

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

Tese de Doutorado

**INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO
METÁLICO E DA CAMADA DE ZINCO
NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE
AÇOS ELETROGALVANIZADOS
FOSFATIZADOS E PINTADOS**

Autor: Evandro de Azevedo Alvarenga
Orientador: Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono

fevereiro/2007

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

Evandro de Azevedo Alvarenga

**INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO METÁLICO E DA
CAMADA DE ZINCO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
DE AÇOS ELETROGALVANIZADOS FOSFATIZADOS E
PINTADOS**

**Tese de Doutorado 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
Orientador: Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono**

**Escola de Engenharia da UFMG
Belo Horizonte
fevereiro de 2007**

Dedico este trabalho à tia Nomar, ao João Berto, a minha esposa Rosângela e aos meus filhos Mariana e Guilherme.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono, pelo apoio e orientação na realização do doutorado.

À Superintendência Geral da Usina, à Superintendência do Centro de Pesquisas e à Gerência de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos da Usiminas, pela oportunidade e confiança a mim concedida e pelo incentivo e facilitação no desenvolvimento deste trabalho.

À equipe do Laboratório de Corrosão e Tratamentos Superficiais, em especial aos técnicos José Geraldo Moreira e Pedro Lopes, pela ajuda na realização dos testes de corrosão, pelas discussões e valiosas contribuições técnicas.

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS	IV
SUMÁRIO	V
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XVIII
LISTA DE SÍMBOLOS	XX
RESUMO	XXI
ABSTRACT	XXIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Processo de produção de aços eletro galvanizados.....	12
3.1.1. Aços eletro galvanizados - Usigalve e Usigalve/Plus	12
3.2. Pré-tratamento de Fosfatização dos Aços	19
3.3. Pintura Eletroforética.....	22
1.1.1. Mecanismo de eletrodeposição catódica de tintas	23
1.4. Mecanismo de corrosão dos Aços Carbono para Estampagem	28
1.5. Mecanismo de Corrosão dos Aços com Adições de Cobre e Cromo	29
1.6. Mecanismo de Corrosão dos Aços Revestidos com Zinco	33
1.7. Mecanismo de Corrosão dos Aços Fosfatizados e Pintados (revestidos ou não com zinco).....	35
1.7.1. Delaminação catódica da película de tinta em defeitos com a camada de zinco intacta.....	38
1.7.2. Delaminação catódica da película de tinta em defeitos que atingem o substrato de aço	40
1.7.3. Mecanismo de corrosão dos teste acelerados e não-acelerados de corrosão	43
4. METODOLOGIA	48
4.1. Preparação dos Corpos-de-prova	48
4.1.1. Identificação das amostras	48
4.1.2. Caracterização do substrato metálico.....	48
4.1.3. Caracterização da camada de zinco.....	49
4.1.4. Caracterização da camada de fosfato	50

4.1.5. Fosfatização e pintura.....	51
1.1.6. Avaliação da película seca de tinta.....	52
1.1.7. Preparação dos corpos-de-prova para os testes de corrosão.....	53
1.1.8. Avaliação dos corpos-de-prova após teste de corrosão.....	54
1.2. Avaliação dos Produtos de Corrosão.....	58
1.3. Testes de Corrosão.....	58
1.3.1. Testes acelerados de corrosão.....	58
1.3.2. Testes não-acelerados de corrosão.....	62
1.3.3. Monitoramento das condições ambientais das estações para estudo sobre corrosão atmosférica.....	66
1.3.4. Número de corpos-de-prova utilizados no estudo.....	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
5.1. Avaliação dos Corpos-de-prova.....	68
5.1.1. Caracterização do substrato metálico.....	68
5.1.2. Caracterização da camada de zinco.....	69
5.1.3. Caracterização da camada de fosfato.....	72
5.1.4. Avaliação da película seca de tinta.....	77
1.2. Características dos Testes de Corrosão.....	80
1.2.1. Corrosividade dos testes de corrosão.....	80
1.2.2. Avaliação do mecanismo de corrosão dos testes acelerados e não- acelerados de corrosão.....	82
1.3. Resultados dos Testes Acelerados de Corrosão.....	122
1.3.1. Teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.....	122
1.3.2. Teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.....	130
1.3.3. Teste de campo com aspersão de solução salina.....	139
1.4. Resultados dos Testes Não-acelerados de Corrosão.....	147
1.4.1. Teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.....	149
1.4.2. Teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.....	157
1.4.3. Determinação do avanço total da corrosão sob a película seca de tinta por microscopia eletrônica de varredura.....	168
2. CONCLUSÕES.....	178
3. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO.....	180
4. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	181
5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	182
6. TRABALHOS PUBLICADOS.....	183
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	184
ANEXOS.....	189

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 - Produção de chapas laminadas a quente e a frio e de chapas revestidas com zinco ⁽¹⁾	4
FIGURA 2 - Principais consumidores finais de zinco ⁽²⁾	5
FIGURA 3 - Participação dos principais produtores de chapas revestidas com zinco no mercado brasileiro ⁽³⁾	5
FIGURA 4 - Principais setores consumidores de chapas revestidas com zinco no mercado brasileiro ⁽³⁾	6
FIGURA 5 - Produção anual de automóveis no Brasil ⁽⁴⁾	6
FIGURA 6 - Percentual médio de materiais revestidos utilizado pela indústria automobilística nacional ⁽³⁾	7
FIGURA 7 - Relação entre o desprendimento de zinco e a dureza e a massa do revestimento em testes de arrancamento com rebordo ⁽⁷⁾	9
FIGURA 8 - Efeito da massa do revestimento no desprendimento de zinco ⁽⁸⁾	10
FIGURA 9 - Efeito da massa de revestimento na queda do valor "r" de Lankford de aços revestidos com zinco ⁽¹⁰⁾	10
FIGURA 10 - Efeito da massa de zinco em regiões de dobramento e de baixa umidade na resistência à penetração da corrosão. Veículos submetidos a teste de campo durante 5 anos ⁽¹¹⁾	11
FIGURA 11 - Fluxograma simplificado do processo de galvanização eletrolítica utilizado na produção dos aços Usigalve ⁽³⁾	13
FIGURA 12 - Desenho esquemático de uma célula eletrolítica vertical do tipo Gravitel ⁽¹⁴⁾	14
FIGURA 13 - Detalhe da célula eletrolítica vertical Gravitel e da comporta de alimentação de eletrólito ⁽¹⁴⁾	15
FIGURA 14 - Morfologia da camada de zinco dos aços Usigalve, observada via microscopia eletrônica de varredura ⁽¹⁴⁾	17
FIGURA 15 - Resistência à corrosão do aço Usigalve sem pintura ⁽³⁾	18
FIGURA 16 - Ilustração do mecanismo de eletrodeposição catódica de filmes de tinta ⁽³⁶⁾	24
FIGURA 17 - Aspecto da superfície e da seção do aço carbono convencional, após 6 meses de exposição em atmosfera marinha ⁽³⁾	31
FIGURA 18 - Aspecto da superfície e da seção do aço com adições de cobre e cromo (USI-R-COR-III), após 6 meses de exposição em atmosfera marinha ⁽³⁾	32
FIGURA 19 - Representação esquemática da proteção contra corrosão oferecida pelos revestimentos a base de zinco ⁽³⁾	34

FIGURA 20 - Processo corrosivo sob a camada de tinta em um aço carbono para estampagem revestido por pintura, como resultado de sua corrosão atmosférica ⁽³⁾	37
FIGURA 21 - Representação esquemática das interações de uma amostra pintada com o meio ambiente, principalmente se contém íons cloreto (Cl ⁻) e metais alcalinos (Na ⁺ , Ca ²⁺) ⁽³⁾	43
FIGURA 22 - Representação esquemática do mecanismo de corrosão debaixo da película seca de tinta. Chapa revestida com zinco, fosfatizada e pintada, exposta a meios contendo cloreto, como por exemplo atmosfera marinha ⁽³⁾	44
FIGURA 23 - Classificação da aderência relativa do esquema de pintura, determinada por meio de testes com mandril cônico ⁽⁴⁹⁾	46
FIGURA 24 - 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.	53
FIGURA 25 - Aspecto do corpo-de-prova utilizado nos testes acelerados e não-acelerados de corrosão.....	54
FIGURA 26 - Representação da determinação do avanço e da penetração da corrosão, após testes acelerados e não-acelerados de corrosão.	55
FIGURA 27 - Sistema utilizado para determinação do avanço médio da corrosão.....	56
FIGURA 28 - Ilustração da determinação do avanço total da corrosão medido com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura.	57
FIGURA 29 - Equipamento para testes de corrosão cíclicos Equilam - SSE 1000 Cíclico.	59
FIGURA 30 - Equipamento Q-Fog fabricado pela The Q-Panel Company.....	60
FIGURA 31 - Miniestação de Corrosão da Usiminas para a realização de testes de campo com aspersão de solução salina, segundo norma ISO 11.474 ⁽⁶²⁾	61
FIGURA 32 - Vista geral da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial da Usiminas, localizada em Ipatinga-MG.....	63
FIGURA 33 - Vista geral da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha da Usiminas, localizada em Arraial do Cabo-RJ.....	64
FIGURA 34 - Morfologia da camada de zinco do aço Usigalve 35/35 g/m ²	70
FIGURA 35 - Morfologia da camada de zinco do aço Usigalve 60/60 g/m ²	70
FIGURA 36 - Morfologia da camada de zinco do aço Usigalve/Plus 20/20 g/m ²	71
FIGURA 37 - Morfologia da camada de zinco do aço Usigalve/Plus 30/30 g/m ²	71
FIGURA 38 - Morfologia da camada de zinco do aço Usigalve/Plus 40/40 g/m ²	72
FIGURA 39 - Morfologia da camada de fosfato do aço carbono para estampagem.	73
FIGURA 40 - Morfologia da camada de fosfato do aço USI-R-COR-III.	74
FIGURA 41 - Morfologia da camada de fosfato do aço Usigalve 35/35 g/m ²	74
FIGURA 42 - Morfologia da camada de fosfato do aço Usigalve 60/60 g/m ²	75

FIGURA 43 - Morfologia da camada de fosfato do aço Usigalve/Plus 20/20 g/m ²	75
FIGURA 44 - Morfologia da camada de fosfato do aço Usigalve/Plus 30/30 g/m ²	76
FIGURA 45 - Morfologia da camada de fosfato do aço Usigalve/Plus 40/40 g/m ²	76
FIGURA 46 - Influência das massas de zinco e de fosfato na aderência da película seca de tinta medida pelo método de tração.	79
FIGURA 47 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço carbono para estampagem após 1680h teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	83
FIGURA 48 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço USI-R-COR-III após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	84
FIGURA 49 - Aspecto da seção do aço Usigalve 35/35 g/m ² após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	85
FIGURA 50 - Aspecto da seção do aço Usigalve 60/60 g/m ² após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	86
FIGURA 51 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 20/20 g/m ² após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	87
FIGURA 52 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 30/30 g/m ² após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	88
FIGURA 53 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 40/40 g/m ² após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	89
FIGURA 54 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço carbono para estampagem após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.	91
FIGURA 55 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço USI-R-COR-III após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.	92
FIGURA 56 - Aspecto da seção de aço Usigalve 35/35 g/m ² após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.	93
FIGURA 57 - Aspecto da seção de aço Usigalve 60/60 g/m ² após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.	94
FIGURA 58 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 20/20 g/m ² após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.	95
FIGURA 59 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 30/30 g/m ² após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.	96
FIGURA 60 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 40/40 g/m ² após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.	97
FIGURA 61 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço carbono para estampagem após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.	99

FIGURA 62 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço USI-R-COR-III após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.	100
FIGURA 63 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve 35/35 g/m ² após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.....	101
FIGURA 64 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve 60/60 g/m ² após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.....	102
FIGURA 65 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 20/20 g/m ² após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.	103
FIGURA 66 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 30/30 g/m ² após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.	104
FIGURA 67 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 40/40 g/m ² após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.	105
FIGURA 68 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço carbono para estampagem após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.....	107
FIGURA 69 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço USI-R-COR-III após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.....	108
FIGURA 70 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve 35/35 g/m ² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.....	109
FIGURA 71 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve 60/60 g/m ² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.....	110
FIGURA 72 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 20/20 g/m ² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.....	111
FIGURA 73 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 30/30 g/m ² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.....	112
FIGURA 74 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 40/40 g/m ² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.....	113
FIGURA 75 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço carbono para estampagem após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.	115
FIGURA 76 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço USI-R-COR-III após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.	116
FIGURA 77 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve 35/35 g/m ² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.	117

FIGURA 78 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve 60/60 g/m ² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.	118
FIGURA 79 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 20/20 g/m ² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.	119
FIGURA 80 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 30/30 g/m ² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.	120
FIGURA 81 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 40/40 g/m ² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.	121
FIGURA 82 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I, realizado com os aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.	123
FIGURA 83 - Influência da massa de zinco na resistência ao avanço médio de corrosão, relativo à corrosão vermelha, de aços Usigalve e Usigalve/Plus após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	124
FIGURA 84 - Influência da massa de zinco na resistência à penetração máxima de corrosão de aços Usigalve e Usigalve/Plus após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	124
FIGURA 85 - Influência da massa de zinco na resistência ao avanço médio de corrosão, relativo à corrosão vermelha, de aços Usigalve e Usigalve/Plus após 3360h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	125
FIGURA 86 - Influência da massa de zinco na resistência à penetração máxima de corrosão de aços Usigalve e Usigalve/Plus após 3360h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	125
FIGURA 87 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III após 1680h de ensaio acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	126
FIGURA 88 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m ² e Usigalve 60/60 g/m ² após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	126
FIGURA 89 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m ² , Usigalve/Plus 30/30 g/m ² e Usigalve/Plus 40/40 g/m ² após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	127
FIGURA 90 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III após 3360h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	128
FIGURA 91 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m ² e Usigalve 60/60 g/m ² após 3360h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	128
FIGURA 92 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m ² , Usigalve/Plus 30/30 g/m ² e Usigalve/Plus 40/40 g/m ² após 3360h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.	129
FIGURA 93 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, realizado com aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.	131

FIGURA 94 - Influência da massa de zinco na resistência à penetração máxima de corrosão dos aços Usigalve e Usigalve/Plus após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.....	132
FIGURA 95 - Influência da massa de zinco na resistência ao avanço médio de corrosão, relativo à corrosão vermelha, dos aços Usigalve e Usigalve/Plus após 5760h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.....	132
FIGURA 96 - Influência da massa de zinco na resistência à penetração máxima de corrosão dos aços Usigalve e Usigalve/Plus após 5760h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.....	133
FIGURA 97 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.	134
FIGURA 98 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m ² e Usigalve 60/60 g/m ² após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.	134
FIGURA 99 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m ² , Usigalve 30/30 g/m ² e Usigalve 40/40 g/m ² após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.....	135
FIGURA 100 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III após 5760h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.	136
FIGURA 101 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m ² e Usigalve 60/60 g/m ² após 5760h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.	136
FIGURA 102 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m ² , Usigalve 30/30 g/m ² e Usigalve 40/40 g/m ² após 5760h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.....	137
FIGURA 103 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, realizado com os aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III.	140
FIGURA 104 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, realizado com os aços Usigalve e Usigalve/Plus.	140
FIGURA 105 - Resultados de penetração máxima de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, realizado com os aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III.	141
FIGURA 106 - Resultados de penetração máxima de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, realizado com os aços Usigalve e Usigalve/Plus.....	141
FIGURA 107 - Influência da massa de zinco na resistência ao avanço médio de corrosão dos aços Usigalve e Usigalve/Plus após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.	142
FIGURA 108 - Influência da massa de zinco na resistência à penetração máxima de corrosão dos aços Usigalve e Usigalve/Plus após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.	142
FIGURA 109 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.....	143

FIGURA 110 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m ² e Usigalve 60/60 g/m ² após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.....	143
FIGURA 111 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m ² , Usigalve/Plus 30/30 g/m ² e Usigalve/Plus 40/40 g/m ² após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.	144
FIGURA 112 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III após 6 anos de teste acelerado de campo com aspersão de solução salina.....	145
FIGURA 113 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m ² e Usigalve 60/60 g/m ² após 6 anos de teste acelerado de campo com aspersão de solução salina.....	145
FIGURA 114 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m ² , Usigalve/Plus 30/30 g/m ² e Usigalve/Plus 40/40 g/m ² após 6 anos de teste acelerado de campo com aspersão de solução salina.	146
FIGURA 115 - Resultados de perda de massa dos aços carbono para estampagem e com adições de cobre e cromo após teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial e marinha.	148
FIGURA 116 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial, realizado com os aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III.	150
FIGURA 117 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial, realizado com os aços Usigalve e Usigalve/Plus.	150
FIGURA 118 - Resultados de penetração máxima de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial, realizado com os aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III.	151
FIGURA 119 - Resultados de penetração máxima de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial, realizado com os aços Usigalve e Usigalve/Plus.....	151
FIGURA 120 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III, após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial.....	152
FIGURA 121 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m ² e Usigalve 60/60 g/m ² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial.	152
FIGURA 122 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m ² , Usigalve/Plus 30/30 g/m ² e Usigalve/Plus 40/40 g/m ² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial.	153
FIGURA 123 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III, após 6 anos de teste não-acelerado de corrosão com em atmosfera industrial.....	154
FIGURA 124 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m ² e Usigalve 60/60 g/m ² após 6 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial.....	154
FIGURA 125 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m ² , Usigalve/Plus 30/30 g/m ² e Usigalve/Plus 40/40 g/m ² após 6 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial.	155

FIGURA 126 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha, realizados com os aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III.	158
FIGURA 127 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha, realizado com os aços Usigalve e Usigalve/Plus.	158
FIGURA 128 - Resultados de penetração máxima de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha, realizado com os aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III.	159
FIGURA 129 - Resultados de penetração máxima de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha, realizado com os aços Usigalve e Usigalve/Plus.	159
FIGURA 130 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III após 3 anos de teste de não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.	160
FIGURA 131 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m ² e Usigalve 60/60 g/m ² após 3 anos de teste de não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.	160
FIGURA 132 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m ² , Usigalve/Plus 30/30 g/m ² e Usigalve/Plus 40/40 g/m ² após 3 anos de teste de não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.	161
FIGURA 133 - Aspecto do corpo-de-prova de aço USI-R-COR-III, após 6 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.	162
FIGURA 134 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m ² e Usigalve 60/60 g/m ² após 6 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.	162
FIGURA 135 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m ² , Usigalve/Plus 30/30 g/m ² e Usigalve/Plus 40/40 g/m ² após 6 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.	163
FIGURA 136 - Influência da massa de zinco no avanço médio de corrosão de aços Usigalve e Usigalve/Plus após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.	166
FIGURA 137 - Avanços da corrosão após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I, determinados pelos métodos de análise por imagem e microscopia eletrônica de varredura.	170
FIGURA 138 - Avanços da corrosão após 1920h de teste GM 9540P/B, determinados pelos métodos de análise por imagem e microscopia eletrônica de varredura.	170
FIGURA 139 - Avanço da corrosão em função da massa de zinco após 1680h de teste Ciclado I e três anos e quatro anos de teste de exposição em atmosfera marinha.	172
FIGURA 140 - Avanços da corrosão em função da massa de zinco após 1920h de teste GM 9540P/B e três anos e quatro anos de teste de exposição em atmosfera marinha.	172

FIGURA 141 - Avanços de corrosão após três anos de teste de campo com aspersão de solução salina, determinados pelos métodos de análise por imagem e microscopia eletrônica de varredura.....	173
FIGURA 142 - Avanços da corrosão em função da massa de zinco, após três anos e cinco anos de teste de campo com aspersão de solução salina medidos.....	174
FIGURA 143 - Avanços de corrosão após três anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial, determinados pelos métodos de análise por imagem e microscopia eletrônica de varredura.....	175
FIGURA 144 - Avanços de corrosão após três anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha, determinados pelos métodos de análise por imagem e microscopia eletrônica de varredura.....	175
FIGURA 145 - Avanços de corrosão em função da massa de zinco, após três anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial.	176
FIGURA 146 - Avanços de corrosão em função da massa de zinco, após três anos e quatro anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.	176
FIGURA A.1 - Resultado de determinação de fases na camada de zinco do aço Usigalve 35/35 g/m ² por difratometria de raios-X.....	191
FIGURA A.2 - Resultado de determinação de fases na camada de zinco do aço Usigalve 60/60 g/m ² por difratometria de raios-X.....	191
FIGURA A.3 - Resultado de determinação de fases na camada de zinco do aço Usigalve/Plus 20/20 g/m ² por difratometria de raios-X.....	192
FIGURA A.4 - Resultado de determinação de fases na camada de zinco do aço Usigalve/Plus 30/30 g/m ² por difratometria de raios-X.....	192
FIGURA A.5 - Resultado de determinação de fases na camada de zinco do aço Usigalve/Plus 40/40 g/m ² por difratometria de raios-X.....	193
FIGURA A.6 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço carbono para estampagem por difratometria de raios-X.....	194
FIGURA A.7 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço USI-R-COR-III por difratometria de raios-X.....	194
FIGURA A.8 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço Usigalve 35/35 g/m ² por difratometria de raios-X.....	195
FIGURA A.9 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço Usigalve 60/60 g/m ² por difratometria de raios-X.....	195
FIGURA A.10 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço Usigalve/Plus 20/20 g/m ² por difratometria de raios-X.....	196
FIGURA A.11 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço Usigalve/Plus 30/30 g/m ² por difratometria de raios-X.....	196
FIGURA A.12 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço Usigalve/Plus 40/40 g/m ² por difratometria de raios-X.....	197
FIGURA A.13 - Temperatura média mensal da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.....	198

