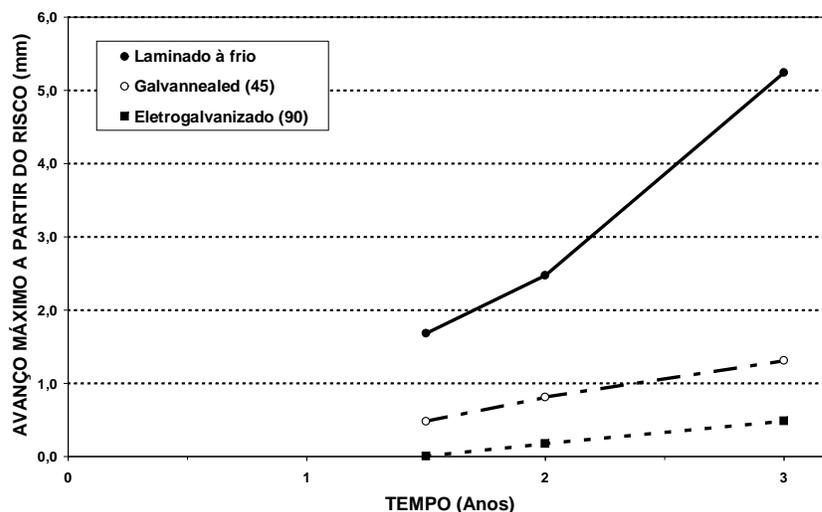


Figura 3.11 – Crescimento da corrosão cosmética sob filme de tinta para chapas de aço laminado a frio, *galvannealed* e eletro galvanizado usados em painel externo da carroceria de veículos de teste⁽³⁸⁾.

3.7 – Mecanismos de Corrosão de Aços Revestidos com Zinco

O conhecimento do comportamento frente à corrosão dos aços com revestimento metálico, fosfatizados e pintados, vem crescendo rapidamente nas duas últimas décadas, devido às extensas pesquisas e ao desenvolvimento de carrocerias de automóveis mais resistentes à corrosão. Existem diversos estudos publicados sobre o desempenho no campo e os mecanismos de corrosão de vários produtos de aço com pintura⁽³⁹⁻⁵⁰⁾.

A instabilidade termodinâmica, que quase todos os metais apresentam, faz com que eles tenham uma tendência natural a sofrerem degradação.

Praticamente todos os metais encontram-se na natureza sob a forma de óxidos, hidróxidos, sulfetos, cloretos, etc. Grande quantidade de energia (térmica ou elétrica)

precisa ser despendida para deles extraírem-se os metais. Quanto mais energia for empregada nessa transformação, maior será a tendência de o metal voltar a forma primitiva (óxido ou sal), que é a mais estável.

Quase todos os materiais metálicos encontram-se, portanto, num estado instável e tendem, espontaneamente, a reagir com o meio ambiente e formar novamente compostos de menor conteúdo de energia e, conseqüentemente, mais estáveis. A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos⁽²⁹⁾.

As reações nos processos corrosivos são heterogêneas, pois a reação se dá entre uma fase sólida (metal, cerâmico ou polímero) e ao menos uma fase líquida ou gasosa (meio agressivo). Essas fases, parceiros de reação, constituem um sistema aberto, pois se observam também interações com o exterior e, ainda, no curso da corrosão de qualquer material metálico, ele cede energia livre ao meio ambiente.

A grande importância do zinco como elemento protetor do aço se baseia no fato dele ser um elemento ativo dentro da série eletroquímica dos metais. O seu potencial eletroquímico frente ao eletrodo padrão de hidrogênio é -0,77 V, enquanto o potencial eletroquímico do ferro frente ao mesmo eletrodo é -0,44 V. Logo, pode-se afirmar que em condições normais o ferro possui caráter anódico em relação ao hidrogênio, mas catódico em relação ao zinco. Por isso que, quando o ferro e o zinco entram em contato entre si em um meio eletroliticamente condutor, o zinco passa a ser o ânodo (eletrodo onde ocorre a oxidação ou perda de elétrons) e o ferro o cátodo (eletrodo onde ocorre a redução ou ganho de elétrons). Desta forma o zinco sofre um processo corrosivo enquanto o ferro vai sendo simultaneamente protegido. De maneira similar, os revestimentos de zinco, evitam a corrosão do aço, especialmente em regiões onde existem pequenas falhas ou defeitos do revestimento protetor.

3.7.1 – Mecanismos da corrosão de aços revestidos, fosfatizados e pintados

O mecanismo da corrosão sob pintura em aços revestidos com zinco e ligas de zinco tem sido motivo constante de estudos⁽³⁹⁻⁵⁰⁾. A interação de múltiplos componentes tais como o aço, o revestimento metálico, as camadas de tinta e o meio ambiente, torna a corrosão sob pintura um fenômeno muito complexo. Em geral, a corrosão sob a pintura inicia-se em locais onde a tinta foi danificada. A corrosão ocorre com a deterioração do revestimento ou com a delaminação da película de tinta seguido pela

corrosão do substrato que, após certo tempo, leva a perfuração da chapa de aço. Geralmente, o produto de corrosão que é formado pode mecanicamente provocar a delaminação da película de tinta. A delaminação pode ocorrer em diferentes interfaces num sistema composto de aço, revestimento metálico, fosfato e tinta, dependendo do material e das condições ambientais:

- 1) interface fosfato/tinta - devido a perda de aderência;
- 2) dentro da camada de fosfato - devido a fratura mecânica;
- 3) interface fosfato/revestimento - devido a dissolução do fosfato;
- 4) dissolução do revestimento e
- 5) interface aço/revestimento - devido a falhas mecânicas.

Esses possíveis modos de delaminação da película de tinta encontram-se esquematizados na figura 3.12 .

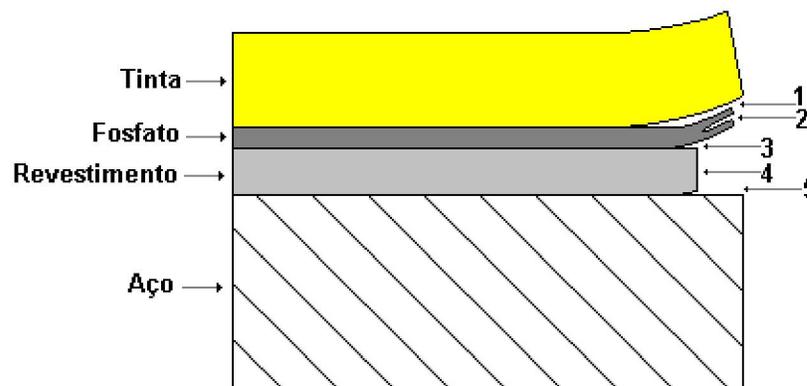


Figura 3.12 – Modos de delaminação possíveis em um aço com revestimento metálico, fosfatizado e pintado.

As causas da delaminação da película seca de tinta na frente de corrosão, como reportado por vários pesquisadores⁽³⁹⁻⁴³⁾ podem ser físicas, anódicas, catódicas, mecânicas ou uma combinação delas. A causa predominante numa situação específica de corrosão, pode ser devido a variações no revestimento metálico⁽⁴⁰⁾, na camada de fosfato^(42,43), na tinta⁽⁴⁴⁾ e nas condições do teste.

Shastry e Townsend⁽⁴⁰⁾ verificaram que existem diferenças significativas no mecanismo de ruptura da pintura a partir do risco em substratos de aços revestidos e não revestidos com metais. No caso de um substrato de aço sem revestimento

metálico, a interface de falha resulta da dissolução do fosfato, enquanto para aço com revestimento metálico, a dissolução anódica do revestimento metálico parece ser o fator predominante no controle da delaminação a partir do risco. A expansão do produto de corrosão causa a delaminação da película de tinta. A velocidade de delaminação está relacionada com a taxa de corrosão anódica do revestimento de metálico.

A delaminação catódica tem sido identificada como causa comum do progresso da frente de corrosão^(40,42). Em uma célula local de corrosão, na região do risco, o revestimento metálico (zinco) serve como ânodo e a área da superfície pintada ao redor serve como cátodo. Devido a reação catódica ser primariamente a redução do oxigênio difundindo através da pintura ou dos produtos de corrosão, a alta alcalinidade resultante dessa reação catódica pode causar a dissolução da camada de fosfato, ocasionando a delaminação da pintura. A delaminação catódica da pintura pode ser produzida pela passagem de uma corrente catódica no aço galvanizado fosfatizado. Quando a película de tinta é fina ou de natureza porosa, o oxigênio e a água podem facilmente penetrar nessa película de tinta e reagir com o revestimento, causando com isso a dissolução da camada de fosfato. A redução do oxigênio na frente de delaminação é considerada a etapa controladora do processo de delaminação. Na figura 3.13 representa-se esquematicamente o processo de corrosão causado pela delaminação catódica.

A ação galvânica entre o zinco e o aço foi também considerada a causa da deterioração da interface pintura/revestimento metálico devido a delaminação catódica. Então, a relação entre a área do cátodo (aço) e a do revestimento (ânodo) para certo defeito pode determinar a extensão da formação de bolhas na película de tinta.

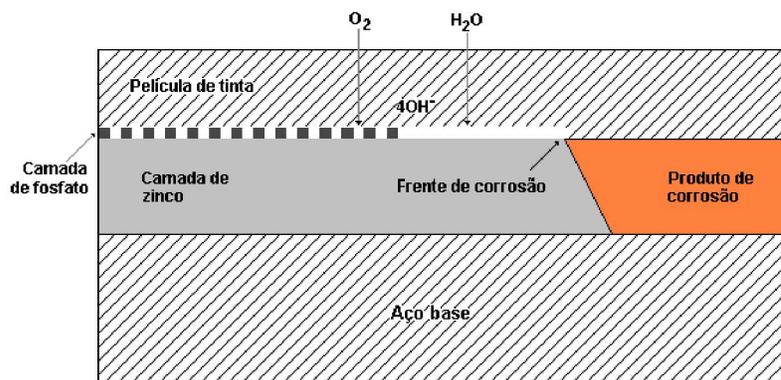


Figura 3.13 – Representação esquemática da deterioração sob película de tinta⁽³⁹⁾.

O avanço da corrosão sob a película de tinta pode também ser diretamente causado pela dissolução anódica do revestimento de zinco⁽³⁸⁻⁴⁰⁾. Kurokawa et alii⁽⁴⁵⁾ encontraram que, em um teste de corrosão cíclico, a frente de dissolução anódica sob a película de tinta no aço revestido com metais é ácida enquanto o produto de corrosão atrás da frente de dissolução é básico.

De acordo com Van Ooij et alii⁽⁴⁶⁾, o mecanismo de propagação da corrosão sob pintura é inicialmente anódico, isto é, dissolução do revestimento, para todos os sistemas.

A delaminação mecânica da pintura, devido ao abaulamento provocado pelo produto de corrosão, tem sido identificada em muitas circunstâncias como a causa da deterioração da interface entre o fosfato e a superfície do revestimento. Standish et alii⁽⁴⁷⁾ mostraram que o abaulamento da tinta, resultante da dissolução que ocorre no cristal de fosfato de zinco, é a causa do avanço lateral da corrosão em peças pintadas. O melhor desempenho dos aços galvanizados pintados quando comparado com os aços laminados a frio pintados é atribuído ao menor volume e ao efeito barreira dos produtos de corrosão do zinco, em condições de exposição cíclica ou natural. Os mesmos autores também mostraram que um desempenho oposto pode ser observado num teste de aspersão de névoa salina.

Van Ooij e colaboradores^(43,46) demonstraram que o processo de corrosão (na região do risco de um teste envolvendo ciclos alternados de umidificação e secagem) inicia-se com a dissolução anódica da camada de zinco exposta, com o aço base sendo o cátodo. A formação gradual de produto de corrosão de zinco causa o efeito cunha, rompendo o cristal de fosfato na interface zinco/fosfato. A área catódica nesse estágio inicial está atrás da frente de corrosão. Assim que a frente de corrosão se propaga, distanciando-se do risco, pequenas células de corrosão se formam à frente da frente de corrosão, e, quando as espécies corrosivas começam a se difundir pela pintura, essas áreas tornam-se as principais áreas catódicas, nas quais é gerado um ambiente alcalino. Tal situação implica numa dissolução alcalina parcial ou eventualmente completa dos cristais de fosfato. Uma vez que a área catódica está à frente da frente de corrosão e a dissolução dos cristais de fosfato ocorre, a taxa global de corrosão é aumentada.

O mecanismo de corrosão dos aços ou de seus revestimentos metálicos é predominantemente o de delaminação catódica. Isso pode ocorrer em conseqüência do substrato metálico usado, da composição química de sua camada de passivação e

de seus produtos de corrosão. Essa delaminação também pode ocorrer em virtude do fenômeno de transporte dos íons e da composição química do meio ambiente a que o produto está exposto.

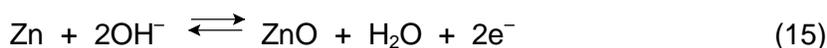
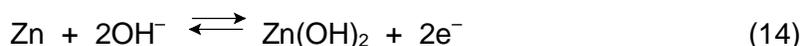
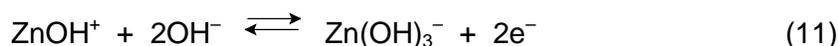
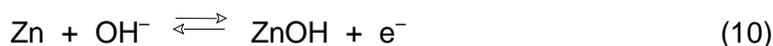
O processo de delaminação catódica da película seca de tinta de aço revestidos com zinco foi explicado *in situ* por Fürberth et alli⁽⁴⁸⁾. Para explicar o mecanismo da corrosão dos aços revestidos e pintados esses pesquisadores consideraram duas situações. Na primeira, a danificação da pintura atingia somente a película de tinta, mantendo a camada de zinco intacta⁽⁴⁹⁾, e na segunda a danificação atingia tanto a película de tinta como a camada de zinco, deixando o aço exposto⁽⁵⁰⁾, conforme é mostrado a seguir:

a) Delaminação catódica da película de tinta em um defeito com a camada de zinco intacta.

A delaminação da película de tinta pode ser interpretada em termos da formação de uma pilha galvânica. Na região do defeito (região anódica) a dissolução do zinco ocorre sem nenhuma inibição e tem como par catódico a reação de redução do oxigênio, que acontece, simultaneamente, na interface zinco/película de tinta, nas vizinhanças do defeito. Isso faz com que o potencial catódico se desloque em relação àquele da interface zinco/película de tinta intacta. O processo galvânico que se estabelece na região de danificação da película de tinta exige tanto o transporte de elétrons da região anódica para a região catódica, como o transporte de cátions na mesma direção. Essa corrente entre a região anódica e a catódica provoca uma queda ôhmica no potencial, formando um gradiente de potencial na região delaminada.

A formação da pilha galvânica (ânodo/cátodo) somente é possível se houver transporte de carga pelos cátions do ânodo para o cátodo. De acordo com Fürberth et alli⁽⁴⁹⁾, após teste de corrosão por imersão em solução 0,5 mol/l de cloreto de sódio (NaCl) em câmara com 95% de umidade, a distribuição de sódio, determinada por microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia, na região em que ocorreu delaminação da película de tinta correlaciona-se muito bem com o perfil de potencial medido por intermédio da técnica eletroquímica de varredura com eletrodo de Kelvin (enquanto os íons cloretos praticamente não existem sob a película de tinta). Essa técnica oferece um método mais direto de avaliar o potencial, com o poder de mapear mais facilmente as variações de potenciais locais e monitorar atividades que ocorrem na interface metal/tinta.

Na região em que a película de tinta sofreu delaminação catódica, em consequência da alcalinização do meio observa-se a formação de uma camada espessa, mas muito básica, de óxido/hidróxido de zinco, obviamente devido à reação anódica que ocorre nessa região delaminada. O crescimento dos óxidos de zinco, após a delaminação catódica, pode ser interpretado em termos das seguintes reações anódicas, cujo mecanismo de formação, em meios alcalinos e para óxidos com espessura em torno de 50 nm, é o de dissolução/precipitação⁽⁵⁰⁾:



A reação representada pela equação (10), entre o zinco e o íon hidroxila, é controlada pelo transporte de massa (gradiente de concentração) e causa no equilíbrio o tamponamento do meio, com valor de pH entre 10 e 11⁽⁴⁹⁾. Por isso, ao contrário do que ocorre com o aço, o processo galvânico, existente entre a região com defeito e a região intacta, não é estabilizado pela passivação da superfície do metal, mas varia de alguma forma em que pelo menos uma parte da reação anódica ocorre na região delaminada. Por causa disso, forma-se um caminho muito curto de transferência de carga entre a região anódica e a catódica e esse pode ser o motivo pelo qual os revestimentos de zinco apresentam taxa de delaminação catódica maior do que a do aço.

Segundo Reknens et alli⁽⁵¹⁾ o transporte de cátions ao longo da interface metal/revestimento orgânico pode ser dividida em dois estágios:

- Período de indução antes dos cátions serem liberados dentro do defeito e
- Período subsequente de propagação, durante o qual os íons acumulam-se dentro do defeito.

No caso dos testes de corrosão, o período de indução pode ser considerado como o de tempo de exposição despendido até o aparecimento da primeira bolha (blister) e o período de propagação aquele em que a bolha ocorre e cresce.

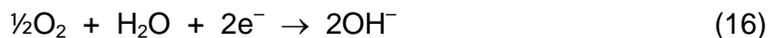
b) Delaminação catódica da película de tinta em um defeito que atinge o substrato de aço

Quando a danificação atinge a camada de zinco deixando o aço exposto, a região do defeito, que no caso anterior apresentava potencial catódico, comporta-se como uma região anódica, em que ocorre uma dissolução ativa do zinco. Na região vizinha do defeito, em que a camada de zinco ainda permanece intacta, o comportamento é o mesmo do caso da delaminação catódica.

A água e o oxigênio podem difundir através da película de tinta e atingir a interface zinco/película de tinta a uma taxa relativamente alta. Mas a ausência de íons causa a formação de uma camada dupla de difusão muito extensa, provocando a inibição das reações eletroquímicas e fazendo como que o potencial seja aquele do zinco passivado. De acordo com Fürbeth et alii⁽⁴⁹⁾, na região de delaminação próxima ao defeito, o potencial eletroquímico é praticamente igual ao do eletrodo Zn/Zn^{2+} em solução de cloreto de sódio, mostrando que nessa região ocorre uma dissolução ativa do zinco, indo além da linha que delimita o defeito.

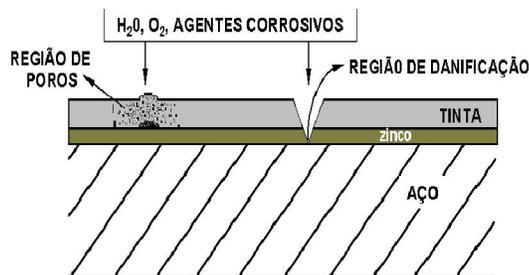
Como já foi mencionado, a formação de cátions pela dissolução do zinco deve ser balanceada ou pela formação de íons hidroxila na mesma região ou pelo transporte de íons a partir da região do defeito para a área anódica. Os elétrons livres, formados pela dissolução do zinco, podem reduzir o oxigênio no próprio local do defeito, ou em alguma área da película de tinta próxima da região anódica.

A cinética da delaminação catódica depende da posição, da forma da região catódica e da espessura da camada de zinco. Como o local do defeito é constituído de ferro — já que o defeito atinge a superfície do aço devido a danificação da camada de zinco — não deve haver, praticamente, a reação anódica do ferro formando íons ferrosos, pois de acordo com Fürbeth et alii⁽⁴⁹⁾ o potencial nessa região é de $-0,7 V_{ECS}$. Mas, apesar disso, pode ocorrer a reação de redução do oxigênio (equação (16)), a uma taxa controlada pelo transporte de massa (gradiente de concentração) através da camada de eletrólito. Dessa forma, deve existir uma corrente fluindo da região anódica (zinco) para a região do defeito, de modo a protegê-lo catodicamente, uma vez que essa é a principal função da camada de zinco.

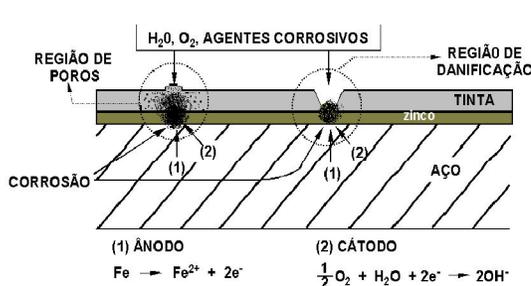


Como foi visto anteriormente, o aparecimento de uma área catódica no local do processo galvânico induz um fluxo de corrente da área anódica para a área catódica, provocando uma queda ôhmica no potencial entre essas duas áreas. A região catódica que vai se formando na frente da região anódica causará, novamente, o surgimento de uma reação anódica, devido à alcalinização do meio, facilitando com isso a delaminação anódica atrás dela. Fürbeth et alli⁽⁴⁹⁾ determinaram o perfil de distribuição de íons em um corpo-de-prova de teste, após 420 minutos de imersão em solução 0,5 mol/l de cloreto de sódio (NaCl), em função do potencial medido por meio da técnica eletroquímica de varredura com eletrodo de Kelvin. Durante o teste foi observada a presença de duas etapas de crescimento do potencial e que os íons ferro e cloreto correlacionaram muito bem com o primeiro potencial e o íon sódio com o segundo potencial. O primeiro potencial está relacionado ao limite da área anódica e o segundo à interface intacta zinco/película de tinta. Esse resultado mostra que entre esses dois potenciais existe uma região catódica, onde a reação de redução do oxigênio leva à formação de íons hidroxila, provocando o transporte de cátions no seu interior.

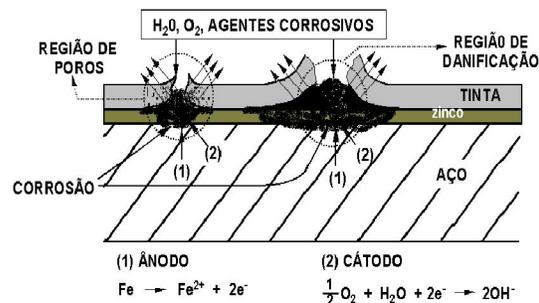
Assim, o mecanismo de corrosão nos aços revestidos com zinco em que essa camada de revestimento foi danificada, figura 3.0a, pode ser descrito como uma complexa combinação da corrosão anódica do aço exposto próximo ao defeito com a delaminação catódica que ocorre logo na frente da corrosão anódica, figura 3.0b. No início da delaminação todo o aço é protegido catodicamente pelo zinco, como consequência do par galvânico formado na zona anódica. Com o aumento do tempo de corrosão, o papel do cátodo local passa a ser assumido cada vez mais pela zona delaminada catodicamente, deixando o metal desprotegido. O produto de corrosão formado irá depender do metal base, do revestimento de zinco e do ambiente no qual o material foi exposto. O produto de corrosão passa a ter um efeito importante na propagação da corrosão, pois à medida que vai se formando e crescendo exerce uma ação mecânica, semelhante ao de uma cunha, sobre a interface metal/película de tinta, figura 3.0c. O efeito cunha provoca a delaminação da película de tinta, expondo novas superfícies ao eletrólito. O melhor desempenho apresentado pelos aços revestidos com zinco, comparativamente aos aços carbono comuns, é atribuído à geração de óxidos de menor volume sob a película de tinta, à proteção por barreira proporcionada pelos óxidos e à proteção catódica conferida pela camada de zinco ao aço.



a) Corpo-de-prova com poros e danificação mecânica na película seca de tinta.



b) Início do processo corrosivo nas regiões de poros e de danificação mecânica e da película seca de tinta.



c) Efeito cunha do produto de corrosão, criando novas frentes de corrosão sob a película seca de tinta.

Figura 3.14 – Representação esquemática das interações de um aço revestido com zinco, fosfatizado e pintado, com o meio ambiente, principalmente se contém íons cloreto (Cl^-) e metais alcalinos (Na^+ , Ca^{+2})⁽⁵²⁾.

De acordo com Leidheiser⁽⁵³⁾, existe uma diferença marcante entre as propriedades catalisadoras dos metais para a reação catódica, que ocorre em meios moderadamente corrosivos, principalmente, para a reação de redução do oxigênio. Segundo o autor, o alumínio não é um bom catalisador, o estanho é um catalisador moderado e o cobre, ferro e o zinco são excelentes catalisadores para a reação de redução do oxigênio, o que faz com que esses três últimos metais sejam mais susceptíveis à delaminação catódica. Três métodos têm sido apresentados para inibir a reação de redução do oxigênio; dois deles são úteis para o zinco e um para o aço. São eles:

- adições de pequenas quantidades de níquel ou cobalto ao óxido formado sobre a camada de zinco – essa adição modifica o óxido de zinco formado sobre a superfície do zinco, reduzindo sua capacidade catalítica para a reação de redução do oxigênio. O níquel é menos efetivo do que o cobalto devido a maior solubilidade do hidróxido de níquel comparativamente ao hidróxido de cobalto;

- pré-tratamento da camada de zinco em uma solução de cromatização comercial, seguido de uma passivação catódica em solução de cloreto de sódio a 3% p/p, no potencial de $-1,6 V_{ECS}$. A natureza da superfície inibidora ainda não é bem compreendida e
- ancoragem de uma molécula orgânica, tal como a 8-hidroxiquinolina (C_9H_6NOH), na superfície do aço, mantendo simultaneamente seus íons superficiais na forma de íons férricos. A superfície resultante é muito ruim para o transporte de elétrons do metal para a interface metal/eletrólito, restringindo a velocidade da reação de redução do oxigênio.

Segundo a literatura⁽⁵³⁾, o melhor desempenho de um esquema de pintura é obtido quando a razão entre a área de superfície catódica e anódica do metal pintado é a mesma do material não pintado. O desempenho será insatisfatório quando essa razão torna-se maior. Uma área catódica maior é consequência da delaminação da pintura, que proporciona uma maior área sujeita à corrosão. A constatação de um potencial mais nobre do que o potencial de corrosão do material não pintado é um sinal de alerta para o fato de que a ligação metal/revestimento orgânico está deteriorando.

3.8 – Testes de Corrosão

3.8.1 – Testes acelerados cíclicos de corrosão

Uma metodologia adequada para avaliação da resistência à corrosão utilizando testes acelerados deve simular o mais fielmente possível a condição ambiental real a que o material será exposto, de modo a reproduzir o mecanismo pelo qual o processo corrosivo se inicia e desenvolve. Dessa forma, os resultados forneceriam o desempenho relativo dos materiais que corresponderia, a princípio, ao intemperismo natural.

Com o propósito acima mencionado, foram desenvolvidas diversas metodologias para acelerar o processo corrosivo em corpos-de-prova pintados. Entretanto, nenhuma ainda se consagrou como uma referência universal, ficando seu uso restrito a um grupo de empresas ou mesmo a uma empresa isoladamente. Basicamente, a maioria dessas metodologias consiste em submeter os corpos-de-prova a diferentes ciclos de exposição, em etapas que contemplam os principais parâmetros envolvidos em um processo corrosivo, como a umidade relativa, a temperatura, os agentes corrosivos Cl^- e SO_2 . Por outro lado, a radiação ultravioleta, que também é um parâmetro importante

na degradação de revestimentos orgânicos, é pouco utilizada nestes testes. Como as condições e a duração de cada etapa variam de teste para teste, os resultados podem apresentar diferenças qualitativas e/ou quantitativas. Em termos qualitativos, o teste pode ser muito ou pouco agressivo e não evidenciar as diferenças relativas de desempenho dos materiais avaliados. Pelo lado quantitativo, as diferenças relativas de desempenho dos materiais podem ser distorcidas, mesmo que a ordem qualitativa seja mantida. É grande, portanto, a necessidade de desenvolver ou identificar um teste de corrosão universalmente aceito, que possibilite uma comparação adequada de resultados obtidos por diferentes empresas.

Diferentes tipos de testes de corrosão podem ser usados para avaliar e entender a corrosão sob pintura. Dependendo do objetivo proposto, o teste de corrosão é projetado para se ter uma ou todas das seguintes propostas:

- a) simular a corrosão num ambiente real;
- b) acelerar o processo de corrosão;
- c) ser reprodutível;
- d) fornecer uma estimativa da corrosão em serviço.

Entretanto, é usualmente muito difícil projetar um teste de corrosão que reúna todas essas propriedades. Praticamente, os testes de corrosão podem ser divididos em dois grupos: aqueles conduzidos em ambientes nos quais as condições tais como temperatura, umidade relativa, névoa salina, concentração de solução de aspersão, etc., podem ser controlados e aqueles conduzidos em ambientes reais nos quais essas condições não podem ser controladas. Usualmente, o primeiro grupo de testes fornece a maior velocidade e reprodutibilidade enquanto o segundo grupo fornece melhor simulação e estimativa de vida. Miyoshi⁽⁵⁴⁾, classificou os métodos de testes de corrosão para materiais automotivos pintados conforme abaixo:

- teste de campo: As carrocerias dos veículos em uso são avaliadas quanto ao grau de danificação cosmética e número de pontos com perfuração;
- teste em veículo monitorado: Os veículos são testados sobre condições de dirigibilidade conhecidas;
- testes em pista de prova: Os veículos são conduzidos em vias contendo sal, poeira e lama durante o dia e mantidos numa câmara úmida durante à noite;

- testes em veículos expostos: Os veículos são expostos na beira-mar e periodicamente aspergidos com uma solução;
- testes em veículos: Os corpos-de-prova são montados sob ou sobre os veículos que serão utilizados dentro de certas condições pré-estabelecidas e
- testes de laboratório: Os dois testes mais freqüentemente usados são o teste de névoa salina (SST) e o teste cíclico de corrosão (CCT). Um CCT inclui várias etapas tais como névoa salina, secagem, umidade relativa, refrigeração, etc. Existe um grande numero de testes cíclicos de corrosão disponíveis que envolvem várias combinações de temperatura, umidade, composição química da solução de aspersão ou de imersão, pressão, duração, simulação de batidas de pedras, etc.

Um CCT é destinado a acelerar e também simular um processo de corrosão que, por exemplo, ocorre numa carroceria de automóvel. Atualmente, a maioria dos fabricantes de veículos utiliza algum tipo de teste de corrosão cíclico de laboratório para avaliar as chapas de aço revestidas. Com o objetivo de fornecer uma classificação confiável e universalmente aceita de chapas de aço com características de proteção contra corrosão cosmética para o setor automotivo, foi feito um esforço pelos fabricantes de veículos e pelas indústrias siderúrgicas no sentido de desenvolver um CCT padronizado. Os efeitos dos vários parâmetros que influenciavam esses testes acelerados de corrosão padrão foram relacionados por Townsend⁽⁵⁵⁾.

Corpos-de-prova de várias configurações podem ser utilizados, dependendo do objetivo prático. Estruturas dobradas ou painéis sobrepostos são normalmente usados para avaliar a corrosão perfurante enquanto painéis planos são principalmente usados para avaliação da corrosão cosmética. Já que a corrosão sob pintura normalmente se inicia em defeitos na pintura ou pontos com danificações, defeitos podem ser artificialmente introduzidos antes do teste por meio de riscos, picos/perfurações, cortes, etc.