FIGURA A.14 - Umidade média mensal da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.....	198
FIGURA A.15 - Teor de cloreto médio anual da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.....	199
FIGURA A.16 - Teor de sulfato médio anual da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.....	199
FIGURA A.17 - Teor de partículas sedimentáveis média anual da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.	200
FIGURA A.18 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG em 2004.	200
FIGURA A.19 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG em 2005.	201
FIGURA A.20 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG em 2006.	201
FIGURA A.21 - Temperatura média anual da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.....	202
FIGURA A.22 - Umidade média anual da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.....	202
FIGURA A.23 - Teor de cloreto médio anual da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.....	203
FIGURA A.24 - Teor de sulfato médio anual da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.....	203
FIGURA A.25 - Teor de partículas sedimentáveis média anual da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.	204
FIGURA A.26 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG em 2004.	204
FIGURA A.27 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG em 2004.	205
FIGURA A.28 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG em 2005.	205
FIGURA A.29 - Temperatura média mensal da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ.....	206
FIGURA A.30 - Umidade média mensal da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ.....	206
FIGURA A.31 - Teor de cloreto médio anual da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ.....	207
FIGURA A.32 - Teor de sulfato médio anual da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ.....	207
FIGURA A.33 - Teor de partículas sedimentáveis média anual da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ.	208
FIGURA A.34 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ em 2003.	208

- FIGURA A.35 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ em 2004. 209
- FIGURA A.36 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ em 2005. 209

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA I - Resistência à corrosão atmosférica dos aços USI-R-COR e do aço Usigalve, fosfatizados e pintados em uma indústria automobilística ⁽³⁾	8
TABELA II - Valores de pH na interface fosfato/pintura para aços carbono para estampagem e galvanizado a quente ⁽³⁶⁾	26
TABELA III - Relação dos aços utilizados na avaliação da influência do substrato metálico e da camada de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizados e pintados.	49
TABELA IV - Taxa de corrosão de diferentes materiais expostos Miniestação de Corrosão da Usiminas ⁽³⁾	62
TABELA V - Taxa de corrosão de diferentes materiais expostos na Estação de Corrosão Atmosférica Industrial da Usiminas ⁽³⁾	64
TABELA VI - Taxa de corrosão de diferentes materiais expostos na Estação de Corrosão Atmosférica Marinha da Usiminas ⁽³⁾	65
TABELA VII - Número de corpos-de-prova utilizados na avaliação da influência do substrato metálico e da massa de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizados e pintados.....	67
TABELA VIII - Composição química dos aços utilizados na avaliação da influência do substrato metálico e da massa de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizado e pintados.....	68
TABELA IX - Resultados da determinação da massa e da composição química da camada de zinco dos aços Usigalve e Usigalve/Plus.	69
TABELA X - Resultados da caracterização da camada de fosfato dos aços utilizados na avaliação da influência do substrato metálico e da camada de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizado e pintados.	73
TABELA XI - Resultados da determinação da espessura e da aderência da película seca de tinta dos aços utilizados na avaliação da influência do substrato metálico e da camada de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizado e pintados.....	77
TABELA XII - Taxa de corrosão dos testes acelerados e não-acelerados de corrosão.	81
TABELA XIII - Resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I, realizado com aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.	123
TABELA XIV - Resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, realizado com aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.	131

TABELA XV - Resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, realizado com aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.	139
TABELA XVI - Resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial, realizado com os aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.....	149
TABELA XVII - Resultados de avanço médio de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha, realizado com os aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.....	157
TABELA XVIII - Resultados da determinação do avanço total da corrosão por microscopia eletrônica de varredura após os testes Ciclado I, GM 9540P/B, de campo com aspersão de solução salina e de exposição em atmosfera industrial e marinha; realizados com os aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.....	169

LISTA DE SÍMBOLOS

Anfavea	- Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores;
CC	- aço carbono para estampagem;
EG	- aço carbono para estampagem eletrogalvanizado pelo processo Gravitel;
EG 35	- aço carbono para estampagem eletrogalvanizado com camada de zinco de 35/35 g/m ² ;
EG 60	- aço carbono para estampagem eletrogalvanizado com camada de zinco de 60/60 g/m ² ;
EG 20P	- aço USI-R-COR-III eletrogalvanizado com camada de zinco de 20/20 g/m ² ;
EG 30P	- aço USI-R-COR-III eletrogalvanizado com camada de zinco de 30/30 g/m ² ;
EG 40P	- aço USI-R-COR-III eletrogalvanizado com camada de zinco de 40/40 g/m ² ;
GI	- aço galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco;
GA	- aço galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco;
Gravitel	- processo de deposição eletrolítica de zinco desenvolvido pela empresa austríaca Andritz/Ruthner-Division;
N	- aço carbono para estampagem;
%p/p	- fração percentual da massa de um determinado elemento químico em relação à massa da amostra;
r	- índice Lankford ou coeficiente de anisotropia, comumente utilizado para determinar a conformabilidade dos materiais;
RIII	- aço USI-R-COR-III;
USI-R-COR-III	- aço carbono para estampagem com adições de cobre, cromo e níquel que lhe confere resistência à corrosão atmosférica;
Usigalve	- aço carbono para estampagem eletrogalvanizado por meio do processo Gravitel;
Usigalve/Plus	- aço USI-R-COR-III eletrogalvanizado por meio do processo Gravitel;
V _{EHS}	- diferença de potencial [V] entre um metal e o eletrodo de hidrogênio saturado.
V _{EHS}	- diferença de potencial [V] entre um metal e o eletrodo de calomelano saturado [Hg, Hg ₂ Cl ₂ KCl (solução saturada), cujo potencial é de + 0,2415 V _{EHS} .

RESUMO

A indústria automobilística tem utilizado na fabricação de seus produtos aços eletrolgalvanizados com espessuras variando de 50 g/m² a 60 g/m², o que, de um modo geral, não é muito problemático do ponto de vista da resistência à corrosão atmosférica. No entanto, alguns fabricantes de veículos automotores adquirem aços eletrolgalvanizados com massas de camada de zinco iguais ou inferiores a 40 g/m², o que é preocupante, pois massas de camada de zinco muito baixas não conseguem proteger satisfatoriamente o aço contra a corrosão.

Assim, foi proposto este estudo no sentido de verificar a influência da massa de zinco na resistência à corrosão de aços eletrolgalvanizados fosfatizados e pintados. Além disso, avaliou-se, também, a viabilidade técnica de utilizar aços da série Usigalve/Plus, cujo substrato metálico é o aço USI-R-COR-III — que possui características de resistência à corrosão atmosférica —, com camadas de zinco mais finas, de modo a melhorar a conformabilidade dos aços revestidos mediante a redução da espessura da camada de zinco.

Para a realização deste estudo, foram produzidos, em escala industrial, aços Usigalve/Plus com massa de zinco de 20/20 g/m², 30/30 g/m² e 40/40 g/m². Como referência, para a avaliação da resistência à corrosão atmosférica, utilizou-se os aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III e Usigalve, esses últimos com camadas de zinco de 35/35 g/m² e 60/60 g/m².

Os corpos-de-prova usados neste estudo foram preparados na indústria automobilística. Antes dos testes de corrosão os corpos-de-prova foram caracterizados quanto às camadas de zinco e de fosfato e à película seca de tinta. Para avaliar a resistência à corrosão realizou-se testes acelerados cíclicos de corrosão (Ciclado I e GM 9540P/B) e de campo com aspersão de solução salina e não-acelerados de corrosão com exposições em atmosferas industrial e marinha, utilizando-se as estações para estudo sobre corrosão atmosférica da Usiminas localizadas em Ipatinga-MG e Arraial do Cabo-RJ, respectivamente.

O presente estudo mostrou que a massa de zinco e o substrato metálico exercem papéis preponderantes na resistência à corrosão atmosférica dos aços eletrolgalvanizados, fosfatizados e pintados.

Os aços eletro galvanizados (Usigalve/Plus) produzidos com substratos metálicos com características de resistência à corrosão atmosférica (aços USI-R-COR-III) apresentaram desempenho contra a corrosão superior ao dos aços eletro galvanizados fabricados com substrato de aço sem característica de resistência à corrosão atmosférica.

A redução pura e simples da massa de zinco com o objetivo de solucionar os problemas de conformabilidade dos aços eletro galvanizados não é uma boa alternativa; pois dependendo da quantidade de zinco escolhida a resistência à corrosão dos aços revestidos com zinco é inferior a dos aços com características de resistência à corrosão atmosférica sem esse revestimento, ambos fosfatizados e pintados.

O benefício da utilização de aços eletro galvanizados fabricados com substrato metálico com características de resistência à corrosão atmosférica é ainda maior quando se considera que massas menores de zinco podem ser empregadas, melhorando conseqüentemente o desempenho desses materiais nos processos de conformação e de soldagem; mantendo, ainda, os mesmos resultados de resistência à corrosão obtidos pelos aços eletro galvanizados convencionais de mesma classe.

Para esquemas de pintura semelhantes aos utilizados neste estudo pode-se empregar as curvas de avanço médio da corrosão versus massa de zinco como referência de cálculo da espessura da camada de zinco, caso contrário é necessária a construção de tais curvas.

Palavras-chave: Aços revestidos, substrato metálico, zinco, resistência à corrosão, mecanismo de corrosão.

ABSTRACT

The automobile industry has used electrogalvanized steels sheet with zinc layer masses varying from 50 g/m² to 60 g/m² for the manufacture of its products, which is generally not very problematic from the point of view of atmospheric corrosion resistance. However, nowadays some car makers use electrogalvanized steels with zinc layer mass equal to or even less than 40 g/m², which is concerning because a too low zinc layer mass do not satisfactorily protect the steel against corrosion.

Thus this study was proposed in order to investigate the influence of the zinc layer mass on the corrosion resistance of phosphatized and painted electrogalvanized steels. Moreover, it also evaluates the technical viability of using the Usigalve/Plus steel, whose metallic substrate is the USI-R-COR-III steel — which has characteristics of atmospheric corrosion resistance —, with thinner zinc layers, in order to improve the formability of the steel through the reduction of the zinc layer mass.

For this study, Usigalve/Plus steels with zinc mass of 20/20 g/m², 30/30 g/m² and 40/40 g/m² were produced in an industrial scale. As a reference for the evaluation of the atmospheric corrosion resistance, a drawing quality carbon steel, a USI-R-COR-III steel and a Usigalve steel were also used, the latter ones with zinc layer masses of 35/35 g/m² and 60/60 g/m².

The test specimens used in this study were prepared by a car manufacturer. Before the corrosion tests the zinc and phosphate layers and the dry paint film were characterized. Cyclic accelerated corrosion tests (Cycled I and GM 9540P/B), field tests with saline solution spray and non-accelerated corrosion test at the Usiminas atmospheric corrosion stations located in Ipatinga-MG (industrial atmosphere) and Arraial do Cabo-Rio de Janeiro (marine atmosphere) were conducted in order to evaluate the corrosion resistance of the steels.

This study shows that both the zinc layer mass and the metallic substrate play an important role in the corrosion resistance of phosphatized and painted electrogalvanized steels.

The electrogalvanized steels (Usigalve/Plus) produced with metallic substrate with atmospheric corrosion resistance characteristics (USI-R-COR-III steel) presented

higher corrosion resistance than the electrogalvanized steels manufactured with carbon steel substrate without atmospheric corrosion resistance.

The pure and simple reduction of the zinc mass with the objective of solving the problems associated with formability of the electrogalvanized steels is not a good option because depending on the amount of zinc used, the corrosion resistance of electrogalvanized steels is lower to that of uncoated corrosion resistant steels with atmospheric corrosion resistance characteristics.

The benefits of using electrogalvanized steels with atmospheric corrosion resistance characteristics are still higher when one considers that lower zinc layer masses could be used, thus improving the material performance in the forming and welding processes, while still keeping the same corrosion resistance of conventional electrogalvanized steels of the same class.

For painting schemes similar to the ones used in this study the curves of mean corrosion advance versus zinc mass can be used as a reference for the calculation of the zinc layer thickness, otherwise the construction of such curves is necessary.

Key words: Coated steels, metallic substrate, zinc, corrosion resistance, corrosion mechanism.

1. INTRODUÇÃO

Uma das maiores mudanças ocorridas nos últimos anos em relação à aplicação do aço como elemento estrutural, foi a utilização de revestimentos metálicos a base de zinco para aplicações que exigem maior resistência à corrosão.

No entanto, a utilização de aços revestidos com zinco em grande escala trouxe também alguns problemas, como o desprendimento de partículas do revestimento, que ocasionam defeitos superficiais nos painéis estampados, e o rompimento dos materiais, que provocam paradas durante os processos de conformação. Como a principal causa desses problemas é a espessura da camada de zinco, a solução passa necessariamente pela redução da massa de zinco. No entanto, a diminuição da massa de zinco cria outro tipo de problema, ou seja, a perda de resistência à corrosão, a principal finalidade para a utilização de aços revestidos com zinco na fabricação de bens duráveis.

A solução encontrada para resolver os problemas advindos da utilização de aços revestidos com zinco foi o emprego de substratos metálicos mais resistentes à corrosão atmosférica, de modo a reduzir a camada de zinco e, assim, atender às necessidades de mercado; sem afetar a resistência à corrosão.

O aço escolhido como substrato metálico foi um aço carbono para estampagem que apresenta características de resistência à corrosão atmosférica obtidas por meio de adições de elementos de liga, principalmente cobre e cromo, durante seu processo de produção. Esse aço é fabricado na Usiminas desde o final da década de 70 e atualmente está em sua terceira geração, sendo comercializado com nome de aço USI-R-COR-III.

A utilização de camadas mais finas de zinco para revestir os aços com adições de cobre e cromo se justifica uma vez que é de consenso a boa resistência à corrosão atmosférica apresentada por esses aços, após fosfatização e pintura. Assim, uma camada de zinco mais fina iria melhorar a resistência à corrosão dos aços com adições de cobre e cromo sem alterar significativamente seu desempenho durante os processos de conformação. Além disso, a resistência à corrosão desses aços estaria próxima daquela dos aços eletrolgalvanizados de maior massa de zinco.

Para avaliar o desempenho dos aços com adições de cobre e cromo eletro galvanizados com camadas de zinco mais finas, da ordem de 20/20 g/m², 30/30 g/m² e 40/40 g/m², foram realizados testes acelerados cíclicos de corrosão e testes não-acelerados de corrosão atmosférica. Como referência utilizou-se um aço carbono eletro galvanizado com camadas de zinco maiores, da ordem de 35/35 g/m² e 60/60 g/m².

2. OBJETIVOS

- Avaliar a resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizados e pintados, tendo como substrato metálico um aço resistente à corrosão atmosférica, obtido por meio de adições de elementos de ligas, principalmente o cobre e o cromo.
- Avaliar o emprego de camadas de zinco na faixa de 20/20 g/m² a 40/40 g/m² na resistência à corrosão atmosférica de aços eletro galvanizados fosfatizados e pintados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A utilização de revestimentos a base de zinco como agente de proteção contra corrosão dos aços é, de um modo geral, um dos métodos mais efetivos que se tem na indústria de bens de consumo duráveis. Em 2003 a produção de chapas revestidas na Europa Ocidental, nos Estados Unidos e no Japão foi maior que a das chapas laminadas a frio, figura 1.

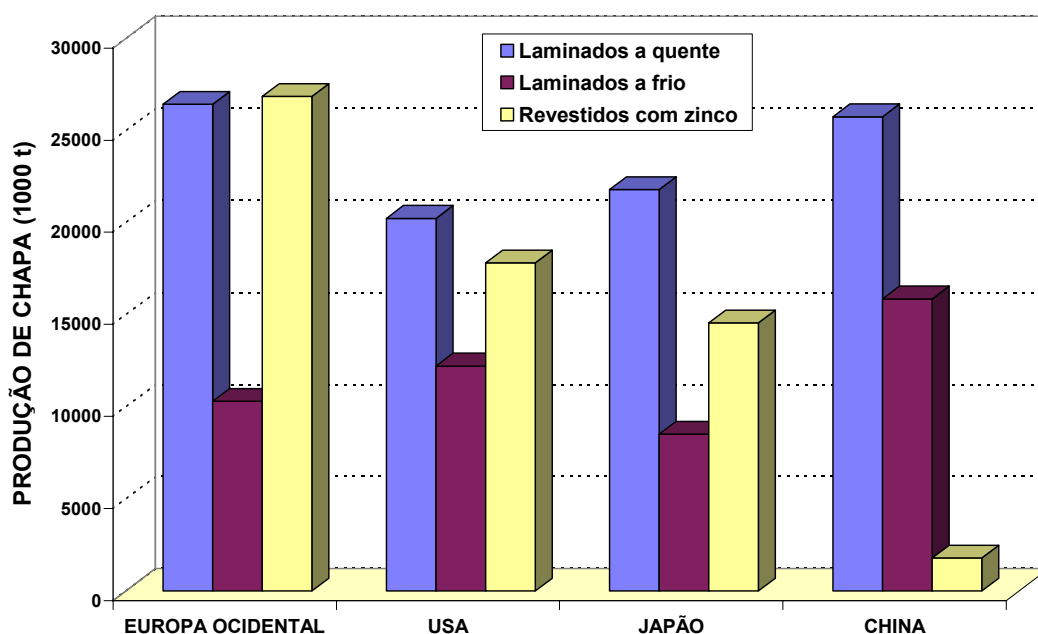


FIGURA 1 - Produção de chapas laminadas a quente e a frio e de chapas revestidas com zinco⁽¹⁾.

O consumo de zinco vem aumentando ano a ano. Os 21 países economicamente mais desenvolvidos são responsáveis por 86% do consumo global desse elemento químico e somente a China contribuiu com 22% desse consumo. A maior parte do zinco despendido é destinada à produção de chapas de aço revestidas; destacando-se como os principais consumidores as indústrias automobilística, da construção civil e elétrica/eletrônica, figura 2.

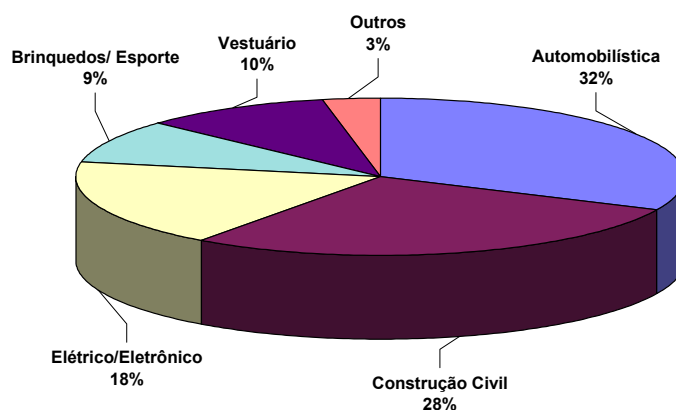


FIGURA 2 - Principais consumidores finais de zinco⁽²⁾.

O mercado brasileiro de aços revestidos com zinco iniciou-se há algumas décadas e atendia principalmente aos setores de distribuição, da construção civil, de tubos de pequeno diâmetro e de utilidades domésticas. A partir da década de 80, o mercado começou a procurar por novas tecnologias para a fabricação de produtos mais duráveis, com maior resistência à corrosão e compatíveis com similares existentes no mercado internacional.

Atualmente a capacidade brasileira de produção de chapas revestidas com zinco é de 2.740 mil t/ano, dividida praticamente entre três grandes produtores, conforme indicado na figura 3.

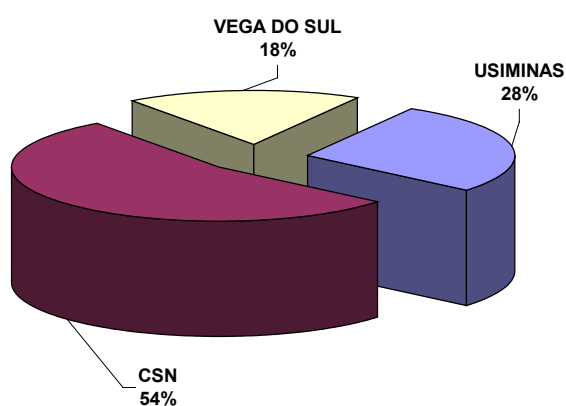


FIGURA 3 - Participação dos principais produtores de chapas revestidas com zinco no mercado brasileiro⁽³⁾.

No Brasil o setor automotivo é também o grande responsável pela demanda de chapas revestidas, consumindo em 2005 cerca de 780 mil toneladas. Na figura 4

mostra-se a participação no mercado interno dos principais consumidores nacionais de chapas revestidas com zinco.