Os parâmetros mais comuns para avaliar a corrosão sob pintura são a determinação da percentagem de área oxidada, a esfoliação da tinta, a profundidade de penetração e o avanço da corrosão a partir do risco. A aderência a úmido da tinta sobre o substrato metálico pode ser avaliada por meio do método da grade. Nesse teste, a tinta é riscada com linhas perpendiculares espaçadas de poucos milímetros. Após o teste de corrosão, o número de quadrados de tinta removidos por uma fita adesiva é usado como uma indicação da perda de aderência. Além de testes de exposição,

medidas eletroquímicas são freqüentemente utilizadas para estudar o mecanismo da corrosão sob pintura medindo-se a porosidade da tinta, a difusão, a impedância, a delaminação anódica e catódica, etc.

3.8.2 – Efeito das condições do teste

Atualmente, quase todos os fabricantes de veículos e de aço usam algum tipo de teste acelerado de corrosão, em escala de laboratório, para avaliar as chapas de aço revestidas⁽⁵⁵⁾. Os vários testes diferem nas condições empregadas, e, portanto, os resultados variam na mesma proporção.

A corrosão sob pintura depende fortemente das condições do teste tais como temperatura, taxa de secagem, nível de impurezas, seqüência e freqüência do ciclo e tipo e duração da umidade (água ou vapor), conforme mostrado por Miyoshi⁽⁵⁴⁾. Têm sido também reportado por diversos autores^(5,42,47) que em testes de corrosão em ambiente real ou cíclico a taxa de corrosão sob pintura dos aços revestidos com zinco é muito menor do que a dos aços laminados a frio. O inverso pode ser observado quando o teste de corrosão é o de exposição em câmara de névoa salina como mostrado na figura 3.0⁽⁴⁵⁾. O teste de névoa salina contínuo acelera o processo de corrosão, mas geralmente seus resultados não refletem o desempenho quanto à corrosão de aços pintados expostos ao intemperismo natural, pois os óxidos formados são continuamente solubilizados.

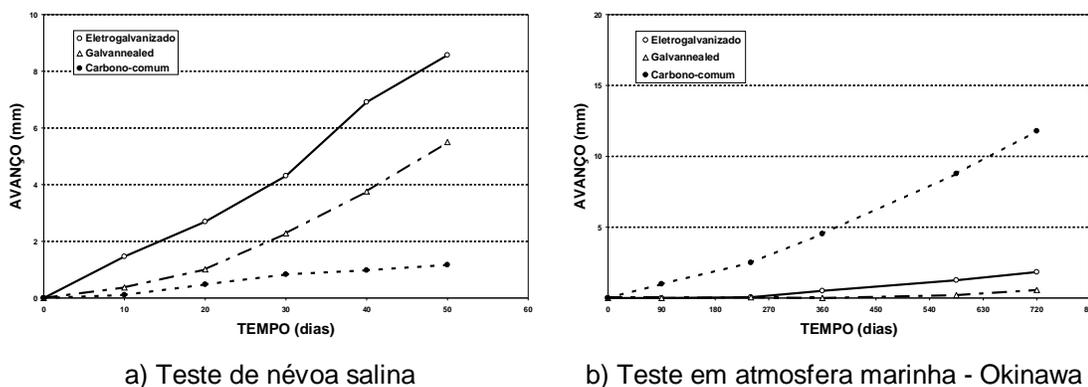


Figura 3.15 – Avanço da corrosão em teste não-acelerado (atmosfera marinha) e teste de névoa salina (SST)⁽⁴⁵⁾.

Um fator importante num teste acelerado cíclico de corrosão são os ciclos alternados de umidificação e secagem. Para avaliar a influência do ambiente corrosivo na corrosão perfurante, Kurokava et alli⁽⁴⁵⁾ prepararam corpos-de-prova de aço laminado

a frio (CR), aço eletro galvanizado (EG 40 g/m²) e aço *galvannealed* (GA 45 g/m²), todos com uma película de tinta eletroforética (E-coat) de 10 µm de espessura e com uma região de 10 mm de largura no centro do corpo-de-prova, exibindo o metal base. Esse procedimento teve como objetivo simular áreas da corrosão onde a pintura não é possível, como os locais com dobras tais como a região das portas. Na figura 3.16 mostra-se a relação entre as condições do teste de corrosão e a redução de espessura devido à corrosão na área exposta do metal base após um mês de exposição nos seguintes testes de corrosão:

- SST - teste de névoa salina;
- CCT - teste acelerado cíclico de corrosão;
- Volvo modificado: teste de campo com aspersão de água salina duas vezes por semana e
- exposição marítima na ilha subtropical de Okinawa/Japão - teste não-acelerado de corrosão

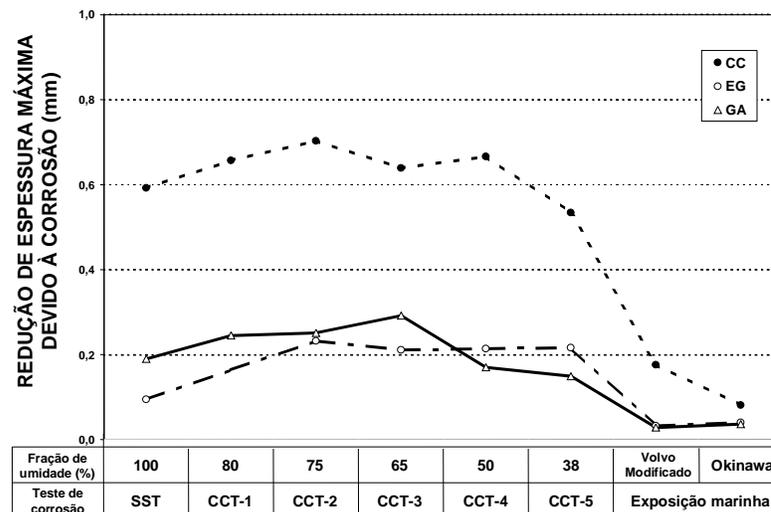


Figura 3.16 – Redução de espessura após um mês de exposição em várias condições de teste. CC: aço laminado a Frio; EG: aço eletro galvanizado; GA: aço *galvannealed*⁽⁴⁵⁾. Volvo Modificado: aspersão de água do mar duas vezes por semana.

Embora os valores de redução de espessura variem com as condições dos testes, em todas as situações, a maior redução de espessura foi observada na amostra de material laminado a frio (CR). Essa tendência não depende do nível de umidade. A penetração da corrosão varia com a porcentagem do tempo de umidificação no tempo total do teste⁽⁴⁵⁾.

Na figura 3.17 ilustra-se o efeito da fração de umidade no avanço da corrosão em amostras pintadas⁽⁴⁵⁾. Foi verificado que para um dado tempo total de umidade, a taxa de corrosão de aços revestidos com zinco é muito maior quando as amostras são continuamente umedecidas do que quando são periodicamente secadas.

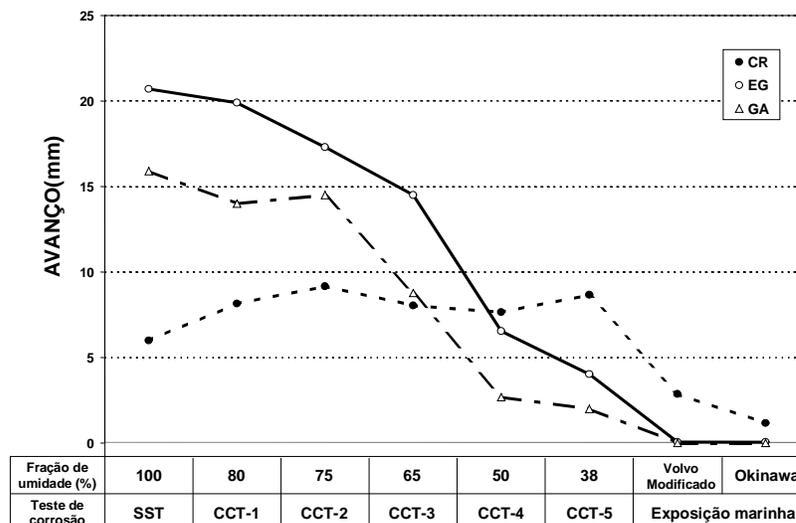


Figura 3.17 – Avanço da corrosão em amostras com pintura eletroforética após três meses de exposição em vários testes de corrosão. Mesmos materiais da figura 3.16⁽⁴⁵⁾. Volvo Modificado: aspersão de água do mar duas vezes por semana.

O tipo de umidade é também importante na determinação do comportamento da corrosão. Standish et alii⁽⁴⁷⁾ afirmaram que o empolamento causado pelo produto de corrosão que ocorre em ambiente atmosférico é diferente daqueles testes onde a solução flui continuamente, tais como o teste de névoa salina. Zhang e Tran⁽⁵⁶⁾ encontraram que variações na proporção dos tempos de aspersão e de secagem resultam em mudanças significativas na quantidade do produto de corrosão formado na superfície. O efeito da freqüência de ciclos de umidificação e secagem foi reportado por Kurokawa et alii⁽⁴⁵⁾ para mostrar sua importante influência na penetração da corrosão de aços laminados a frio e revestidos. É importante para os testes acelerados produzir resultados que mostram uma correlação definida com aqueles realizados em ambiente natural. Muitos esforços de pesquisa têm sido despendidos para desenvolver tais testes^(54,55). Em testes simulados, os ciclos de umidificação e secagem são críticos para formação de produtos de corrosão que apresentem uma estrutura e morfologia similar àqueles formados em ambientes naturais.

4 – METODOLOGIA

Este capítulo apresenta a metodologia empregada para caracterização dos aços em estudo, os procedimentos adotados na preparação dos corpos-de-prova até a condição com o esquema de pintura completo, a realização dos testes acelerados cíclicos de corrosão: SAE J2334:2003/Modo manual, GM 9540P:1997 e ISO 11474:1998(E), bem como a avaliação dos parâmetros de resistência à corrosão.

Os testes GM 9540P e o ISO 11474 foram utilizados como referência uma vez que o objetivo específico deste trabalho foi avaliar o desempenho dos aços revestidos, fosfatizados e pintados, frente ao novo teste padronizado da norma SAE J2334/Modo manual.

4.1 – Materiais utilizados

Para realização deste estudo as amostras dos aços foram retiradas diretamente da linha de laminação à frio da USIMINAS e de galvanização a quente da Unigal, na forma de produto acabado pronto para despacho, ou seja:

- Aço ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais sem revestimento metálico - (IFNR);
- Aço ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais eletrogalvanizado com camada nominal de 60/60 g/m² - (EG60);
- Aço ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais galvanizado por imersão a quente com camada nominal de 60/60 g/m², sem tratamento térmico da camada de zinco, apresentando cristais minimizados - (GI60);
- Aço ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais galvanizado por imersão a quente com camada nominal de 60/60 g/m², com tratamento térmico da camada de zinco para a formação de soluções sólidas intermetálicas intermediárias de zinco-ferro - (GA60) e
- Aço ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais galvanizado por imersão a quente com camada nominal de 40/40 g/m², com tratamento térmico da camada de zinco para a formação de soluções sólidas intermetálicas intermediárias de zinco-ferro - (GA40).

A identificação de cada tipo de aço e as dimensões dos corpos de prova encontram-se relacionadas na tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Identificação e dimensões dos corpos-de-prova.

Tipos de Aços	Identificação	Dimensões (mm)
Aço Ultrabaixo carbono IF não revestido	IFNR	0,70 x 100 x 150
Aço Usigalve 60/60 g/m ²	EG60	0,75 x 100 x 150
Aço Usigal-GI 60/60 g/m ²	GI60	0,80 x 100 x 150
Aço Usigal-GA 60/60 g/m ²	GA60	0,85 x 100 x 150
Aço Usigal-GA 40/40 g/m ²	GA40	0,75 x 100 x 150

4.1.1 – Preparação dos corpos-de-prova para os testes de corrosão

Os corpos-de-prova mencionados na tabela IV.1 foram fosfatizados e pintados na linha industrial da Usiparts Sistemas Automotivos, empresa do Sistema Usiminas localizada em Pouso Alegre, Minas Gerais.

O processo de pintura industrial envolveu o desengraxamento, a fosfatização e pintura automotiva completa. Nas tabelas IV.2 e IV.3 apresenta-se com maior detalhe cada uma dessas etapas.

Tabela IV.2 – Características do processo de pré-tratamento para pintura da Usiparts Sistemas Automotivos.

Processo	Produto	Tempo de Duração (s)		Temperatura (°C)
		Imersão	Escorrimento	
Pré-desengraxe	Parco Cleaner 1522 NA DA da Henkel	300	28	55 a 65
Desengraxe	Parco Cleaner 1522 NA DA da Henkel	300	28	55 a 65
Lavagem	Água industrial	90	28	Ambiente
Refino	Fixodine	45	40	Ambiente
Fosfatização	Granodine 958 R	191	34	48 a 54
Lavagem	Água industrial	60	35	Ambiente
Passivação	Parcolene 90 A	45	40	Ambiente
Lavagem	Desmineralizada	45	34	Ambiente

Tabela IV.3 – Características do processo de pintura da Usiparts Sistemas Automotivos.

Processo	Produto	Tempo de Duração da Imersão/Aspersão (s)	Temperatura (°C)
Pintura eletroforética (e-coat)	Resina Cormax VI EP/Pasta Cormax VI EP da Dupont	24	165
Lavagem	Água industrial	220	Ambiente
Secagem	Estufa	24	165
Tinta de fundo (primer surfacer)	Primer poliéster branco da Dupont	24	140
Secagem	Estufa	24	150
Tinta de acabamento (base coat)	FES MS branco diamante da Dupont	5	140
Verniz (clear coat)	Verniz acrílico alto sólido da Dupont	5	140
Secagem	Estufa	30	140

OBS.: FES = fundo efeito sólido; MS = médio sólido; EP = *edge protect*

Após o processo de pintura na linha industrial e antes dos testes acelerados de corrosão, as bordas e as regiões de furos dos corpos-de-prova, bem como as áreas contendo marcas de identificação foram protegidas por uma demão de tinta bicomponente epóxi poliamida. Em seguida, as películas de tinta das superfícies dos corpos-de-prova em análise foram danificadas mecanicamente com ferramenta de usinagem, com ponta de carbetto de tungstênio, até atingir o metal base, formando um ângulo interno de $60^\circ \pm 15^\circ$. O entalhe foi feito na diagonal dos corpos-de-prova, observando-se uma distância da extremidade do risco até as suas bordas de, aproximadamente, 20 mm, norma NBR 8754⁽⁵⁷⁾, figura 4.1.



Figura 4.1 – Aspecto do corpo-de-prova antes do teste de corrosão.

4.2 – Caracterização dos corpos-de-prova

4.2.1 – Caracterização dos aços

Para caracterizar a composição química de cada um dos aços desse estudo, foram determinados os teores dos elementos químicos C, Mn, Si, P, S, Al, Cu, Cr, Ni, Ti, Nb e N. Para os elementos C e S as análises foram realizadas em equipamento marca LECO modelo CS 444 e o método de análise empregado foi o de infravermelho e termocondutivimetria em forno de indução, respectivamente. Para o Al, o método utilizado foi o de espectrometria de plasma, utilizando-se um aparelho da marca SPECTRO, modelo FLAME. Todos os demais elementos foram determinados pela técnica espectrometria ótica (Spark-OES) marca ARL modelos 3460 e 4460.

4.2.2 – Caracterização do revestimento metálico

As camadas de zinco ou ligas de zinco-ferro dos aços em estudo foram caracterizadas quanto a massa, composição química, fases presentes e morfologia de seus cristais.

As massa da camada de zinco ou ligas de zinco-ferro foi determinada pelo método de perda de massa segundo a norma ASTM A 90⁽⁵⁹⁾. Foram utilizados cinco corpos-de-prova para cada um dos aços em estudo, nas dimensões 50 mm x 70 mm. Esses corpos-de-prova foram inicialmente pesados, depois imersos durante 15 segundos a 60 segundos em solução própria para remoção da camada de zinco, constituída de ácido clorídrico 1:1 v/v, com adição de inibidor de corrosão hexametilenotetramina (3,5 g/L) para evitar a interferência do substrato metálico. Após a remoção da camada de zinco, que pode ser observada quando cessar a evolução de hidrogênio (geração

de bolhas) os corpos-de-prova foram lavados com água destilada, secados com nitrogênio e pesados novamente. A massa da camada de zinco (M_{Zn}), foi calculada pela diferença entre os pesos inicial e final dividida pela área superficial total do corpo-de-prova utilizando-se a equação (17), a seguir:

$$M_{Zn} = \frac{(M_i - M_f)}{A} \quad (17)$$

onde:

M_{Zn} = massa da camada de zinco (g/m^2);

M_i = massa inicial do corpo-de-prova (g)

M_f = massa final do corpo-de-prova (g);

A = área do corpo-de-prova (m^2).

As soluções obtidas na remoção da camada de zinco foram analisadas por espectrometria de emissão a plasma para determinar o teor de zinco, de ferro, de alumínio e de silício. O equipamento utilizado nessas análises foi o espectrômetro de emissão ótica por plasma de acoplamento indutivo (ICPOES) Spectroflame Modula da Spectro GmbH.

A morfologia dos cristais de zinco dos aços revestidos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando o microscópio eletrônico de varredura modelo EVO 50 da Zeiss, com tensão de aceleração de 20 kV acoplado a espectrômetro por dispersão de energia (EDS), modelo INCA 350 e espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDS), modelo INCA 500i, ambos da Oxford.

Para a análise das fases presentes na camada de zinco, por difratometria de raios-X, utilizou-se o difratômetro Rigaku, série Geigerflex, com tubo de cobre, com tempo de contagem (*step time*) de 1 segundo e com espaçamento de aquisição de dados (*step size*) de $0,02^\circ$.

4.2.3 – Determinação da eficiência do desengraxamento

Para se determinar a eficiência do desengraxamento industrial, comparam-se o óleo ou resíduo carbonoso obtido após o desengraxamento dos corpos-de-prova na linha industrial com aquele obtido em laboratório. As condições do desengraxamento na linha industrial encontram-se descritas na tabela IV.2. Para o desengraxamento dos corpos-de-prova realizado em laboratório, utilizou-se o produto Parco cleaner da Henkel, na concentração de 2% p/v e na temperatura de $60^\circ C$.

A análise de resíduo carbonoso do material não revestido foi feita no equipamento LECO RC112 e dos materiais com revestimento metálico no equipamento LECO RC412, ambos fabricados pela Leco Corporation, próprios para determinação de carbono superficial em chapas de aços, revestidas ou não com zinco.

Foram utilizados cinco corpos-de-prova de cada material, cortados nas dimensões de 25 mm x 100 mm. Esses corpos-de-prova foram manuseados com pinça bem limpa para evitar contaminação. A amostra foi colocada dentro do forno em uma atmosfera com fluxo de oxigênio aquecido a 400°C para os materiais revestidos e 600°C para o material não revestido, onde o resíduo carbonoso é liberado, arrastado, convertido para dióxido de carbono e medido por um detector de radiação infravermelha. O resultado obtido é ajustado por um microprocessador, usando um fator de calibração.

4.2.4 – Caracterização da camada de fosfato

A camada de fosfato dos aços em estudo, inclusive a do aço IF não revestido, foi caracterizada quanto à massa, composição química, fases presentes e morfologia dos seus cristais.

A massa da camada de fosfato foi determinada pelo método de perda de massa segundo a norma ASTM A 90⁽⁵⁹⁾. Para a determinação da massa da camada de fosfato foram utilizados cinco corpos-de-prova de cada aço em estudo nas dimensões 50 mm x 70 mm. Esses corpos-de-prova foram inicialmente pesados e, em seguida, imersos em uma solução para remoção da camada de fosfato, a base de trióxido de cromo a 0,5% p/v (CrO₃) e a 70°C ± 2°C, permanecendo os corpos-de-prova imersos durante cinco minutos. Os cinco corpos-de-prova foram novamente lavados com água destilada, secos em nitrogênio e pesados novamente.

A massa da camada de fosfato foi calculada utilizando-se a equação (18), a seguir:

$$M_p = \frac{(M_i - M_f)}{A} \quad (18)$$

onde:

M_p = massa da camada de fosfato (g/m²);

M_i = massa inicial do corpo-de-prova (g);

M_f = massa final do corpo-de-prova (g);

A = área do corpo-de-prova (m²).

As soluções obtidas durante a remoção das camadas de fosfato foram submetidas à análise química por espectrometria de plasma para a determinação das concentrações de zinco, de ferro, de fósforo, de manganês e de níquel. O equipamento utilizado foi o mesmo do item 4.2.2.

As análises de fases e de morfologia superficial e tamanho dos cristais de fosfato foram feitas respectivamente por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura com aumento de 1000 vezes e 3.000 vezes. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a análise de superfícies irregulares por apresentar boa profundidade de foco. As análises por espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier, para identificação de compostos presentes na camada de fosfato dos aços GA60 e GA40, foram realizadas no equipamento FTIR, Espectrômetro Nicolet – Modelo Magna 750, série II, utilizando-se o acessório de reflectância especular com ângulo fixo de 52°, resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 20 varreduras. Os demais equipamentos utilizados foram os mesmos do item 4.2.2.

4.2.5 – Caracterização da película de tinta

A película seca de tinta foi avaliada quanto à espessura e a aderência. A espessura da película seca de tinta foi determinada em todos os corpos-de-prova dos aços estudados utilizando-se de um medidor de espessura por indução magnética Fischer, modelo Fischerscope MMS Multi Measuring System, de acordo com a norma NBR 10443⁽⁶⁰⁾. O princípio de medição é o de indução magnética em que uma corrente alternada energizada produz um campo magnético de baixa frequência de profundidade que depende da distância entre a sonda e o substrato. O sinal da medida obtido é convertido em valores de espessura de revestimento.

A aderência da película de tinta foi determinada tanto pelo método da grade, conforme norma NBR 11003⁽⁶¹⁾, como pelo método da tração⁽⁶³⁾. Para os dois métodos foram utilizados cinco corpos-de-prova de cada aço em estudo.

Para a determinação da aderência pelo método da grade foram feitos nos corpos-de-prova cortes cruzados em ângulo reto, com dispositivo composto por um conjunto de seis gumes, de modo a alcançar o substrato, formando-se uma grade de 25 quadrados. A distância entre os gumes é função da espessura da película seca de tinta e no caso desse estudo foi de 2,0 mm.

Para a determinação da aderência pelo método da tração, foi colado sobre a película seca de tinta um carretel de aço de diâmetro médio 19,0 mm (figura 4.0a), utilizando-

se para isso uma mistura na proporção 1:1 de dois adesivos bicomponentes estruturais a base de resina acrílica modificada (SGA 3925 e SGA 3930, lote P08A01, validade: janeiro/08 a abril/08) da Threebond. A cura do adesivo foi feita à temperatura ambiente por um período de 24 horas. Após a cura do adesivo, os carretéis de aço foram destacados, utilizando-se uma máquina de tração do tipo Instron 8502 de 10 toneladas, com velocidade de tração de 5 mm/min até a ruptura, figura 4.0b.

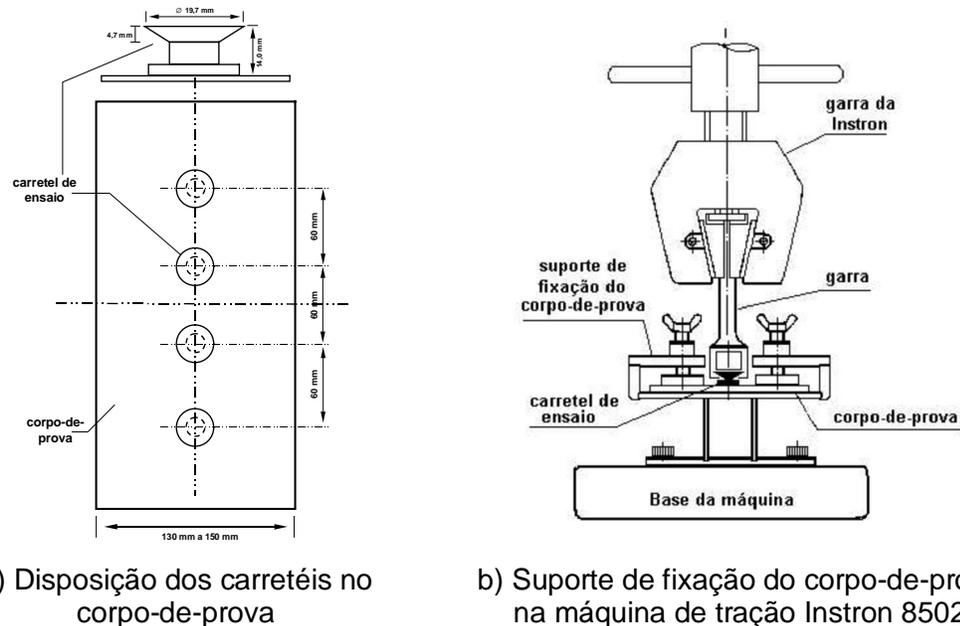


Figura 4.2 – Desenho esquemático do arranjo dos carretéis no corpo-de-prova e seu suporte de fixação para o teste de aderência da película seca de tinta por tração.

4.3 – Testes Acelerados Cíclicos de Corrosão

Para esse estudo, foram selecionadas 3 metodologias, sendo duas em escala de laboratório e uma de campo. O período de superfície úmida (PSU) dos testes realizados em laboratório foi calculado pela equação (19):

$$PSU = \frac{\text{tempo de névoa salina} + \text{tempo de câmara úmida}}{\text{tempo total do ciclo}} \quad (19)$$

A agressividade dos testes de corrosão foi calculada mediante a utilização de corpos-de-prova de aço carbono (SAE 1006) não revestido e sem pintura. Estes corpos-de-prova são usados para medir a agressividade ou corrosividade dos testes em termos de perda de massa e permitir uma comparação entre eles.

Para avaliar a agressividade dos testes foram utilizados corpos-de-prova de 100 mm x 150 mm. Cada corpo-de-prova foi devidamente identificado, desengraxado, pesados e posicionado nos suportes juntamente com os corpos-de-prova objeto do estudo. Após cada período de 20 ciclos, 5 corpos-de-provas foram retirados para a determinação da perda de massa, expressa em Kg Fe/m².ano.

Para execução dos testes acelerados cíclicos de laboratório, SAE J2334 e GM 9540P foram testados quinze corpos-de-prova fosfatizados e pintados por aço/teste acelerado, nas dimensões 100 mm x 150 mm. Para cada período ou teste completo retirou-se cinco corpos-de-prova para avaliação da resistência à corrosão do sistema de pintura.

Após cada teste de corrosão foi feita uma documentação fotográfica da superfície dos corpos-de-prova antes e após a raspagem com espátula da região de danificação mecânica (película de tinta solta), de acordo com a norma NBR 6924⁽⁶⁸⁾.

As metodologias empregadas estão descritas nos itens 4.3.1 a 4.3.3.

4.3.1 – Teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual

O teste SAE J2334/Modo manual⁽⁶⁴⁾ completo tem duração mínima de 1440h, eqüivalendo a 60 ciclos de 24h. O procedimento de execução desse teste de segunda-feira a sexta-feira é o seguinte:

- **1ª Etapa** - 6 horas de exposição em câmara úmida com 100% de umidade relativa e à temperatura de 50°C ± 2°C;
- **2ª Etapa** - 15 minutos de aplicação de solução salina (solução 0,5% p/v de NaCl + 0,1% p/v de CaCl₂ + 0,075% p/v de NaHCO₃,) à temperatura de ambiente e
- **3ª Etapa** - 17 horas e 45 minutos de secagem a 50% de umidade relativa e à temperatura de 60°C ± 2°C.

Aos sábados e domingos os corpos-de-prova permanecem em câmara com umidade relativa de 50% ± 5% à temperatura de 60°C ± 2°C. Nesse teste, empregou-se três câmaras, conforme figura 4.0, sendo uma fabricada pela Erichsen (umidade saturada); outra pela Equilam (pulverização de solução salina) e a última pela Satake (umidade e temperatura controladas). O período de superfície úmida desse teste, calculado de acordo com a equação (19), foi de 18%.

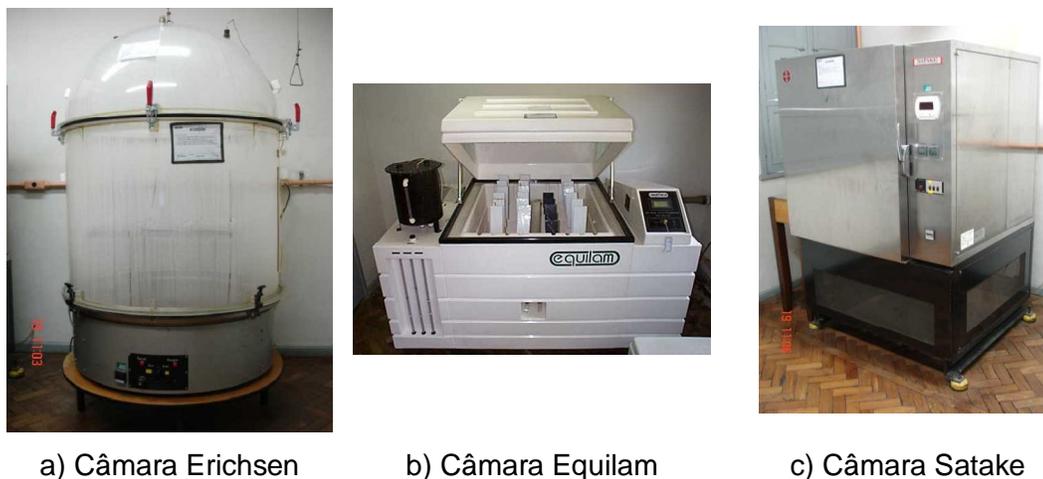


Figura 4.3 – Câmaras utilizadas no teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual.

4.3.2 – Teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P

O teste GM 9540P⁽⁶⁵⁾ foi desenvolvido pela General Motors, para avaliação de conjuntos montados, componentes e esquemas de pintura de veículos.

Genericamente, esse teste compreende três períodos de 8 horas, sendo o primeiro realizado à temperatura ambiente no qual os corpos-de-prova recebem quatro aspersões de solução salina mista durante 15 minutos cada uma, o segundo período é feito em câmara úmida à 49°C e o terceiro em câmara seca à 60°C.

A duração do teste GM 9540P pode ser de 80, 160 ou 240 ciclos e cada ciclo tem duração de 24 horas. O procedimento adotado para realização do teste GM 9540P foi o seguinte:

- **Etapa 1** - aplicação de névoa salina mista (0,9% p/v de NaCl, 0,1% p/v de CaCl₂ e 0,25% p/v de NaHCO₃ – pH: 6 a 9) durante 15 minutos, seguida de intervalo de 75 minutos em câmara com umidade relativa entre 40% e 50%, à 25°C ± 2°C. Essa etapa deve ser repetida quatro vezes antes de passar para a etapa 2;
- **Etapa 2** - 2h em câmara com umidade relativa entre 40% e 50%, à 25°C ± 2°C;
- **Etapa 3** - 8h em câmara úmida com umidade relativa entre 95% e 100%, à 49°C ± 2°C;
- **Etapa 4** - 8h de câmara com umidade relativa menor que 30%, à 60°C ± 2°C.