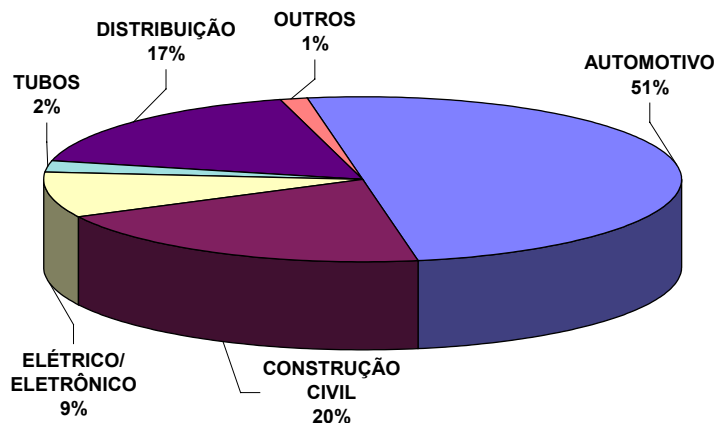


FIGURA 4 - Principais setores consumidores de chapas revestidas com zinco no mercado brasileiro⁽³⁾.

A evolução da produção nacional de automóveis nos últimos quinze anos pode ser vista na figura 5.

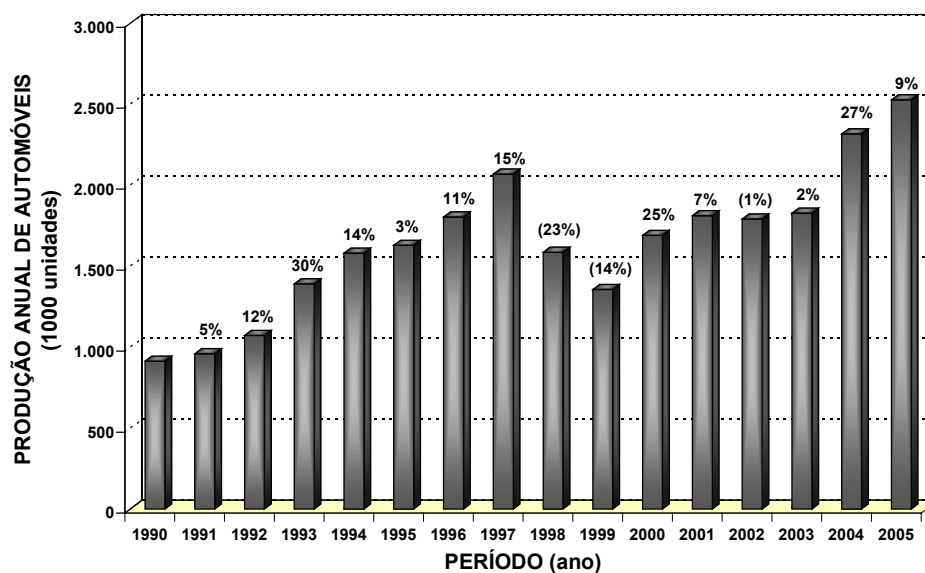


FIGURA 5 - Produção anual de automóveis no Brasil⁽⁴⁾.

A Anfavea espera que a produção brasileira de carros chegue a 3 milhões de unidade por volta de 2009, o que implica em um crescimento médio de 7% ao ano⁽⁴⁾. Não será apenas a produção de carros que crescerá rapidamente e com isso o volume consumido de aços revestidos decorrente desse crescimento, mas aumentará também o percentual de utilização de aços revestidos nos carros produzidos no Brasil.

Atualmente, os carros brasileiros utilizam no mínimo 40% de aços revestidos, enquanto nos países mais desenvolvidos o índice de utilização desse material está próximo de 80%⁽³⁾. No Brasil, há poucos anos esse percentual encontrava-se abaixo de 20%; entretanto, ele deverá aumentar até chegar aos níveis europeus e norte-americanos, uma vez que a regra entre as montadoras é produzir cada vez mais para todas as plataformas carros de classe mundial, comercializáveis em qualquer parte do mundo. Conseqüentemente, espera-se que a demanda da indústria automobilística por aços revestidos cresça pelo menos 15% ao ano ao longo dos próximos cinco anos⁽⁵⁾. Na figura 6 apresenta-se o percentual médio de utilização de aços revestidos por cada montadora instalada no Brasil, estando incluído nesse percentual todo o tipo de veículo comercializado.

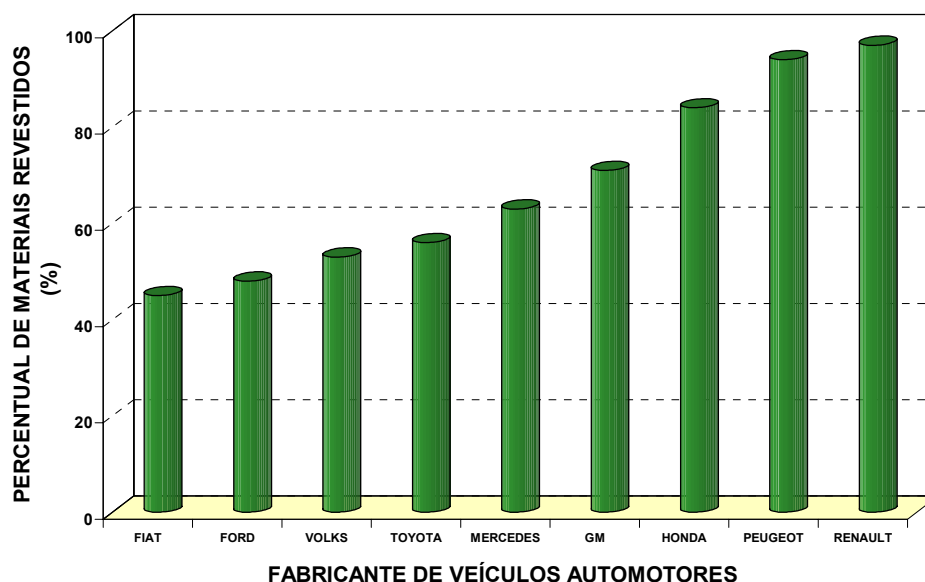


FIGURA 6 - Percentual médio de materiais revestidos utilizado pela indústria automobilística nacional⁽³⁾.

Conforme indicado na figura 6, a Fiat é a montadora com o menor percentual de utilização de aços revestidos e a Peugeot e a Renault as que apresentam o maior percentual. A General Motors praticamente manteve o seu percentual de 70% a 75% desde 1996⁽³⁾.

Para atender essa exigência de mercado, a Usiminas inaugurou em outubro/93 uma linha de Galvanização Eletrolítica com capacidade de produção de 360.000 t/ano. Antes da implantação dessa linha a Usiminas procurava atender o setor industrial oferecendo aços mais resistentes à corrosão atmosférica que os aços carbono para estampagem disponíveis no mercado. O desenvolvimento desses aços,

conhecidos como aços USI-R-COR, iniciou-se no fim da década de 70 e são obtidos por adições de elementos de liga, principalmente o cobre e o cromo, durante seu processo de produção. Já foram desenvolvidas cinco gerações dessa família, sendo que a primeira e a segunda gerações (USI-R-COR-I e USI-R-COR-II) tiveram sua produção interrompida e foram substituídas pela terceira geração, ou seja, pelo aço USI-R-COR-III. A quarta e a quinta gerações de aços dessa série estão disponíveis e aguardando demanda de mercado.

De acordo com a tabela I, o desempenho dos aços USI-R-COR foi muito superior ao do aço carbono para estampagem. Dentre os aços com adições de cobre e cromo, o aço USI-R-COR-III mostrou ser o mais resistente à corrosão atmosférica, notadamente em atmosfera marinha. O aço eletrogalvanizado (Usigalve) por ser revestido com zinco apresenta, evidentemente, melhor resistência à corrosão dentre os aços mencionados na tabela I.

TABELA I - Resistência à corrosão atmosférica dos aços USI-R-COR e do aço Usigalve, fosfatizados e pintados em uma indústria automobilística⁽³⁾.

TIPO DE AÇO	1 ANO DE EXPOSIÇÃO				2 ANOS DE EXPOSIÇÃO			
	INDUSTRIAL		MARINHA		INDUSTRIAL		MARINHA	
	AVANÇO MÉDIO (mm)	PENE-TRAÇÃO MÁXIMA (mm)	AVANÇO MÉDIO (mm)	PENE-TRAÇÃO MÁXIMA (mm)	AVANÇO MÉDIO (mm)	PENE-TRAÇÃO MÁXIMA (mm)	AVANÇO MÉDIO (mm)	PENE-TRAÇÃO MÁXIMA (mm)
Carbono para Estampagem	2,00	0,15	17,20	furou	5,30	0,25	27,00	furou
USI-R-COR-I	1,00	0,06	6,10	0,55	2,50	0,11	25,00	furou
USI-R-COR-II	0,00	0,05	2,20	0,09	1,00	0,07	5,00	0,36
USI-R-COR-III	0,00	0,05	1,30	0,06	<1,00	0,05	3,10	0,07
Usigalve	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,04

Embora os resultados constantes na tabela I sejam provenientes de estudos com a indústria automobilística, tendência semelhante foi observada em trabalhos realizados com as indústrias de eletrodomésticos e da construção civil⁽⁶⁾.

Normalmente, a resistência à corrosão dos aços revestidos com zinco é melhor que a dos aços carbono convencionais, em condições iguais de fosfatização e pintura. Portanto, a utilização de aços com adições de cobre e cromo como substrato metálico certamente irá melhorar o desempenho dos aços eletrogalvanizados, pois

além da camada de zinco, que protege o aço contra corrosão por um mecanismo de barreira e de proteção catódica, tem-se o metal base que por si só apresenta excelente resistência à corrosão atmosférica. Os aços eletro galvanizados produzidos com substrato de aço USI-R-COR-III passam a ser denominados aços Usigalve/Plus.

Um dos problemas mais sérios na utilização de aços revestidos com zinco é o desprendimento do revestimento, uma vez que as partículas de zinco podem causar defeitos superficiais nos painéis durante os processos de conformação. Esse desprendimento se dá por dois fenômenos distintos, a formação de pós (*powdering*) e de lascas (*flaking*).

Segundo alguns autores⁽⁷⁻⁹⁾, o desprendimento de zinco durante a conformação de chapas eletro galvanizadas é mais acentuado nos casos em que a camada de zinco é mais espessa e sua dureza mais elevada. Hisamoto et alli⁽⁷⁾, avaliaram o desprendimento de zinco em chapas eletro galvanizadas e concluíram que a dureza do revestimento é o parâmetro mais importante, principalmente quando a massa de zinco é superior a 40 g/m², figura 7.

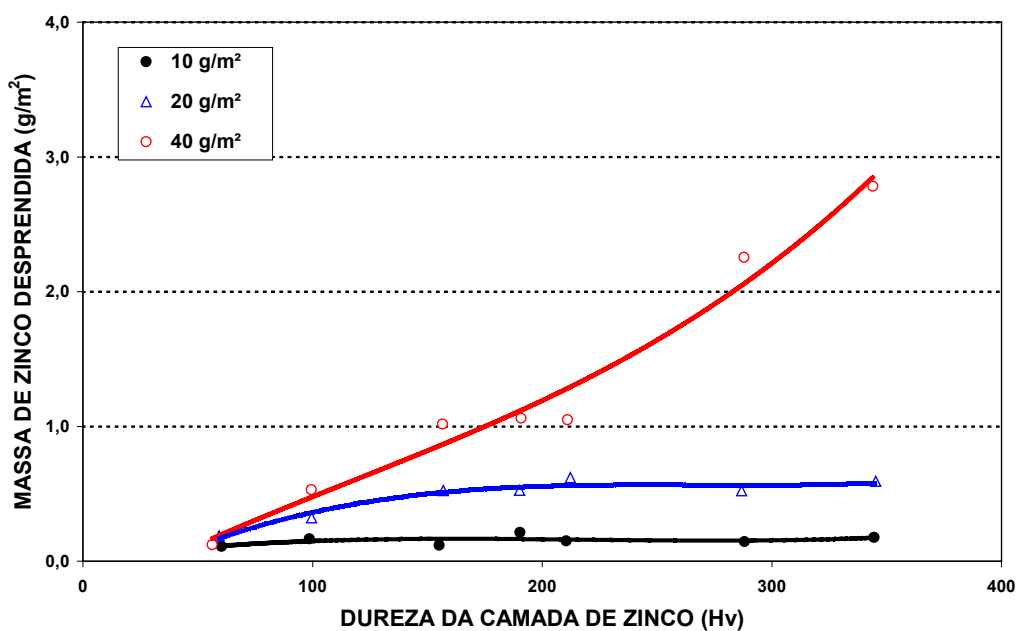


FIGURA 7 - Relação entre o desprendimento de zinco e a dureza e a massa do revestimento em testes de arrancamento com rebordo⁽⁷⁾.

Urai et alli⁽⁸⁾ concluíram que o desprendimento de zinco aumenta com o incremento da massa desse metal, variando da condição de geração de pós para a de lascamento na região de escorregamento com rebordo, figura 8.

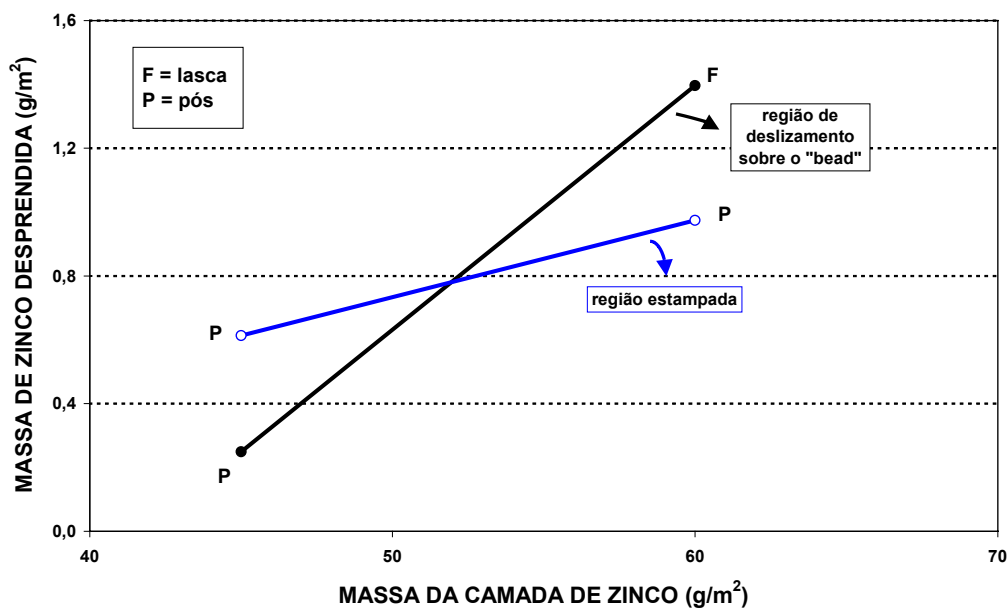


FIGURA 8 - Efeito da massa do revestimento no desprendimento de zinco⁽⁸⁾.

Estudos realizados por Pereira et alii⁽¹⁰⁾ mostraram que a massa de zinco influencia no valor "r" de Lankford de aços laminados à frio mais utilizados pela indústria automobilística. Conforme observado na figura 9, o valor "r" diminui com o aumento da razão entre a espessura do revestimento e a espessura do aço base. Em outras palavras, isso significa que para uma mesma espessura de camada de zinco, aplicada em uma mesma qualidade de aço, mas com espessuras diferentes, a queda no valor "r" será maior naquele aço base de menor espessura.

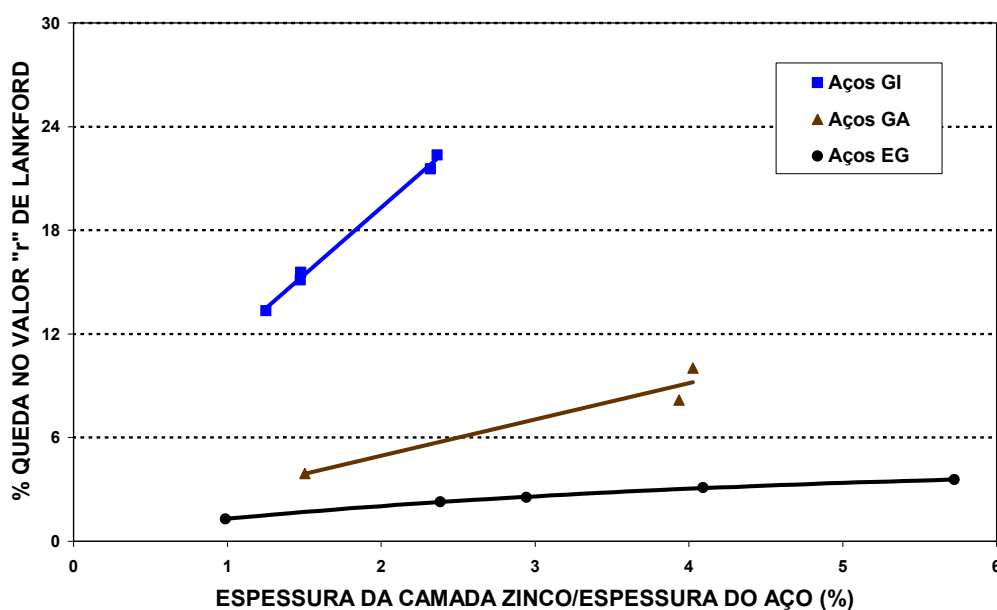


FIGURA 9 - Efeito da massa de revestimento na queda do valor "r" de Lankford de aços revestidos com zinco⁽¹⁰⁾.

A redução da camada de zinco deve seguir um critério técnico fundamentado não só no benefício obtido durante a conformação, como no da resistência à corrosão. Ao se reduzir demasiadamente a massa de zinco, pode-se comprometer a resistência à corrosão oferecida pelo material, conforme ilustrado na figura 10. Nessa figura nota-se que ao se aumentar a massa de zinco a penetração da corrosão diminuiu nas regiões de dobramento e sob o efeito de baixa umidade.

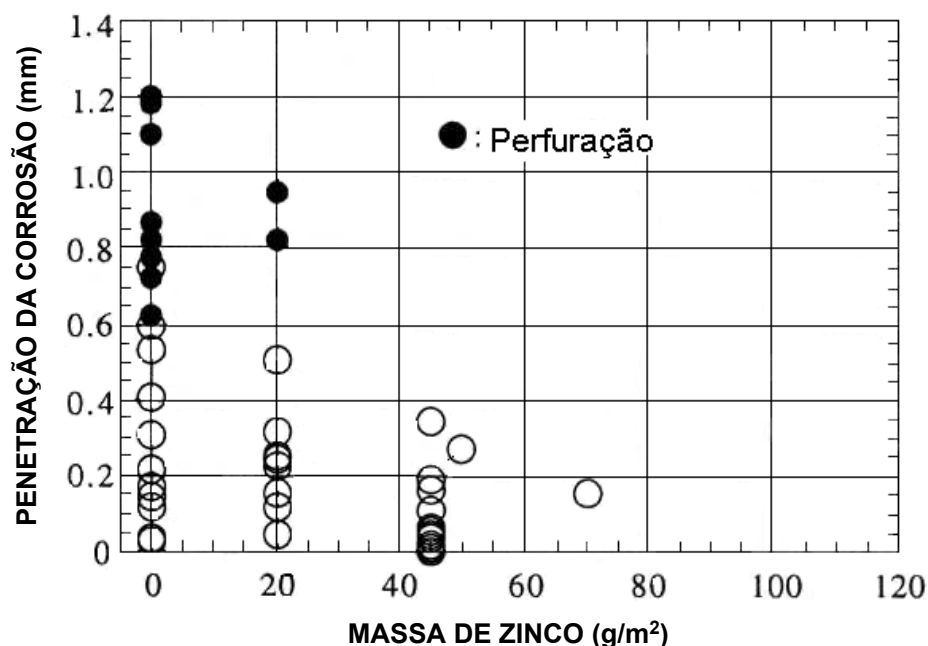


FIGURA 10 - Efeito da massa de zinco em regiões de dobramento e de baixa umidade na resistência à penetração da corrosão. Veículos submetidos a teste de campo durante 5 anos⁽¹¹⁾.

Assim, deduz-se que a utilização de aços USI-R-COR-III como substrato metálico na produção de aços eletrolgalvanizados melhoraria a resistência à corrosão dos aços Usigalve/Plus. O aumento da resistência à corrosão permitiria reduzir a massa de zinco dos aços Usigalve/Plus até que sua resistência à corrosão igualasse a dos aços Usigalve de maior camada de zinco e fabricados com substrato de aço carbono para estampagem convencional. A produção de aços eletrolgalvanizados com menor massa de zinco proporcionaria um incremento na conformabilidade desses aços.

A seguir serão abordados temas sobre eletrodeposição de zinco, pré-tratamento de fosfatização dos aços, pintura eletroforética praticada pela indústria automobilística e mecanismos de corrosão dos aços carbono comuns e revestidos com zinco.

3.1. Processo de produção de aços eletrogalvanizados

O zinco caracteriza-se por sua propriedade eletroquímica de se comportar como ânodo em contato com o aço. Trata-se de um metal maleável, com propriedades físicas que lhe conferem facilidade de moldagem e de trabalho mecânico.

A principal aplicação para o zinco metálico é em processos de galvanização, tanto para produção de chapas galvanizadas pelas siderúrgicas, como em galvanoplastias para acabamento e proteção anticorrosiva de peças metálicas; correspondendo a 47% do consumo mundial de zinco⁽¹²⁾.

Os produtos galvanizados são uma classe de materiais que foi desenvolvida devido à crescente demanda por produtos de qualidade. São capazes de oferecer boa resistência à corrosão em atmosferas rurais, urbanas, marinhas ou industriais. A produção desses materiais tem sido altamente diversificada, para atender à demanda e oferecer sempre o melhor desempenho. Por causa das tecnologias desenvolvidas e usadas em sua produção, o aço galvanizado é, atualmente, uma classe de material com uma ampla faixa de propriedades, tais como resistência à corrosão, conformabilidade e pintabilidade, que variam de acordo com a composição química e com a microestrutura do revestimento⁽¹³⁾.

3.1.1. Aços eletrogalvanizados - Usigalve e Usigalve/Plus

O aço Usigalve é um produto laminado a frio da Usiminas, revestido eletroliticamente com zinco, cujo substrato metálico é o aço carbono para estampagem. O processo utilizado na produção dos aços Usigalve foi desenvolvido pela empresa austríaca Andritz/Ruthner-Division e utiliza células eletrolíticas do tipo Gravitel⁽¹⁴⁾. Os aços Usigalve/Plus são, também, aços eletrogalvanizados via processo Gravitel; tendo, entretanto, como substrato metálico um aço resistente à corrosão atmosférica, como o aço USI-R-COR-III. O fluxograma do processo de produção dos aços Usigalve pode ser visto na figura 11.

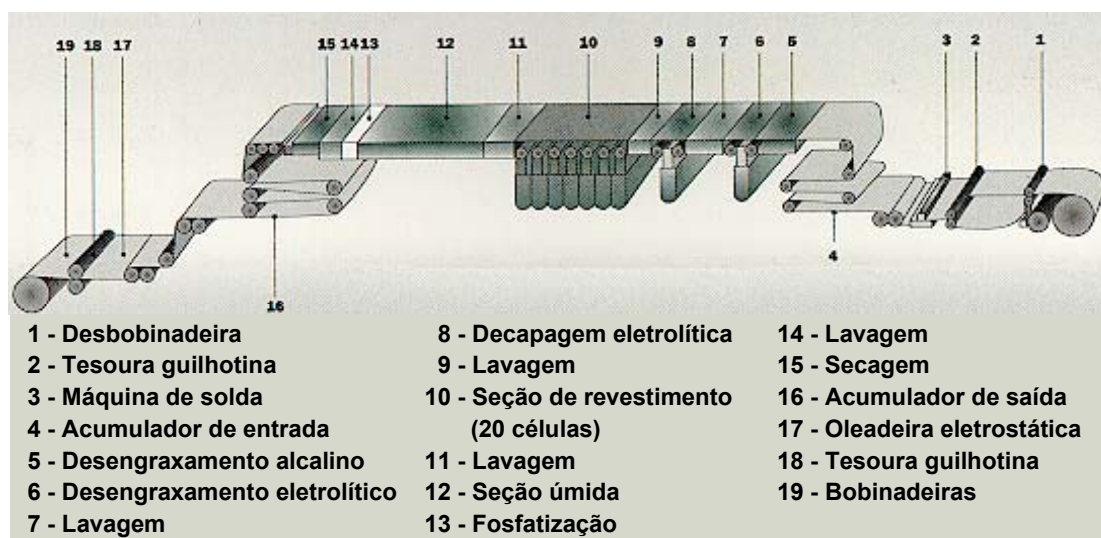


FIGURA 11 - Fluxograma simplificado do processo de galvanização eletrolítica utilizado na produção dos aços Usigalve⁽³⁾.

O processo de galvanização eletrolítica mostrado na figura 11 é, praticamente, a frio. Durante a eletrodeposição do zinco, a tira laminada a frio é submetida a temperaturas de aproximadamente 50°C, não alterando, portanto, as propriedades mecânicas do metal base. Nessa linha de galvanização eletrolítica podem ser revestidos todos os produtos laminados a frio da Usiminas, dentro do limite de espessura e de largura impostos pelo equipamento.

Os aços Usigalve podem ser utilizados em todos aqueles segmentos industriais que normalmente fazem uso de materiais laminados à frio, como por exemplo, a indústria automobilística, a de autopeças, a de carrocerias metálicas, a de eletrodomésticos, a de equipamentos eletroeletrônicos, a de móveis de aços, a da construção civil, a de embalagens, entre outras.

a) Principais Características da Linha de Galvanização Eletrolítica utilizada neste Estudo⁽¹⁴⁾

As bobinas que são eletrogalvanizadas estão na condição de produtos acabados, prontos para serem utilizados como laminados a frio. Isso significa que todos os processos necessários para conferir propriedades mecânicas e acabamento superficial (tratamento térmico, encruamento) já foram aplicados às bobinas.

- **Seção de entrada** - nessa seção estão as desbobinadeiras, a máquina de solda para a união de duas bobinas de modo a manter o processo contínuo, o sistema de acumulação horizontal, com capacidade para 350 m, e a desempenadeira tensora.

- **Seção de pré-tratamento** - nessa seção prepara-se a superfície da chapa para receber o revestimento. Por conseguinte, a chapa é submetida à limpeza alcalina por aspensão, escovamento e limpeza eletrolítica convencional, lavagem com água, decapagem eletrolítica com solução de ácido sulfúrico para ativar a superfície da chapa e, finalmente, lavagem com água deionizada.
- **Seção de revestimento** - nessa seção o revestimento de zinco é aplicado sobre a superfície do aço. A eletro galvanização é feita por meio de 20 células eletrolíticas verticais do tipo Gravitel, contendo cada uma quatro caixas de ânodos do tipo insolúvel, figura 12.

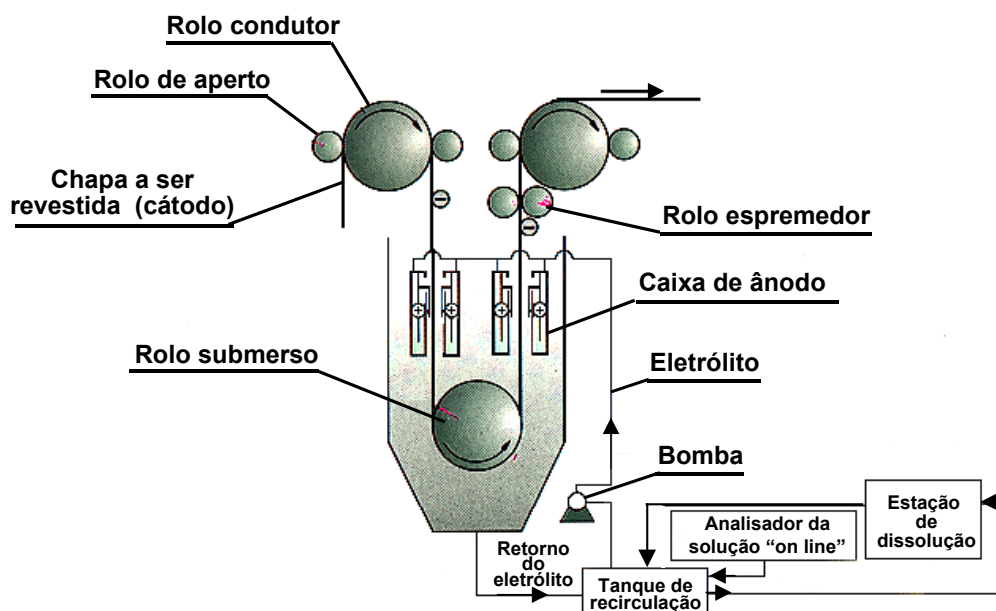


FIGURA 12 - Desenho esquemático de uma célula eletrolítica vertical do tipo Gravitel⁽¹⁴⁾.

A deposição eletrolítica segue a lei de Faraday para eletrólise, conforme a equação (1):

$$M_{\text{zinco}} = k.i.t \quad (1)$$

onde:

M_{zinco} = massa de zinco eletrodepositada (g/m^2);

k = equivalente eletroquímico do zinco ($3,389 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{A.s}$);

i = densidade de corrente (A/m^2);

t = duração da eletrodeposição (s).

A principal característica da célula Gravitel é a facilidade em se obter grandes fluxos de eletrólito, permitindo, com isso, altas velocidades de eletrodeposição. Conforme apresentado na figura 13, o eletrólito escoava entre a chapa e os ânodos insolúveis pela comporta existente no topo de cada célula eletrolítica.

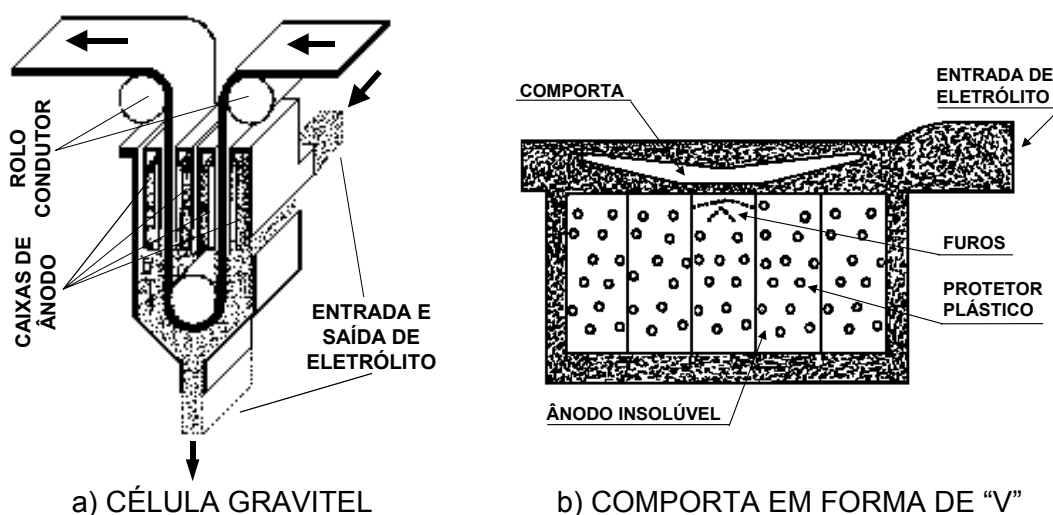
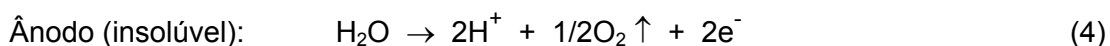
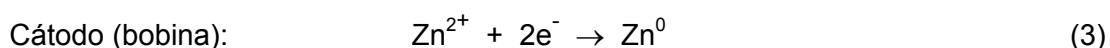
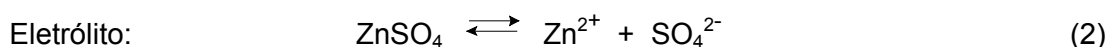


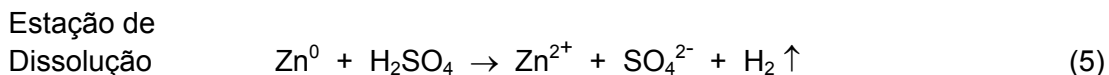
FIGURA 13 - Detalhe da célula eletrolítica vertical Gravitel e da comporta de alimentação de eletrólito⁽¹⁴⁾.

As comportas têm a forma de "V" de modo a permitir o ajuste do fluxo de eletrólito à largura da bobina que está sendo eletro galvanizada. O fato de se poder controlar a quantidade de eletrólito sobre a superfície da tira, em função da sua largura, e da velocidade do eletrólito ser constante permitem obter revestimentos de zinco com excelente qualidade em toda a largura da tira de aço.

O processo Gravitel dispensa o uso do dispositivo de proteção de borda da tira de aço, uma vez que não há deposição excessiva de zinco nessa região.

O controle da concentração da solução eletrolítica é, praticamente, autoregulado, já que o ácido sulfúrico (H_2SO_4) gerado no processo de eletrodeposição é utilizado para dissolver o zinco presente no reator de dissolução de zinco, repondo assim a concentração de íons Zn^{2+} para o eletrólito. Essa seqüência é representada pelas equações (2) a (5).





De acordo com a equação (2), o sulfato de zinco no eletrólito está em sua forma dissociada ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$). Os íons zinco ao receberem dois elétrons, provenientes da corrente contínua aplicada constantemente à tira, são reduzidos a zinco metálico sobre a superfície da chapa, formando o revestimento eletrogalvanizado, equação (3). O íon sulfato (SO_4^{2-}) da equação (2) reage com os dois íons hidrogênio (2H^+) gerados no ânodo, equação (4), regenerando o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Quando é detectado que a concentração de íons Zn^{2+} está baixa, parte do eletrólito é desviado automaticamente para a estação de dissolução de zinco, figura 12. O ácido sulfúrico em excesso presente na solução eletrolítica reage com o zinco metálico existente no reator de dissolução, recuperando, assim, a concentração de íons zinco (Zn^{2+}) para o eletrólito, conforme mostrado na equação (5). Para a análise da composição química do eletrólito, a linha de galvanização eletrolítica está dotada de um espectrômetro de raios-X.

Na Linha de Galvanização Eletrolítica da Usiminas, é possível revestir a chapa de aço em apenas uma de suas faces ou nas duas faces. Quando o revestimento é realizado em ambas as superfícies, pode-se ter a mesma espessura ou espessuras diferenciadas. No final da linha existe um equipamento para determinação contínua da massa de zinco. Os resultados dessa análise são usados pelo sistema de automação para fazer correções, caso sejam necessárias.

- **Seção de pós-tratamento** - os aços eletrogalvanizados podem ser cromatizados ou pré-fosfatizados, conforme solicitação do usuário final.
- **Seção de saída** - nessa seção estão o carro de acumulação horizontal, uma tesoura lateral com ajuste automático, um sistema para inspeção visual da qualidade e equipamento para medida da espessura da chapa, usando raios- γ . A proteção temporária das chapas eletrogalvanizadas é feita por intermédio de uma oleadeira eletrostática, que aplica uma quantidade de óleo protetivo temporário previamente acordado com os usuários.

b) Principais Características dos Aços Usigalve

- **Espessura do revestimento** - a tecnologia Gravitel⁽¹⁴⁾ permite a produção de bobinas eletrolgalvanizadas com espessura de camada de zinco de excelente uniformidade, não apresentando sobre-espessura nas bordas. A falta de uniformidade na camada de zinco prejudica o desempenho do material, principalmente em aplicações que demandam estampagem.
- **Morfologia da camada de zinco** - os cristais de zinco produzidos pelo processo Gravitel são finos, uniformes, formando um revestimento compacto, figura 14. Essas características são essenciais para os processos de conformação e para a formação de uma boa camada de fosfato durante a etapa de pré-tratamento antes da aplicação da pintura.

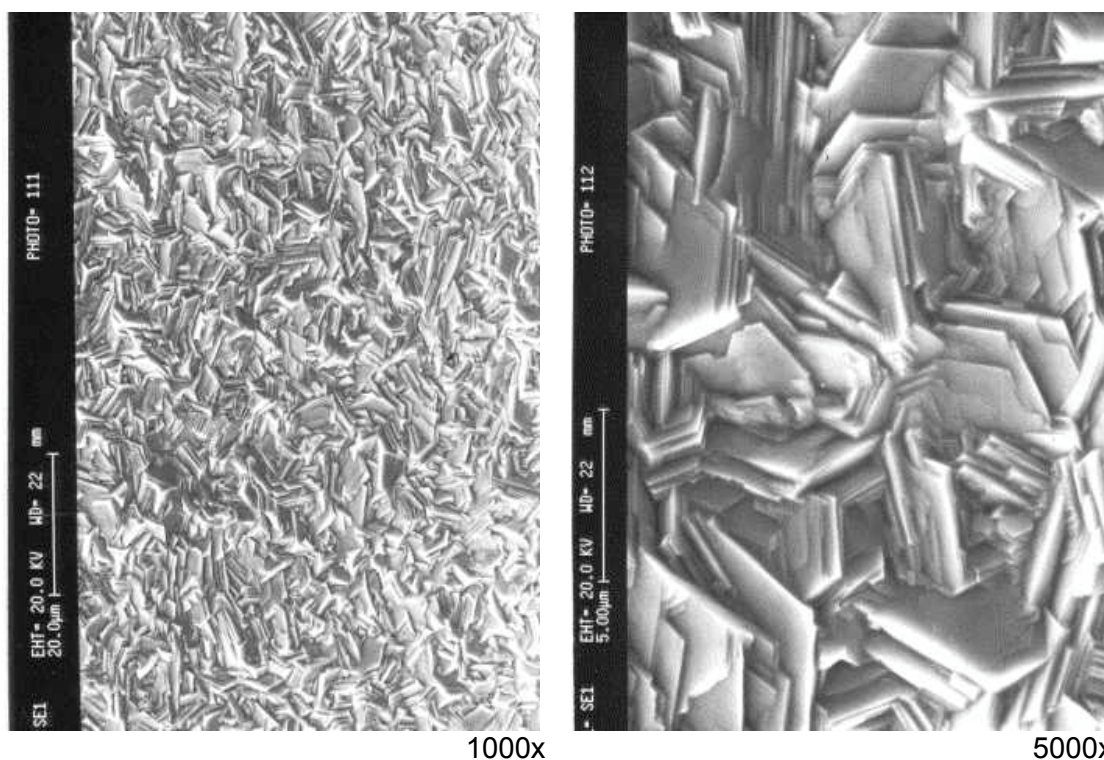
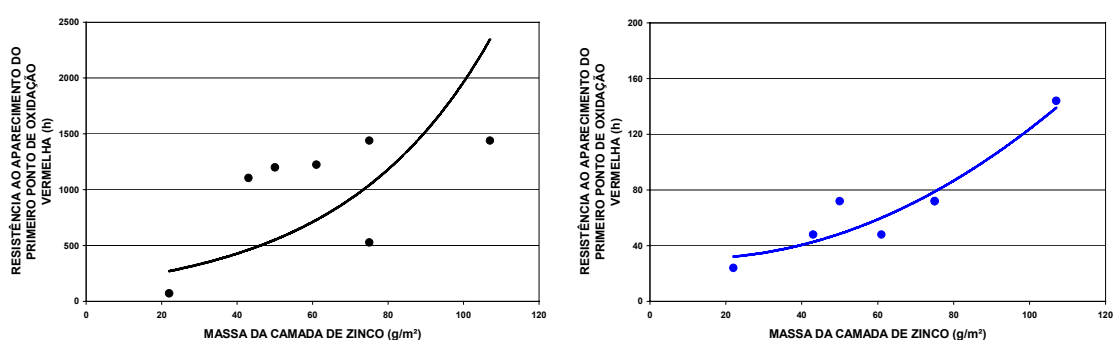


FIGURA 14 - Morfologia da camada de zinco dos aços Usigalve, observada via microscopia eletrônica de varredura⁽¹⁴⁾.

- **Estampabilidade** - as chapas eletrolgalvanizadas pelo processo Gravitel apresentam bom desempenho durante as operações de estiramento, estampagem e processos mistos de conformação⁽¹⁵⁻¹⁹⁾.
- **Soldabilidade** - os aços Usigalve permitem manter constante o diâmetro das lentes de solda até valores superiores a 2000 soldas consecutivas. Esse número de

soldas consecutivas é considerado um bom parâmetro para se avaliar a vida útil dos eletrodos^(15,20).

- **Fosfatização e pintura** - os aços Usigalve apresentam boas características de fosfatização e pintura. Deve-se salientar o excelente aspecto superficial dos aços eletro galvanizados após aplicação de pintura, quando avaliados pelo teste de distinção de imagem.
- **Proteção contra corrosão** - os aços eletro galvanizados apresentam excelente desempenho contra a corrosão. De acordo com os testes de corrosão realizados com o aço Usigalve não pintado — segundo as normas NBR 8095⁽²¹⁾ e NBR 8094⁽²²⁾ para material metálico revestido e não revestido em exposição à atmosfera úmida saturada e em exposição à névoa salina, respectivamente — a resistência ao aparecimento do primeiro ponto de oxidação vermelha aumenta à medida que a massa de zinco também aumenta, figura 15.



a) TESTE EM CÂMARA ÚMIDA SATURADA b) TESTE EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA
 FIGURA 15 - Resistência à corrosão do aço Usigalve sem pintura⁽³⁾.

Quanto à resistência à corrosão, mostra-se na tabela I que o avanço médio e a penetração máxima de corrosão do aço Usigalve fosfatizado e pintado são menores do que os dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III.

Quando o zinco e o aço são conectados na presença de um eletrólito, o zinco se comporta como ânodo e o aço como cátodo. A proteção contra corrosão ocorre ou por barreira ou por ânodos de sacrifício de zinco, sendo nesse último caso quando a camada de zinco está danificada. De qualquer maneira, o zinco corrói preferencialmente, protegendo o aço⁽¹³⁾.

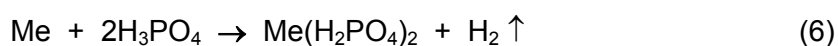
3.2. Pré-tratamento de Fosfatização dos Aços

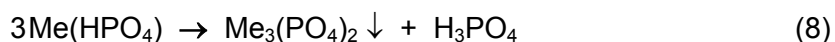
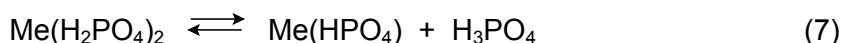
De um modo geral, uma solução fosfatizante consiste na mistura de ácido fosfórico, fosfatos de metais alcalinos ou de metais pesados, aceleradores, surfactantes, ativadores superficiais, entre outros. Essa solução é preparada de modo que o equilíbrio hidrolítico entre o ácido fosfórico, os fosfatos monoácido e biácido solúveis e terciário insolúvel de metais alcalinos ou de metais pesados seja mantido até haver uma alteração no valor de pH.