O período de superfície úmida desse teste, calculado segundo a equação (19) foi de 37%. Para realização do teste GM 9540P foi utilizado o equipamento para testes cíclicos de corrosão Q-Fog da Q-Panel Company, com volume de 1.100 litros, figura 4.4 .



Figura 4.4 – Câmara Q-Fog fabricado pela The Q-Panel Company.

4.3.3– Teste de campo com aspersão de solução salina ISO 11474

O teste de campo com aspersão de solução salina foi realizado de acordo com a norma ISO 11474⁽⁶⁶⁾. Neste estudo foram feitas aspersões duas vezes por semana (terça e sexta) com solução 3% p/v de cloreto de sódio (NaCl). Os corpos-de-prova foram expostos na Miniestação de Corrosão da Usiminas, figura 4.5 . Essa estação está localizada dentro e no mesmo nível da planta industrial da Usiminas (247 m), na latitude 19°29'09"S e longitude 32°32'01"O, em Ipatinga-MG.



Figura 4.5 – Miniestação de Corrosão da Usiminas para a realização de testes de campo com aspersão de solução salina, segundo norma ISO 11474⁽⁶⁶⁾.

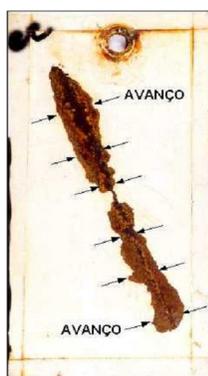
A duração do teste de campo com aspersão de solução salina adotada neste estudo foi de oito (8) e doze meses (12), com exposição de dez corpos-de-prova de cada material, nas dimensões de 100 mm x 150 mm. Ao final de cada período, retirou-se cinco corpos-de-prova de cada aço para avaliação da resistência à corrosão.

A Miniestação de Corrosão da Usiminas é considerada como sendo de baixa a média agressividade (C2 a C3)⁽⁶⁷⁾; mas em virtude da aspersão de solução salina sua agressividade foi em média de 2,6 kg Fe/m².ano, acima daquela em ambiente marinho (~0,6 kg Fe/m².ano)⁽⁶⁹⁾. De acordo com a norma ISO 9223⁽⁶⁷⁾, para os testes de corrosão, ao intemperismo natural, o período de superfície úmida é em torno de 50%.

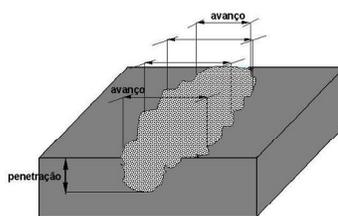
4.3.4 – Avaliação dos corpos-de-prova após os testes de Corrosão

Para avaliar a resistência à corrosão, mediu-se o avanço médio e a penetração máxima de corrosão, conforme norma NBR 8754⁽⁵⁷⁾.

Para medir o avanço médio de corrosão, inicialmente removeu-se com espátula a película seca de tinta não aderente nas regiões ao longo do risco, figura 4.0. Em seguida, o avanço da corrosão foi medido empregando-se a técnica de análise de imagem. Essa técnica foi desenvolvida na Usiminas e consiste de uma câmara CCD (*couple charge device*) monocromática, uma placa para aquisição de imagem modelo PCI 1407 e software de aquisição e processamento desenvolvido na Usiminas, fazendo-se uso da linguagem de programação LabVIEW 6.1 da National Instrument, figura 4.0.



a) Avanço médio da corrosão



b) Avanço e penetração da corrosão



c) Equipamento utilizado para determinação do avanço

Figura 4.6 – Detalhe do equipamento utilizado para determinação do avanço médio da corrosão.

Análise Estatística do Avanço Médio da Corrosão

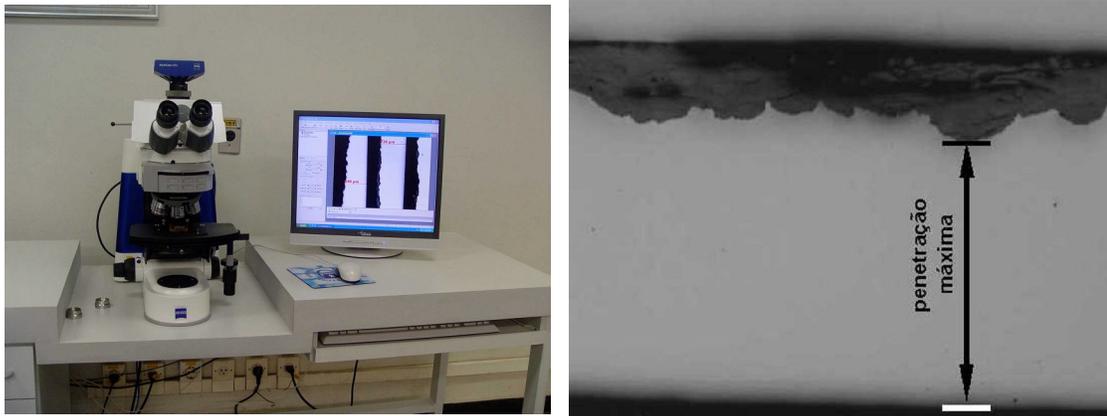
A determinação do avanço médio da corrosão ao longo do risco pode ser realizada pelo método convencional utilizando escala milimetrada ou pelo método de análise de imagem desenvolvido na Usiminas.

No primeiro caso, normalmente são realizados no mínimo dez (10) medições por corpo-de-prova, empregando-se uma régua com escala milimetrada. De todo modo, o número de medições não é muito grande devido ao tempo em que se leva para realizá-las. Após as medições, calcula-se a média aritmética entre as medidas efetuadas, anotando-se também os valores máximos, mínimos e o desvio padrão. No método por análise de imagens, utilizado neste estudo, obtêm-se um número maior de medidas de avanço, superior a quatrocentos (400) por corpo-de-prova. Os resultados individuais e a estatística elementar dessas medições ficam disponíveis em forma eletrônica, permitindo qualquer tipo de análise por meio de softwares estatísticos. Dessa forma, o método de análise por imagem oferece melhor estimativa da média populacional, refletindo em análises estatísticas mais confiáveis. Além disto, pelo teorema do limite central⁽⁵⁸⁾, a distribuição de médias amostrais será aproximadamente normal para grandes amostras e à medida em que o tamanho da amostra aumenta, a variabilidade da distribuição amostral diminui.

No presente estudo, para os cálculos estatísticos foram utilizados três corpos-de-prova para cada aço/período de teste. Os testes de hipótese de igualdade ou não entre os avanços médios da corrosão dos aços foram realizados utilizando-se análise de variância com um único fator (anova) devido a robustez do método. O nível de significância adotado para todos os cálculos foi de 5%.

Análise da Penetração Máxima da Corrosão

A penetração máxima de corrosão, ao longo do risco e no sentido perpendicular à superfície, foi medida utilizando-se técnica metalográfica e o analisador de imagens *Axio Imager A1m* da *Zeiss*, figura 4.0a. Para cada corpo-de-prova, embutiu-se quinze seções transversais. Em cada uma dessas seções transversais realizou-se dois lixamentos/polimentos (iniciando com lixa #100 e na seqüência lixas #320, #800 e #1200 e, por último polimento grosso e fino com pastas de diamante com partículas de 4 μm e 1 μm , respectivamente). Para cada lixamento/polimento mediu-se a penetração máxima de corrosão, obtendo-se um total de 30 medidas por corpo-de-prova/período de teste, figura 4.0.



a) Sistema utilizado para determinação da penetração da corrosão

b) Penetração máxima da corrosão

Figura 4.7 – Detalhe do equipamento utilizado para determinação da penetração máxima da corrosão, após testes de corrosão.

4.3.5 – Número de corpos-de-prova e duração dos testes

A tabela IV.4 apresenta para cada tipo de aço o número de corpos-de-prova utilizados neste estudo.

As tabelas IV.5 a IV.7 apresentam a duração (ciclos e número de horas), o período de superfície úmida (PSU), a agressividade do teste em termos de perda de massa de Ferro por área e ano de aço carbono-comum, bem como os equipamentos utilizados nos testes acelerados cíclicos SAE J2334, GM 9540P e de campo com aspersão de solução salina (ISO 11474).

Tabela IV.4 – Número de corpos-de-prova utilizados no estudo.

Tipos de Aços	Massa média da camada de zinco (g/m ²)	Número de corpos-de-prova							
		Referência	Sem Pintura		Pintados				
			Após desengraxe	Fosfatizado	Teste de aderência da película seca de tinta		Teste de Corrosão		
					Grade	Tração	SAE J2334	GM 9540P	ISO 11474
IFNR	0,0	5	10	5	5	5	15	15	10
EG60	59,8	5	10	5	5	5	15	15	10
GI60	60,7	5	10	5	5	5	15	15	10
GA60	61,4	5	10	5	5	5	15	15	10
GA40	39,6	5	10	5	5	5	15	15	10

Tabela IV.5 – Teste SAE J2334/Modo manual – duração, período de superfície úmida (PSU), agressividade e equipamento.

Teste	1 Teste 60 ciclos	2 Testes 120 ciclos	3 Testes 180 ciclos	4 Testes 180 ciclos	Período de superfície úmida (%)	Agressividade do teste	Equipamento
SAE J2334	1.440 horas	2.880 horas	4.320 horas	5.760 horas	18	3,0 kg Fe/m ² .ano	Etapa 1: Câmara Erichsen; Etapa 2: Câmara Equilam; Etapa 3: Câmara Satake

Tabela IV.6 – Teste GM 9540P – duração, período de superfície úmida (PSU), agressividade do teste e equipamento.

Teste	1 Teste 80 ciclos	2 Testes 160 ciclos	3 Testes 240 ciclos	Período de superfície úmida (%)	Agressividade do teste	Equipamento
GM 9540P/B	1.920 horas	3.840 horas	5.760 horas	37	12,0 kg Fe/m ² .ano	Câmara automática Q-Fog da Q-Panel Company

Tabela IV.7 – Teste ISO 11474 – período de superfície úmida (PSU), agressividade do teste e equipamento.

Teste	Duração	Aspersão de solução salina	Período de superfície úmida (%)	Agressividade do teste	Equipamento
ISO 11474	> seis meses	2 vezes por semana	50	2,6 kg Fe/m ² .ano	Miniestação de Corrosão da Usiminas

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Caracterização dos Materiais

Inicialmente, são apresentados os resultados de composição química dos aços; as massas e as composições químicas das camadas de revestimentos metálicos e de fosfato; a avaliação do desengraxamento industrial e laboratorial dos corpos-de-prova (teor de resíduo oleoso/carbonoso); a análise da película seca de tinta e, por último, os resultados dos testes de resistência à corrosão dos aços.

5.1.1 – Caracterização dos aços

Conforme apresentado na tabela V.1, todos os aços estudados possuem composição química típica de aço ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais (IF). A principal diferença, no que tange a composição química, está no agente estabilizador utilizado no processo de fabricação dos aços Usigal-GA 60/60 g/m² e Usigal-GA 40/40 g/m², que são estabilizados ao titânio e nióbio conforme descrito no item 3.1.

Tabela V.1 – Composição química dos aços utilizados no estudo.

Aço	Composição Química (% p/p)											
	C	Mn	Si	P	S	Al _{sol}	Cu	Nb	Ti	Cr	Ni	N
Ultrabaixo carbono IFNR	0,0012	0,12	0,01	0,010	0,007	0,040	0,02	0,003	0,061	0,03	0,02	0,0027
Usigalve 60/60 EG60	0,0017	0,13	0,01	0,010	0,007	0,038	0,02	0,003	0,068	0,01	0,02	0,0030
Usigal-GI 60/60 GI60	0,0013	0,13	0,01	0,015	0,010	0,050	0,02	0,003	0,066	0,02	0,02	0,0030
Usigal-GA 60/60 GA60	0,0019	0,12	0,01	0,013	0,009	0,034	0,02	0,019	0,022	0,02	0,03	0,0030
Usigal-GA 40/40 GA40	0,0027	0,14	0,01	0,012	0,010	0,048	0,02	0,017	0,023	0,01	0,02	0,0030

5.1.2 – Caracterização do revestimento metálico

Pelos resultados apresentados na tabela V.2, as massas de zinco e de ligas de zinco-ferro dos aços estão em conformidade com as previamente selecionadas para este estudo, tabela IV.1. Em relação à composição química dos revestimentos metálicos,

verifica-se que os teores de ferro, de alumínio, de silício e de estanho estão de acordo com cada tipo de material.

Tabela V.2 – Resultados de massa de camada média, de composição química e de caracterização das camadas de zinco e ligas de zinco-ferro dos aços eletrogalvanizados e galvanizados a quente.

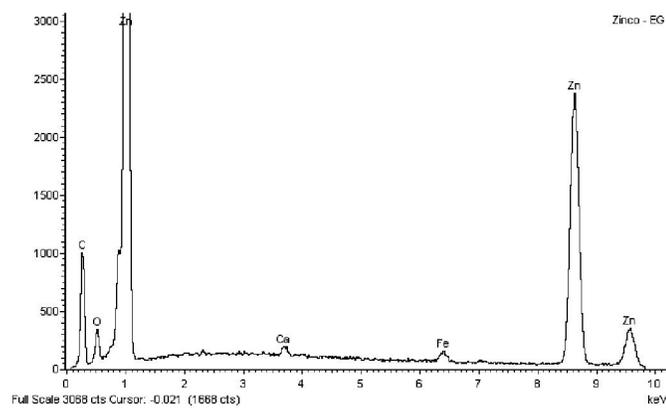
Tipos de Aço	Camada de Zinco e Ligas de Zinco-Ferro						Principais fases intermetálicas intermediárias ^(a)
	Massa de Camada (g/m ²)	Composição Química (% p/p)					
		Zn	Fe	Al	Si	Sn	
EG60	59,9	98,9	0,01	<0,003	0,036	<0,003	η - eta
GI60	60,7	97,7	0,33	0,506	0,058	<0,003	η - eta
GA60	61,4	90,6	8,61	0,199	0,046	0,004	ζ - zeta
GA40	39,6	87,6	10,91	0,211	0,058	<0,005	δ - delta Γ - gama

OBS.: a) determinado por difratometria de raios-X, anexo II.

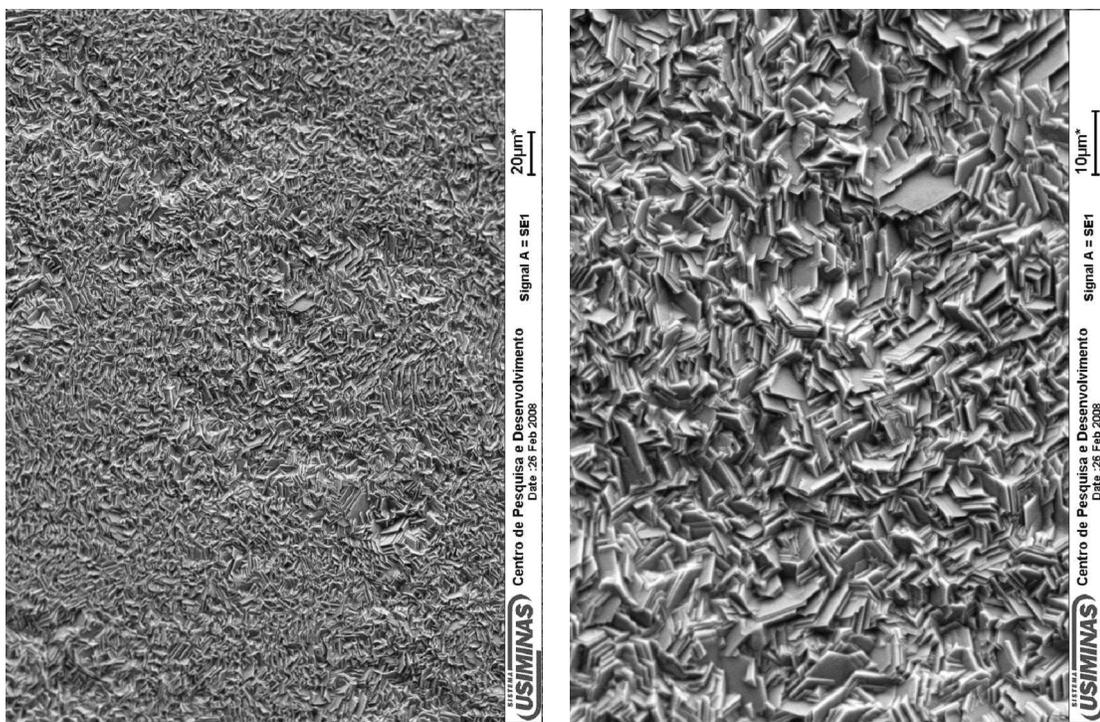
Os teores mais elevados de ferro e de alumínio obtidos para os revestimentos metálicos dos aços galvanizados a quente são os esperados. No caso do aço galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco (Usigal-GI), adiciona-se mais alumínio (~0,25% Al p/p) no pote de zinco fundente para evitar a formação de ligas de Zn-Fe na superfície do aço. No caso dos aços Usigal-GA, o teor de alumínio adicionado é menor (~0,10% Al p/p), pois sua finalidade é controlar as reações de formação de ligas intermetálicas entre o ferro do aço e o zinco, durante a etapa de tratamento térmico do revestimento metálico.

Verificou-se por meio de técnica estatística de análise de variâncias (anova), que as massas de camadas médias de revestimento metálico dos aços EG60, GI60 e GA60 são semelhantes, ao nível de significância de 5%⁽⁵⁸⁾.

Observações do aspecto superficial dos revestimentos metálicos em estudo, analisados via microscopia eletrônica de varredura e por espectrometria de raios-X por dispersão de energia, são apresentadas nas figura 5.0 a 5.0. Pode-se observar que os revestimentos metálicos são compactos, a camada de revestimento metálico possui morfologia e composição típica, variando conforme o processo de fabricação empregado.



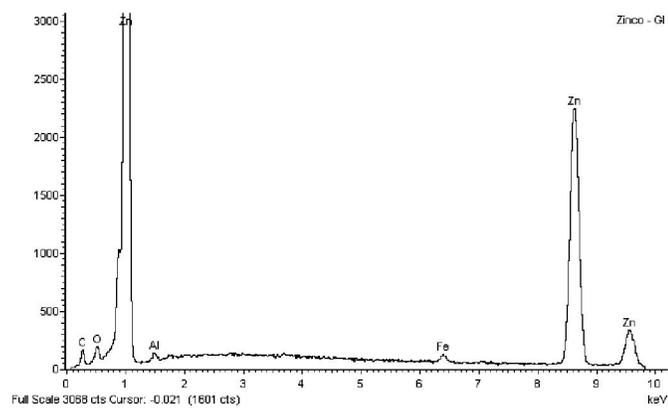
a) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia



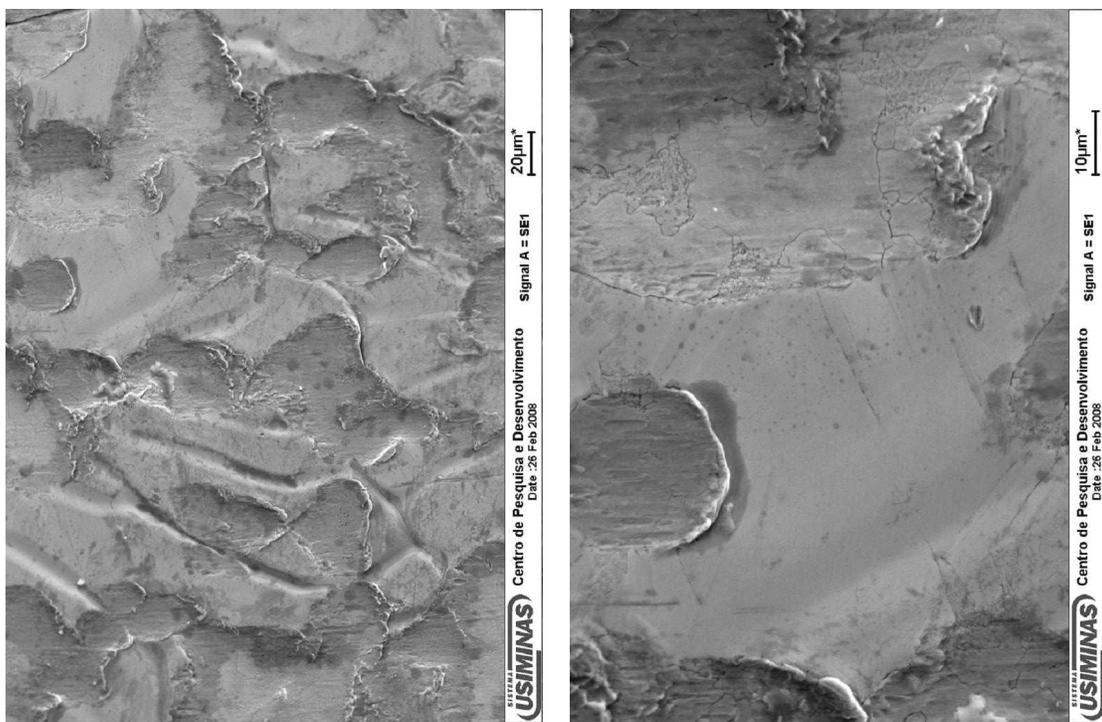
b) Aspecto geral 1000x

c) Detalhes da superfície 3000x

Figura 5.1 – Morfologia da camada de zinco do aço EG60, observada por microscopia eletrônica de varredura.



a) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia



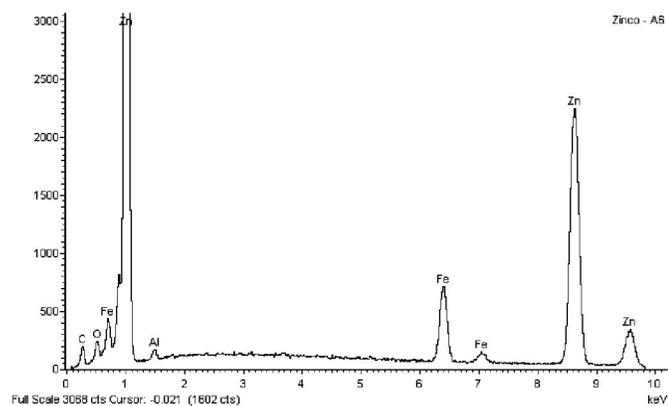
b) Aspecto geral

1000x

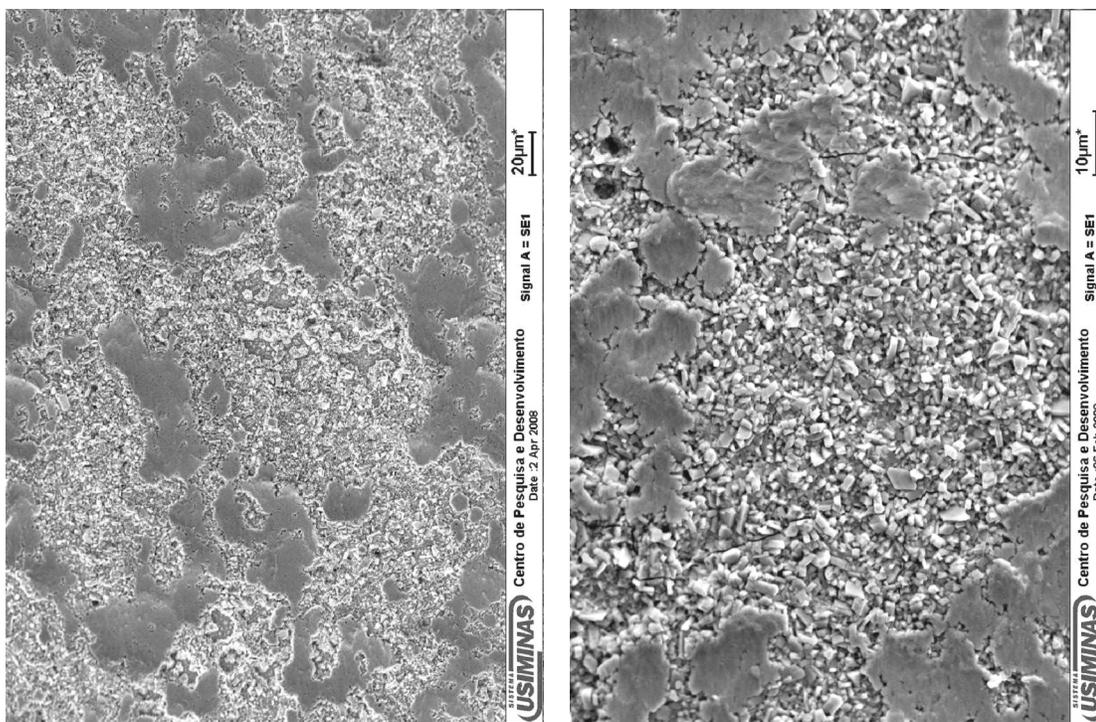
c) Detalhes da superfície

3000x

Figura 5.2 – Morfologia da camada de zinco do aço GI60, observada por microscopia eletrônica de varredura.



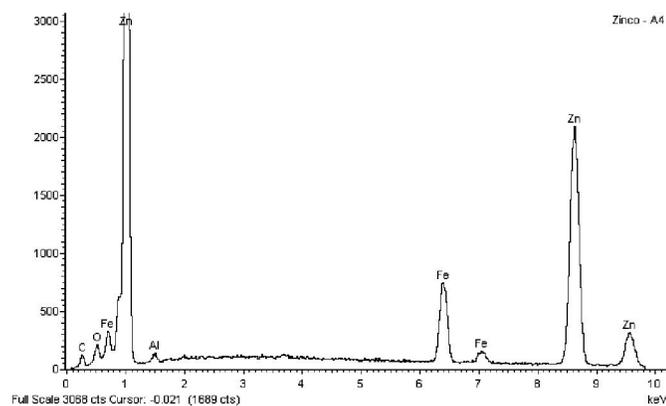
a) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia



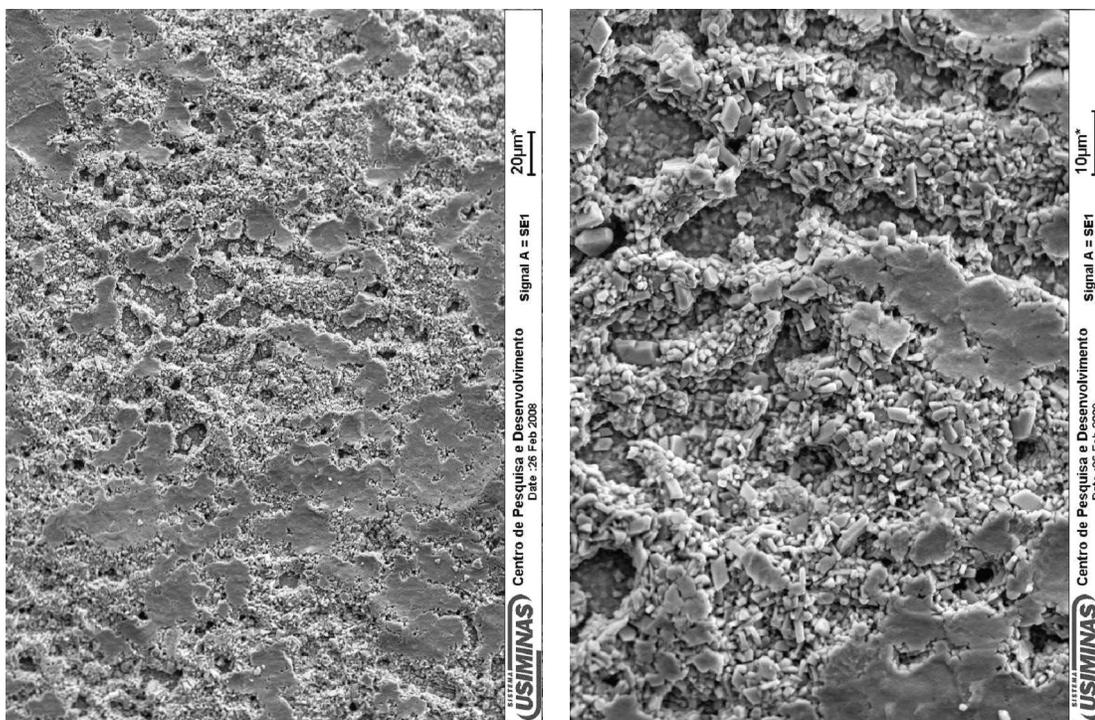
b) Aspecto geral 1000x

c) Detalhes da superfície 3000x

Figura 5.3 – Morfologia da camada de Zn-Fe do aço GA60, observada por microscopia eletrônica de varredura.



a) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia



b) Aspecto geral 1000x

c) Detalhes da superfície 3000x

Figura 5.4 – Morfologia da camada de Zn-Fe aço GA40, observada por microscopia eletrônica de varredura.

Conforme apresentado na figura 5.0, o revestimento do aço EG60 é formado por cristais de zinco relativamente pequenos, hexagonais e orientados aleatoriamente. As análises de difração de raios-X realizadas nesse revestimento identificaram a fase η -eta (zinco hexagonal) como a principal fase cristalina presente e cristais de zinco com textura cristalográfica preferencial segundo planos piramidais de baixo ângulo. Essa característica é peculiar do processo Gravitel empregado na produção do aço EG60, conforme apresentado no item 3.2.1.

Por meio da figura 5.0, observa-se que os cristais da camada de zinco do aço GI60 são do tipo minimizado. As análises por difratometria de raios-X identificaram a fase η -eta como sendo a principal da camada do revestimento metálico e que seus cristais apresentam textura cristalográfica exclusiva de planos basais. Essas características resultam do processo de galvanização a quente utilizado na produção desse aço, como descrito no item 3.2.2.

Os aços GA60 e GA40, galvanizados a quente com tratamento térmico da camada de zinco, apresentaram superfície irregular, figuras 5.0 e 5.0. Pelos resultados de difratometria de raios-X, a camada de revestimento metálico destes dois aços é constituída de soluções sólidas intermetálicas intermediárias, sendo as principais representadas pelas fases zeta (ζ - FeZn_{13}), delta (δ - FeZn_7) e gama (Γ - $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$). As presenças de bastonetes típicos da fase zeta (ζ) e de cristais colunares da delta (δ) foram confirmadas pela análise por microscopia eletrônica de varredura. As irregularidades na camada de revestimento dos aços Usigal-GA, devido a presença das soluções sólidas citadas, criam uma boa superfície de ancoragem para esquemas de pintura. Além disso, verifica-se na tabela V.2 que os teores de ferro presentes nas camadas dos aços GA60 e GA40 foram 8,61% p/p e 10,91% p/p, valores considerados normais para essa qualidade, segundo Guttman⁽¹⁸⁾.

5.1.3 – Avaliação do desengraxamento industrial

De acordo com os dados apresentados na tabela V.3, os teores de resíduo carbonoso do aço IFNR e oleoso dos aços EG60 e GI60 são considerados como adequados para os sistemas de pintura destinado à indústria automobilística ($< 8 \text{ mg/m}^2$)⁽²⁶⁾. Segundo ainda essa tabela, os resultados de resíduo carbonoso e oleoso dos aços mencionados anteriormente obtidos industrialmente foram maiores que os de laboratório. Isso significa que o processo industrial utilizado ainda tem como melhorar a eficiência de sua etapa de desengraxamento.