Os revestimentos de fosfato são normalmente conhecidos como revestimentos obtidos por conversão química, devido à necessidade de haver duas reações químicas para que possam ser formados: a primeira reação química é a de ataque ao substrato metálico pelo ácido fosfórico e a segunda a de quebra do equilíbrio hidrolítico entre seus constituintes^(23,24). A formação da camada de fosfato sobre os aços ocorre por precipitação e é o resultado de cinco etapas fundamentais⁽²³⁻³²⁾, ou seja:

- Dissolução do filme de óxido presente na superfície do substrato metálico (não se trata de óxidos oriundos de processos de corrosão intensa);
- Ataque eletroquímico da superfície metálica pelo ácido presente na solução fosfatizante, ocasionando o deslocamento do equilíbrio das reações químicas entre os fosfatos de zinco primário, secundário e terciário;
- Precipitação de cristais de fosfatos extremamente pequenos, formando uma camada, algumas vezes, denominada amorfa;
- Cristalização grosseira dos fosfatos formados;
- Reorganização cristalina dando origem à estrutura final do recobrimento.

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 de fosfatos terciários insolúveis de metais alcalinos ou de metais pesados, formando assim a camada de fosfato. No caso do recobrimento de superfícies metálicas com soluções fosfatizantes à base de zinco, tem-se as reações químicas representadas pelas equações (6) a (8)⁽²⁷⁾:

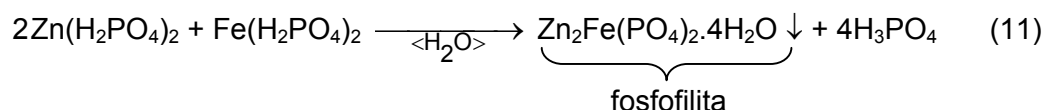
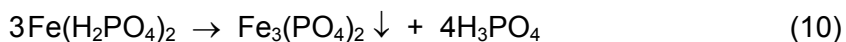
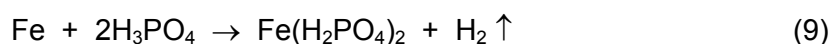




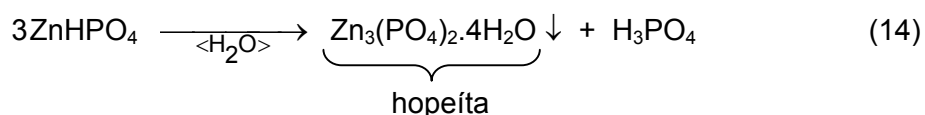
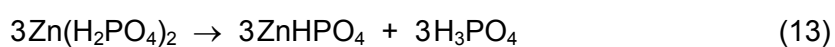
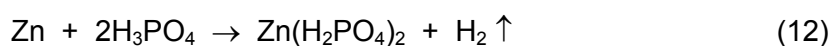
Quando um corpo-de-prova ou uma peça entra em contato com uma solução fosfatizante, seja por um processo de imersão, pulverização ou ambos, inicia-se nas áreas anódicas o ataque ao metal (Me) pelo ácido livre presente na solução fosfatizante (ácido fosfórico), provocando a dissolução do metal e como resultado formam-se o fosfato primário do metal, solúvel na solução fosfatizante, e hidrogênio molecular, que é liberado para a atmosfera, equação (6). 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 por sua vez precipita sobre a superfície do metal, equações (7) e (8). Os fosfatos primários bivalentes de ferro, zinco e manganês são facilmente solúveis em água, enquanto os fosfatos secundários e terciários destes 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:



Segundo alguns autores^(27,33) 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 (*spray*) a camada de fosfato será praticamente constituída pela fase hopeíta $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, não havendo contribuição do metal base (Fe ou Zn) na formação da camada cristalina de fosfato. Isso é facilmente explicado tendo em vista que a agitação da solução fosfatizante, provocada pela aspersão, não permite que os íons ferros ou zinco, formados pela reação anódica de dissolução, tenham tempo de se concentrar próximo à superfície do substrato metálico e assim fazer parte da camada de fosfato. Os íons ferro ou zinco são constantemente diluídos na solução fosfatizante. Outros autores⁽³⁴⁾ informam, ainda, que no processo de fosfatização por imersão, comparativamente ao por aspersão, a camada de fosfato não é muito uniforme devido aos distúrbios que 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, devido a problemas de difusão da solução fosfatizante 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.

De acordo com Machu⁽²⁹⁾ e conforme mostrado nas equações (6) a (8), a deposição da camada de fosfato, durante o processo de fosfatização, é um fenômeno eminentemente eletroquímico, influenciado pela natureza do substrato metálico e 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^(27,28). Chever⁽³³⁾ encontrou que a ordem de grandeza do número desses sítios é de 10^5 sítios/cm² a 10^6 sítios/cm². Praticamente cada cristal de ferro da chapa de aço comporta-se como uma base para a formação e crescimento do cristal de fosfato.

Na fosfatização industrial é comum a utilização de ativadores com o objetivo de acelerar o processo de fosfatização e permitir a formação de camadas de fosfato mais finas, de menor massa e com cristais de fosfatos menores⁽³⁵⁾.

3.3. Pintura Eletroforética

A utilização de revestimentos orgânicos para proteger os metais ativos é uma medida eficiente, pois além de aproveitar as vantagens oferecidas pelas propriedades dos 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, o isolamento eletrônico e a lubrificidade.

Um revestimento orgânico consiste basicamente de:

- um aglomerante ou veículo;
- pigmentos e
- aditivos, como: secantes, plastificantes, endurecedores, estabilizante, antissedimentantes, nivelantes, dispersantes, antiespumantes, compostos de ativação superficial e outros.

O veículo, normalmente um polímero de peso molecular relativamente baixo, determina as propriedades físico-químicas básicas do revestimento. No entanto, a adição de certos pigmentos pode influenciar significativamente nas propriedades do revestimento orgânico. O pigmento, que confere cor e opacidade, atua como barreira para espécies corrosivas e serve como elemento ativo de inibição de corrosão.

Em aplicações que necessitam maior resistência à corrosão, os aços são cobertos por um revestimento metálico, que na maioria das vezes é o zinco ou ligas de zinco. Antes da pintura, aplica-se sobre a superfície metálica uma camada de conversão inorgânica (fosfatização ou cromatização), que cria uma interface com características de resistência à corrosão e, principalmente, de superfície de ancoragem para a tinta de fundo ou *primer*.

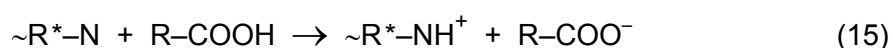
Em aplicações automotivas a tinta de fundo, que faz o papel do agente resistente à corrosão do esquema de pintura, é aplicada por meio de um processo de pintura eletroforética catódica. As demais demãos de tinta dão ao sistema sua

aparência e atuam como barreiras entre o meio corrosivo e as camadas internas. Tanto a tinta de fundo como as de acabamento contém pigmentos ativos contra corrosão.

A pintura eletroforética catódica (cataforética) foi aplicada pela primeira vez nos Estados Unidos em 1975. A partir dessa data a utilização da pintura catódica, em substituição a anódica, cresceu muito, devido, principalmente, a sua melhor proteção contra corrosão, mesmo para filmes de tinta da ordem de 20 μm . Entretanto, um fenômeno eletroquímico particular (alcalinização) que ocorre entre a camada de fosfato e os filmes depositados catodicamente, fez com que fosse necessário modificar os fosfatos utilizados em linhas de produção que empregavam processos catódicos de pintura, de modo que o sistema de pintura não apresentasse falhas prematuras.

3.3.1. Mecanismo de eletrodeposição catódica de tintas

As tintas catiônicas são formadas por polímeros constituídos por uma resina poliamida neutralizada por um monoácido de baixo peso molecular, tal como o ácido acético. A neutralização é necessária porque é preciso transformar a molécula de resina poliamida ($\sim\text{R}^*\text{-N}$) insolúvel em água em um sal orgânico solúvel nesse meio e, dessa forma, utilizável na preparação do banho ou eletrólito de pintura eletroforética. A reação de neutralização é dada pela expressão (15)⁽³⁶⁾:

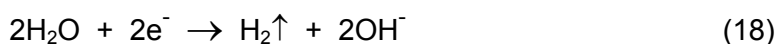


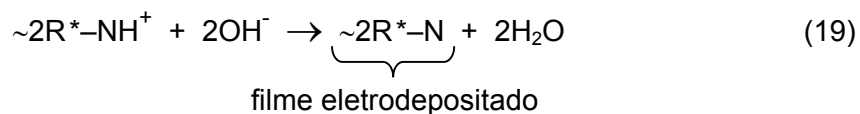
Dessa forma, quando uma diferença de potencial é criada entre o cátodo (peça a ser pintada) e o ânodo ocorrem as reações de eletrólise e de eletrodeposição do filme de tinta, segundo as equações (16) a (19).

Reação anódica:



Reação catódica:





Conforme indicado nas equações (16) a (19), nas regiões catódicas ocorre a alcalinização do meio e nas regiões anódicas a acidificação. Esse mecanismo é apresentado na figura 16.

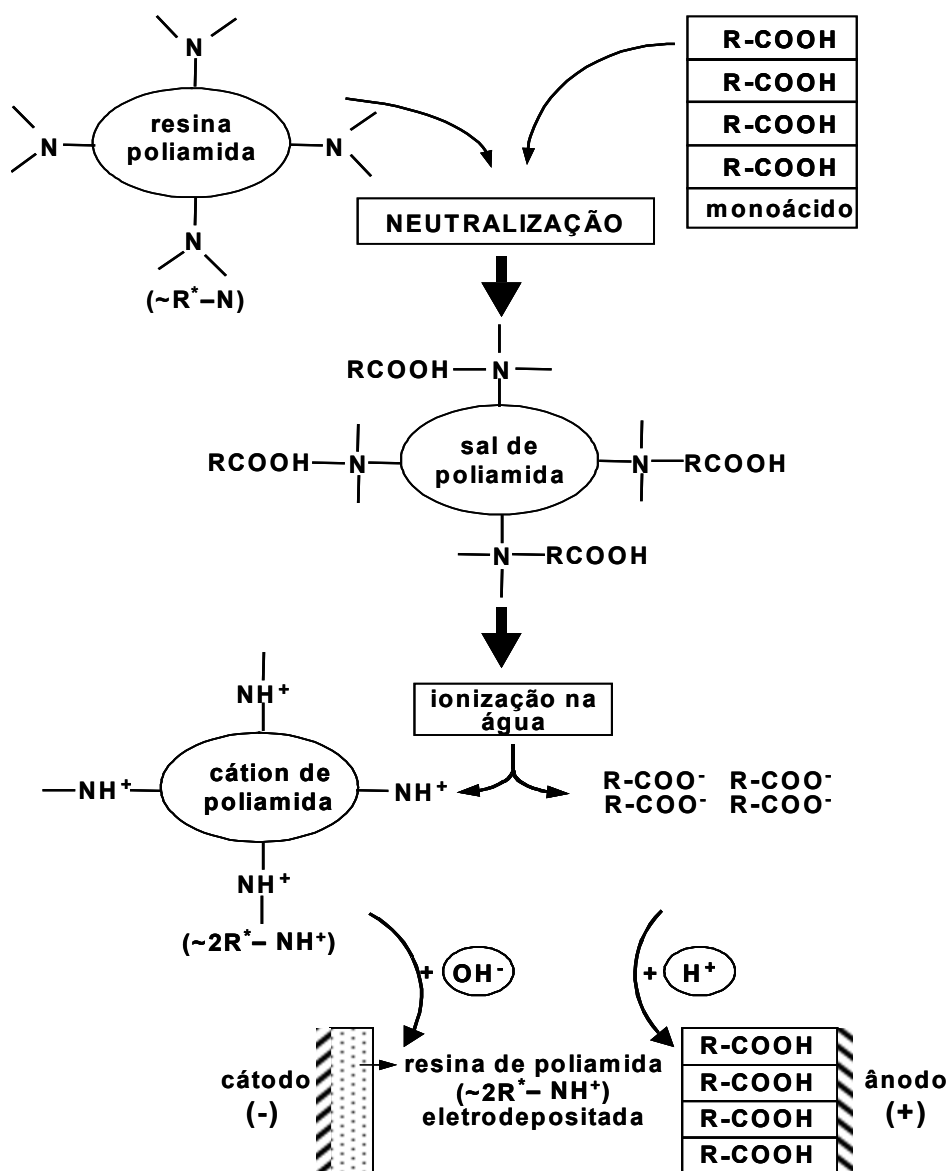


FIGURA 16 - Ilustração do mecanismo de eletrodeposição catódica de filmes de tinta⁽³⁶⁾.

Durante o processo de eletrodeposição catódica de filmes de tinta, o pH aumenta nas regiões catódicas, equação (18). O aumento do valor de pH durante a

eletrodeposição pode ser calculado de acordo com a segunda lei de Fick, equação (20).

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (20)$$

onde:

$C(x, t)$ = concentração da espécie em função da distância "x", a partir da superfície de contorno, e do tempo t.

D = coeficiente de difusão do íon.

As condições iniciais e de contorno para a solução da equação (20) são dadas pelas equações (21), (22) e (23).

Condições iniciais:

$$C(x,0) = C_o \quad (21)$$

Condições de contorno:

$$C(\infty,t) = C_o \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{J}{nFD} \quad (23)$$

Usando a transformada de Laplace e as condições de contorno apresentadas nas equações (21), (22) e (23), a equação (20) pode ser resolvida conforme indicado na equação (24)⁽³⁶⁾.

$$C(x,t) = C_o + \frac{2J\sqrt{t}}{nF\sqrt{\pi}D} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - \frac{Jx}{nFD} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D}\sqrt{t}}\right)\right) \quad (24)$$

Na equação (24), C_o é a concentração inicial e a concentração interfacial é definida para $x = 0$. Assim a equação (24) assume a forma da equação (25):

$$C(t) = C_o + \frac{2J\sqrt{t}}{nF\sqrt{\pi}D} \quad (25)$$

A eletrodeposição catódica do filme de tinta irá ocorrer quando forem satisfeitas as condições: $C(t) \gg C_0$ e $t = T_c$. Nesse instante, para $n = 1$, a concentração interfacial " C_{OH^-} " pode ser obtida pela expressão (26).

$$C_{OH^-} = \frac{2J\sqrt{T_c}}{F\sqrt{\pi D}} \quad (26)$$

A equação (26) permite calcular a concentração de íons hidroxilas na interface camada de fosfato/filme de tinta depositado eletroliticamente. A partir dos valores da concentração de íons hidroxila, pode-se obter o valor de pH na referida interface, conforme mostrado na equação (27):

$$pH = \log(C_{OH^-}) + 14 \quad (27)$$

Sato⁽³⁶⁾ calculou o valor de pH na interface fosfato/tinta utilizando as equações (26) e (27) para os aços carbono para estampagem e galvanizados a quente, com e sem fosfatização. Os resultados desses cálculos são mostrados na tabela II.

TABELA II - Valores de pH na interface fosfato/pintura para aços carbono para estampagem e galvanizado a quente⁽³⁶⁾.

ITEM AVALIADO	TIPO DE AÇO			
	CARBONO PARA ESTAMPAGEM		GALVANIZADO A QUENTE	
	sem fosfato	fosfatizado	sem fosfato	fosfatizado
VALOR DE pH	12,0	11,8	12,0	11,9

Pela tabela II verifica-se que o valor de pH calculado para a interface fosfato/película de tinta situou-se entre $pH = 11,8$ e $pH = 12,0$, independentemente de o substrato metálico ser ou não revestido com zinco. Esses resultados demonstram que o meio na interface fosfato/tinta é fortemente básico e, conseqüentemente, as camadas de fosfato e de zinco sofrem influência desse meio.

Segundo a tabela II, o valor de pH é maior nos aços sem camada de fosfato do que nos fosfatizados. Essa diferença de comportamento se deve à uniformidade da densidade de corrente (J) nos aços sem camada de fosfato e, conseqüentemente, da ocorrência da reação catódica representada pela equação (18) sobre toda a superfície do material. Nos aços fosfatizados a densidade de corrente aplicada não é uniforme,

pois além de ser um bom isolante elétrico a camada de fosfato é porosa e a densidade de corrente tende a se concentrar nesses poros. Os locais com poros tornam-se, portanto, regiões catódicas, permitindo o progresso da reação química dada pela equação (18). Como a área dos poros, ou seja, a área total livre é menor do que a área da amostra em questão, a densidade de corrente real em cada poro será maior do que a densidade de corrente aplicada (J). Portanto, a formação de íons OH^- é acelerada e o tempo crítico de eletrodeposição da tinta (T_c) será menor. Para entender como a diminuição do tempo crítico de eletrodeposição da tinta influencia no valor de pH, é preciso reescrever a equação (26) segundo as relações (28), (29) e (30):

$$J = \frac{K}{\sqrt{T_c}} \quad (28)$$

onde: $K = \frac{C_{\text{OH}^-} \cdot F \sqrt{\pi \cdot D}}{2}$

Como as densidades de corrente aplicadas nos aços com e sem camada de fosfato são iguais, tem-se que $J(\text{Me}) = J(\text{P})$. Portanto, a partir da equação (28):

$$K(\text{Me}) \cdot [T_c(\text{Me})]^{-1/2} = K(\text{P}) \cdot [T_c(\text{P})]^{-1/2} \quad (29)$$

onde: Me = metal sem camada de fosfato;

P = metal com camada de fosfato.

O valor da concentração de íons hidroxila em função de K, ou seja $[C_{\text{OH}^-}(\text{K})]$, pode ser obtido comparando-se as equações (26) e (29), conforme a equação (30).

$$C_{\text{OH}^-}(\text{Me}) = \frac{2K(\text{Me})}{F \sqrt{\pi \cdot D}} \quad \text{e} \quad C_{\text{OH}^-}(\text{P}) = \frac{2K(\text{P})}{F \sqrt{\pi \cdot D}} \quad (30)$$

Como o tempo crítico de eletrodeposição da tinta na superfície sem fosfato é maior que na superfície com fosfato — $[T_c(\text{Me})] > [T_c(\text{P})]$ —, tem-se de acordo com a equação (29) que $K(\text{Me}) > K(\text{P})$. Conseqüentemente, o valor da concentração de íons hidroxila, dado pela equação (30), também será maior na superfície sem fosfato, portanto, $C_{\text{OH}^-}(\text{Me}) > C_{\text{OH}^-}(\text{P})$. Essa é a razão pela qual o valor crítico de pH para os aços com fosfato decresce comparativamente aos aços sem fosfato.

Conforme mencionado anteriormente, durante a pintura cataforética os valores de pH na interface fosfato/tinta atingem valores próximos de 12, tornando o meio nessa interface muito alcalino. Assim as camadas de fosfato precisam ter como constituintes produtos de menor solubilidade a meios alcalinos, como por exemplo a fosfilita e os fosfatos a base de manganês e níquel. No caso dos aços revestidos com zinco, a formação de fosfilita fica prejudicada pois a superfície metálica não possui o elemento químico ferro necessário para sua formação. Por isso, a saída técnica para esses casos é a utilização de fosfatos tricatiônicos com formulação a base de íons zinco, manganês e níquel.

3.4. Mecanismo de corrosão dos Aços Carbono para Estampagem

Já está bem estabelecido, por demonstrações experimentais, que a corrosão do aço carbono para estampagem é o resultado de um processo eletroquímico envolvendo reações anódica e catódica. Na primeira reação, o metal migra para a solução na forma de um cátion e, simultaneamente na segunda reação, os elétrons são recebidos pelos cátions ou moléculas já existentes na solução, reduzindo-os eletroquimicamente para manter neutralidade elétrica. Como exemplo de íons presentes na solução pode-se citar o de hidrogênio em soluções ácidas e o de oxigênio em soluções neutras ou alcalinas. Os cátions provenientes do metal reagem com os ânions da solução eletrolítica formando sais.

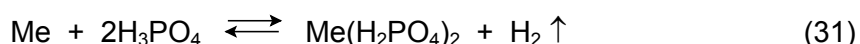
Deve-se notar que os processos anódicos e catódicos são rigorosamente equivalentes: a passagem de um cátion para o ânodo, solução em torno do ânodo, é acompanhado da redução simultânea de um cátion no cátodo, solução em torno do cátodo, não se produzindo acúmulo de corrente. Como é seguida a lei de Faraday, a intensidade do processo de corrosão pode ser avaliada tanto pelo número de cargas de íons que passam à solução no ânodo, como pelo número de cargas de íons que se descarregam no cátodo, ou ainda pelo número de elétrons que migram do ânodo para o cátodo.

O mecanismo de corrosão atmosférica dos aços carbono compreende a formação nos primeiros anos de exposição de uma camada de produtos de corrosão constituída por diversas fases morfológicas, a saber: goethita (α -FeOOH) e lepidocrocita (γ -FeOOH) na parte externa da camada de óxidos e a fase amorfa δ -FeOOH e magnetita (Fe_3O_4) na parte interna dessa camada. As camadas de óxidos e

hidróxidos que se formam são normalmente volumosas e porosas, não apresentando características protetoras para o substrato metálico. Portanto, é aconselhável que uma estrutura de aço sempre receba um revestimento de proteção contra a corrosão, como por exemplo, pintura.

3.5. Mecanismo de Corrosão dos Aços com Adições de Cobre e Cromo

O mecanismo de corrosão dos aços com adições de cobre e cromo (aços USI-R-COR) já foi amplamente estudado por Miranda et alii⁽³⁷⁾. Nesses estudos foram mostrados, por meio de técnicas eletroquímicas de polarização anódica potenciodinâmicas, que a adição de cobre aos aços efervescentes ou acalmados com alumínio proporciona uma sensível diminuição no valor da densidade de corrente crítica (i_{cr}), demonstrando assim a menor tendência dos aços ao cobre de sofrer dissolução anódica (corrosão). Esses resultados confirmam outros publicados na literatura⁽³⁸⁾, onde afirma-se que menores valores de densidade de corrente crítica (i_{cr}) estão relacionados à formação de camadas de óxidos com melhores características protetoras contra corrosão. Além disto, também foi demonstrado que o valor da densidade de corrente de redução dos íons hidrogênio (i_{H^+}) aumenta à partir de teores residuais de cobre até teores da ordem de 0,10%⁽³⁷⁾. Isso significa que a adição de cobre favorece a reação de redução de íons hidrogênio — equação (34) —, conforme pode ser observado desmembrando-se a equação (31) de fosfatização:



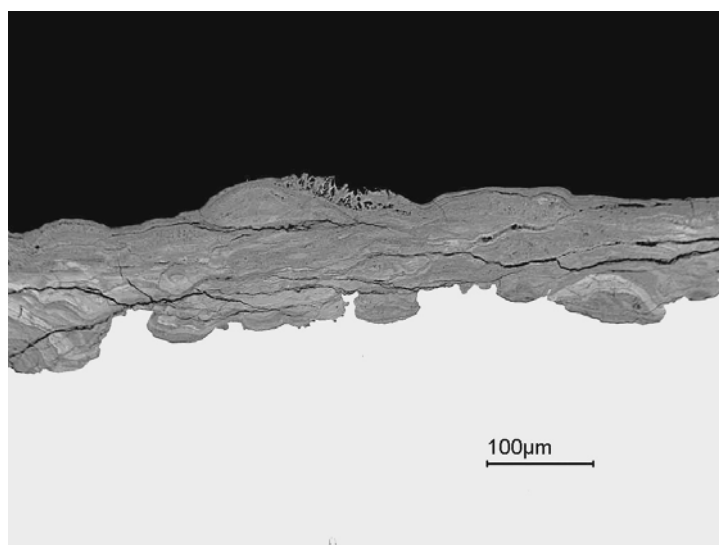
ou seja:



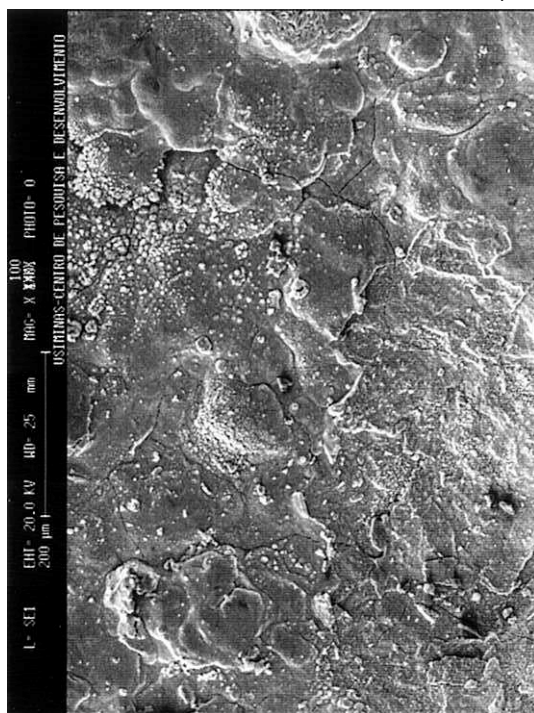
A despolarização da superfície do substrato metálico, pela aceleração da equação (34), devido à presença de cobre nos aços, faz com que o processo de fosfatização seja mais rápido. Como conseqüência, mostrou-se que a camada de fosfato dos aços com adições de cobre e cromo possui menor porosidade que a dos aços carbono convencionais contendo níveis residuais de cobre ($\leq 0,02\% \text{ Cu}$)^(37,38).

O mecanismo eletroquímico proposto para o processo corrosivo dos aços com adições de cobre e cromo contempla a formação de óxidos com características protetoras, que contribuem para a menor dissolução anódica do substrato metálico⁽³⁷⁾. Esses óxidos são mais compactos, mais finos e mais aderentes que os dos aços carbono convencionais, figuras 17 e 18. Segundo essas figuras, os óxidos do aço carbono convencional são aproximadamente 2,5 vezes mais espessos e apresentam aspecto mais pulverulento (nódulos) e maior número de trincas que os do aço com cobre e cromo.

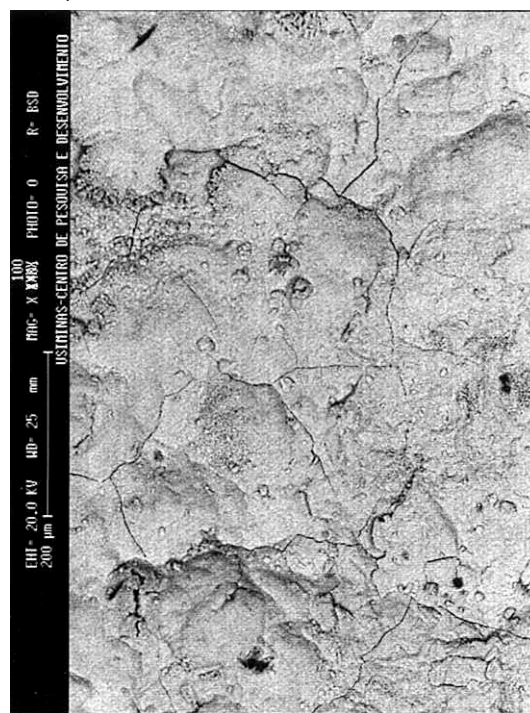
O processo de oxidação anódica dos aços com adições de cobre e cromo acontece somente em regiões sob os produtos de corrosão e a reação de redução catódica do oxigênio ocorre na interface metal/camada de fosfato. Por causa da maior dificuldade do oxigênio passar pela camada de óxido e ao seu livre acesso nas regiões próximas a essa camada, forma-se uma célula de corrosão por aeração diferencial, cujo resultado é a elevação do valor de pH na interface metal/camada de fosfato, em razão da formação de íons hidroxila, devido à reação de redução catódica do oxigênio ($\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$). O aumento do valor de pH promove a dissolução da camada de fosfato na sua interface com o metal. No entanto, conforme mencionado anteriormente, a camada de fosfato formada sobre os aços com adições de cobre e cromo é mais uniforme e menos porosa, contribuindo, assim, para a diminuição da reação de redução catódica do oxigênio na interface aço/camada de fosfato. Inibindo-se a reação de redução do oxigênio e dificultando seu acesso ao substrato metálico, devido à formação de produtos de corrosão mais compactos e mais aderentes, retarda-se o processo corrosivo dos aços com adições de cobre e cromo (aço USI-R-COR-III), daí a razão desses aços apresentar melhor desempenho contra a corrosão comparativamente aos aços carbono para estampagem.



a) aspecto geral da seção - espessura do óxido:
107 μm a 124 μm

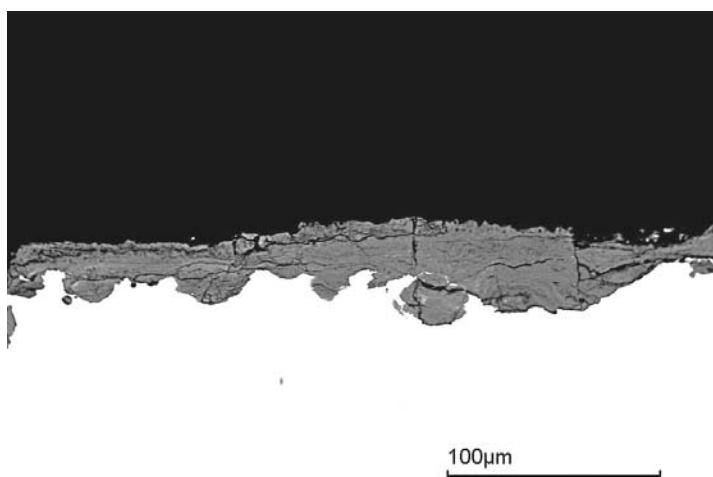


b) superfície - imagem de elétrons
secundários 100x

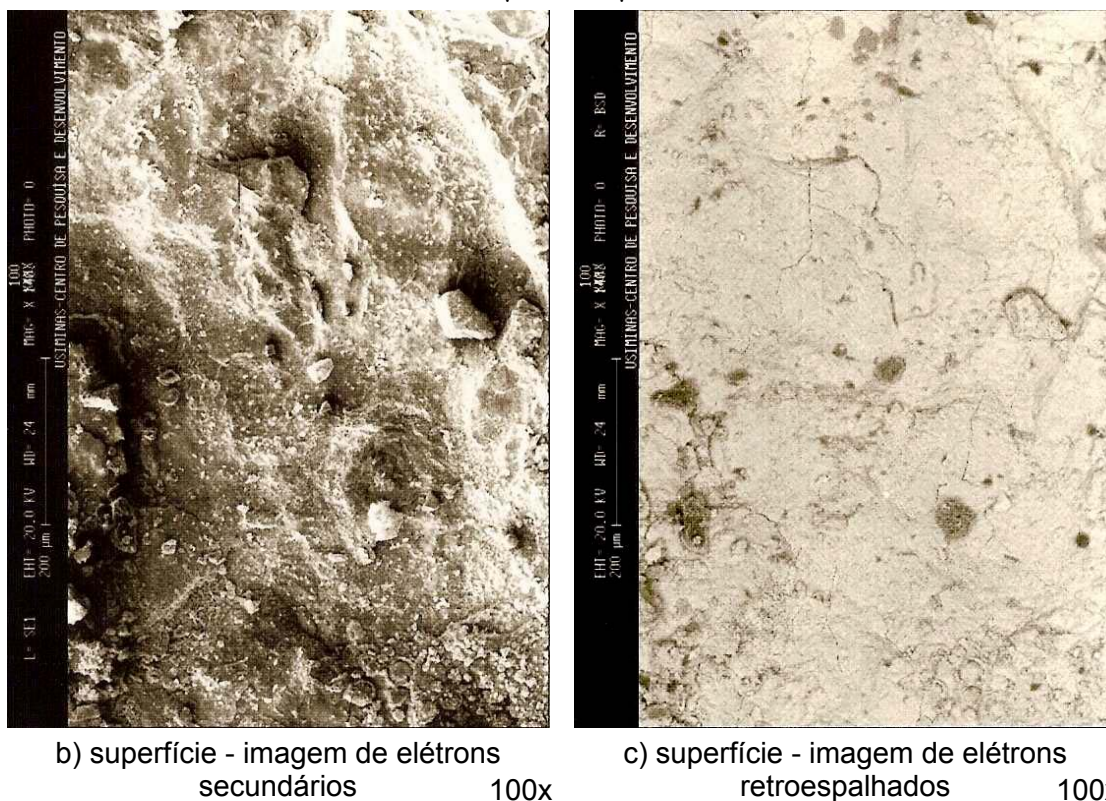


c) superfície - imagem de elétrons
retroespalhados 100x

FIGURA 17 - Aspecto da superfície e da seção do aço carbono convencional, após 6 meses de exposição em atmosfera marinha⁽³⁾.



a) aspecto geral da seção - espessura do óxido:
34 μm a 63 μm



b) superfície - imagem de elétrons secundários 100x
c) superfície - imagem de elétrons retroespalhados 100x

FIGURA 18 - Aspecto da superfície e da seção do aço com adições de cobre e cromo (USI-R-COR-III), após 6 meses de exposição em atmosfera marinha⁽³⁾.

Alguns trabalhos publicados confirmam a influência do cobre e do cromo na resistência à corrosão atmosférica dos aços. Shimizu et alli⁽³⁹⁾ estudando aços com pequenas adições de Cu (0,28% p/p) e de P (0,097% p/p) para a indústria

automobilística concluiu que a resistência à corrosão atmosférica desses aços é superior a dos aços carbono convencionais e, além disso, constatou também que os óxidos formados são compactos e finos, atuando como uma barreira contra a permeação de sais. Apesar dos aços estudados por King et alii⁽⁴⁰⁾ e Townsend⁽⁴¹⁾ serem do tipo estrutural, o mecanismo de corrosão desses aços é praticamente o mesmo observado para os aços carbono para estampagem, quando estão na condição não pintados. Segundo o primeiro autor, a taxa de corrosão de determinado aço praticamente dobrou quando o teor de cobre foi reduzido de 0,10% p/p para 0,03% p/p. Em outro aço, o aumento foi de 30%. O segundo autor também constatou a importância do cobre na resistência à corrosão dos aços estruturais, dentre outros elementos químicos.

3.6. Mecanismo de Corrosão dos Aços Revestidos com Zinco

É possível encontrar na literatura⁽⁴²⁻⁴⁸⁾ trabalhos que referenciam o mecanismo de corrosão dos aços revestidos com zinco. Esses trabalhos mostram que testes não-acelerados de corrosão com exposição de corpos-de-prova pintados e com massa de zinco, ou de ligas a base de zinco, maiores do que 30 g/m² apresentam bons resultados em relação à proteção contra corrosão. Entretanto, para massa de revestimento em torno de 20 g/m² a resistência à corrosão ficou seriamente prejudicada, independente do tipo de revestimento utilizado.

A proteção contra corrosão oferecida pelos revestimentos à base de zinco, aos seus respectivos substratos metálicos, pode ser de dois tipos: proteção por barreira e por proteção catódica (ou por sacrifício), ilustrados esquematicamente na figura 19.

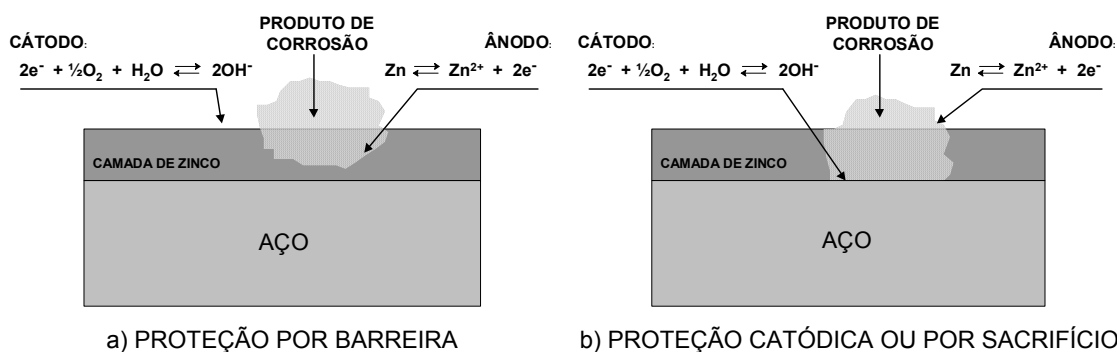
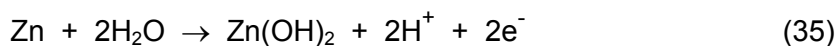


FIGURA 19 - Representação esquemática da proteção contra corrosão oferecida pelos revestimentos a base de zinco⁽³⁾.

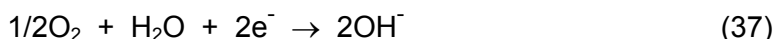
Conforme observado na figura 19, para aços revestidos com zinco, não pintados e sem a exposição do substrato metálico, o mecanismo de proteção por barreira da camada de zinco é o mais importante. Por outro lado, para essa mesma condição, mas com danificação da camada de zinco e a conseqüente exposição do substrato metálico, o mecanismo de proteção galvânica do metal base, devido a camada de zinco, torna-se também importante. Em ambos os casos, a massa de zinco exerce papel preponderante no mecanismo de proteção contra corrosão dos aços. No primeiro caso, quanto maior for a espessura da camada de zinco maior será a barreira física oferecida por ela. No segundo caso em virtude da própria natureza do processo corrosivo, quanto maior for a quantidade de zinco maior será a sua disponibilidade para oxidar no lugar do ferro do substrato, devido ao mecanismo de proteção galvânica envolvido.

As reações de oxidação do zinco podem ser expressas de acordo com as equações (35), (36) e (37):

reação anódica:



reação catódica:



Quando o zinco é oxidado, forma-se inicialmente o hidróxido de zinco $[Zn(OH)_2]$ de acordo com a equação (35), ou o composto $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ em ambientes contendo íons cloreto (Cl^-), como por exemplo próximo a orla marítima;

promovendo, assim, a cobertura da superfície exposta ou danificada do substrato metálico. Como a condutividade elétrica do hidróxido de zinco é baixa, a presença desse composto inibe a reação de redução do oxigênio, equação (37). Por outro lado, o óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo “n”, portanto, menos efetivo em suprimir a reação de redução do oxigênio, permitindo assim a continuidade do processo corrosivo. Portanto, para interromper o processo corrosivo do revestimento de zinco é necessário inibir a reação química representada pela equação (36); seja, por exemplo, por um processo de cromatização ou por um esquema de pintura.

3.7. Mecanismo de Corrosão dos Aços Fosfatizados e Pintados (revestidos ou não com zinco)

Um sistema de pintura completo envolve tanto o substrato metálico, revestido ou não com zinco, como a fosfatização e as diversas camadas de tinta aplicadas. Portanto, o mecanismo de corrosão a partir da combinação dessas múltiplas camadas, para um sistema exposto ao intemperismo natural, é muito complexo.

A proteção contra corrosão oferecida pelos revestimentos orgânicos depende mais da manutenção de sua aderência ao substrato metálico, sob as condições químicas e eletroquímicas impostas pelo meio ambiente, do que de suas propriedades anticorrosivas⁽⁴⁷⁾.

Segundo Leidheiser⁽⁴⁹⁾, um esquema de pintura, sob condições de serviço, mantém suas propriedades de proteção contra corrosão quando sua resistência elétrica é maior que 10^9 ohms/cm² de superfície medida. A propriedade de proteção contra corrosão do esquema de pintura não é mantida quando sua resistência elétrica decresce com o tempo e se torna menor do que 10^7 ohms/cm².

Grundmeier et alli⁽⁴⁷⁾ afirmam que nos revestimentos orgânicos típicos utilizados na proteção contra corrosão as taxas de difusão da água e do oxigênio excedem o valor limite de difusão para a reação de redução do oxigênio. No entanto, a solubilidade dos íons dentro da película de tinta é muito baixa, devido a constante dielétrica das tintas mais comuns ser muito baixa. A proteção contra corrosão que os revestimentos orgânicos proporcionam aos metais é dada pelas seguintes regras:

- formação de uma barreira que impede a passagem dos íons e cria uma dupla camada de difusão muito espessa;

- ligação entre a película de tinta e o substrato metálico (aderência), que impede a propagação do processo corrosivo;
- bloqueamento do caminho iônico ao longo da interface metal/película de tinta, que impede a difusão dos íons entre a região catódica e a anódica;
- utilização de veículos de pigmentos ativos e de inibidores de corrosão, que são liberados no caso de danificação da tinta, impedindo a propagação do processo corrosivo.

De acordo com a literatura⁽⁴⁷⁻⁵⁴⁾, para que ocorra corrosão em um metal com o sistema de pintura completo é necessário que haja penetração de água, de íons e de oxigênio até a interface metal/película de tinta. Até mesmo em sistemas de pintura aparentemente sem danificação na película de tinta ocorre corrosão após certo tempo. A difusão de água, de íons e de oxigênio ocorre, provavelmente, através das heterogeneidades presentes no esquema de pintura, tais como bolhas de ar, microcavidades, contaminantes, solventes retidos, pigmentos/resinas e camada interfacial substrato/revestimento orgânico, que facilitam o transporte dessas espécies presentes no meio ambiente até a interface metal/revestimento orgânico. No entanto os processos corrosivos mais severos ocorrem em regiões de danificação da película de tinta. Essas danificações podem ocorrer durante o processo produtivo, como, por exemplo, nas etapas de aparamento de bordas, como podem ser geradas durante a vida útil do material, causadas por batidas de pedra ou arranhões na pintura. Tais defeitos expõem o metal base ao contato com eletrólitos corrosivos, fazendo com que o processo corrosivo se desenvolva ao longo da interface metal/película de tinta. O mecanismo de corrosão dos aços ou de seus revestimentos metálicos é predominantemente o de delaminação catódica, que depende do substrato metálico e da composição química de sua camada de passivação e de seus produtos de corrosão; bem como do fenômeno de transporte de íons e da composição química do meio ambiente em que o produto está exposto. Esse modelo encontra-se descrito na figura 20, na qual são mostradas a etapa inicial e a progressão da corrosão sob a camada de tinta, com a sua conseqüente destruição.