No caso do aço GA40, apesar de seu resíduo oleoso de laboratório ter sido acima do recomendado, o obtido industrialmente foi menor 8 mg/m^2 , o que não interferirá nos resultados de resistência à corrosão, uma vez que somente corpos-de-prova desengraxados industrialmente foram avaliados neste estudo. Por outro lado, o resíduo oleoso industrial do aço GA60 foi maior que 8 mg/m^2 , podendo comprometer o processo de fosfatização desse aço.

Tabela V.3 – Avaliação do desengraxamento industrial dos aços em estudo.

Tipos de Aço	Resíduo Carbonoso/Oleoso (mg/m^2)	
	Laboratório ^(a)	Industrial ^(b)
IFNR	$0,6 \pm 0,2$	$4,7 \pm 1,2$
EG60	$2,2 \pm 0,7$	$4,4 \pm 0,7$
GI60	$1,9 \pm 0,6$	$3,8 \pm 0,5$
GA60	$12,7 \pm 1,7$	$11,8 \pm 2,3$
GA40	$9,7 \pm 3,1$	$7,0 \pm 1,2$

OBS.: a) Parco Cleaner B 653 da Henkel.

b) Parco Cleaner 1522 NA DA da Henkel.

5.1.4 – Caracterização da camada de fosfato

As camadas de fosfato dos aços foram caracterizadas quanto a massa, composição química, morfologia, tamanho e fases cristalinas presentes, conforme mostram as tabelas V.4 e figuras 5.0 a 5.0. Observa-se que os resultados obtidos de massa de camada de fosfato podem ser divididos em três grupos. No primeiro grupo tem-se, isoladamente, apenas o aço IFNR, cuja massa de camada foi a menor de todas, ou seja, de $1,6 \text{ g/m}^2$. A faixa recomendada para os aços-carbono varia muito entre autores, sendo que para Alvarenga⁽⁶⁹⁾ a melhor faixa é de $1,5 \text{ g/m}^2$ a $2,5 \text{ g/m}^2$, enquanto para Sankara⁽²⁶⁾ é de $2,0 \text{ g/m}^2$ a $3,0 \text{ g/m}^2$. No segundo grupo estão os aços EG60 e GI60, com massa de fosfato entre $2,0 \text{ g/m}^2$ a $2,5 \text{ g/m}^2$. No terceiro grupo, com os maiores valores de massa de fosfato, acima de $3,0 \text{ g/m}^2$, estão os aços GA60 e GA40. A faixa normalmente encontrada para os aços com revestimento metálico, segundo Sankara, é de $2,5 \text{ g/m}^2$ a $4,0 \text{ g/m}^2$. Comumente, a indústria automobilística trabalha com massa de fosfato variando de $1,5 \text{ g/m}^2$ a $4,0 \text{ g/m}^2$ ⁽⁶⁹⁾, independente do tipo de aço. Valores muito abaixo dessa faixa causam problemas de porosidade e muito acima de causam fragilidade da camada de fosfato.

Tabela V.4 – Resultados de massa de camada média, de composição química, de morfologia, de tamanho e de fases cristalinas da camada de fosfato dos aços em estudo, fosfatizados industrialmente.

Tipos de Aços	Camada de Fosfato							
	Massa de Camada (g/m ²)	Composição Química (% p/p)					Tamanho de Cristais (µm)	Fases ^(a)
		Zn	Fe	P	Mn	Ni		
IFNR	1,61 ± 0,04	32,0	6,8	13,9	2,8	0,7	1,44 ± 0,20	fosfofilita
EG60	2,45 ± 0,12	49,6	< 0,07	10,6	1,9	1,1	2,08 ± 0,27	hopeíta
GI60	2,11 ± 0,05	50,5	< 0,09	11,2	2,1	1,0	2,47 ± 0,90	hopeíta
GA60	3,41 ± 0,05	43,5	0,3	11,51	2,4	0,9	3,77 ± 0,77	hopeíta e fosfofilita
GA40	3,35 ± 0,19	42,6	0,4	11,7	2,4	0,9	3,03 ± 0,31	

Obs.: a) Análise por difratometria de raios-X e espectroscopia em Infravermelho, anexo II e III, respectivamente.

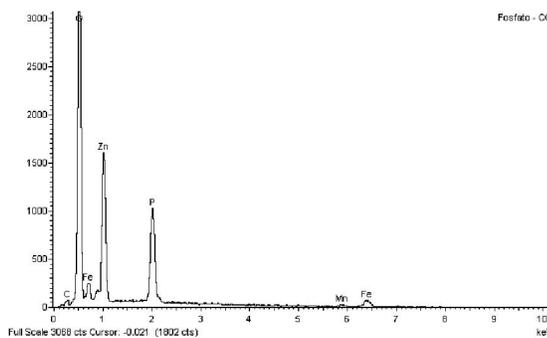
Os tamanhos dos cristais de fosfato podem ser agrupados em duas classes segundo os valores mencionados na tabela V.4. Os menores tamanhos de cristais foram os dos aços IFNR, EG60 e GI60, com valores entre 1,4 µm e 2,5 µm. Os maiores tamanhos foram os dos aços GA60 e GA40, com tamanho de cristais de fosfato entre 3,0 µm a 3,8 µm. Estes resultados estão dentro do esperado e praticamente iguais aos praticados pela Usiminas em sua Linha de Galvanização Eletrolítica (< 5 µm). Cristais de fosfato menores melhoram a cobertura do aço promovida pela camada de fosfato, diminuindo sua porosidade.

Em relação à composição química, não foram encontrados elementos químicos estranhos à camada de fosfato e os teores de zinco, ferro, fósforo, manganês e níquel mencionados na tabela V.4 estão dentro das faixas normalmente obtidas pela indústria automobilística.

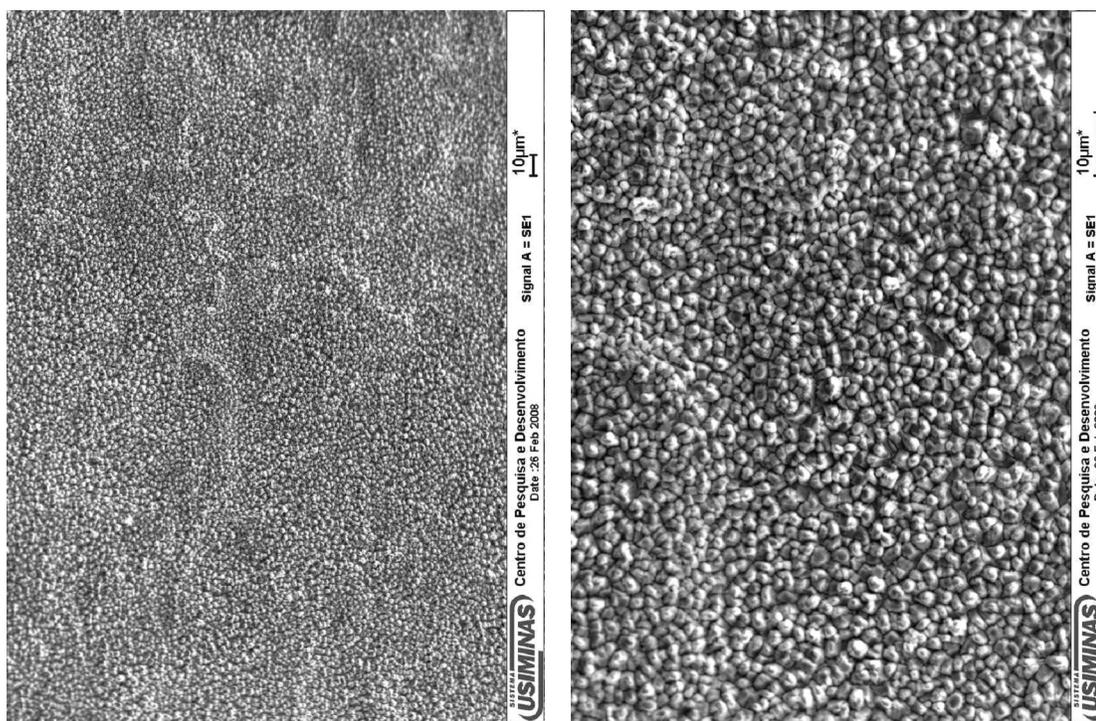
Quanto à morfologia da camada de fosfato, analisada por microscopia eletrônica de varredura, a do aço IFNR mostrou cristais uniformes, cristalinos e com forma paralelepípedica, figura 5.0. A principal fase cristalina encontrada por difratometria de raios-X foi a fosfofilita [Zn₂Fe(PO₄)₂.4H₂O].

Quanto aos aços EG60, GI60, GA60 e GA40, seus cristais de fosfato também são uniformes e cristalinos, mas apresentaram aparência variando daquela de uma agulha a de uma pétala, figuras 5.0 , 5.0 , 5.0 e 5.0 . A principal fase cristalina encontrada na camada de fosfato dos aços EG60 e GI60 foi a hopeíta [Zn₃(PO₄)₂.4H₂O], anexo II. Enquanto nos aços GA60 e GA40, além da hopeíta, observou-se traços de fosfofilita, confirmados por análise química (tabela V.4), difratometria de raios-X (anexo II) e

espectroscopia em infravermelho (anexo III). A fosfolita é mais resistente à processos de desidratação/hidratação e a meios alcalinos do que a hopeíta⁽²⁶⁾.



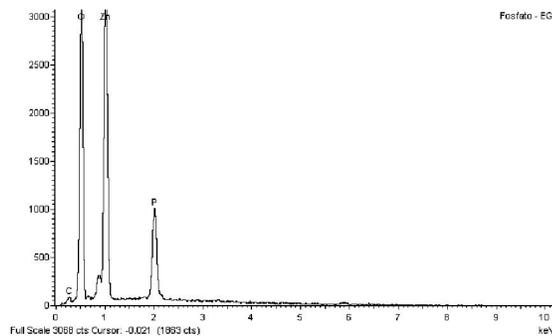
a) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia



b) Aspecto geral 1000x

c) Detalhes da superfície 3000x

Figura 5.5 – Morfologia da camada de fosfato do aço IFNR, observada por microscopia eletrônica de varredura.



a) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia

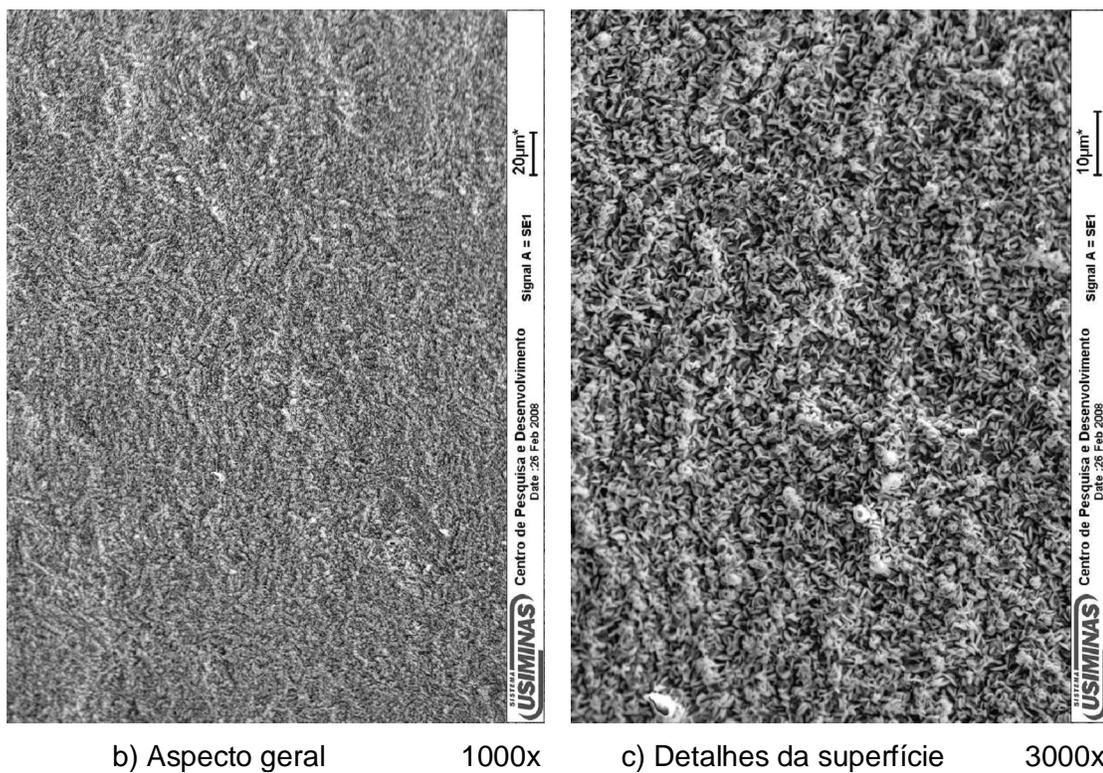
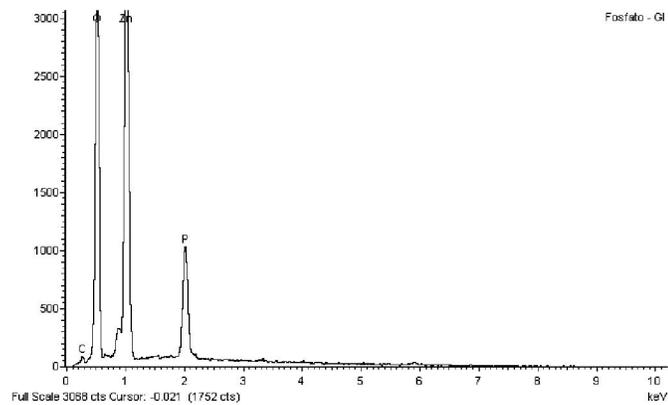
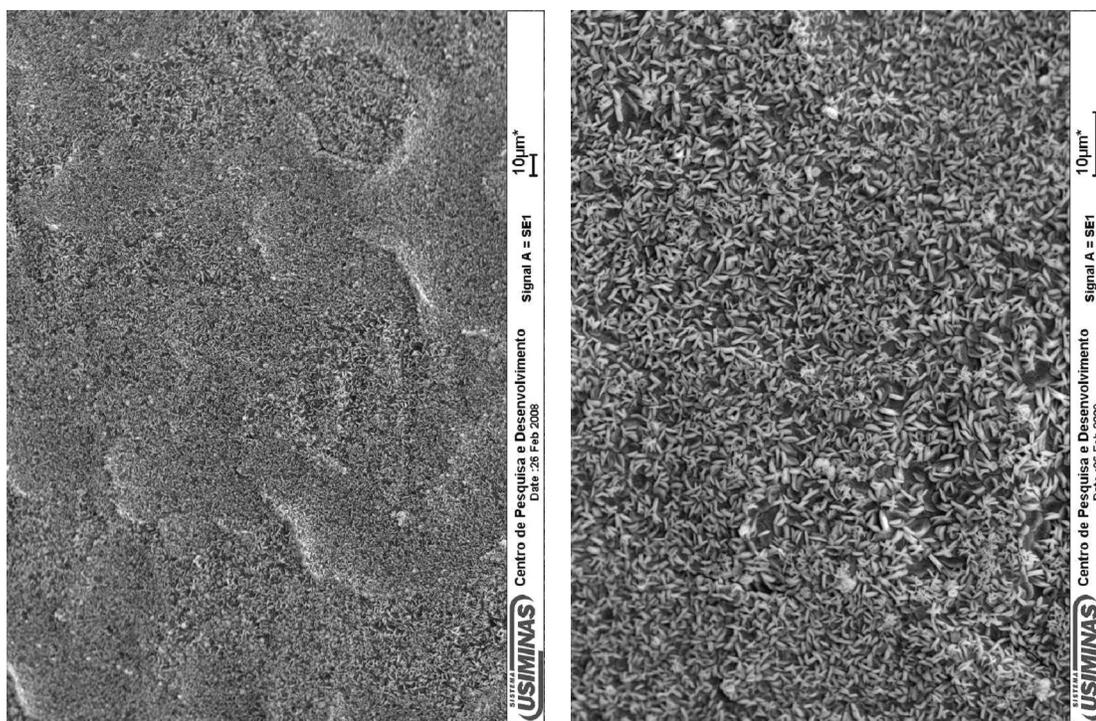


Figura 5.6 – Morfologia da camada de fosfato do aço EG60, observada por microscopia eletrônica de varredura.



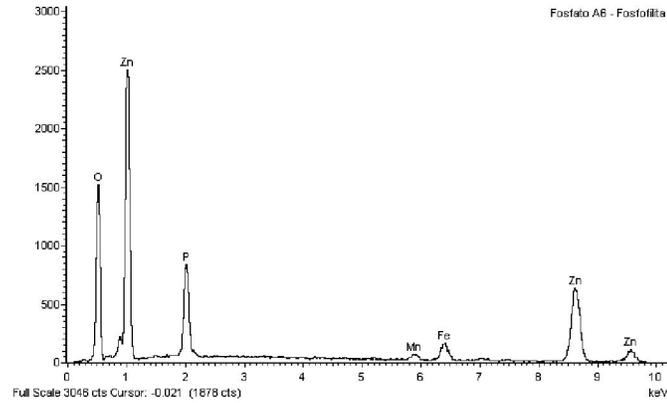
a) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia



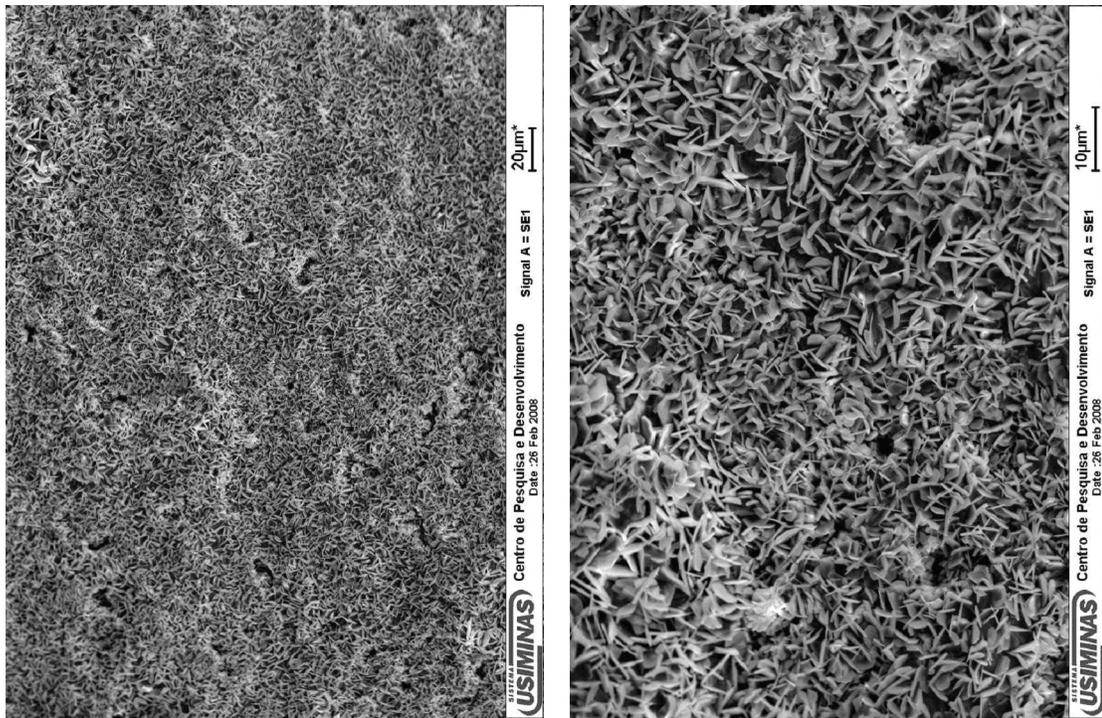
b) Aspecto geral 1000x

c) Detalhes da superfície 3000x

Figura 5.7 – Morfologia da camada de fosfato do aço GI60, observada por microscopia eletrônica de varredura.



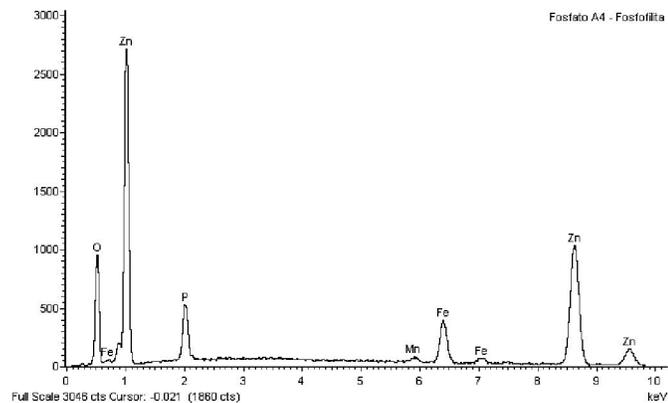
a) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia



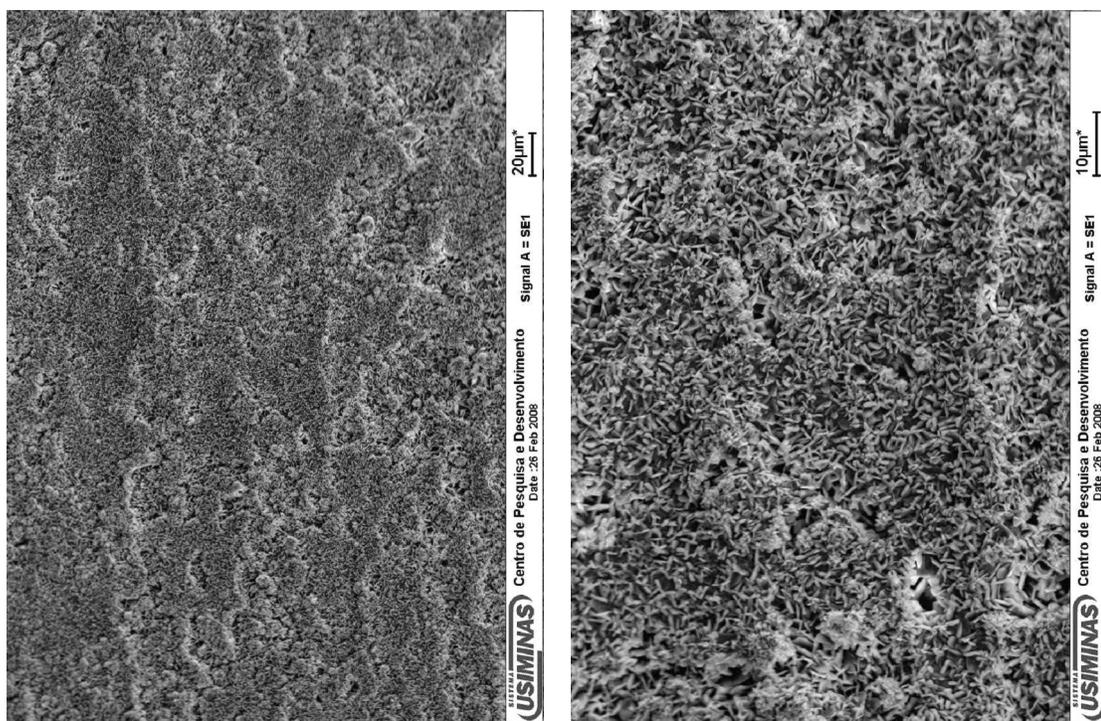
b) Aspecto geral 1000x

c) Detalhes da superfície 3000x

Figura 5.8 – Morfologia da camada de fosfato do aço GA60, observada por microscopia eletrônica de varredura.



a) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia



b) Aspecto geral 1000x

c) Detalhes da superfície 3000x

Figura 5.9 – Morfologia da camada de fosfato do aço GA40, observada por microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados da microanálise semiquantitativa por espectrometria de raios-X por dispersão de energia realizada na camada de fosfato dos aços em estudo, não mostraram a presença de elementos químicos estranhos à camada de fosfato, figuras 5.0 a 5.0.

Como todos os corpos-de-prova foram processados de uma só vez na linha de fosfatização da Usiparts, utilizando-se a mesma solução fosfatizante (Granodine 958R) e as mesmas condições de processamento, atribuiu-se as diferenças de morfologia ao próprio substrato metálico.

5.1.5 – Avaliação da película seca de tinta

Os resultados da avaliação da espessura e da aderência da película seca de tinta dos aços em estudo são apresentados na tabela V.5.

Tabela V.5 – Resultados de espessura média e de aderência da película seca de tinta dos aços utilizados, fosfatizados e pintados industrialmente.

Tipos de Aços	Película Seca de Tinta		
	Espessura (μm)	Aderência	
		Método da grade(a)	Tração (MPa)
IFNR	$118,5 \pm 12,0$	grau 0	$1,18 \pm 0,23$
EG60	$118,5 \pm 12,0$	grau 0	$1,36 \pm 0,08$
GI60	$121,9 \pm 10,2$	grau 0	$0,89 \pm 0,07$
GA60	$119,9 \pm 10,7$	grau 0	$0,60 \pm 0,12$
GA40	$128,4 \pm 11,0$	grau 0	$0,64 \pm 0,04$

OBS.: a) de acordo com a norma NBR 11003⁽⁶¹⁾, onde o “grau 0” corresponde a nenhuma área quadriculada destacada e o grau “grau 4” a cerca de 65% da área avaliada com destacamento.

A espessura média da película seca de tinta aplicada sobre os aços em estudo foi bem homogênea, variando de 118 μm a 129 μm , com média de 122,0 $\mu\text{m} \pm 11,6 \mu\text{m}$, correspondendo a um coeficiente de variação médio de 9,5%. Estatisticamente, ao nível de significância de 5%⁽⁵⁸⁾, essa variação não é significativa, principalmente, para aplicações industriais como a da indústria automobilística e, praticamente, não compromete o desempenho dos corpos-de-prova nos testes de corrosão.

Com relação à aderência da película seca de tinta, todas as amostras receberam classificação “grau 0” pelo método da grade, ou seja, nenhuma película seca de tinta

foi removida pela fita adesiva utilizada no teste. Com base nesse resultado o esquema de pintura da indústria está aprovado segundo a norma NBR 11003⁽⁶¹⁾. Conforme Alvarenga⁽⁶²⁾, esse resultado deve ser interpretado com cautela, pois durante a execução do teste utiliza-se uma fita adesiva do tipo durex especificada pela norma NBR 11003 cuja força de adesão é, normalmente, inferior à força de aderência da película de tinta e, conseqüentemente, os resultados são comumente favoráveis a uma boa aderência do sistema de pintura. O ideal seria utilizar uma fita adesiva com força de adesão superior a do sistema de pintura e sempre remover alguma quantidade de quadrículas de tinta, de modo a se obter uma classificação de aderência, seja qualitativa ou quantitativa. Como os esquemas de pintura estão continuamente sendo melhorados, encontrar uma fita adesiva que atenda o requisito de adesão não é uma tarefa fácil.

Quanto ao teste de aderência por tração o melhor resultado foi obtido com o aço EG60, seguidos dos aços IFNR, GI60, GA40 e GA60. O motivo para essa diferença ainda não está muito claro na literatura. O teste de aderência por tração é uma tentativa de suprir a deficiência do teste de aderência por grade, porém esbarra na especificação do tipo de adesivo e no equipamento utilizado para a tração. No entanto, sabe-se que a aderência da película seca de tinta influencia na resistência à corrosão de aços fosfatizados e pintados.

Vale comentar que o resíduo carbonoso, a massa da camada de fosfato e a aderência da película seca de tinta estão interligados, pois o princípio de tudo é a limpeza superficial. Um material com deficiência de limpeza superficial (resíduo carbonoso acima de certos limites) não será bem fosfatizado e, portanto, terá sua capacidade de ancorar películas orgânicas avariadas e, por conseguinte, não apresentará boa aderência da película de tinta.

Os resultados de caracterizações apresentados nos itens 5.1.1 a 5.1.5 — composição química dos aços; massa, composição química e morfologia das camadas de revestimento metálico e de fosfato; espessura e aderência da película seca de tinta — mostraram que os corpos-de-prova foram preparados adequadamente, apresentando, portanto, condições de serem submetidos aos testes acelerados de corrosão selecionados neste estudo para avaliação da influência do tipo de revestimento metálico na resistência à corrosão de aços IF revestidos com zinco ou ligas de zinco-ferro, fosfatizados e pintados em uma indústria automobilística.

5.2 – Resultados dos Testes Acelerados de Corrosão

5.2.1 – Agressividade dos testes de corrosão para o aço-carbono comum

Na tabela V.6 apresenta-se o período de superfície úmida e a agressividade dos testes SAE J2334/Modo manual, GM 9540P e ISO 11474, expressa em kg Fe/m².ano. Verifica-se que o período de superfície úmida e a agressividade do teste GM 9540P são, respectivamente, duas e quatro vezes maior que a do teste SAE J2334.

Tabela V.6 – Período de superfície úmida e agressividade média dos testes acelerados.

Tipo de Teste	Tipo de Solução Salina	Período de Superfície Úmida (%)	Agressividade Média ^(a) kg Fe/m ² .ano
SAE J2334 (Modo manual)	0,5% p/v de NaCl + 0,1% p/v de CaCl ₂ + 0,075% p/v de NaHCO ₃ .	18	3,0
GM 9540P	0,9% p/v de NaCl + 0,1% p/v de CaCl ₂ + 0,25% p/v de NaHCO ₃	37	12,0
ISO 11474	3,0% p/v de NaCl	50 ^(b)	2,6

Obs.: a) média de perda de massa de cinco corpos-de-prova de aço carbono, sem revestimento, monitorada durante a realização do teste.

b) de acordo com a norma ISO 9223.

Quanto ao teste de campo com aspersão de solução salina (ISO 11474) a sua agressividade foi cerca de 4,5 vezes e 13% menores que a dos testes GM 9540P e SAE J2334, respectivamente.

5.2.2 – Teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual

Os resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Método manual, após 1440h (60 ciclos), 4320h (180 ciclos) e 5760h (240 ciclos), encontram-se na tabela V.7 e nas figuras 5.10 a 5.14. O aspecto dos corpos-de-prova após os testes pode ser visto nas figuras 5.0 a 5.0.

Tabela V.7 – Resultados de massa de camada média, de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste SAE J2334/Método manual realizado com os aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40, fosfatizados e pintados industrialmente.

Tipos de Aço	Massa de Camada de Zinco (g/m ²)	Resultados do Teste de Corrosão (mm)					
		Avanço Médio			Penetração Máxima		
		1440 horas	4320 horas	5760 horas	1440 horas	4320 horas	5760 horas
IFNR	0,00	9,2	32,3	48,3	0,24	furou	furou
EG60	59,8	1,0	2,7	3,2	0,09	0,11	0,10
GI60	60,7	2,1	4,0	4,5	0,15	0,12	0,10
GA60	61,4	1,4	1,9	3,1	0,17	0,14	0,28
GA40	39,6	1,8	2,1	7,5	0,18	0,37	furou

OBS.: Agressividade média medida durante o teste: 3,0 kg Fe/m².ano

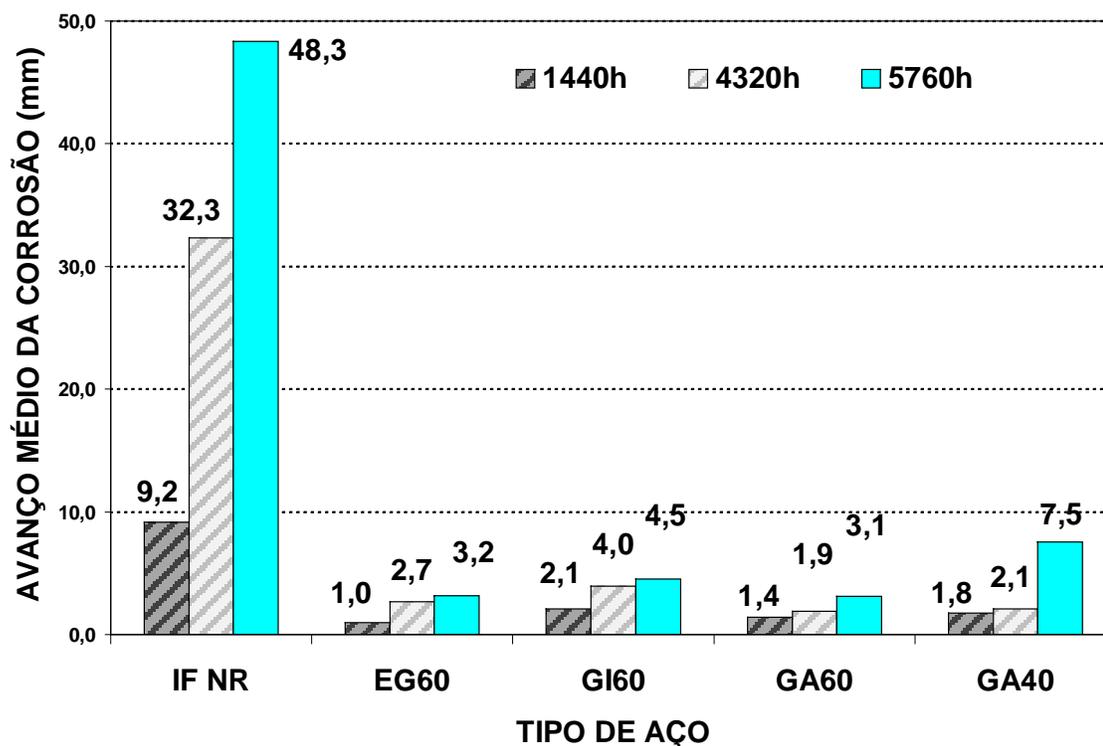


Figura 5.10 – Resultado de avanço médio de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual, realizado com aços EG60, GI60, GA60 e GA40, após 1440h, 4320h e 5760h, comparativamente ao aço IFNR.

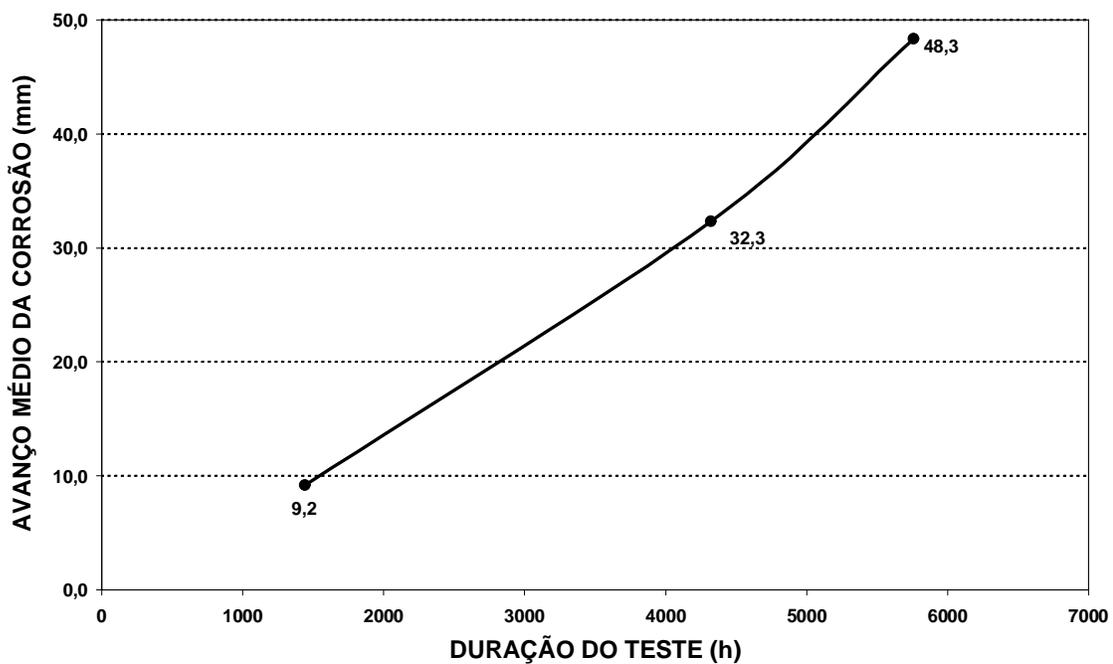


Figura 5.11 – Avanço médio de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual, realizado com aço IFNR, após 1440h, 4320h e 5760h.

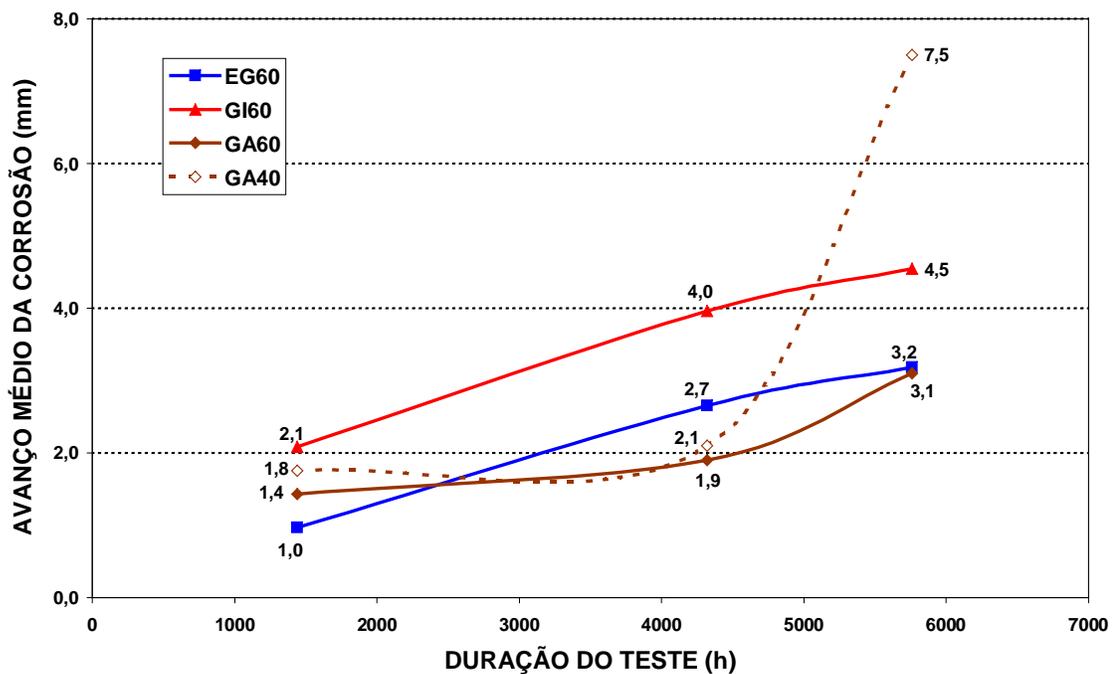


Figura 5.12 – Avanço médio de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual, realizado com aços EG60, GI60, GA60 e GA40, após 1440h, 4320h e 5760h.

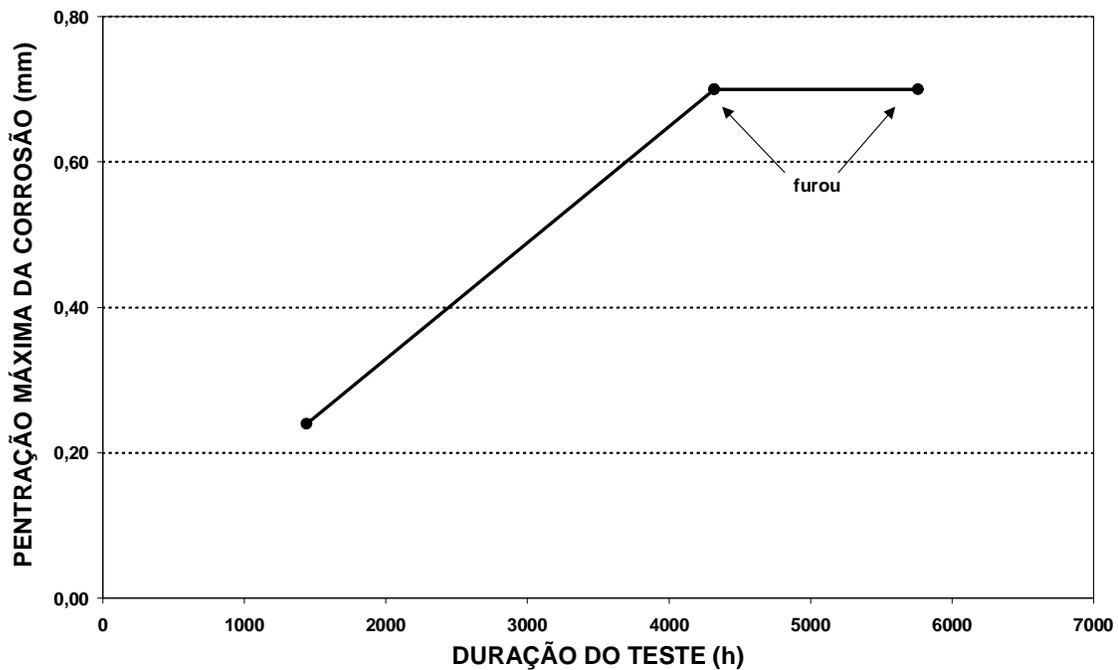


Figura 5.13 – Penetração máxima de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual, realizado com aço IFNR, após 1440h, 4320h e 5760h.

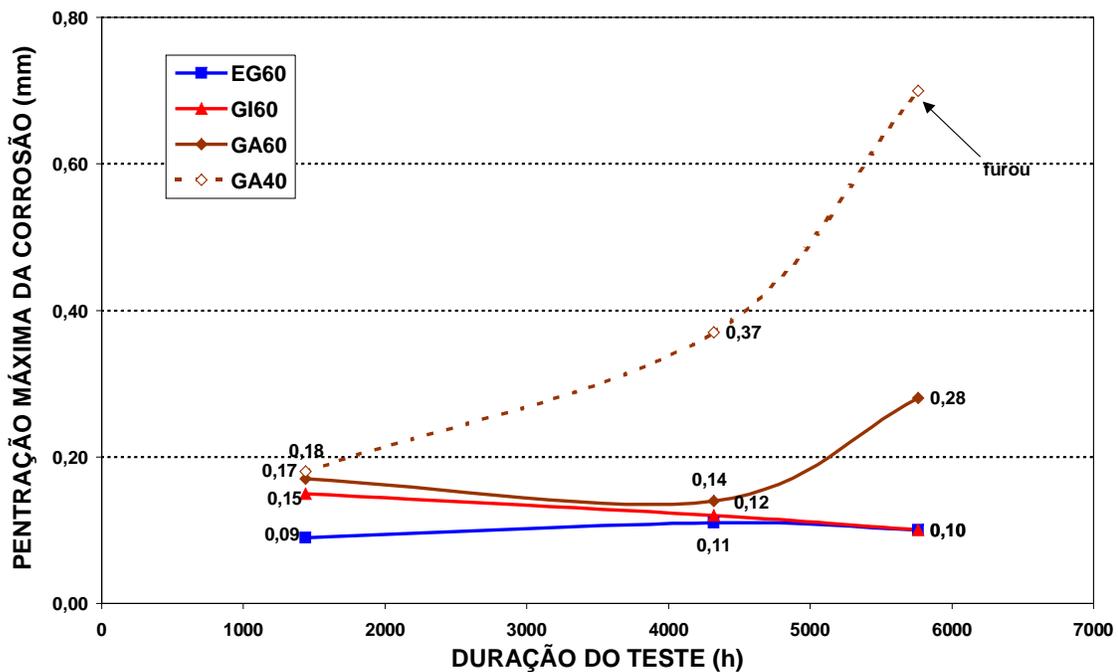


Figura 5.14 – Penetração máxima de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334/Modo manual, realizado com aços EG60, GI60, GA60 e GA40, após 1440h, 4320h e 5760h.

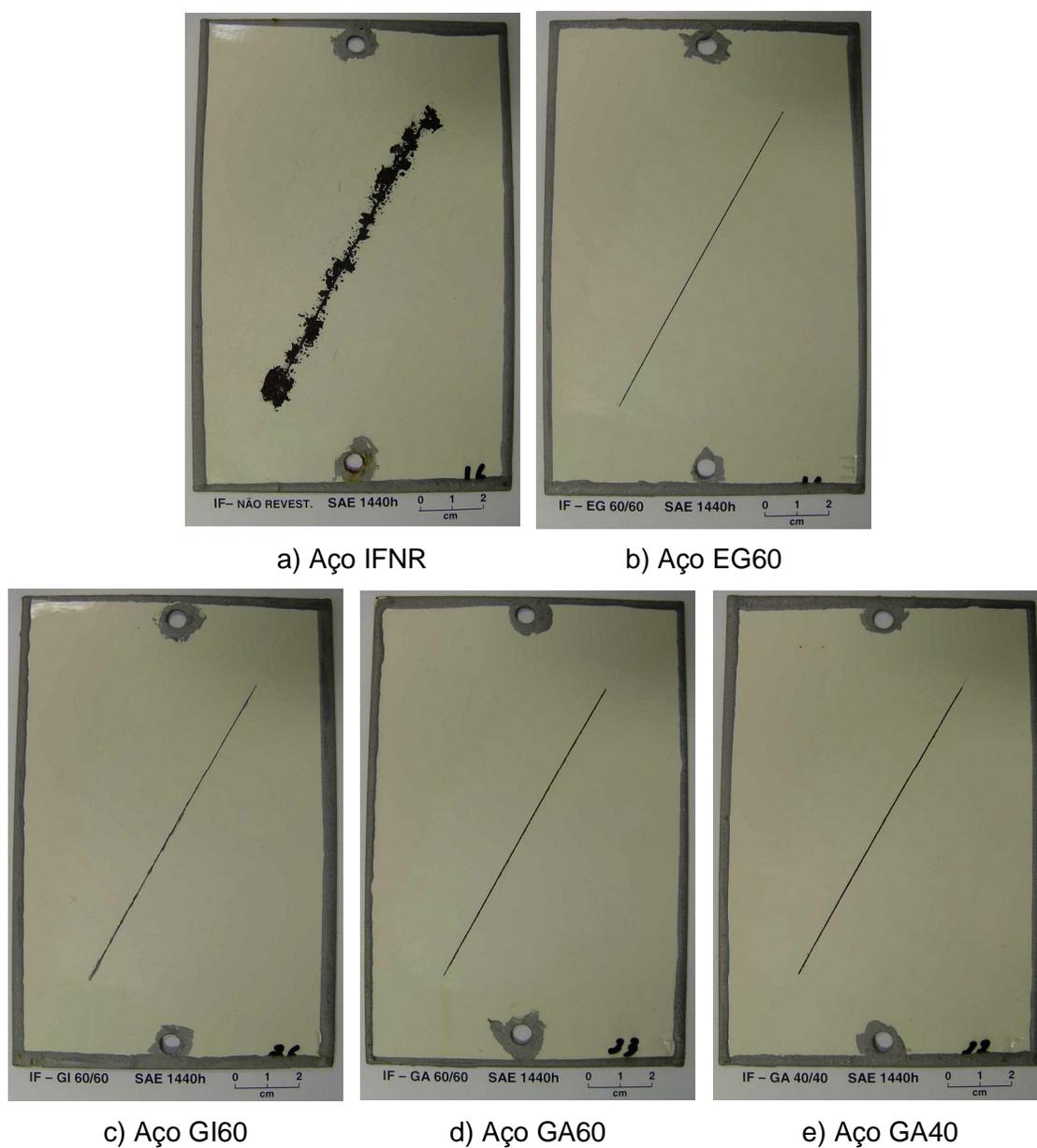


Figura 5.15 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 1440 horas de teste acelerado de corrosão SAE J2334/Modo manual.

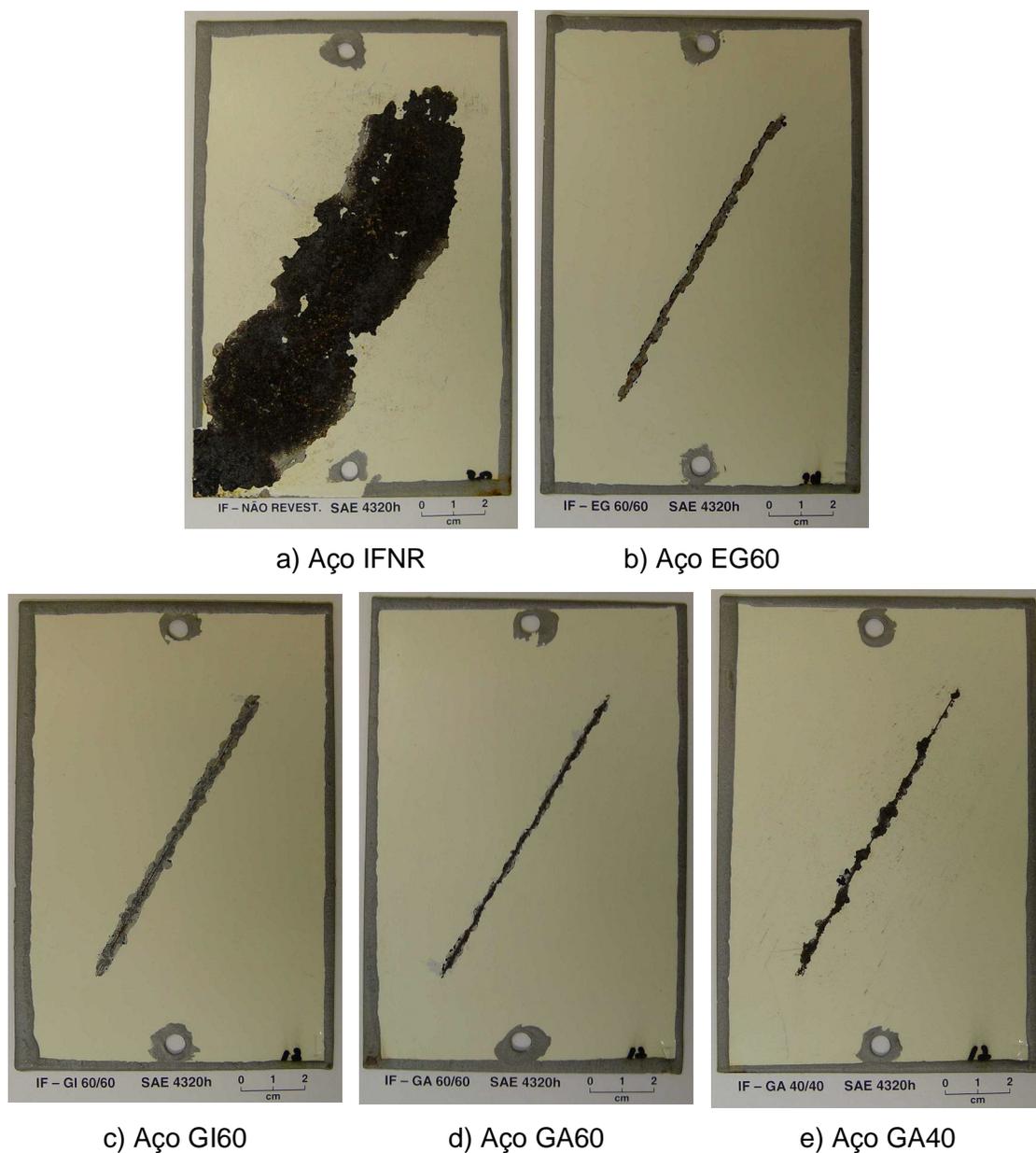
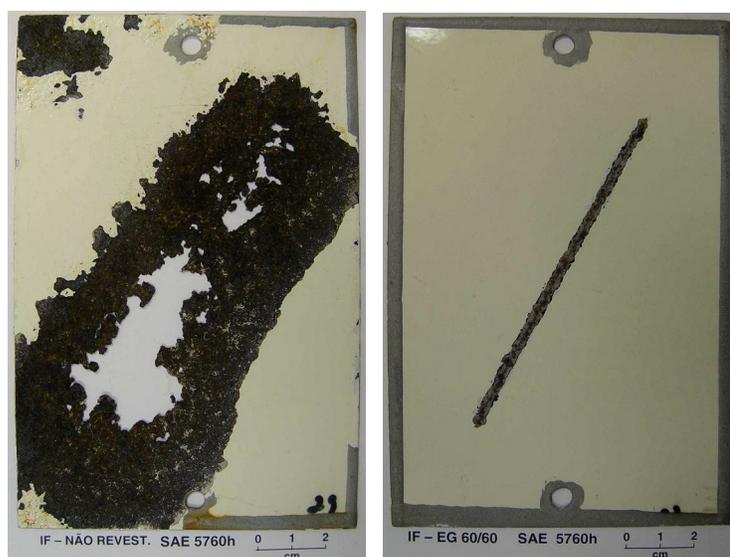
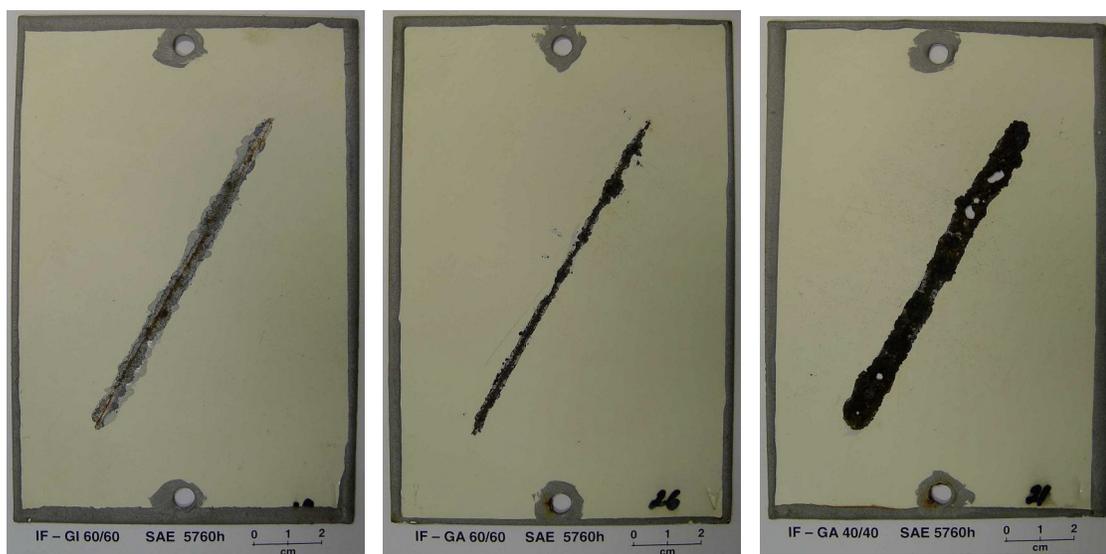


Figura 5.16 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 4320 horas de teste acelerado de corrosão SAE J2334/ Modo manual.



a) Aço IFNR

b) Aço EG60



c) Aço GI60

d) Aço GA60

e) Aço GA40

Figura 5.17 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 5760 horas de teste acelerado de corrosão SAE J2334/ Modo manual.

Conforme tabela V.7 e figura 5.10, o avanço médio da corrosão de todos os aços aumentou com o tempo de duração dos testes, sendo mais rápido para o aço IFNR, como esperado.

De acordo com a análise estatística (anava) realizada com os dados da tabela V.7, verificou-se para 1440h de teste que o avanço médio da corrosão de todos os aços EG60, GI60 e GA60 apresentaram resultados semelhantes, ao nível de significância de 5%⁽⁵⁸⁾.

Durante o transcorrer do experimento, observou-se visualmente que com 2880h de teste houve evolução do processo corrosivo, mas não o suficiente para distinguir a resistência à corrosão dos aços revestidos com zinco e por esse motivo não foram feitas avaliações para esse período.

Por outro lado, após 4320h de teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334 já foi possível distinguir melhor os aços em estudo. O aço IFNR apresentou o maior avanço médio da corrosão dentre os aços avaliados, como esperado, tabela V.7, figuras 5.11. Dentre os aços com revestimento metálico, o melhor resultado de avanço médio de corrosão foi obtido pelo aço GA60, seguido dos aços GA40, EG60 e GI60, figura 5.12.

O fato do aço ultrabaixo carbono IFNR apresentar desempenho de resistência à corrosão inferior ao dos demais aços comprova a adequação do teste SAE J2334 em discernir a resistência à corrosão de aços fosfatizados e pintados, conforme comprovado em outros estudos^(36,45,54).

Observou-se que o avanço médio da corrosão do aço GA40 com 4320h de teste em relação aos aços EG60 e GI60 foi aparentemente menor, podendo ser explicado pela superfície áspera de sua camada de revestimento metálico; que, de um modo ou de outro, auxiliou na aderência da película seca de tinta e com isso na resistência à corrosão do aço. Mas, como esperado, no transcorrer do teste a massa da camada de revestimento metálico passa a ter papel preponderante na resistência à corrosão (vide item 5.2.5); pois ao ser consumida durante o teste deixa de proteger catodicamente o aço (eletrodo de sacrifício) à medida que a frente de corrosão avança a partir da danificação mecânica feita na película de tinta. Assim, como pode ser visto na tabela V.7 e figura 5.12, o avanço médio da corrosão do aço GA40 com 5760h de teste foi o maior dentre os aços com revestimento metálico, uma vez que sua massa de revestimento não foi suficiente para protegê-lo durante tanto tempo nas condições do referido teste. A massa de camada de zinco também influencia na penetração máxima da corrosão, como será explicado mais adiante.

Observa-se pela figura 5.12 que no transcorrer do teste SAE J2334 houve uma inversão nos resultados de avanço médio da corrosão dos aços EG60 e GA60, o que não se confirmou nos testes GM 9540P e ISO 11474 mostrados a seguir. Essa inversão nos resultados desses dois aços com o tempo de teste SAE J2334 pode ter sido ocasionada pela baixa agressividade desse teste. No modo manual os corpos-de-prova passam 48 horas (finais de semana) praticamente secos, permitindo que a camada de fosfato e a película seca de tinta recuperem, grosso modo, suas condições físico-químicas iniciais. Com o decorrer do tempo de teste essa recuperação já não é tão eficiente, devido à formação de óxidos e ao seu efeito cunha^(22,42,52). Além disso, como as condições superficiais dos aços EG60 e GA60 são diferentes, zinco hexagonal e soluções sólidas intermetálicas intermediárias de zinco-ferro respectivamente, as fases presentes na camada de fosfato também são diferentes. Sobre o zinco hexagonal formou-se apenas a hopeíta $[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$, (anexo II), e sobre as soluções sólidas de zinco-ferro formaram-se tanto a hopeíta como certa quantidade de fosfilita $[Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$, confirmados por análises químicas (tabela V.4), por difratometria de raios-X (anexo II), espectroscopia em infravermelho (anexo III) e microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia (figuras 5.0 e 5.0). A fosfilita é mais resistente à desidratação e a meios alcalinos do que a hopeíta, destacando-se, a longo prazo, sua melhor condição como superfície de ancoragem para esquemas de pintura, o que viria a favorecer o aço GA60.

Quanto à penetração máxima da corrosão, o aço IFNR apresentou perfuração, com 4320h de teste e o aço GA40 com 5760h, tabela V.7 e figuras 5.13 e 5.14. Descartando-se os resultados de 1440h de teste por não terem sido neste estudo suficientes para distinguir os aços com revestimentos metálicos em termos de avanço médio da corrosão, constata-se que com 4320h de teste os aços EG60 e GI60 apresentaram valores de penetração máxima da corrosão muito próximos, ou seja, 0,11 mm e 0,12 mm, enquanto o do aço GA60 foi um pouco maior, ou seja, 0,14 mm e o do aço GA40 o maior entre os aços com revestimento metálico, isto é, 0,37 mm. Esses resultados confirmam o comentário anterior sobre o aparente melhor resultado do aço GA40 em relação aos aços EG60 e GI60, em termos de avanço médio da corrosão. A análise de desempenho de determinado sistema de pintura tem que levar em conta o tipo de teste, o avanço médio e a penetração máxima da corrosão.

Os resultados de penetração máxima da corrosão mostram a importância da camada de zinco na prevenção da corrosão e, conseqüentemente, na integridade estrutural do

material, principalmente se for levado em conta que os de maior massa de revestimento metálico não apresentaram perfuração.

Pelos aspectos dos corpos-de-prova após cada etapa do teste SAE J2334 avaliada, nota-se que o processo corrosivo desenvolveu-se apenas na região de danificação mecânica da película seca de tinta, figuras 5.0 a 5.0. Esses resultados evidenciam uma homogeneidade na aplicação do esquema de pintura e a adequação na proteção de bordas e furação.

Do ponto de vista de duração do teste, concluiu-se que um ou dois testes SAE J2334/Modo manual completos (1440h e 2880h) não foram suficientes para distinguir os aços com revestimento metálico. Por outro lado, com três testes completos (4320h) já foi possível distinguir a resistência ao avanço médio da corrosão dos aços em estudo. Para tempos maiores como o realizado neste estudo (5760h ou oito meses) o teste torna-se inviável do ponto de vista de um teste acelerado, pois aproxima-se muito do teste de campo com aspersão de solução salina que pode ser realizado em um prazo menor, por exemplo, seis meses, ou mesmo dentro desse mesmo prazo de 8 meses, conforme será mostrado no item 5.2.4, e com resultados mais confiáveis, pois trata-se de um teste de exposição ao intemperismo natural, mais próximo ao dos materiais em serviço.

5.2.3 – Teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P

Os resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste acelerado cíclico GM 9540P, após 1920h (80 ciclos), 3840h (160 ciclos) e 5760h (240 ciclos), encontram-se na tabela V.8 e figuras 5.18 a 5.22. O aspecto dos corpos-de-prova após os testes pode ser visto nas figuras 5.0 a 5.0.

Da mesma forma que o observado no teste SAE, o avanço médio e a penetração máxima da corrosão evoluíram com o tempo de duração do teste GM 9540P para todos os materiais, sendo que para o aço IFNR essa evolução se deu a uma taxa mais elevada, tabela V.8 e figura 5.19.