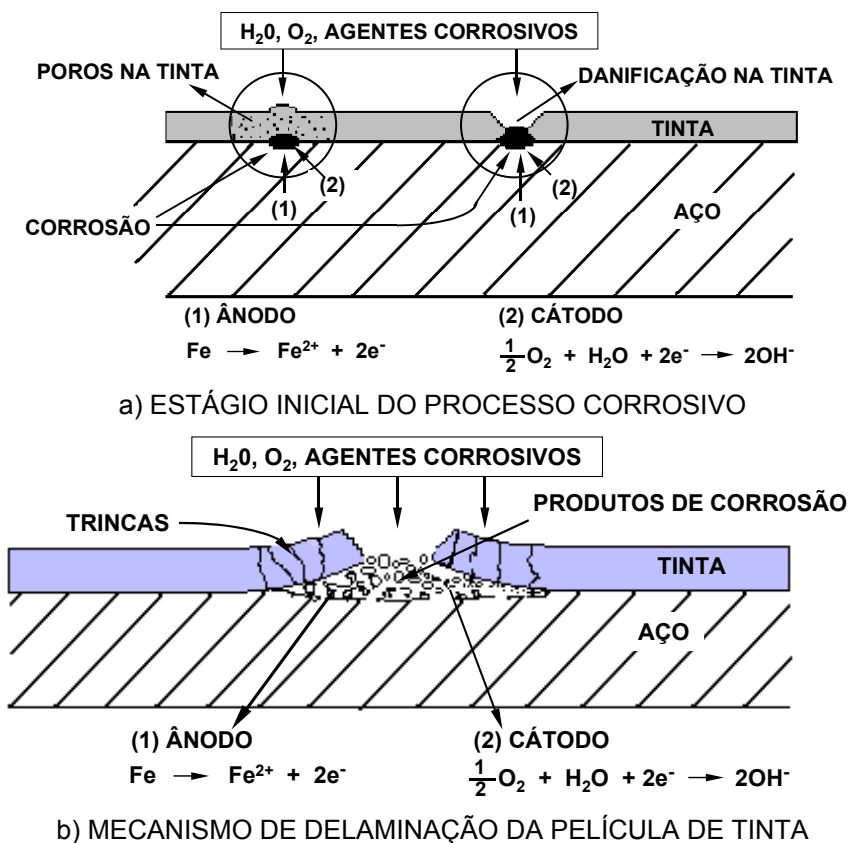


FIGURA 20 - Processo corrosivo sob a camada de tinta em um aço carbono para estampagem revestido por pintura, como resultado de sua corrosão atmosférica⁽³⁾.

O fato de o processo corrosivo iniciar na superfície do metal e seu progresso ocorrer na interface entre o metal e a película de tinta, faz com que os métodos eletroquímicos sejam os mais adequados para entender o mecanismo de corrosão dos revestimentos orgânicos aplicados sobre metais ativos. Além disso, é também do conhecimento geral que a corrosão atmosférica é um processo eletroquímico e somente ocorre, a uma taxa considerável, quando um filme de água, com várias camadas moleculares, está presente na superfície metálica. A presença desse filme de água na interface metal/revestimento orgânico promove o deslocamento catódico da tinta⁽⁵⁴⁾.

Assim, quando o aço pintado é exposto ao intemperismo natural, no momento em que a pintura falha, seja pelos poros ou em locais de danificação mecânica da película de tinta, de modo que o substrato metálico fique exposto, inicia-se o processo corrosivo do aço, com a formação de produtos de corrosão e delaminação da película de tinta. Na seqüência, o processo corrosivo progride sob a película de tinta resultando na sua destruição, figura 20.

A destruição da película seca de tinta pode ser explicada da seguinte forma: os produtos de corrosão, que são volumosos, permeáveis e pouco aderentes ao substrato, provocam o rompimento da adesão das interfaces metal/fosfato/película de tinta, semelhantemente ao efeito mecânico de uma cunha. O efeito cunha dos produtos de corrosão força uma delaminação continuada na interface metal/fosfato, expondo novas superfícies do metal ao eletrólito, com a conseqüente corrosão e geração de mais produtos de corrosão, figura 20b. O desprendimento da película de tinta (delaminação) devido ao efeito cunha provoca a sua destruição, sendo mais rápida nos locais em que a película de tinta sofreu algum dano mecânico ou onde a aderência já apresenta falhas. Dependendo do nível de corrosividade da atmosfera, a taxa de corrosão do aço, com a conseqüente destruição da tinta, será elevada, isto é, a proteção por pintura cessará em pouco tempo, deixando o substrato exposto à ação do intemperismo.

No caso dos aços revestidos com zinco fosfatizados e pintados, o mecanismo de corrosão pode ser dividido em dois. No primeiro caso a danificação da pintura atinge somente a película de tinta, mantendo a camada de zinco intacta, e no segundo a danificação atinge tanto a película de tinta como a camada de zinco, deixando o aço exposto. Esses mecanismos são explicados a seguir.

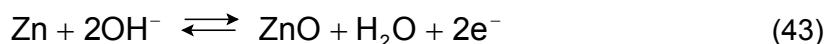
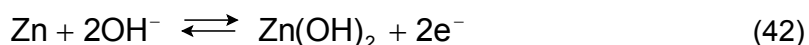
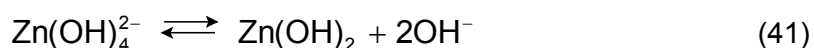
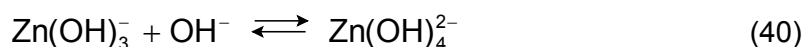
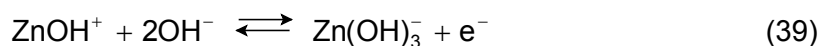
3.7.1. Delaminação catódica da película de tinta em defeitos com a camada de zinco intacta

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 Fürbeth et alli⁽⁵⁰⁾, após teste de corrosão por imersão em solução 0,5 M 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 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.

Na região em que a película de tinta sofreu delaminação catódica, devido à alcalinização do meio, observa-se a formação de uma camada espessa, mas muito básica, de óxido/hidróxido de zinco, obviamente devido a 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⁽⁵¹⁾:



A reação entre o zinco e o íon hidroxila, equação (38), 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⁽⁵⁰⁾. 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 modo 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 substratos de zinco apresentam taxa de delaminação catódica da película de tinta maior do que a do aço.

Segundo Reknens et alii⁽⁵⁴⁾ 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 do tempo de exposição despendido até o aparecimento da primeira bolha (*blister*) e o período de propagação como aquele em que a bolha ocorre e cresce.

3.7.2. Delaminação catódica da película de tinta em defeitos que atingem o substrato de aço

Quando a danificação atinge a camada de zinco deixando o aço exposto, a região de defeito, que no caso anterior apresentava potencial catódico, comporta-se como uma região anódica, onde ocorre a 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, fazendo com que o potencial seja aquele do zinco passivado. De acordo com Fürbeth et alii⁽⁵⁰⁾, 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 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 de 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 e 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, nenhuma reação anódica, pois de acordo com Fürbeth et alii⁽⁵⁰⁾ o potencial nessa região é de $-0,76 V_{EHS}$. Mas, apesar disso, pode ocorrer a reação de redução do oxigênio ($1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$), 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 para a região de defeito, de modo a protegê-lo catodicamente, uma vez que essa é a principal função da camada de zinco.

Como 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 alii⁽⁵⁰⁾ determinaram o perfil de distribuição de íons em um corpo-de-prova de teste, após 420 minutos de imersão em solução 0,5 M 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. De acordo com os resultados do teste de imersão os íons ferro e cloreto correlacionam-se 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 a interface intacta zinco/película de tinta. Portanto, 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 dos aços revestidos com zinco em que a camada de revestimento foi danificada, 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. No início da delaminação, todo o aço é protegido catodicamente pelo zinco, como consequência do par galvânico formado na zona anódica. Com o passar do tempo, o papel de cátodo local passa a ser assumido cada vez mais pela zona delaminada catodicamente, de modo que a distância da proteção catódica decresce, 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. Portanto, 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. 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

convencionais, 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 da camada de zinco.

De acordo com Leidheiser⁽⁴⁹⁾ 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, equação (37). Segundo o autor, o alumínio não é um bom catalisador, o estanho é um catalisador moderado e o cobre, o ferro e o zinco são excelentes catalisadores para a reação de redução do oxigênio, o que faz desses três últimos metais os 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:

- a) adição de pequenas quantidades de níquel ou de cobalto no óxido formado sobre a camada de zinco - essa adição modifica o óxido de zinco formado sobre a superfície do zinco, reduzindo a capacidade catalítica desse metal para a reação de redução do oxigênio. O níquel é menos efetivo que o cobalto devido a maior solubilidade do hidróxido de níquel comparativamente ao hidróxido de cobalto;
- b) pré-tratamento da camada de zinco em solução de cromatização comercial, seguido de passivação catódica em solução de cloreto de sódio a 3%, no potencial de $-1,6 V_{ECS}$. A natureza da superfície inibidora ainda não é bem compreendida;
- c) 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⁽⁴⁹⁾, 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 se tornar maior. Uma área catódica maior é consequência da delaminação da pintura, que proporciona maior área sujeita à corrosão. A constatação de um potencial mais nobre do que o potencial de corrosão do material não pintado é um indicador para o qual a ligação metal/revestimento orgânico está se deteriorando.

3.7.3. Mecanismo de corrosão dos teste acelerados e não-acelerados de corrosão

Durante os testes acelerado e não-acelerado de corrosão, os corpos-de-prova estão sujeitos, basicamente, a três processos corrosivos, principalmente se o meio de teste contém íons cloreto (Cl^-) e íons de metais alcalinos (Na^+ , Ca^{2+}), ou sejam:

- formação de bolhas (*blisters*);
- corrosão do substrato metálico e
- delaminação catódica.

O mecanismo de corrosão desses três processos corrosivos pode ser visualizado na figura 21.

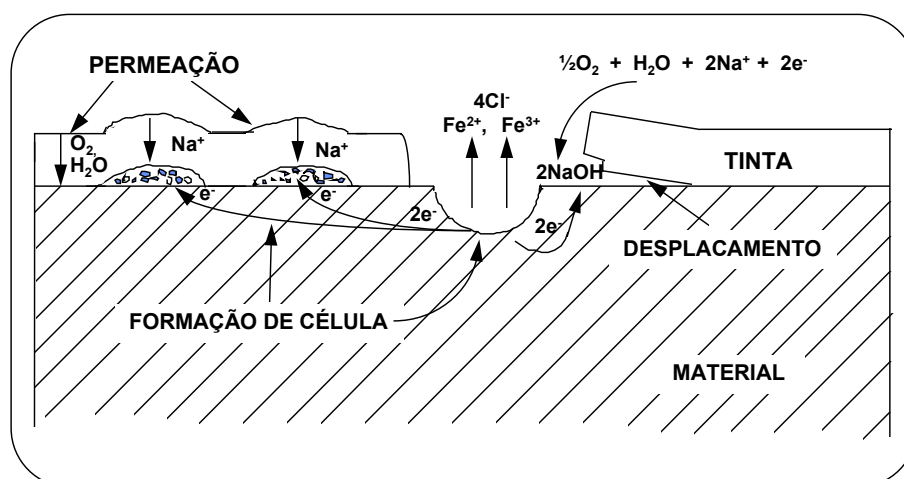


FIGURA 21 - Representação esquemática das interações de uma amostra pintada com o meio ambiente, principalmente se contém íons cloreto (Cl^-) e metais alcalinos (Na^+ , Ca^{2+})⁽³⁾.

Segundo a figura 21, devido a presença de falhas na película seca de tinta (riscos, arranhões, poros, pequenos canais), o processo corrosivo inicia-se como resultado da formação de células eletroquímicas (células de Evans), com geração de hidróxido de sódio (NaOH) na frente do processo corrosivo. A alcalinidade do meio, devido ao processo corrosivo, pode atingir valores de pH em torno de 10 ou 11, provocando a dissolução do revestimento metálico e principalmente da camada de fosfato, formando, em seguida, os produtos de corrosão. Regiões sob a película de tinta com altos valores de pH foi encontrado por Tada et alii⁽⁵⁵⁾ em seu trabalho sob a distribuição do pH durante a corrosão galvânica do par zinco/aço. O efeito cunha dos

produtos de corrosão causa a esfoliação da película seca de tinta, comumente denominada de delaminação catódica.

No caso de películas de tinta que apresentam permeabilidade à água (H_2O), ao oxigênio (O_2) e a cátions alcalinos (Na^+ , Ca^{2+} , K^+), presentes no meio ambiente de exposição do material, seja devida à qualidade da tinta ou a sua degradação durante o teste, ocorre, próximo às regiões de falhas, a formação de células eletroquímicas sob a película seca de tinta. Essas células atuam como áreas catódicas, aumentando, assim, a dissolução do substrato metálico nas regiões de falhas. Como consequência, os produtos da reação catódica, na interface substrato (aço ou zinco)/película de tinta, podem provocar a perda de aderência da película de tinta e a formação de bolhas (*blisters*), devido ao efeito cunha proporcionado por seus volumes, figura 21. Em geral, a difusão de água e de oxigênio através da película seca de tinta pode levar desde a corrosão sob a película de tinta até a perda total da aderência, após longos tempos de exposição.

Especificamente para os aços revestidos com zinco, fosfatizados e pintados, o mecanismo de corrosão, principalmente em atmosfera marinha, pode ser explicado por intermédio da figura 22.

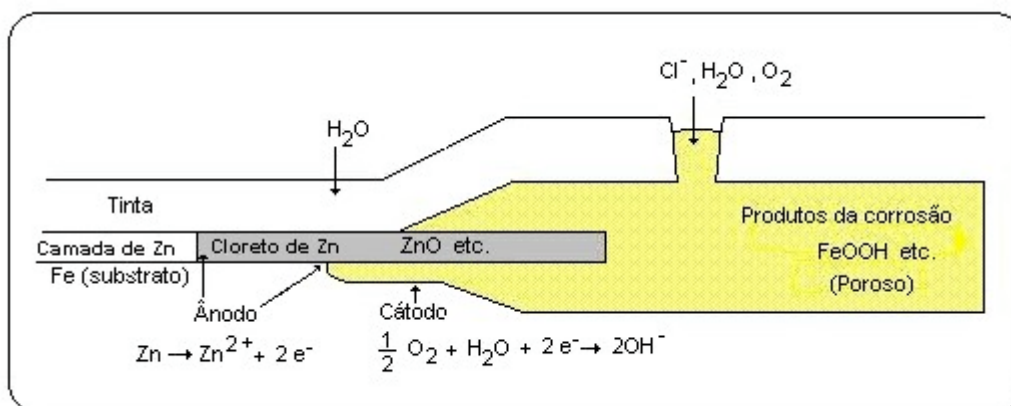


FIGURA 22 - Representação esquemática do mecanismo de corrosão debaixo da película seca de tinta. Chapa revestida com zinco, fosfatizada e pintada, exposta a meios contendo cloreto, como por exemplo atmosfera marinha⁽³⁾.

Conforme mostrado na figura 22, o processo corrosivo inicia-se a partir de uma danificação no sistema de pintura e difunde-se sob a película seca de tinta. Como o zinco é um metal menos nobre do que o aço (ferro), ele é oxidado preferencialmente nos estágios iniciais do processo corrosivo, resultando na formação de uma camada de produtos de corrosão. Neste ponto, a célula eletroquímica de corrosão é formada

pelo zinco, que atua como ânodo, e pelo aço próximo à região de corrosão, que atua como cátodo. Na frente da corrosão, o zinco é oxidado por intermédio de uma reação anódica, formando-se o cloreto de zinco, pois o meio de teste é do tipo marinho, equações (44) e (45):



Na seqüência, o cloreto de zinco (ZnCl_2) é convertido a hidróxido ou óxido de zinco, segundo as equações (35) e (36), mostradas anteriormente.

No início do processo corrosivo, o oxigênio, a água, os cátions e os ânions, que fazem parte desse processo, chegam à frente de corrosão pela danificação mecânica e durante a propagação do processo corrosivo por migração ou transporte iônico. Segundo Hayashi⁽⁵⁶⁾, a fração de vazio entre os óxidos formados pode chegar a 40% e são por esses vazios que os íons cloreto, a água e o oxigênio chegam a frente de corrosão.

Após a camada de zinco ter sido consumida, inicia-se a reação anódica de corrosão do substrato metálico. Caso o substrato metálico seja de aço carbono para estampagem, sem características de resistência à corrosão, o produto de corrosão será poroso e volumoso (figura 17) e provocará o levantamento da película seca de tinta (efeito cunha), resultando na formação de bolhas ou na delaminação dessa película, figuras 21 e 22. Se o substrato metálico apresentar características de resistência à corrosão atmosférica, como é o caso dos aços com adições de cobre e cromo, o produto de corrosão será menos volumoso (figura 18) e irá causar menor dano mecânico às interfaces metal/fosfato/película de tinta.

Em ambientes industriais, onde os principais agentes corrosivos são a umidade, compostos de enxofre, óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono, o mecanismo de corrosão do aço revestido com zinco não difere muito daquele descrito anteriormente para ambiente marinho. Assim, no início do processo corrosivo, em vez de cloreto de zinco haverá formação, por exemplo, de sulfato de zinco ou outro composto com o poluente predominante na atmosfera em questão.

Além de suas propriedades superficiais, que são essenciais para o bom desempenho do revestimento orgânico, as propriedades mecânicas dos metais também são importantes dentro desse mesmo contexto⁽⁴⁹⁾. Como exemplo, pode-se

citar os aços galvanizados a quente, em que a aderência da película seca de tinta é função da orientação dos grãos de zinco. Nesses aços a aderência da película seca de tinta em testes de dobramento é muito boa quando mais de 70% de fração de grãos estão orientados segundo o plano (0001) paralelo à superfície, conforme pode ser visto na figura 23. Essa melhoria de desempenho foi interpretada em termos do modo de deformação do zinco, obtido por meio de testes com mandril cônico em um conjunto de 43 amostras de aço galvanizado a quente. O grau de orientação (0001) foi determinado em cada teste. Os círculos representam os materiais com cristais de zinco grandes, os triângulos os materiais com cristais de zinco minimizados, e os quadrados os materiais laminados após a galvanização⁽⁴⁹⁾.

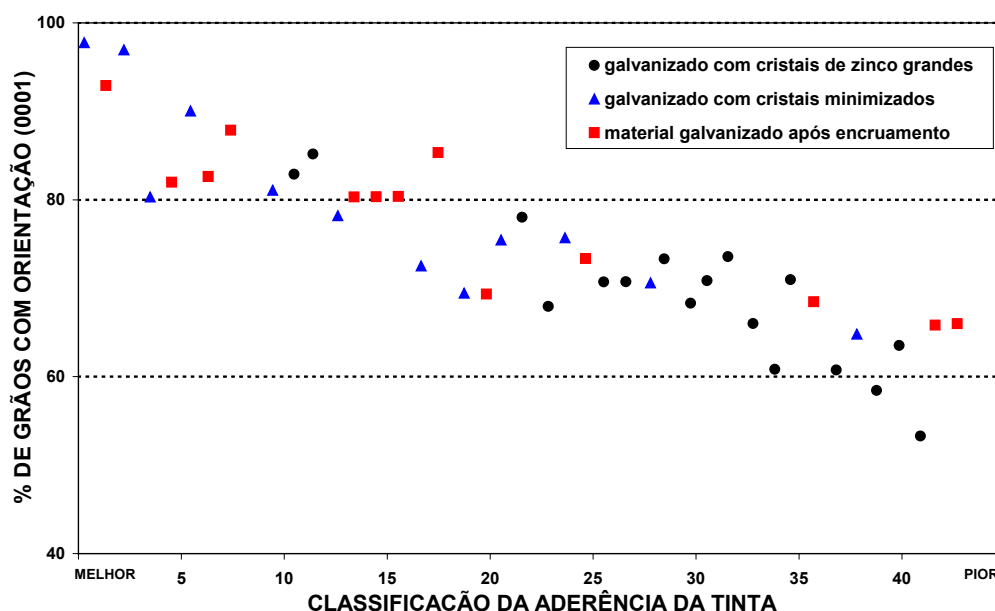


FIGURA 23 - Classificação da aderência relativa do esquema de pintura, determinada por meio de testes com mandril cônico⁽⁴⁹⁾.

A deformação da camada de zinco pode acontecer por deformação plástica e por fratura. A fratura do zinco ocorre na maioria das vezes na direção paralela ao plano (0001). Grãos com orientação paralela a superfície muito diferente do plano (0001) tendem a fraturar durante o teste de dobramento; enquanto aqueles com orientação superficial aproximadamente paralela ao plano (0001) deformam por deslizamento ao longo de vários conjuntos de planos, sem formar fratura. O fenômeno da fratura é importante tanto do ponto de vista da aderência da película de tinta nas regiões de dobramento agudo, como da corrosão, que pode aparecer dentro das fraturas debaixo da camada de zinco, durante a vida útil do material⁽⁴⁹⁾.

Do exposto, verifica-se que a massa de zinco é de suma importância para o processo corrosivo dos aços revestidos. Conseqüentemente, para determinadas condições ambientais, se a massa de zinco for muito baixa rapidamente será consumida e o substrato metálico ficará exposto ao meio ambiente, passando a desempenhar o papel da semicélula anódica de corrosão, dentro do processo total de corrosão, podendo o material falhar prematuramente. Se a camada de zinco for muito espessa, pode comprometer o desempenho do material durante os processos de conformação. Portanto, a especificação correta da massa de zinco para cada tipo de aplicação é um fator tecnológico importante.

4. METODOLOGIA

A metodologia experimental compreendeu duas etapas principais: a de preparação e caracterização dos corpos-de-prova e a de avaliação da influência do substrato metálico e da massa de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizados e pintados, a qual engloba os testes de corrosão. A seguir descreve-se o procedimento experimental adotado em cada uma dessas etapas.

4.1. Preparação dos Corpos-de-prova

4.1.1. Identificação das amostras

As amostras utilizadas neste estudo foram retiradas na linha industrial da Usiminas, na forma de chapas. Os aços carbono para estampagem e com adições de cobre e cromo (USI-R-COR-III) na Linha de Tesoura n. 1 e os aços eletro galvanizados na Linha de Galvanização Eletrolítica. A identificação de cada tipo de aço encontra-se relacionada na tabela III.