Conforme apresentado na tabela V.8 e nas figuras 5.19 e 5.20, com apenas 1920h (80 ciclos) ou no máximo 3840h (160 ciclos) de teste GM 9540P, ou seja um ou dois testes completos, já foi possível classificar os aços quanto à resistência à corrosão. Com 1920 h de teste, o melhor resultado de avanço médio da corrosão foi o do aço GA60, seguido pelos aços EG60, GA40, GI60 e IFNR. Essa classificação foi semelhante à obtida no teste SAE J2334 com 4320h de duração descrito no item 5.2.2

e a que será apresentada no teste de campo com aspersione de solução salina descrito no item 5.2.4.

Tabela V.8 – Resultados massa de camada média, de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste GM 9540P realizado com os aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40, fosfatizados e pintados industrialmente.

Tipos de Aço	Massa de Camada de Zinco (g/m ²)	Resultado do Teste de Corrosão					
		Avanço Médio (mm)			Penetração Máxima (mm)		
		1920 horas	3840 horas	5760 horas	1920 horas	3840 horas	5760 horas
IFNR	0,0	22,4	34,9	61,2	furou	furou	furou
EG60	59,8	3,4	5,5	11,2	0,10	0,16	0,27
GI60	60,7	5,9	6,2	10,3	0,13	0,09	0,22
GA60	61,4	2,8	4,9	14,4	0,12	0,26	0,34
GA40	39,6	4,2	18,5	33,3	0,15	0,47	furou

OBS.: Agressividade média medida durante o teste: 12 kg Fe/m².ano

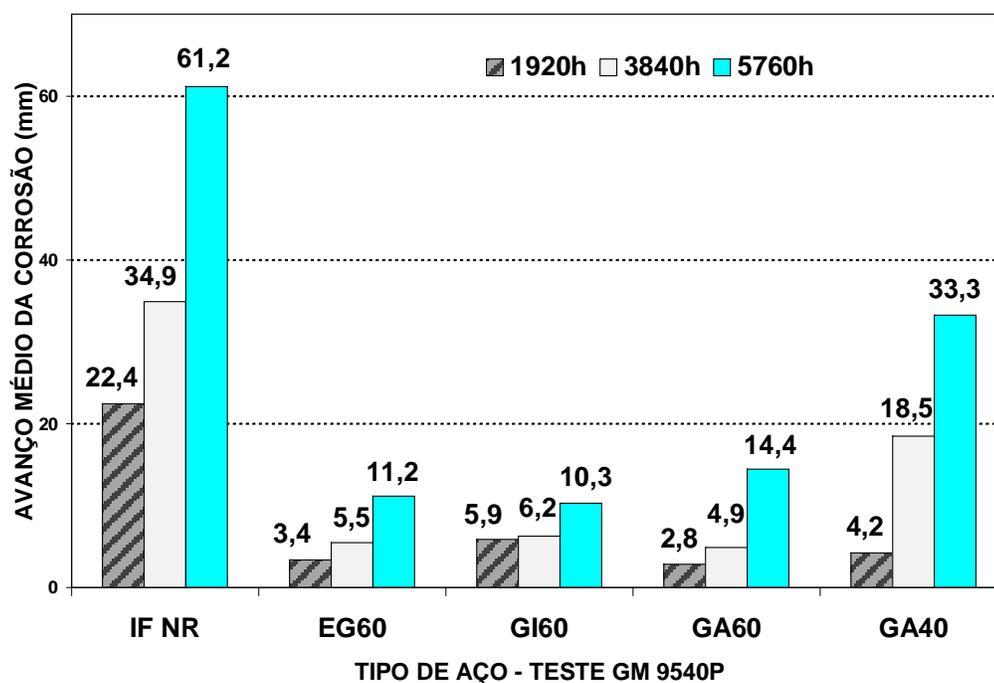


Figura 5.18 – Resultado de avanço médio de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P, realizado com aços EG60, GI60, GA60 e GA40, após 1920h, 3840h e 5760h, comparativamente ao aço IFNR.

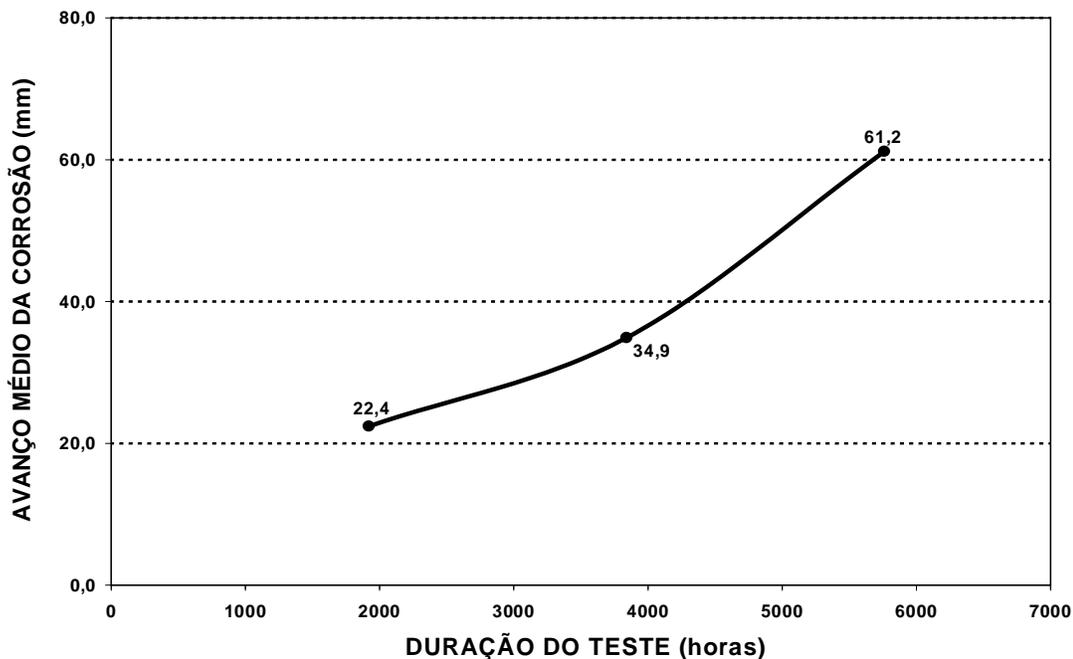


Figura 5.19 – Avanço médio de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P, realizado no aço IFNR, após 1920h, 3840h e 5760h.

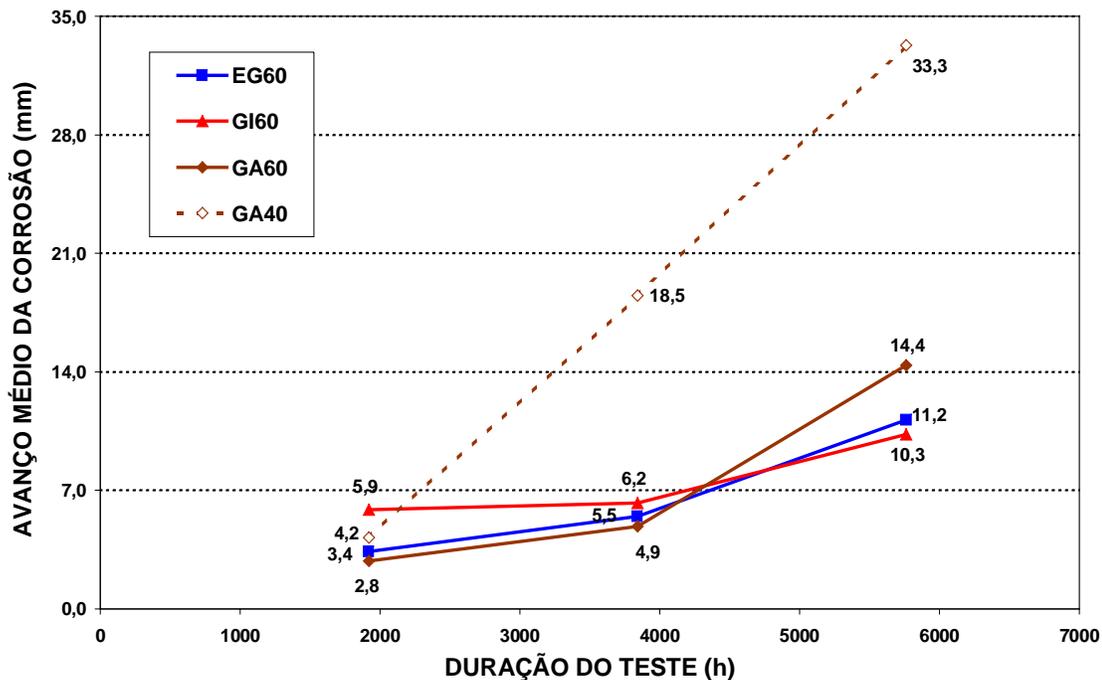


Figura 5.20 – Avanço médio de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P, realizado com aços EG60, GI60, GA60 e GA40, após 1920h, 3840h e 5760h.

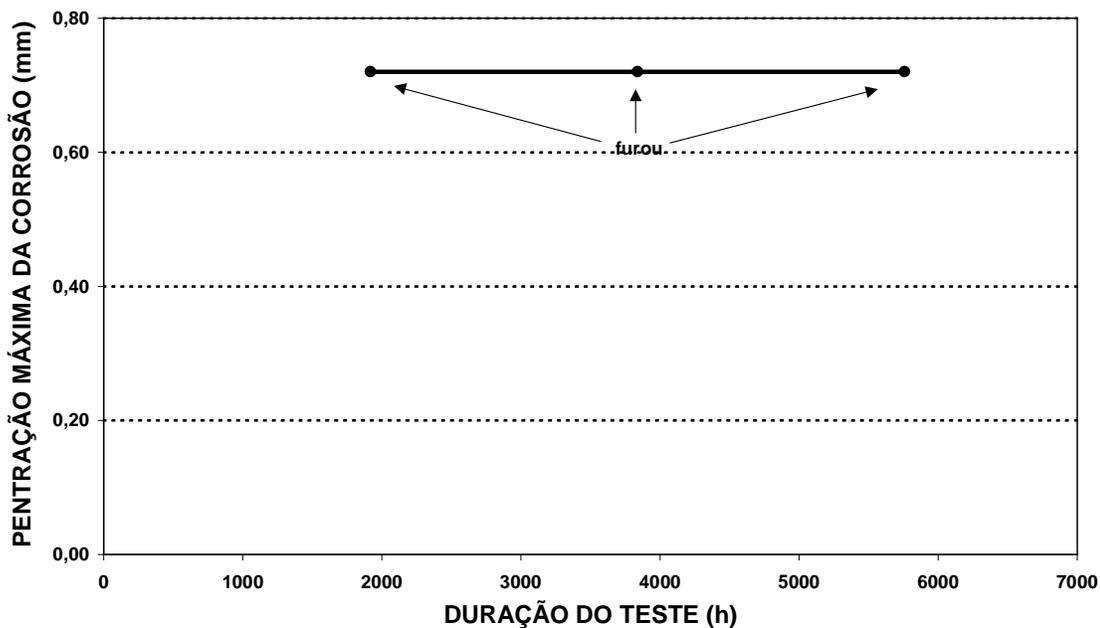


Figura 5.21 – Penetração máxima de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P, realizado no aço IFNR, após 1920h, 3840h e 5760h.

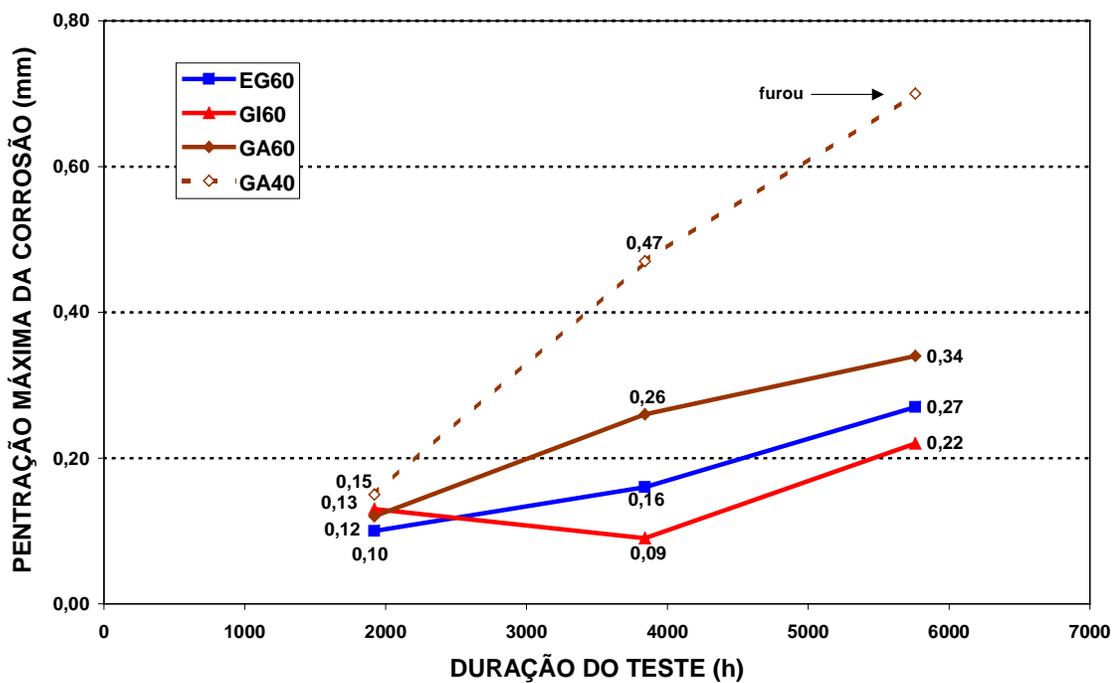


Figura 5.22 – Penetração máxima de corrosão versus duração do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P, realizado com aços EG60, GI60, GA60 e GA40, após 1920h, 3840h e 5760h.

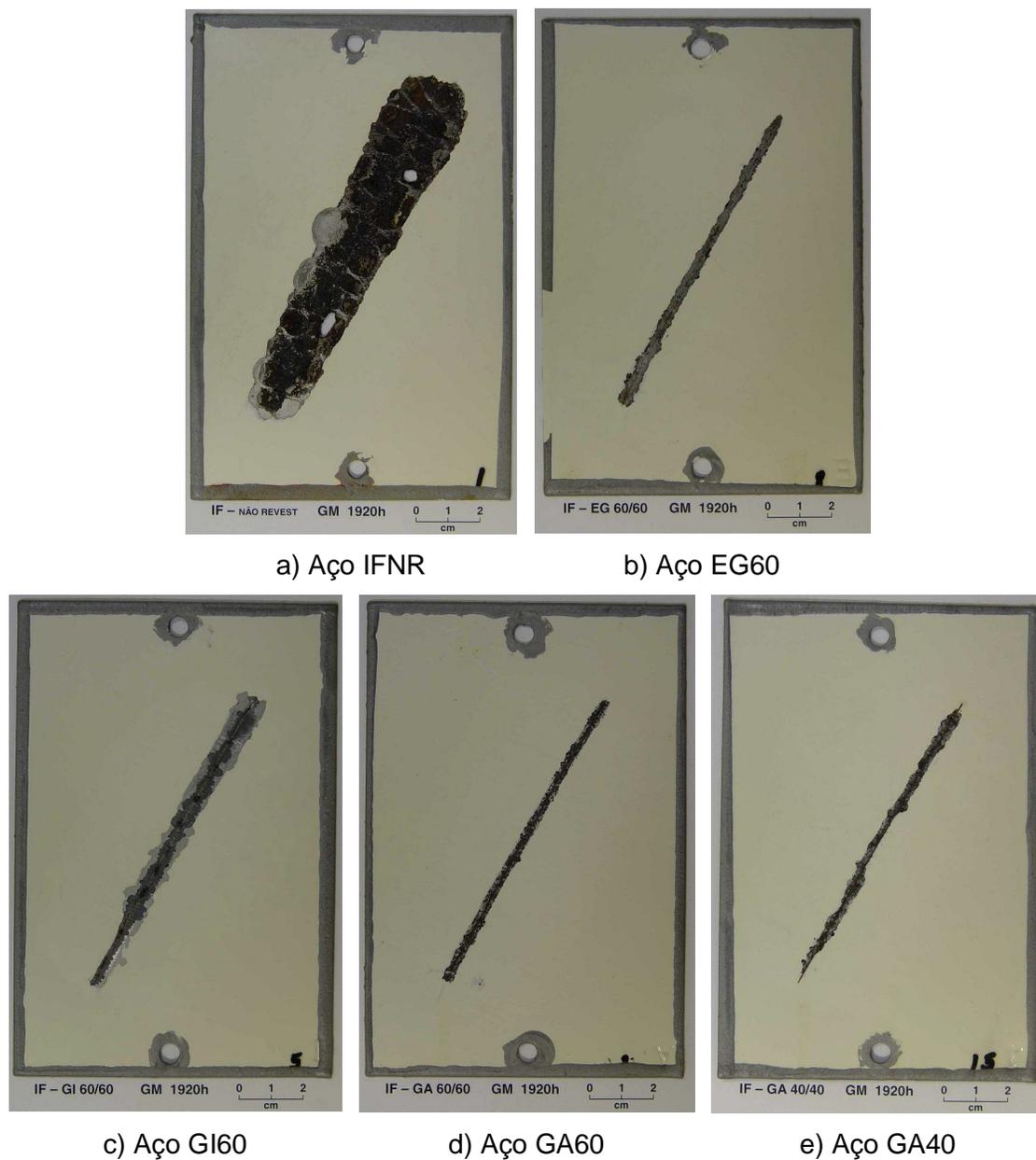


Figura 5.23 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 1920 horas de teste acelerado de corrosão GM 9540P.

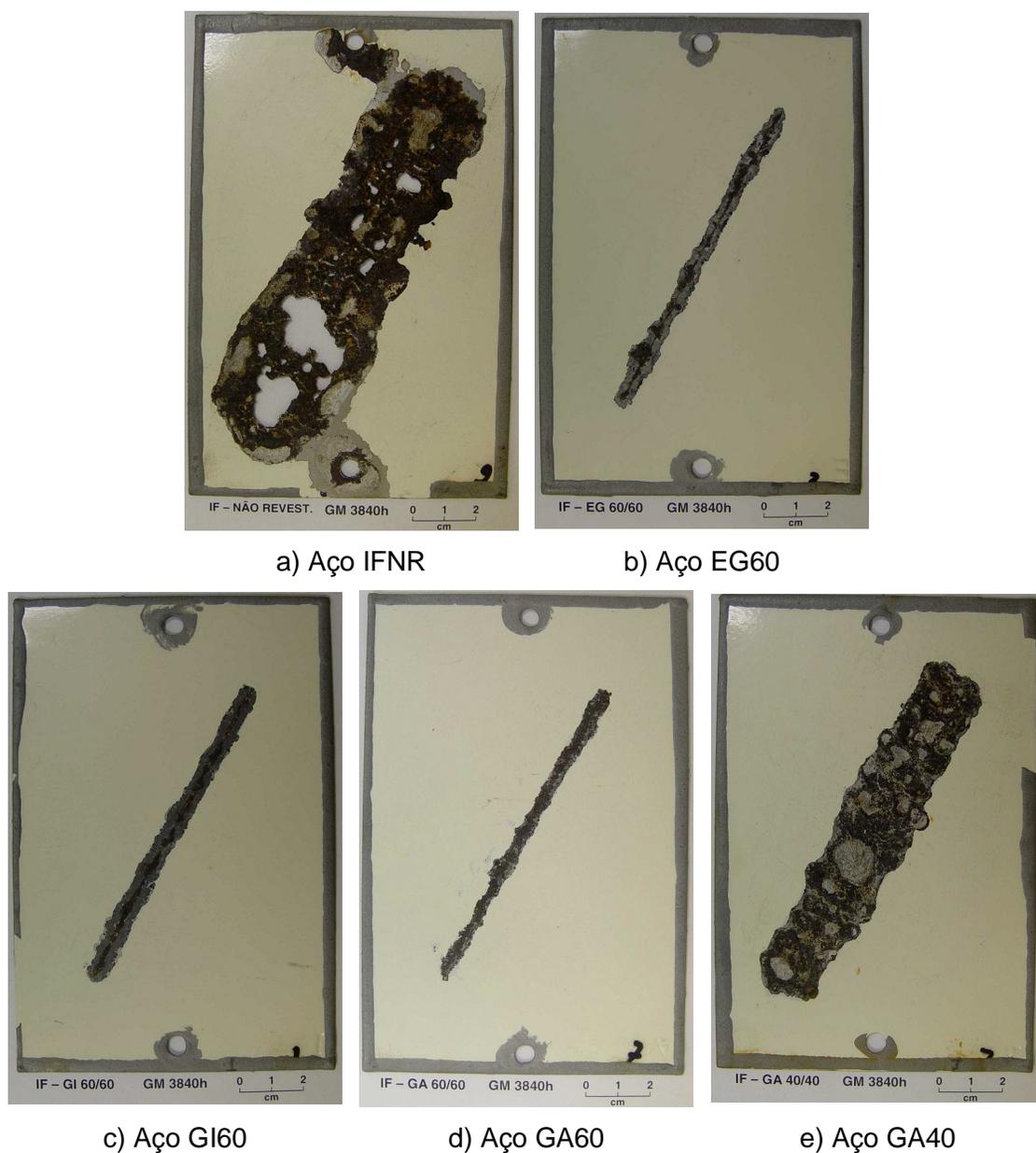
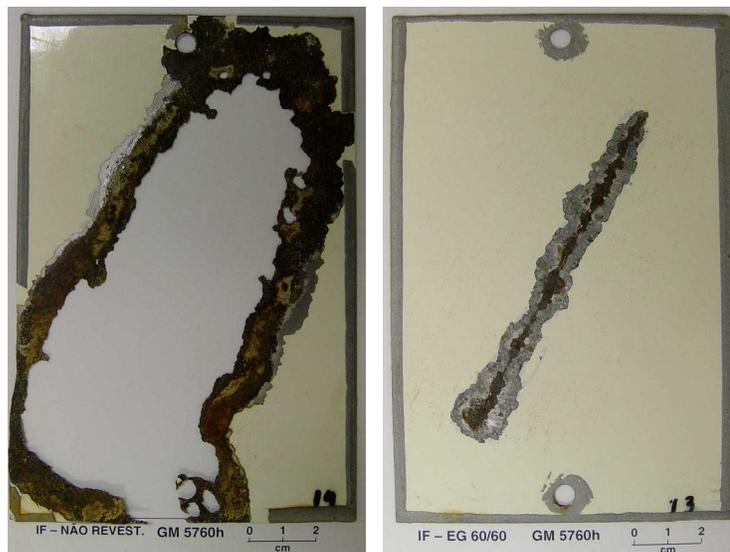


Figura 5.24 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 3840 horas de teste acelerado de corrosão GM 9540P.



a) Aço IFNR

b) Aço EG60



c) Aço GI60

d) Aço GA60

e) Aço GA40

Figura 5.25 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 5760 horas de teste acelerado de corrosão GM 9540P.

Quanto à penetração máxima da corrosão, com 1920h de teste GM 9540P o aço IFNR já apresentou perfuração, tabela V.8 e figura 5.21. Dentre os aços revestidos, somente o aço GA40 apresentou perfuração total e mesmo assim após 5760h (240 ciclos), figura 5.22. Por esse resultado constata-se a importância da massa de revestimento metálico na resistência à corrosão dos aços.

O aspecto dos corpos-de-prova após o presente teste confirma as classificações mencionadas anteriormente, figuras 5.0 a 5.0. Por essas figuras verifica-se, semelhantemente ao teste SAE J2334/Modo manual, que houve processo corrosivo apenas no entorno da região de danificação mecânica da película seca de tinta, mostrando a uniformidade do esquema de pintura e a adequação das proteções de bordas e furação. Pode-se notar, também, o aspecto dos aços que sofreram perfuração total na região do risco.

O teste GM 9540P, por ser mais agressivo que o teste SAE J2334/Modo manual demanda, naturalmente, menor tempo para avaliar a resistência à corrosão de materiais com revestimento metálico, fosfatizado e pintados. A presença de três tipos de sais, mais a frequência de aspersão, e principalmente o período de superfície úmida (PSU) mais alto foram determinantes para a maior agressividade do teste.

O avanço médio e a penetração máxima de corrosão do aço IFNR em todos os testes foram os mais altos, porque esse aço, além de não possuir camada de zinco para protegê-lo, seja pelo efeito barreira ou galvânico, apresenta como produto de corrosão um óxido de ferro volumoso, poroso, pouco aderente e devido ao seu efeito cunha sob a película seca de tinta acelerou o processo corrosivo⁽⁴⁷⁾. Esse mesmo fenômeno ocorreu para o aço GA40 após seu revestimento metálico, na região de risco, ter sido consumido pelo processo galvânico, à medida que o teste de corrosão transcorreu, deixando o aço exposto ao processo corrosivo.

5.2.4 – Teste de campo com aspersão de solução salina - ISO 11474

Os resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão de oito (8) meses e doze (12) meses de teste de campo com aspersão de solução salina encontram-se na tabela V.9 e nas figuras 5.26 e 5.27. Os aspectos dos corpos-de-prova após o teste pode ser visto nas figuras 5.0 e 5.0.

Para o sistema de pintura utilizado neste estudo, oito (8) meses de teste de campo com aspersão de solução salina foram suficientes para distinguir a resistência à corrosão dos aços em questão. O teste de campo com aspersão de solução salina é

um teste acelerado de corrosão, porém, realizado com se fosse um teste não-acelerado de corrosão, com exposição ao intemperismo natural. Por isso, a duração desse teste é maior que o dos testes acelerados cíclicos de corrosão e menor que a dos não-acelerados.

Tabela V.9 – Resultados de massa de camada média, avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, realizado com os aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40, fosfatizados e pintados industrialmente.

Tipos de Aço	Massa de Camada de Zinco (g/m ²)	Resultado do Teste de Corrosão			
		Avanço Médio (mm)		Penetração Máxima (mm)	
		8 meses	12 meses	8 meses	12 meses
IFNR	0,0	23,0	32,7	0,63	furou
EG60	59,8	1,7	4,2	0,08	0,11
GI60	60,7	4,0	5,4	0,15	0,12
GA60	61,4	0,5	0,9	0,09	0,10
GA40	39,6	3,9	5,0	0,10	0,16

OBS.: Agressividade média medida durante o teste: 2,6 kg Fe/m².ano

Segundo os dados apresentados na tabela V.9 e figura 5.26, o aço GA60 obteve o melhor resultado de avanço médio da corrosão dentre os aços avaliados para 8 e 12 meses de exposição. Em seguida, vieram os aços EG60, GI60/GA40 e IFNR. Essa seqüência de classificação confirma os resultados mencionados anteriormente nos testes acelerados cíclicos realizados em laboratório. Destaca-se que o desempenho do aço GA40 comparativamente ao aço GI60 foi, estatisticamente⁽⁵⁸⁾, ao nível de significância de 5% (anova), semelhantes, para 8 meses e 12 meses duração, respectivamente.

Entre os aços revestidos com zinco sem tratamento térmico dessa camada, atribui-se o melhor resultado de avanço médio da corrosão do aço EG60 comparativamente ao aço GI60 à morfologia de seus cristais de zinco, que auxiliam na ancoragem da película de tinta, figuras 5.0 e 5.0.

Pelos dados de penetração máxima da corrosão verifica-se que os valores dos aços EG60 e GA60 foram os melhores. Depois tem-se os dos aços GA40, GI60 e IFNR, tabela V.9 e figura 5.27.

Os resultados do teste de campo com aspersão de solução salina tendem a ser mais confiáveis do que aqueles dos testes realizados em laboratório, pois trata-se de teste

de exposição ao intemperismo natural, muito mais próximo das condições nas quais os materiais ficam sujeitos. Portanto, acredita-se que as classificações de resistência à corrosão obtidas com o teste de campo com aspersão de solução salina são as que mais se aproximam daquelas dos materiais em serviço.

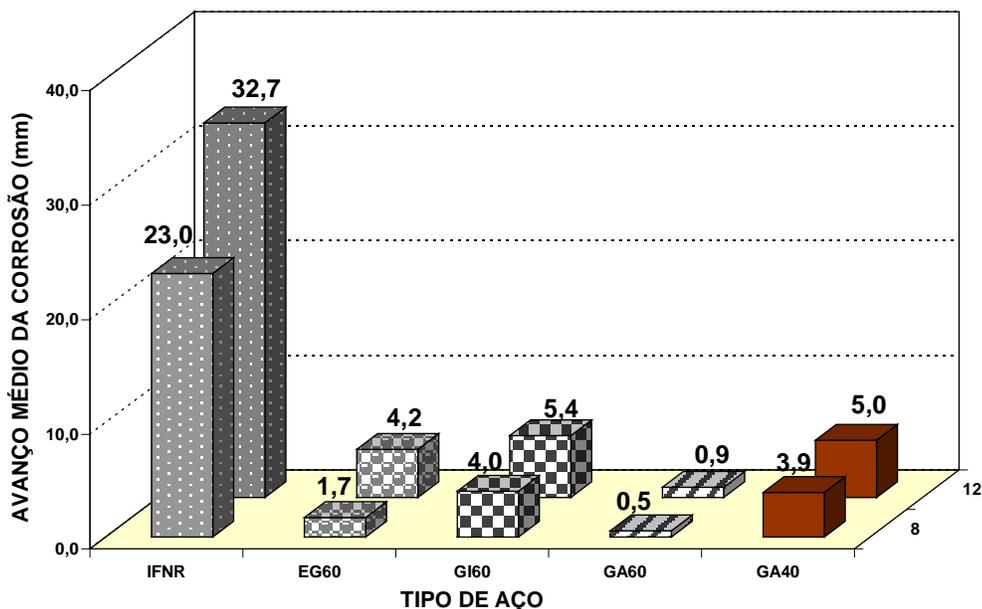


Figura 5.26 – Resultados de avanço médio de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, ISO 11474, realizado com os aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40, após 8 e 12 meses.

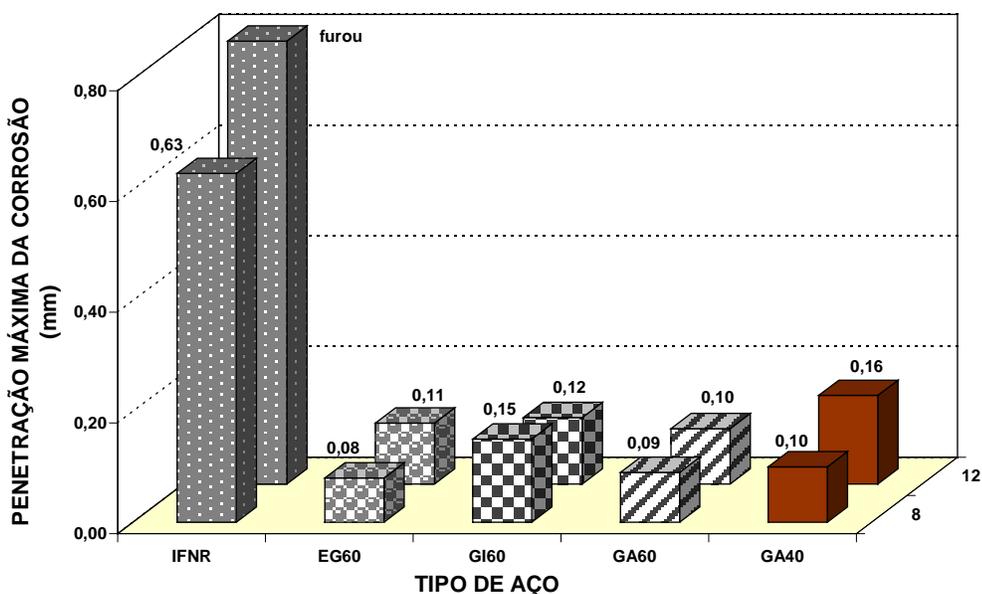


Figura 5.27 – Resultados de penetração máxima de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, ISO 11474, realizado com os aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40, após 8 e 12 meses de exposição.

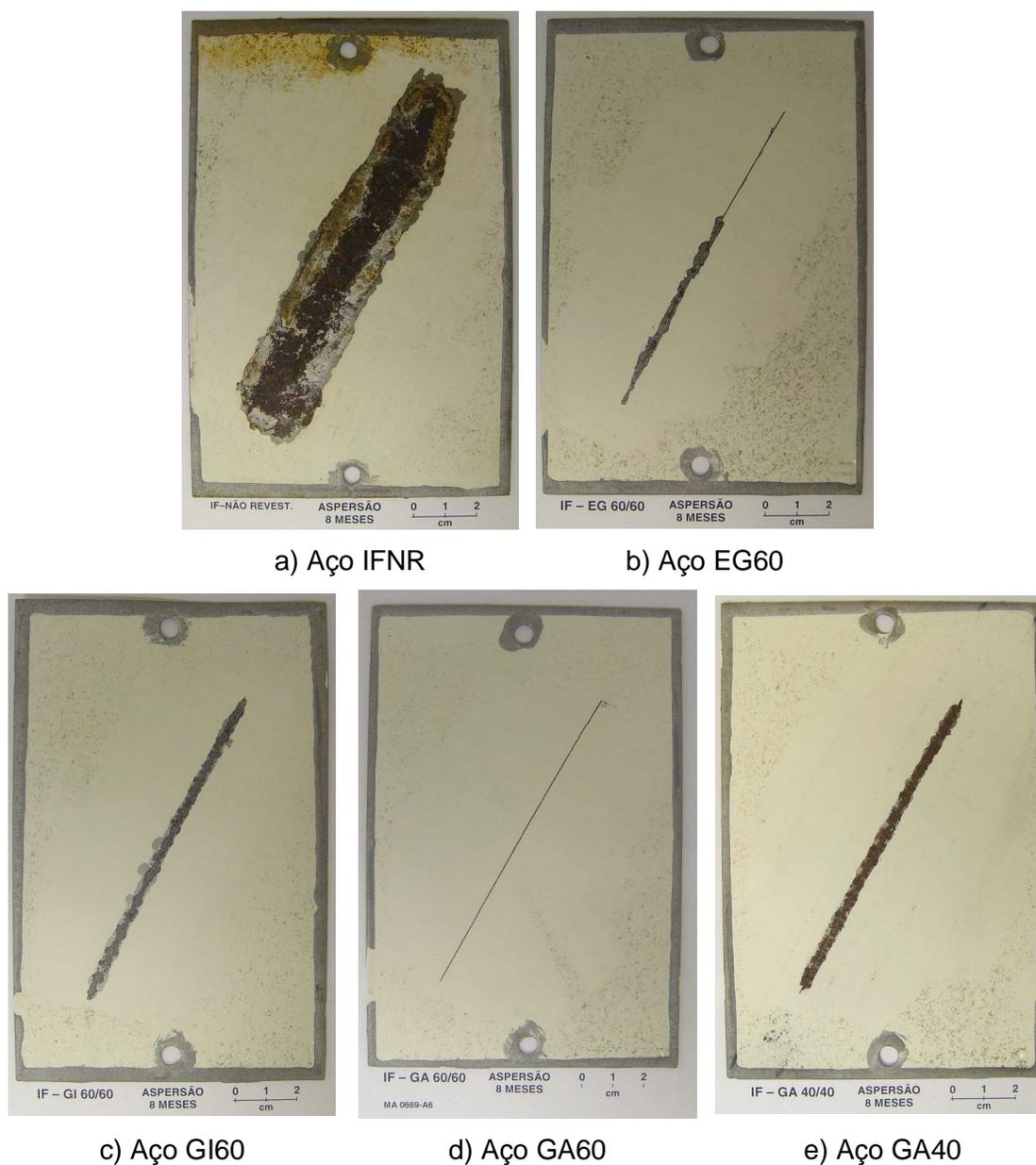


Figura 5.28 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 8 meses de teste de campo com aspersão de solução salina, ISO 11474.

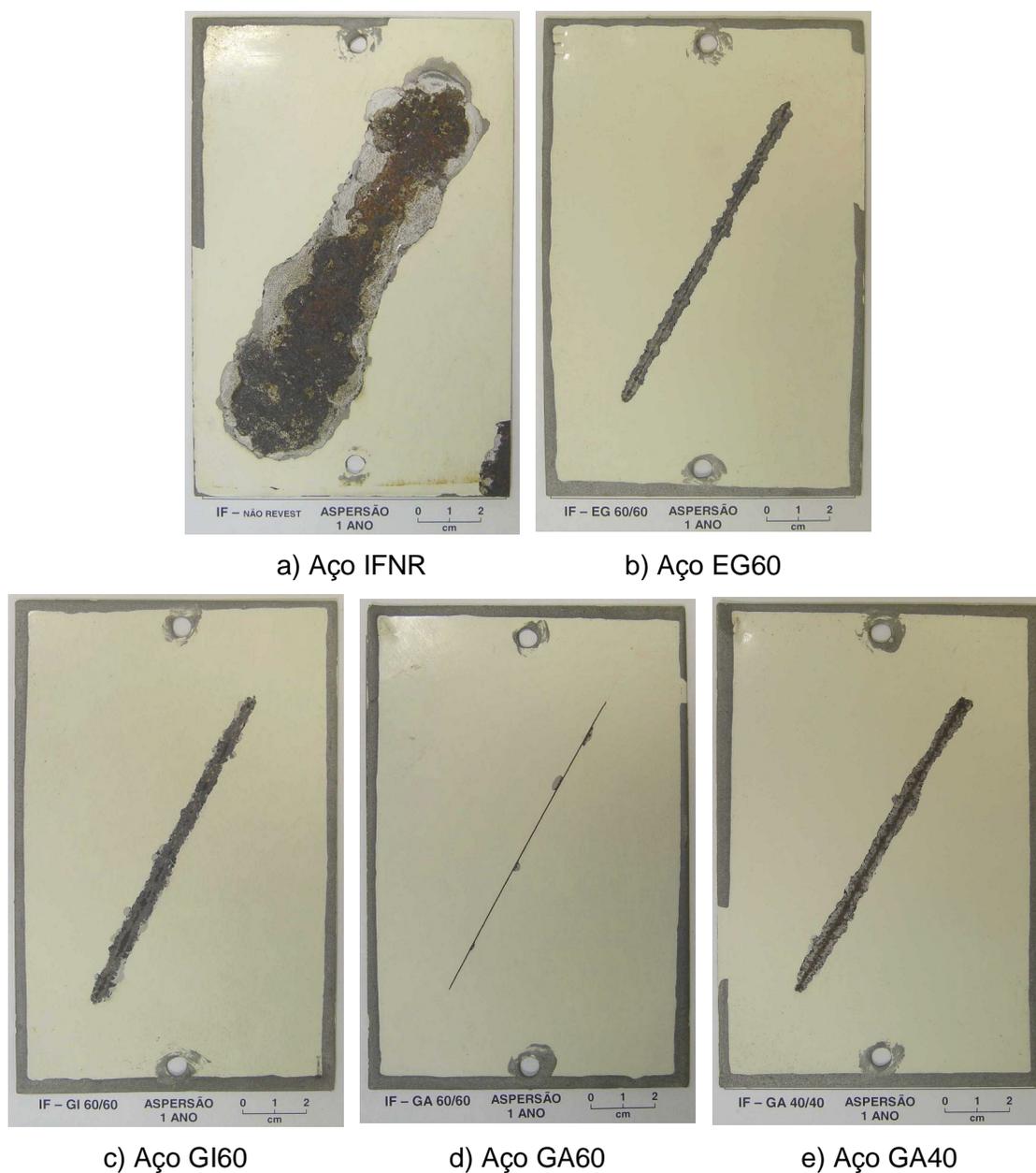


Figura 5.29 – Aspecto dos corpos-de-prova dos aços IFNR, EG60, GI60, GA60 e GA40 após 12 meses de teste de campo com aspersão de solução salina, ISO 11474.

Conforme apresentado nas figuras 5.0 e 5.0, o processo corrosivo também ocorreu somente na região de danificação mecânica da película seca de tinta e, neste caso, houve perfuração apenas no aço IFNR, após 12 meses de exposição.

O melhor desempenho do aço GA60, para o sistema de pintura adotado neste trabalho, pode ser atribuído às características do revestimento metálico. Como mostrado nas figuras 5.0 e 5.0, a formação de compostos intermetálicos intermediários de zinco-ferro devido ao tratamento térmico aplicado na camada de zinco dos aços GA60 e GA40 proporcionam à superfície desse revestimento irregularidades que auxiliam na ancoragem do esquema de pintura⁽²²⁾. Além disso, a presença do elemento químico ferro no revestimento metálico permite a formação de fosfilita durante o processo de fosfatização, contribuindo para que a camada de fosfato apresente melhor resistência a meios alcalinos e a processos de desidratação/hidratação, promovendo maior resistência à corrosão do sistema de pintura.

No caso do aço GA40 o que influenciou seu desempenho foi a sua menor massa de revestimento metálico.

5.2.5 – Influência da massa de revestimento metálico na resistência à corrosão dos aços GA40 e GA60

Nas figuras 5.30 a 5.32 apresenta-se a análise da influência da massa de revestimento metálico na resistência à corrosão dos aços GA40 e GA60, referentes aos testes realizados neste estudo.

Pela análise das figuras mencionadas anteriormente, à medida que a massa de revestimento metálico aumentou houve uma redução do avanço médio de corrosão, conforme esperado, independentemente do tipo de teste e de sua duração.

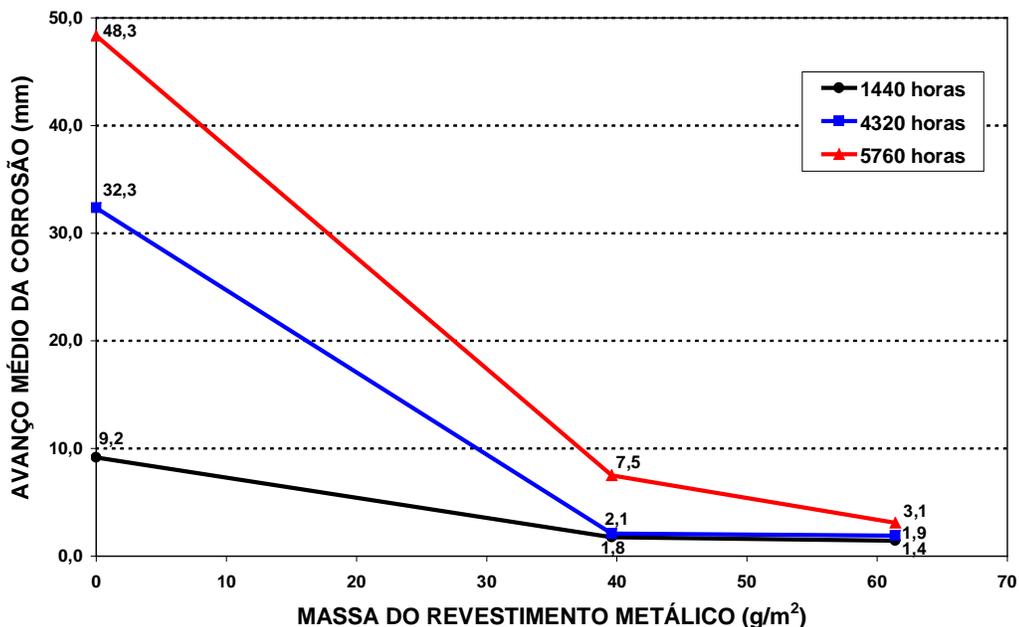


Figura 5.30 – Influência da massa de revestimento metálico na resistência ao avanço médio de corrosão do aço Usigal-GA (GA40 e GA60) após 1440h, 4320h e 5760h do teste SAE J2334/Modo manual.

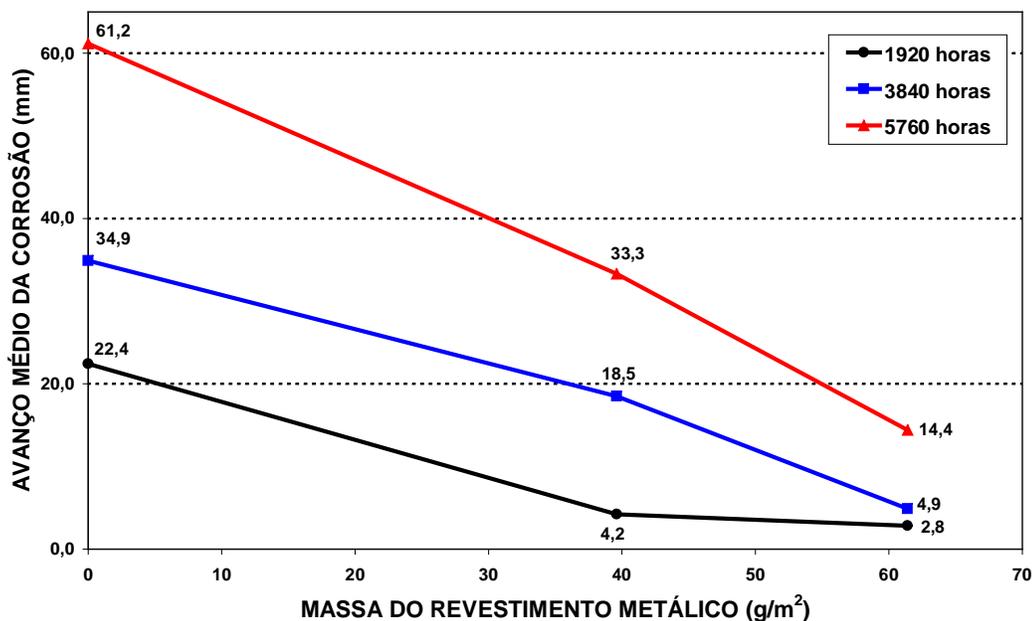


Figura 5.31 – Influência da massa de revestimento metálico na resistência ao avanço médio de corrosão do aço Usigal-GA (GA40 e GA60) após 1920h, 3840h e 5760h de teste GM 9540P.

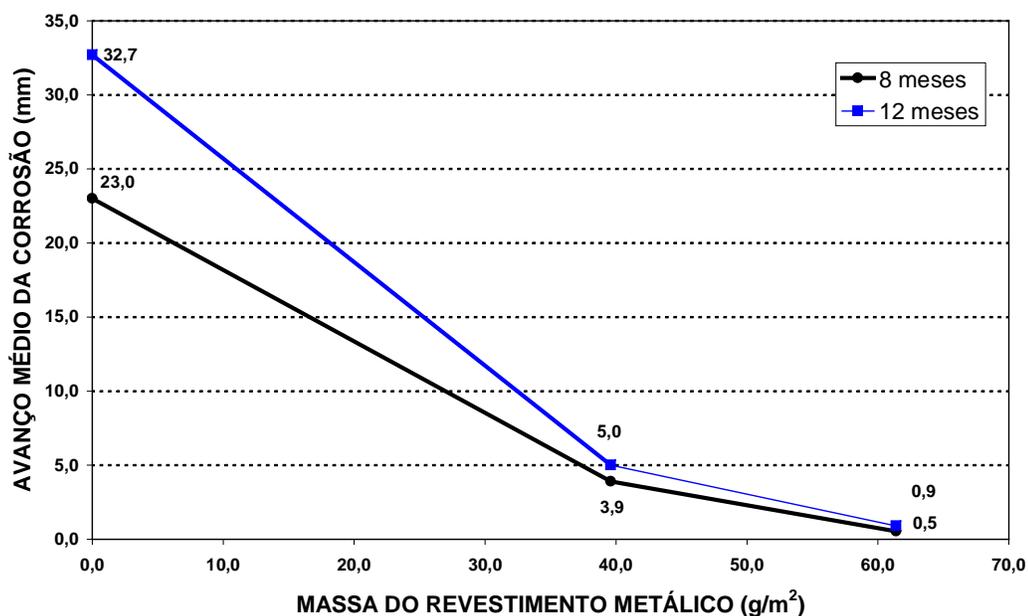


Figura 5.32 – Influência da massa de revestimento metálico na resistência ao avanço médio de corrosão aço Usigal-GA (GA40 e GA60) após oito e doze meses de teste de campo com aspensão de solução salina, ISO 11 474.

Evidentemente, quanto maior for a massa de revestimento metálico maior será a barreira física e a proteção catódica proporcionada pelo revestimento contra os agentes corrosivos presentes no meio de teste.

No entanto, para que a proteção por barreira oferecida pelo revestimento metálico seja efetiva, é necessário que haja uma camada de revestimento entre o aço e o meio ambiente. Da mesma forma, para que a proteção catódica do zinco seja eficiente, é indispensável que os elétrons oriundos da dissolução do zinco — corrente anódica — sejam em número suficiente para contrabalançar os elétrons necessários para que o aço não sofra corrosão — corrente catódica. Em ambos os casos a massa de revestimento é determinante.

Assim, quando a espessura da camada de zinco é muito reduzida, os mecanismos de proteção por barreira e catódico não conseguem proteger o aço, deixando-o prematuramente exposto às condições ambientais. Os óxidos de zinco formados durante o processo corrosivo são normalmente mais compactos que os de ferro⁽⁵²⁾. Como os óxidos de ferro são volumosos, porosos e pouco aderentes, à medida que vão crescendo passam a exercer uma ação mecânica, semelhante a de uma cunha, sob a película seca de tinta^(43,46,47,52), criando dessa forma novas frentes de corrosão. Com o tempo ocorrerá a perfuração do material, pois a quantidade de zinco disponível

também não será suficiente para proteger catodicamente o aço nas regiões danificadas da película de tinta.

6 – CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização – composição química dos aços, massa, composição química e morfologia do revestimento metálico e da camada de fosfato, espessura e aderência da película seca de tinta – mostraram que os corpos-de-prova foram amostrados e preparados corretamente, estando aptos a serem submetidos aos testes de avaliação de resistência à corrosão escolhidos neste trabalho.

Observou-se que o aço IFNR apresentou, em todos os testes, maior avanço médio e maior penetração máxima da corrosão em relação aos aços com revestimento metálico: EG60, GI60, GA40 e GA60.

Verificou-se, também, em todos os testes de corrosão, que para o esquema de pintura automobilístico adotado o aço galvanizado a quente (GA60) com tratamento térmico da camada de zinco para a formação de soluções sólidas intermetálicas intermediárias de zinco-ferro apresentou a melhor resistência à corrosão do que os aços revestidos com zinco hexagonal e sem esse tratamento (EG e GI). Atribuiu-se esse melhor desempenho às características físico-químicas das camadas de zinco-ferro do aço GA60. As presenças de ferro na forma de compostos intermetálicos intermediários de zinco-ferro e desses compostos intermetálicos na superfície do revestimento contribuem para a melhor aderência da película seca de tinta. O primeiro, permite a formação de camadas de fosfato com fases cristalinas (fosfilita) mais resistentes a meios alcalinos e a processos de desidratação/hidratação e o segundo a formação de irregularidades que atuam como superfície de ancoragem, complementando a função da camada de fosfato.

Com a melhoria do sistema de pintura praticado pela indústria automobilística, o tempo despendido nos testes acelerados cíclicos de corrosão aumentou de um modo geral. Em particular, o emprego do teste SAE J2334/Modo manual para avaliar a resistência de aços revestidos com zinco fosfatizados e pintados demandou muito tempo, podendo comprometer o desenvolvimento de melhorias e até mesmo de novos produtos. No presente estudo foram necessários entre 60 dias a 180 dias para classificar a resistência à corrosão dos aços, o que para um teste acelerado é muito tempo. Como no teste SAE J2334/Modo manual os corpos-de-prova ficam secos nos finais de semana e, conseqüentemente, interrompe-se o processo corrosivo, o tempo real em que os corpos-de-prova são submetidos a ciclos de umidificação e secagem e de ataque por agentes corrosivos, ou seja, em processo de corrosão, reduz em cerca

de 30%. Essa situação pode exigir mais tempo de exposição dos corpos-de-prova para a obtenção de resultados significativos. Além disso, a concentração de sais na solução de aspersão do teste SAE J2334 foi abrandada propositalmente pela equipe que o elaborou⁽⁹⁾, tornando-o menos agressivo, o que reforça a necessidade de maior tempo de teste comparativamente ao GM 9540P.

Para aqueles laboratórios que não possuem câmara de teste automática capaz de executar o teste em questão, a solução é ou substituí-lo por outros mais rápidos, ou atuar na concentração e no tempo de aspersão de sua solução salina, ou ainda no tempo de superfície úmida dos corpos-de-prova.

Sugere-se como alternativa ao teste SAE J2334/Modo manual a utilização do teste GM 9540P ou do teste de campo com aspersão de solução salina descrito na norma ISO 11474.

O teste de campo com aspersão de solução salina apresentou resultados comparáveis aos do teste GM 9540P e vantagens de duração muito menor do que a dos testes não-acelerados de corrosão, além de custo mais baixo do que os testes acelerados cíclicos de corrosão.

Como era esperado, à medida que a massa de revestimento metálico dos aços *galvannealed* (GA) aumentou houve uma redução do avanço médio de corrosão, independentemente do tipo de teste e de sua duração. Atribuiu-se este resultado ao efeito barreira e à proteção catódica proporcionada pelo revestimento metálico contra os agentes corrosivos presentes no meio de teste.

O teste GM 9540P, após 3840h, mostrou-se muito agressivo para os aços deste estudo, principalmente para o aço *galvannealed*, GA40, de menor massa de revestimento.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Repetir o presente estudo utilizando-se o teste SAE J2334 no modo automático, de modo avaliar a adequação dessa condição de teste em discernir aços fosfatizados e pintados;
- b) Utilizar sistemas de pintura de outras indústrias automobilísticas para efeitos comparativos;
- c) Desenvolver estudos para determinar adesivos mais adequados para o teste de aderência de películas secas de tintas pelo método de tração.

8 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados deste estudo considerados relevantes foram os seguintes:

- O trabalho mostra a importância do tipo e da massa de revestimento metálico na resistência à corrosão de aços fosfatizados e pintados na indústria automobilística. A redução pura e simples da massa de zinco com o objetivo de reduzir custos pode levar a resultados de resistência à corrosão que comprometem a vida útil dos produtos.
- Para os aços e esquemas de pintura adotados neste estudo, o teste SAEJ2334:2003/Método manual somente foi capaz de distinguir a resistência à corrosão após 3 testes completos(180 ciclos), ou seja, seis meses. Tal fato, praticamente inviabiliza a utilização do método manual no desenvolvimento de materiais e esquemas de pintura.

9 – TRABALHOS ELABORADOS

1. MARQUES, R. J. A.; ALVARENGA, E. A.; MOREIRA J. G.; GODOY, G. C. D.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M. - Resistência à Corrosão de Aços IF, Revestidos com Zinco e Ligas de Zinco-ferro, Fosfatizados e Pintados na Indústria Automobilística. In: INTERCORR 2008. 28º CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO E 2º INTERNATIONAL CORROSION MEETING. Recife-PE, 12 a 16 de maio de 2008.
2. MARQUES, R. J. A.; ALVARENGA, E. A.; GODOY, G. C. D.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M. -Avaliação da Capacidade do Teste SAE J2334/Modo manual em Distinguir a Resistência à Corrosão de Aços Revestidos com Zinco, Fosfatizados e Pintados. In: CONTRIBUIÇÃO TÉCNICA AO 63º CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS. Santos, SP, 28/julho a 1/agosto de 2008.

10 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVARENGA, E. A.; MOREIRA, J. G., BUONO, V. T. L. Influência da Massa da Camada de Zinco na Resistência à Corrosão de Aços Eletro galvanizados Fosfatizados e Pintados. In: 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, RJ, 24 a 27 de Julho de 2006.
2. ZHANG, X. G. A., GOODWIN, F. E. Software for Predicting Zinc Coating Life. International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, (GALVATECH), Brussels: 2001, p.311-316.
3. SHAFFER, R. J., LUTZE, F. The New SAE Cyclic Corrosion Standard, J2334 – A Simulation in the Laboratory of Automotive Corrosive Environments” EUROCORR 2000.
4. LUTZE, F. W. SMITH, K. A., MASON, R., NYMBERG, D., THOMPSON, L. S., MEADE, C., McQUISTON, L., SINGLETON, R., HANDSY, C. Update on the Developments of SAE J2334 Laboratory Cyclic Corrosion Test, Advances in Coatings & Corrosion Prevention, Society of Automotive Engineers SP-1770: 2003, p.11-16.
5. OSTERMILLER, M. R., TOWNSEND, H. E. On Vehicle Cosmetic Corrosion Evaluations of Coated and Cold and Cold-Rolled Steel Sheet. SAE Technical Paper 932335, Automotive Corrosion and Prevention Conference Proceedings, P-268, Society of Automotive Engineers: 1993, p.65-83.
6. TOWNSEND, H. E., SIMPSON, M. W., VAN DER LINDLE, W. B., McCUNE, D. C., License Plate Cosmetic Corrosion Test of Automotive Coated Steel Sheet. CORROSION: 1999, 55(4), p.406-411.
7. GRANATA, R. D., MOUSSAVI-MADANI M. Characterization of Corrosion Products and Corrosion Mechanisms on Automotive Coated Steels Subjected to Field and Laboratory Exposure Tests. SAE Technical Paper 970736, Corrosion Prevention Conference, SO-1265, 1993, p.85-97.
8. TOWNSEND, H. E. Round-Robin Evaluation of a New Standard Laboratory Test for Cosmetic Corrosion. In Corrosion Prevention, SP-1265, Society of Automotive Engineers, 1997, p.53-68.
9. LUTZE, F W; Mc CUNE, D C; SHAFFER, R J; SMITH, K; THOMPSON, L S; TOWNSEND, H. E. Interlaboratory Testing to Evaluate Improvements in the Precision of the SAE J2334 Cyclic Corrosion Test. 5th International Conference on Zinc And Zinc Alloy Coated Steel Sheet. (GALVATECH):Belgium, 2001, p.287-294.
10. RABELO, G. B. Avaliação Comparativa De Aços Livres de Interstícios (IF) e Aços Endurecíveis por Envelhecimento na Cura da Pintura (BH) da Classe de 220 MPa de Limite de Escoamento. In: Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia Metalúrgica e Minas da UFMG. Belo Horizonte, fevereiro de 1999.

11. HUTCHINSON, W. B. Development and Control of Annealing Textures in Low-Carbon Steels. *International Metals Review*: v. 29, n. 1, 1984, p.25-42.
12. GUPTA, I., BHATTACHARYA, D. Metallurgy of Formable Vacuum Degassed Interstitial-Free Steels. *Metallurgy of Vacuum Degassed Steels*: 1990, p.43-72.
13. ASAMURA, T. Recent Development of Modern LC and ULC Sheet Steels in Japan. *Modern LC and ULC Sheet Steels for Cold Forming: Processing and Properties*: v.1, 1998, p. 1-14.
14. BLECK, W., BODE, R., HAHN, F. J. Production and Properties of IF Steel. *Thyssen Technische Berichte*: v. 1, 1990, p. 69-85.
15. DUBOIS, M. Present & Future of The Hot Dip Galvanized Process. *Proceeding of The International Conference on Zinc And Zinc Alloy Coated Steel Sheet, (GALVATECH)*, Chicago: 1995.
16. ALVARENGA, E. A., MACHADO, G. O., SOUZA, J. G., OLIVEIRA, G. A., Implantação da linha de galvanização eletrolítica da Usiminas. *Contribuição Técnica n. 2359 especial para a revista METALURGIA & MATERIAIS*. São Paulo, jan./1994.
17. FERNANDES, J. N., KOBAYASHI, M., REIS, D. T. Linha de Galvanização por Imersão a Quente da Unigal. *CONGRESSO ANUAL DA ABM*, Rio de Janeiro. São Paulo: ABM, 2000. p. 414 a 419.
18. GUTTMANN M. Diffusive Phase Transformations in Hot Dip Galvanizing. *Materials Science Forum*: v. 155-156, 1994, p. 527-548.
19. KATO C., KOUMURA H., UESUGI Y., MOCHIZUKI K. Influence of Phase Composition on Formability of Galvannealed Steel Sheet. *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*. The Minerals, Metals & Materials Society: 1993, p. 241-249
20. NAKAMORI, T., SHIBUYA, A. Effects of Galvannealing Conditions and Coating Weight on Powdering Resistance of Galvannealed Steel Sheet. *Corrosions-Resistant Automotive Sheet Steels*: Chicago, Illinois, USA, v. 24-39, 1988, p. 139-148
21. YASUDA, A., KOUMURA, H., YAMATO, K. Development of High Performance Galvannealed Steel for Outer Panels of Automotives. *World Materials Congress, 1998*, Chicago. *Corrosion-resistant automotive sheet steels*. Chicago: ASM International, 1988. p. 45-53.
22. SAKURAI, M. IMOKAWA, I. YAMASAKI, Y. HASHIMOTO, S. INAGAKA, J., YAMASHITA, M. Effect of Surface Modification on Coefficient of Friction of Galvannealed Steel Sheets. *5th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. (GALVATECH)*: Belgium, 2001, p. 65-72.
23. DAVIES, G. *Materials for Automobile Bodies*. Elsevier Editor, 277p. Oxford, 2003.
24. ROWLAND, D. H. *Metallography of Hot Dipped Galvanized Coatings*. *Transactions of The ASM*: v. 40, 1948, p. 983-1111.

25. BUSTAMANTE, G. O. Avaliação de Desempenho do Aço Eletrolgalvanizado Pré-fosfatizado em relação a Resistência à Corrosão. Rio de Janeiro: Dissertação de Mestrado. Universidade federal do Rio de Janeiro, COPPE: Maio, 2000.
26. SANKARA NARAYANAN, T. S. N. - Surface Pretreatment by Phosphate Conversion Coatings - A REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE, v. 9, n. 2, p. 130-177, 2005.
27. RAUSH et alli The Phosphating of Metals, 1st ed., Ohio, USA, ASM International, 1990.
28. TEGEHALL, P. E., AUGUSTSSON, P. E., Proceeding 9th Scandinavian Corrosion Congress, Copenhagen, 1983, p. 315.
29. PARANHOS, R. M. V. Avaliação da Resistência à Corrosão Atmosférica de Aços Fosfatizados e Pintados para Aplicação na Indústria da Construção Civil. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2002.
30. ALVARENGA, E. A. Estudo do Comportamento Eletroquímico do Zinco em Meios Ácidos Contendo Fosfatos. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 1991.
31. YOSHIHARA, T.; OKITA, H. - Phosphate Coating Techniques for Car Bodies. TRANSACTIONS ISIJ, v. 23, n. 11, 1983, p.984-993.
32. LEIDHEISER, H., Corrosion of Painted Metals – a Review, CORROSION 38, 1982, p. 374-383.
33. SUZUKI, I. Corrosion-Resistant Coatings Technology, Corrosion Technology Series, P. A. Schweitzer (ed.) Marcel Dekker, New York, 1989.
34. VAN EIJSBERGEN, J. F. H. Thermosetting Powder Coatings on Hot Dip Galvanized Steel - a Duplex Top Performance System. International Galvanizing Conference, Elsevier, 1994.
35. AUTO/STEEL PARTNERSHIP. A Guide to Corrosion Protection for Passenger Car and Light Truck Underbody Structural Components. Southfield, Michigan.
36. DAVIDSON, D., THOMPSON, L., LUTZE, F., TIBURCIO, B., SMITH, K., MEADE, C., MACKIE, T., McCUNE, D., TOWNSEND, H., TUSZYNSKI, R. Perforation Corrosion Performance of Autobody Steel Sheet in On-vehicle and Accelerated tests, Advances in Coatings & Corrosion Prevention, Society of Automotive Engineers SP-1770: 2003, p. 45-63.
37. SATOH, H., SHIMOGORI, K., NISHIMOTO, H., MIKI, K., IKEDA, K., IWAI M., SAKAI, H., NOMURA, S. Analysis of perforation corrosion of cold-rolled and galvanized steel sheets by extreme-value statistics, SAE Technical Paper No. 862018, Society of Automotive Engineers. Automotive Corrosion and Prevention Conference, Dearbon, Michigan, 1986, p. 8-10.

38. ITO, Y., HAYASHI, K., KATO, C., MIYOSHI, Y. A study on simulated and accelerated corrosion test Methods for automotive Precoated steel sheet. Proceedings of the International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, GALVATECH, 1989, Tokyo, p. 493-499.
39. MASSINON, D., DAUCHELLE, D., CHARBONNIER, J.C. On the contribution of electrochemical methods in the study of corrosion mechanisms in automotive body steel sheets, Materials Science Forum, v. 44-45, 1989, p. 461-476.
40. SHASTRY, C. R., TOWNSEND, H. E., Mechanisms of cosmetic corrosion in painted zinc and zinc-alloy-coated sheet steels, CORROSION 45, 1989, p. 103-118.
41. SHASTRY, C. R., TOWNSEND, H. E. Failure mechanisms of painted sheet steel in a chipping corrosion test. In: Proceedings of the International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, GALVATECH, TOKYO, 1989, p. 511-518.
42. MIYOSHI, Y., KITAYAMA, M., NISHIMURA, K., NAITO, S. Cosmetic corrosion mechanism of zinc and zinc alloy coated steel sheet for automobiles, SAE Technical Paper No. 850007, Society of Automotive Engineers International Congress and Exposition, Detroit, 1982, p. 22-26.
43. VAN OOIJ, W. J., SABATA, A. Effect of paint adhesion on the under-film corrosion of painted precoated steels, National Association of Corrosion Engineers Corrosion'91 Conference, Cincinnati, 1991, Paper No. 417.
44. MASSINON, D. DAUCHELLE, D.: Recent progress towards the understanding of underfilm corrosion of coated steels used in the automotive industry, Proceeding of the International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, GALVATECH, 1989, Tokyo, 1989, p.585-595.
45. KUROKAWA, S. YAMATO, K. ICHIDA, T. A. Study on cosmetic and perforation corrosion test procedures for automotive steel sheets, National Association of Corrosion Engineers Corrosion'91 Conference, Cincinnati, 1991, Paper 396.
46. VAN OOIJ, W. J. SABATA, A., STROM, G.: Corrosion of Primed and fully painted precoated automotive steels in atmospheric and scab tests. PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, v. 18, p.147-172, 1990.
47. STANDISH, J. V., WHELAN, G. W., ROBERTS, T. R.: The corrosion behaviour of galvanized and cold rolled steels, SAE Technical Paper No. 831810, Society of Automotive Engineers International Congress and Exposition, Detroit, 1983.
48. FÜRBEETH, W.; STRATMANN, M.- Scanning Kelvin Probe Investigations on the Delamination of Polymeric Coatings from Metallic Surfaces. PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, v. 39, p. 23-29, 2000.
49. FÜRBEETH, W.; STRATMANN, M. - The Delamination of Polymeric Coatings from Electrogalvanised Steel - A Mechanistic Approach. Part 1:

- Delamination from a Defect with Intact Zinc Layer. CORROSION SCIENCE, v. 43, p. 207-227, Feb./2001.
50. FÜRBETH, W.; STRATMANN, M. - The Delamination of Polymeric Coatings from Electrogalvanised Steel - A Mechanistic Approach. Part 2: Delamination from a Defect down to Steel. CORROSION SCIENCE, v. 43, p. 229-241, /2001.
 51. REKNERS, U.; KALNINS, M. - Evaluation of the Protective Properties of Organic Coatings by Using Tape and Blistering Tests. PROGRESS IN ORGANIC COATING, vol. 38, p. 35-42, 2000.
 52. ALVARENGA, E. A., CARNEIRO, R. A., LOPES, P., PARANHOS, R. M. V., LINS, V. F. C. Mecanismo do processo corrosivo em aços com revestimentos metálicos e por pintura submetidos a testes de corrosão In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS - COTEQ, 7ª, Florianópolis, 2003. 11p.
 53. LEIDHEISER JR, H. - Towards a Better Understanding of Corrosion beneath Organic Coatings. CORROSION, v. 39, n. 5, may/1983.
 54. MIYOSHI, Y.: Evaluation technology of corrosion behavior for automotive steel sheet, ISIJ Int. 31 (2), 1991, p.122-133.
 55. TOWSEND, H. E.,: Status of cooperative effort by the automotive and steel industries to develop a standard accelerated corrosion test, Society of Automotive Engineers Automotive Corrosion prevention Conference Proceedings, Dearbon, 1989, Paper n. 892569, p.133-145.
 56. ZHANG, X. G., TRAN, H. Q. Effect of cyclic wetting and drying on corrosion of zinc and steel, in STP 1238, Cyclic Cabinet Corrosion Testing, G. S. Haynes, ASTM, 1995, P. 125-135.
 57. NORMA NBR 8754 - Corpos-de-prova Revestidos e Expostos a Ambientes Corrosivo – Método de Avaliação. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, fev./ 1985.
 58. TRIOLA, M. F. Introdução à Estatística 9ª edição, LTC Editora, Rio de Janeiro, 2005.
 59. ASTM-A90; Test Methods for weight coating on iron and steel articles with Zinc or Zinc-Alloy coating. annual Book of ASTM Standards - Coated Products, V.01.06, 2007.
 60. NORMA NBR 10.443 - Tintas - Determinação da Espessura da Película Seca - Método de Ensaio. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, ago./1988.
 61. NORMA NBR 11.003 - Tintas - Determinação da Aderência. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, abr./1990.
 62. ALVARENGA, E. A. - Influência do Substrato Metálico e da Camada de Zinco na Resistência à 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, p. 1-233. Belo Horizonte, MG, fev./2007.
63. ALVARENGA, E. A.; BUONO, V. T. L. Influência do Substrato Metálico na Resistência à Corrosão de Aços Eletro galvanizados Fosfatizados e Pintados. In: 60º Congresso da ABM – Belo Horizonte, MG, 25 a 28 de Junho de 2005.
 64. Standard SAE J2334 – Laboratory Cyclic Corrosion Test - SAE J2334, SAE - Society of Automotive Engineers, DEC, 2003.
 65. Standard GM 9540P – Accelerated Corrosion Test General Motors Engineering Standards, December 1997.
 66. STANDARD ISO 11474 - Corrosion of metals and Alloys - Corrosion Tests in Artificial Atmosphere - Accelerated Outdoor Test by Intermittent Spraying of Salt Solution (Scab Test). INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1998(E).
 67. ISO 9223 – Corrosion of Metals and Alloys – Corrosivity of Atmospheres – Classification INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1992(E).
 68. NORMA NBR 6924 - Execução de Fotografia a Cores de Corpos-de-prova de Teste de Corrosão - Procedimento. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, dez./1985.
 69. ALVARENGA, E. A. et alli. Relatórios Internos de Projetos e Assessoramentos de Pesquisas. CENTRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DA USIMINAS. Ipatinga, 2001 a 2007.
 70. NORMA NBR 6210 - Preparo, Limpeza e Avaliação da Taxa de Corrosão de Corpos-de-prova em Testes de Corrosão Atmosférica - Procedimento. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, out./1982.

ANEXOS

1. Resultados de análise por difratometria de raios-X da camada de zinco de aços eletrogalvanizados e galvanizados a quente
2. Resultados de análise por difratometria de raios-X da camada de fosfato de aços eletrogalvanizados e galvanizados a quente.
3. Resultados de análise por espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier da camada de fosfato dos aços galvanizados a quente com tratamento térmico da camada de zinco

ANEXO I - Resultados de Análise por Difratoimetria de Raios-X da Camada de Zinco de Aços Eletro galvanizados e Galvanizados a Quente

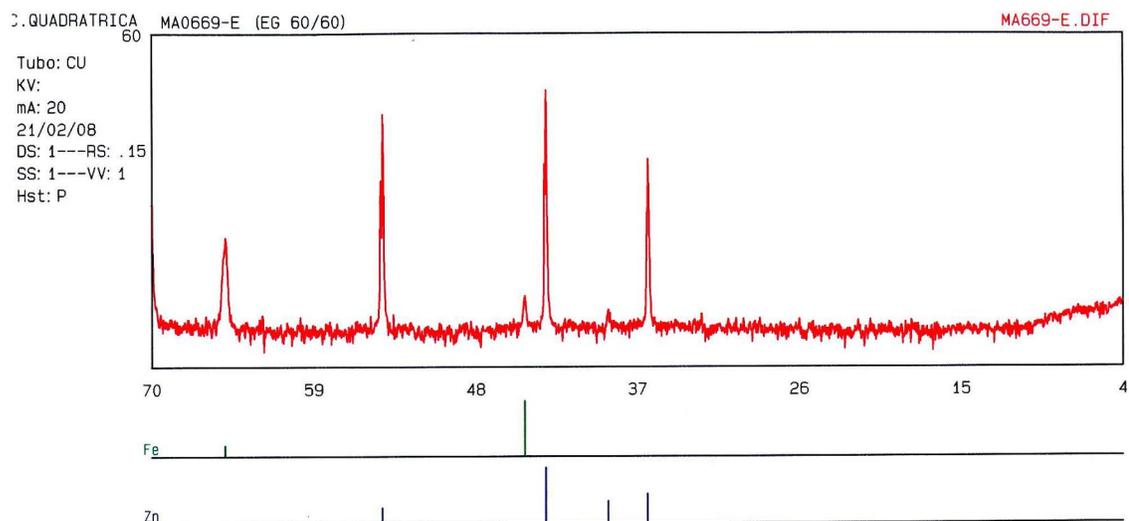


Figura A1.1 - Resultado de determinação de fases na camada de zinco do aço EG60 por difratometria de raios-X.

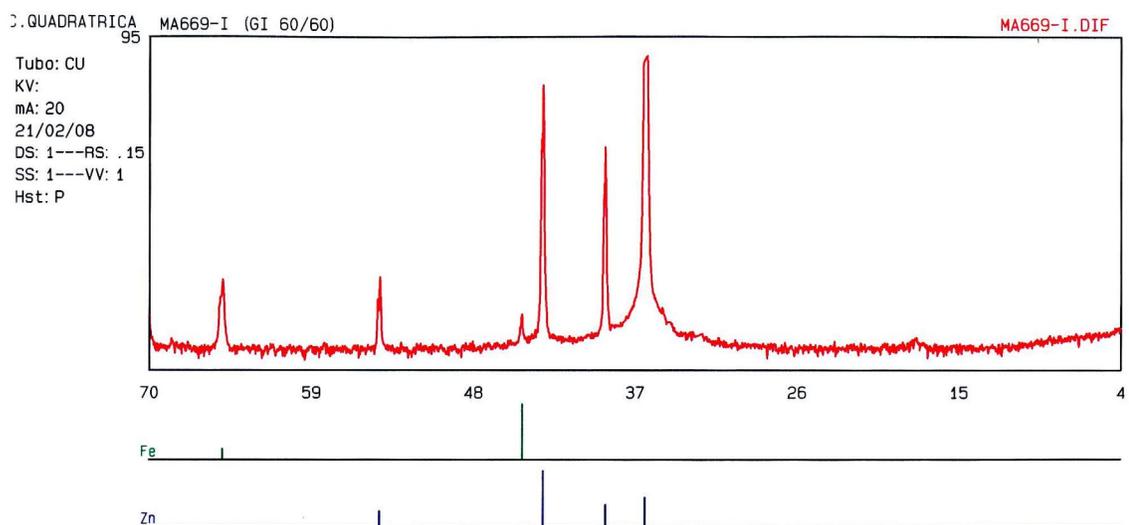


Figura A1.2 - Resultado de determinação de fases na camada de zinco do aço GI60 por difratometria de raios-X.

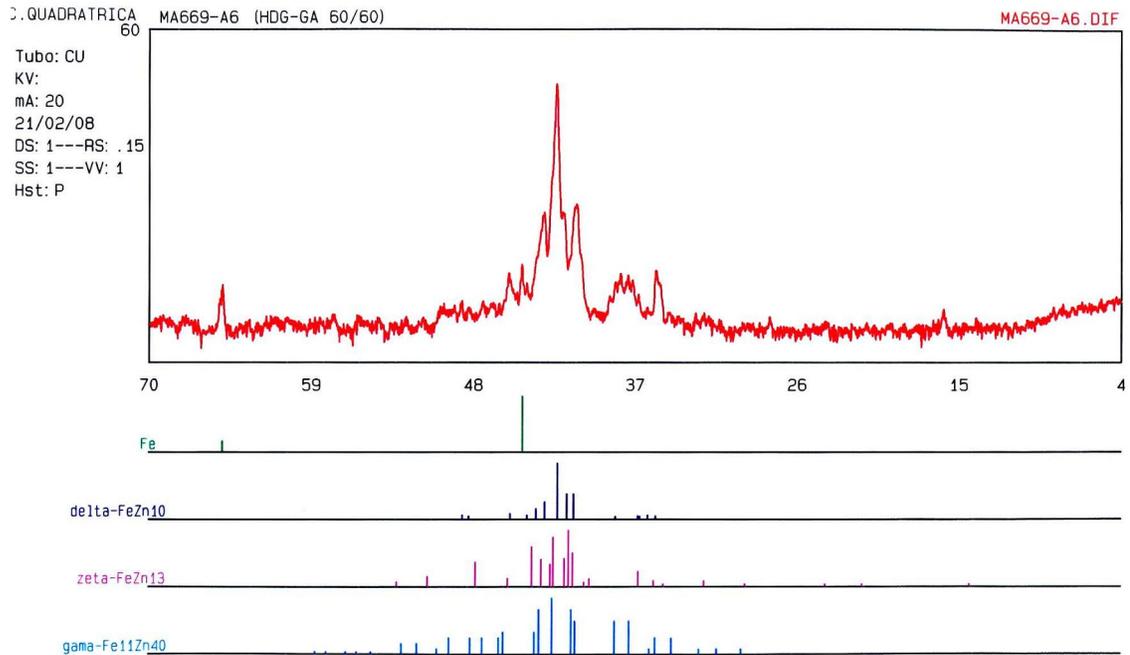


Figura A1.3 - Resultado de determinação de fases (soluções sólidas intermetálicas intermediárias) na camada de zinco do aço GA60 por difratometria de raios-X.

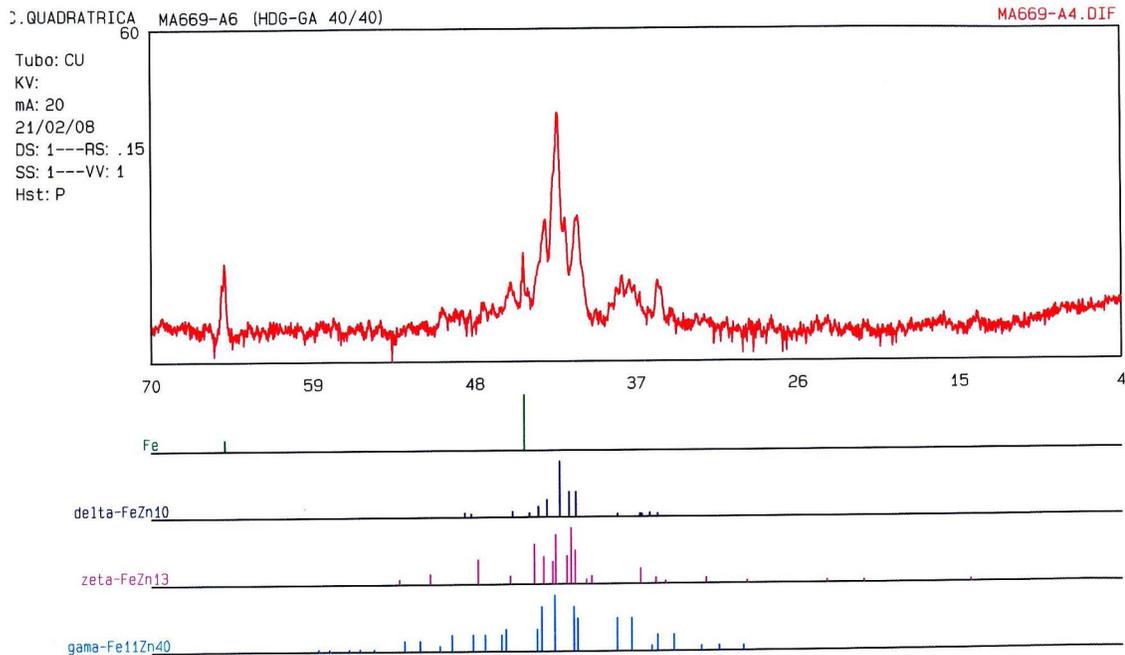


Figura A1.4 - Resultado de determinação de fases (soluções sólidas intermetálicas intermediárias) na camada de zinco do aço GA40 por difratometria de raios-X.

ANEXO II - Resultados de Análise por Difratoimetria de Raios-X da Camada de Fosfato de Aços Eletro galvanizados e Galvanizados a Quente

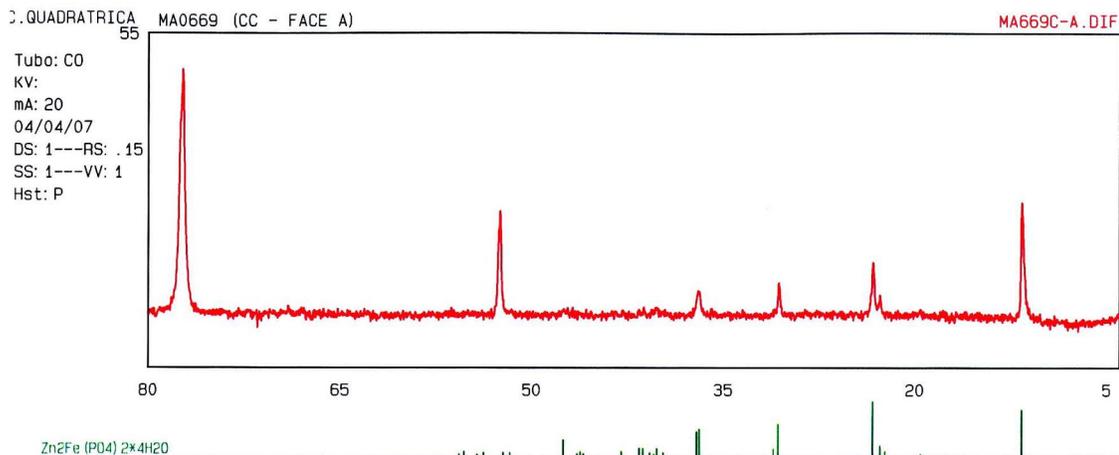


Figura AII.1 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço IFNR por difratometria de raios-X.

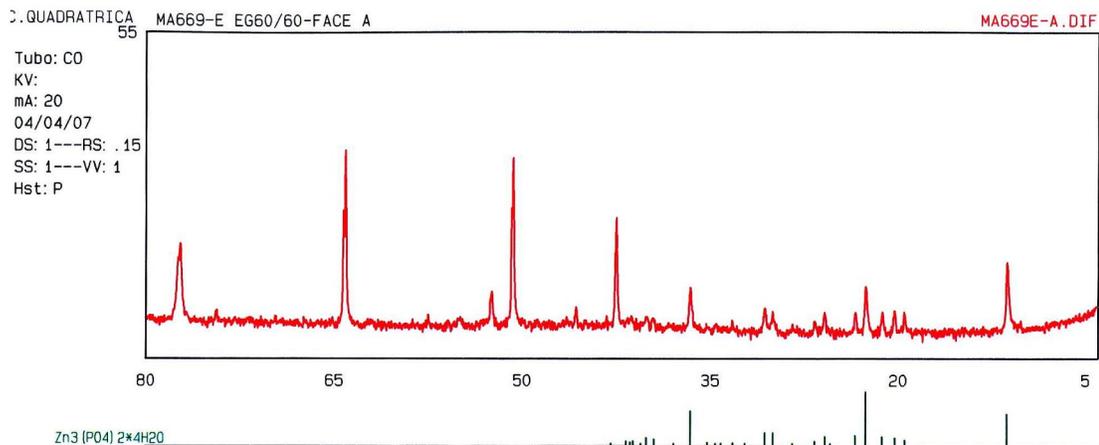


Figura AII.2 – Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço EG60 por difratometria de raios-X.

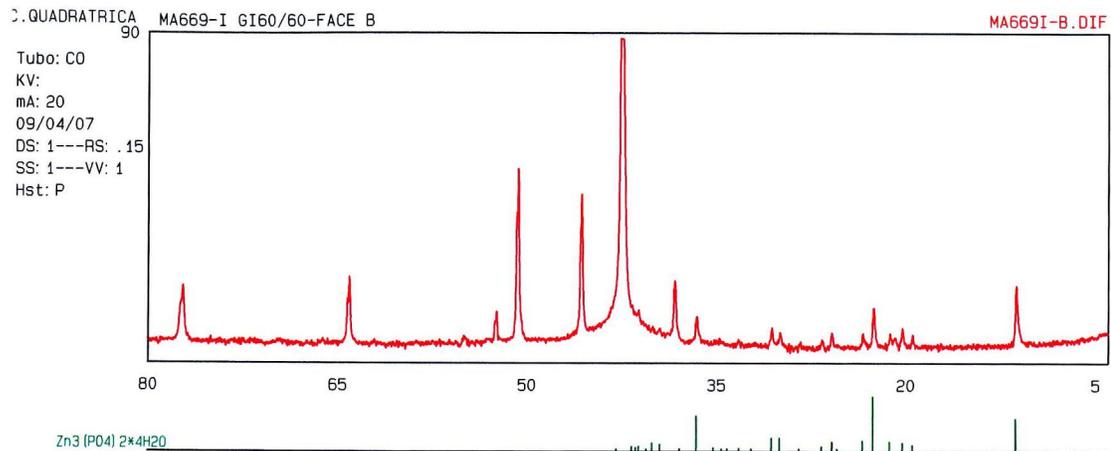


Figura AII.3 – Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço GI60 por difratometria de raios-X.

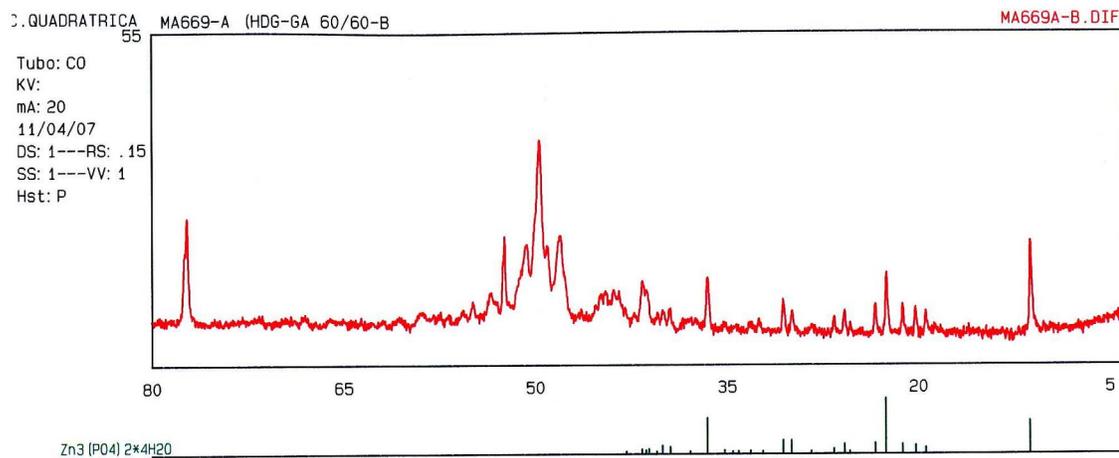


Figura AII.4 – Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço GA60 por difratometria de raios-X.

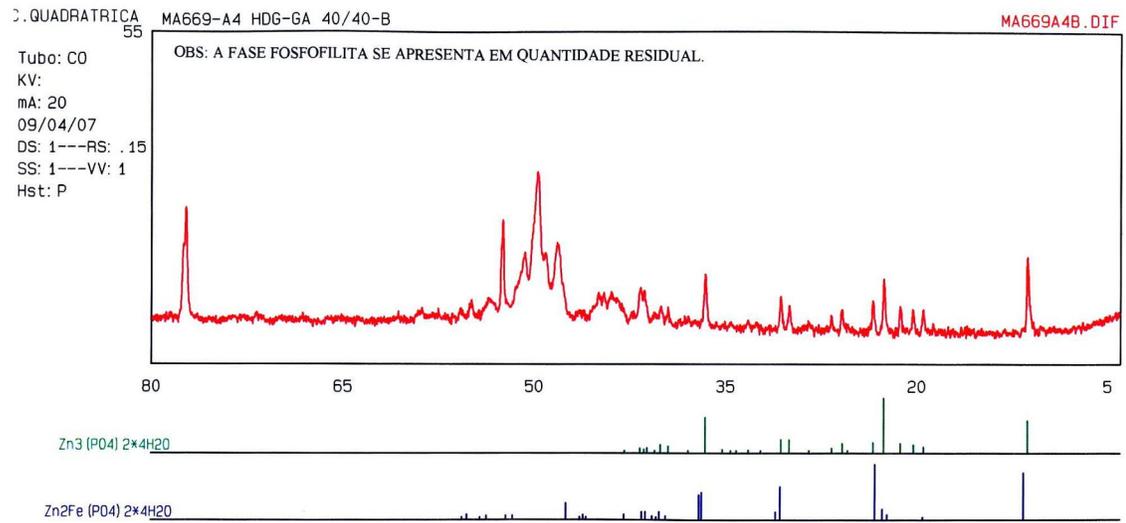


Figura AII.5 – Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço GA40 por difratometria de raios-X.

ANEXO III - Resultados de Análise por Espectroscopia em Infravermelho por Transformada de Fourier da Camada de Fosfato dos Aços Galvanizados a Quente com Tratamento Térmico da Camada de Zinco.

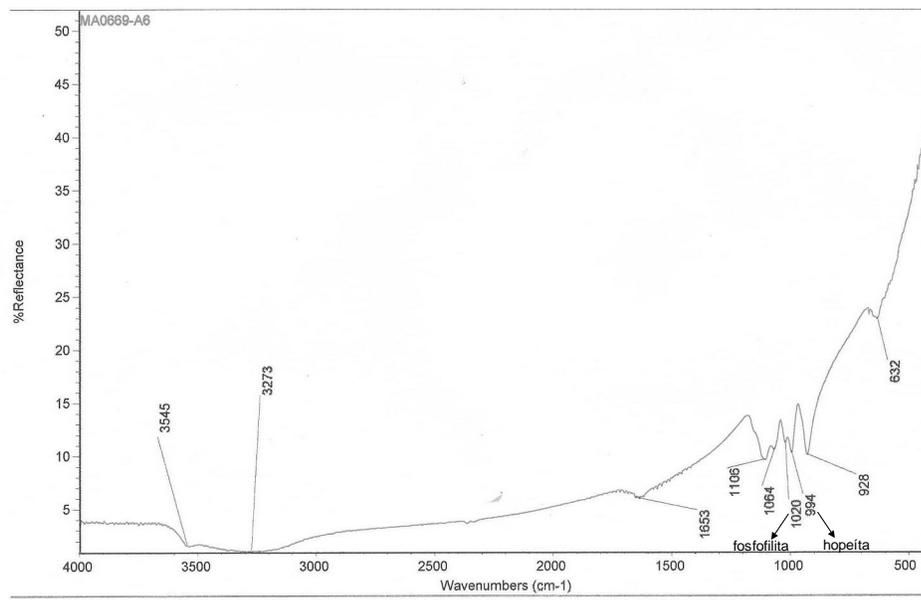


Figura AIII.1 – Resultado do espectro em infravermelho da camada de fosfato do aço GA60.

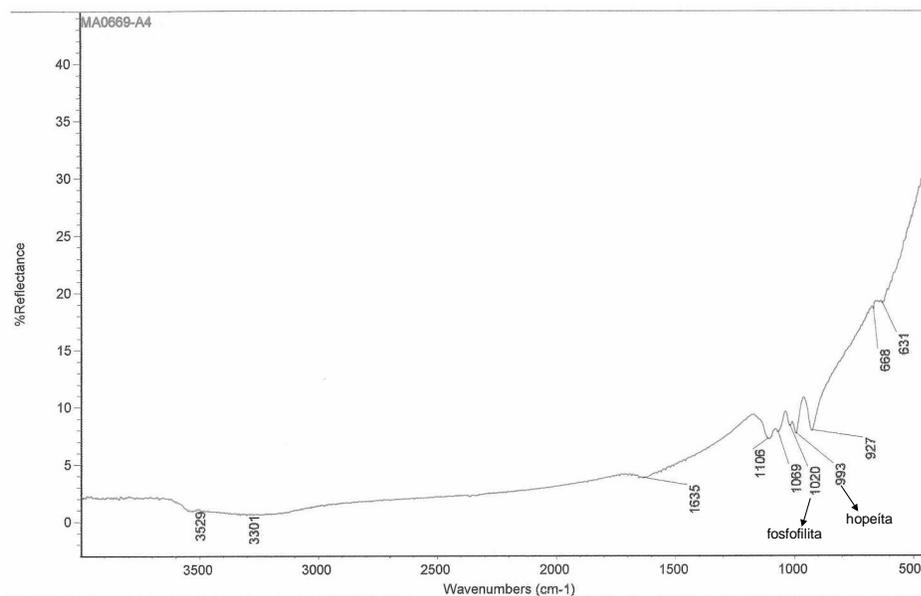


Figura AIII.2 – Resultado do espectro em infravermelho da camada de fosfato do aço GA40.