4.1.2. Caracterização do substrato metálico

A caracterização do metal base dos aços constantes na tabela III consistiu-se na determinação de sua composição química, quanto aos teores de carbono, enxofre, fósforo, manganês, silício, alumínio, cobre e cromo. O carbono e o enxofre foram determinados por combustão com detecção por infravermelho, utilizando-se o analisador LECO 444 LS da Leco Corporation; o alumínio por espectrometria de emissão ótica por plasma de acoplamento indutivo (ICPOES) com o auxílio do Spectroflame Modula da Spectro GMBH, e os demais elementos químicos por raios-X utilizando-se o equipamento SRS 3000 Sequential X-Ray Spectrometer da Siemens.

TABELA III - Relação dos aços utilizados na avaliação da influência do substrato metálico e da camada de zinco na resistência à corrosão de aços eletrolgalvanizados fosfatizados e pintados.

TIPO DE AÇO	TIPO DE REVESTIMENTO	MASSA DA CAMADA DE ZINCO (g/m ²)	IDENTIFICAÇÃO DOS AÇOS
Carbono para estampagem	não revestido	0/0	CC
USI-R-COR-III	não revestido	0/0	RIII
Usigalve	zinco	35/35	EG 35
	zinco	60/60	EG 60
Usigalve/Plus	zinco	20/20	EG 20P
	zinco	30/30	EG 35P
	zinco	40/40	EG 45P

4.1.3. Caracterização da camada de zinco

A camada de zinco dos aços em estudo foi caracterizada quanto a sua massa, composição química, fases presentes e morfologia de seus cristais.

A massa e a composição química da camada de zinco foram determinadas em cinco corpos-de-prova para cada aço revestido, cujas dimensões eram de 40 mm x 80 mm. Esses corpos-de-prova devidamente desengraxados e limpos foram inicialmente pesados, depois imersos em uma solução própria para remoção da camada de zinco, constituída de HCl 1:1 v/v com adição de inibidor de corrosão hexametilenotetramina (3,5 g/L), até que cessasse a evolução de hidrogênio, caracterizada pela geração de bolhas. Em seguida, os corpos-de-prova sem a camada de zinco foram lavados com água destilada, secados com nitrogênio e pesados novamente. A massa da camada de zinco foi então calculada utilizando-se a equação (46):

$$M_{Zn} = \frac{(M_i - M_f)}{A} \quad (46)$$

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).

A composição química da camada de zinco foi determinada por espectroscopia de plasma, analisando-se a solução de remoção quanto às concentrações 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.

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 $0,02^\circ$.

A morfologia dos cristais de zinco foi avaliada via microscopia eletrônica de varredura. Utilizou-se nessa avaliação o microscópio eletrônico de varredura, modelo Stereoscan 360/Cambridge, de 40 KV, acoplado a espectrômetro por dispersão de energia (EDS), modelo Link/EXL-II, e espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDS), modelo Microspec/WDX-3PC.

4.1.4. Caracterização da camada de fosfato

A camada de fosfato foi caracterizada quanto à massa, composição química, fases presentes e morfologia.

Para as determinações da massa e da composição química da camada de fosfato utilizou-se para cada aço em estudo cinco corpos-de-prova com dimensões de 40 mm x 80 mm. Esses corpos-de-prova foram inicialmente pesados e, em seguida, imersos em solução de CrO_3 0,5% p/v a $70^\circ C$ durante cinco minutos para a remoção da camada de fosfato. A seguir, os corpos-de-prova foram lavados com água destilada, secados com nitrogênio e pesados novamente. A massa da camada de fosfato foi calculada utilizando-se a equação (47):

$$M_P = \frac{(M_i - M_f)}{A} \quad (47)$$

onde:

M_P = massa da camada de fosfato (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).

A composição química da camada de fosfato foi determinada analisando-se, por espectrometria de plasma, a solução de remoção, quanto às concentrações de zinco, de ferro, de fósforo, de manganês e de níquel. Para essas análises utilizou-se também o espectrômetro de emissão ótica por plasma de acoplamento indutivo (ICPOES) Spectroflame Modula da Spectro GMBH.

As análises de fases e de morfologia da camada de fosfato foram feitas via difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, com os mesmos equipamentos descritos para a camada de zinco, no item 4.1.3.

4.1.5. Fosfatização e pintura

Para a fosfatização e pintura, os aços mencionados na tabela III foram cortados em amostras com dimensões de 100 mm x 150 mm. Essas amostras foram então fosfatizadas e pintadas em uma indústria automobilística, cujo processo de pintura consiste em uma etapa de desengraxamento, outra de fosfatização e por último de pintura.

O desengraxamento e a fosfatização foram feitos de modo contínuo utilizando-se desengraxante alcalino e fosfato tricatiônico.

A pintura consistiu na aplicação de três camadas de tinta. A primeira foi a pintura eletroforética, cuja função é proteger o substrato metálico contra a corrosão. Neste estudo utilizou-se uma massa catiônica da PPG AKZO. Em seguida foi aplicada, automaticamente e com retoque manual, sobre a pintura eletroforética uma demão de tinta intermediária (*primer surfacer*) cor cinza da PPG AKZO/RENNER. A tinta intermediária tem a função de proteger a carroceria contra a corrosão e batidas de pedras ou de corpos estranhos e proporcionar um melhor aspecto visual da pintura final. Por último, os corpos-de-prova receberam pintura de acabamento com esmalte sintético acrílico LN branco da PPG AKZO/RENNER, realizada automaticamente por

processo robotizado utilizando-se pistola convencional. A tinta de acabamento tem função decorativa.

As tintas cataforética, intermediária e de acabamento foram curadas em estufa com circulação de ar quente a uma temperatura entre 180°C a 190°C, durante 40 minutos a 50 minutos. A espessura média da película seca de tinta esperada era de 110 µm.

4.1.6. Avaliação da película seca de tinta

A espessura da película seca de tinta foi determinada em cinco corpos-de-prova de cada aço estudado utilizando-se o medidor de espessura por indução magnética da Fischer, modelo Fischerscope MMS (Multi Measuring System), de acordo com a norma NBR 10443⁽⁵⁷⁾. A aderência dessa película foi medida tanto pelo método da grade, conforme norma NBR 11003⁽⁵⁸⁾, como pelo método da tração.

Para se medir a aderência pelo método da grade gravou-se inicialmente sobre os corpos-de-prova uma grade de 25 quadrículas com cortes cruzados em ângulo reto, empregando-se um dispositivo de corte composto por um conjunto de seis gumes. Os cortes devem alcançar o metal base e a distância entre os gumes é função da espessura da película seca de tinta, que no caso desse estudo foi de 1 mm. Em seguida, aplicou-se sobre o quadriculado formado uma fita adesiva e com um movimento contínuo, fazendo um ângulo de 90°, arrancou-se a fita. O resultado do teste é dado pela quantidade de área quadriculada destacada consultando a tabela de avaliação da norma NBR 11003⁽⁵⁸⁾.

Para a medida da aderência pelo método da tração executa-se um teste de tração mecânica. Para isso, cola-se sobre a película seca de tinta um carretel de alumínio com diâmetro de 19,7 mm, figura 24a. Neste estudo utilizou-se os adesivos estruturais SGA 3941 e SGA 3942 da Threebond, na proporção de 1:1. A cura do adesivo ocorre à temperatura ambiente por um período de 24 horas. Após a cura do adesivo, os carretéis são destacados empregando-se uma máquina de tração do tipo Instron 1125, com velocidade de tração de 5 mm/min, figura 24b.

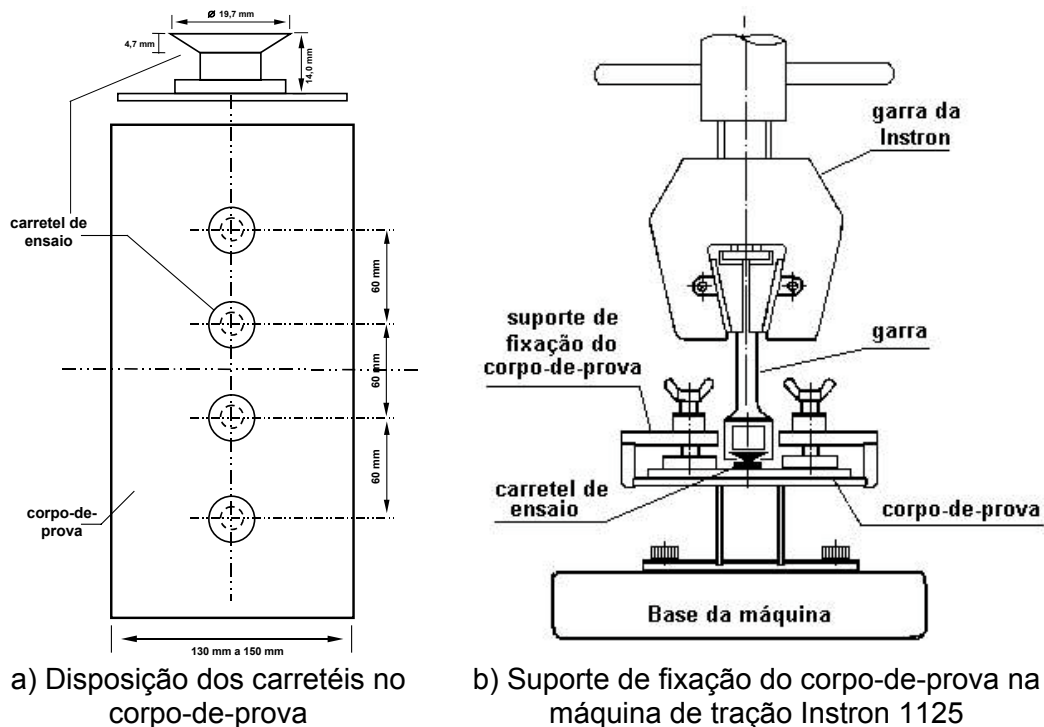


FIGURA 24 - Desenho esquemático do arranjo dos carretéis no corpo-de-prova e seu suporte de fixação para o teste de aderência da película seca de tinta por tração.

4.1.7. Preparação dos corpos-de-prova para os testes de corrosão

Antes de cada teste de corrosão as bordas e a região de furo dos corpos-de-prova foram protegidas por uma demão de tinta bicomponente epóxi poliamida, aplicada por imersão. A película seca de tinta, relativa à face superior do corpo-de-prova, foi danificada mecanicamente com uma ferramenta de usinagem com ponta de carbeto de tungstênio até atingir o metal base, conforme norma NBR 8754⁽⁵⁹⁾, figura 25.

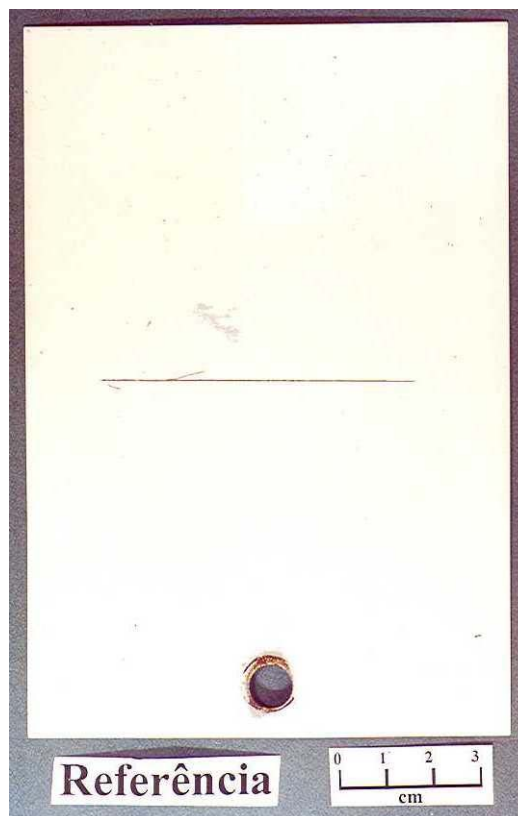


FIGURA 25 - Aspecto do corpo-de-prova utilizado nos testes acelerados e não-acelerados de corrosão.

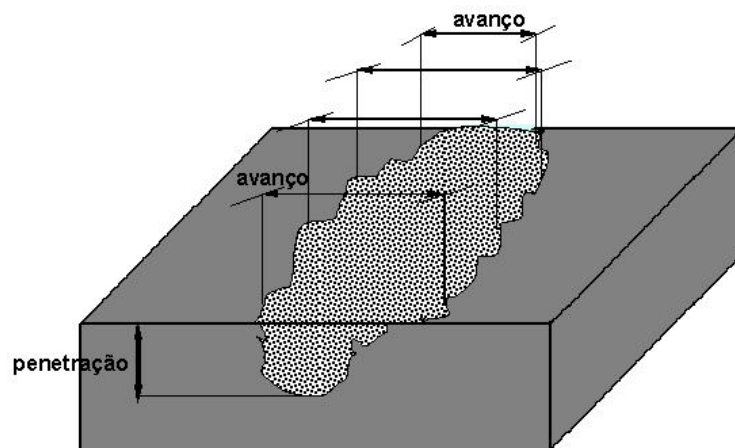
4.1.8. Avaliação dos corpos-de-prova após teste de corrosão

Para avaliar a resistência à corrosão dos corpos-de-prova mediu-se o avanço médio e a penetração máxima de corrosão, conforme norma NBR 8754⁽⁵⁹⁾. Além desses dois parâmetros mediu-se, também, o avanço total da corrosão sob a película seca de tinta.

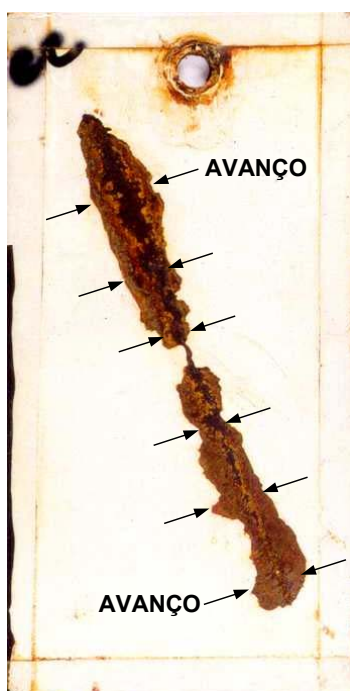
a) Avanço médio de corrosão

Para medir o avanço médio de corrosão, inicialmente removeu-se com espátula a película seca de tinta não aderente nas regiões riscadas, figura 26. Em seguida, o avanço da corrosão foi medido empregando-se 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

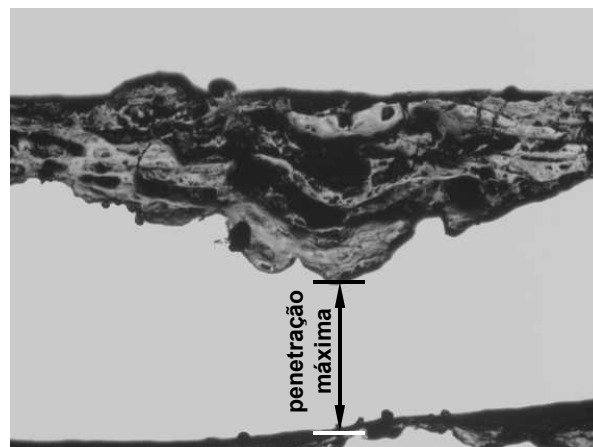
PCI 1407 e software de aquisição e processamento desenvolvido na Usiminas, fazendo-se uso da linguagem de programação LabVIEW 6.1 da National Instrument, figura 27.



a) Diagrama esquemático do avanço e da penetração da corrosão



b) Avanço médio de corrosão



c) Penetração máxima de corrosão

FIGURA 26 - Representação da determinação do avanço e da penetração da corrosão, após testes acelerados e não-acelerados de corrosão.



FIGURA 27 - Sistema utilizado para determinação do avanço médio da corrosão.

b) Penetração máxima de corrosão

A penetração máxima de corrosão, ao longo do risco e no sentido da espessura, foi medida utilizando-se técnica metalográfica e o analisador de imagens Quantimet 600 HR da Leica Cambridge Ltda. Para cada corpo-de-prova, embutiu-se cinco seções transversais. Em cada uma dessas seções transversais realizou-se seis 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, figura 26c. Assim, obteve-se trinta resultados de penetração máxima de corrosão para cada corpo-de-prova. Para análise, considerou-se o maior valor entre esses trinta resultados de penetração máxima de corrosão.

c) Avanço total de corrosão sob a película seca de tinta

Conforme figura 26, o avanço médio de corrosão é medido ao longo da danificação mecânica feita na película seca de tinta dos corpos-de-prova. Essa medida é realizada após a retirada da parcela de tinta fragilizada pelo processo corrosivo e removível com espátula. No entanto, apesar da presença de corrosão, é possível que parte dessa interface metal/película de tinta, principalmente aquela próxima da frente de corrosão, não esteja suficientemente enfraquecida para ser removida com espátula e, dessa forma, permitir a determinação do avanço total da

corrosão propriamente dito; ou seja, aquele que vai da ponta mais extrema da frente de corrosão localizada de um lado até a outra do outro lado da danificação mecânica, figura 28. A frente de corrosão é, portanto, a região de óxidos provenientes do processo corrosivo próxima às camadas de zinco e de fosfato que permanecem intactas.

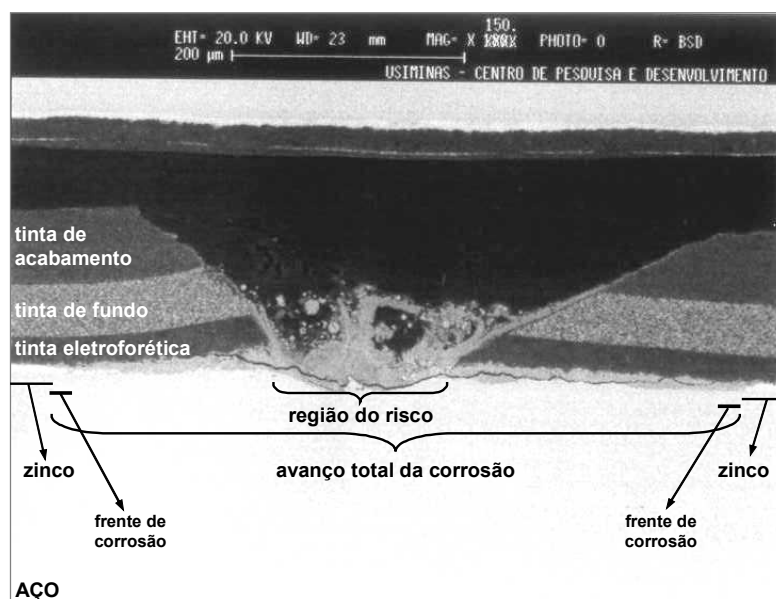


FIGURA 28 - Ilustração da determinação do avanço total da corrosão medido com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura.

A remoção química da película de tinta, na região com processo corrosivo, exige a utilização de produtos com características decapantes, que retira tanto a película de tinta como os óxidos presentes na superfície da amostra, dificultando a visualização exata da frente de corrosão.

Para se medir o avanço total da corrosão sob a película seca de tinta utilizou-se os mesmos embutimentos do item 4.1.8b e o microscópio eletrônico de varredura descrito no item 4.1.3. Portanto, para cada lixamento/polimento mediu-se o avanço total da corrosão sob a película seca de tinta, totalizando trinta medidas para cada tipo de aço estudado. Para análise, considerou-se a média desses trinta resultados.

4.2. Avaliação dos Produtos de Corrosão

Os produtos de corrosão foram avaliados quanto à presença de íons cloreto e sulfato, principalmente na frente de corrosão, ou seja, na região sob a película seca de tinta em que processo corrosivo a partir da região do risco já atingiu, figura 28. As análises foram feitas por microscopia eletrônica de varredura, com os mesmos equipamentos descritos para a camada de zinco, no item 4.1.3.

4.3. Testes de Corrosão

Para avaliar a influência do substrato metálico e da camada de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizados e pintados foram selecionadas cinco metodologias. Dessas metodologias, três correspondem a testes acelerados e duas a não-acelerados de corrosão, caracterizadas por apresentarem períodos de superfície úmida por ciclo (PSU) diferentes entre si. O período de superfície úmida refere-se ao percentual de tempo do teste de corrosão no qual a superfície do corpo-de-prova permanece úmida, sendo calculado conforme a equação (48):

$$PSU = \frac{\text{tempo de névoa salina} + \text{tempo de câmara úmida}}{\text{tempo total do ciclo}} (\%) \quad (48)$$

De acordo com a norma ISO 9223⁽⁶⁰⁾, para os testes não-acelerados de corrosão o período de superfície úmida é considerado como sendo de 50%, portanto não é aplicada a equação (48). Entretanto, medições realizadas durante os testes não-acelerados de corrosão indicaram que o período de superfície úmida nas estações de corrosão da Usiminas (Ipatinga-MG e Arraial do Cabo-RJ) são maiores que o estipulado pela referida norma.

4.3.1. Testes acelerados de corrosão

a) Teste acelerado cíclico de corrosão - Ciclado I

Neste teste, desenvolvido durante este estudo, procura-se criar ciclos de umidificação e de secagem do sistema de pintura, de modo semelhante ao que

acontece no teste de exposição ao intemperismo natural. Para cada tipo de aço foram ensaiados dez corpos-de-prova, fosfatizados e pintados, com dimensões de 100 mm x 150 mm.

Para a realização do teste Ciclado I utilizou-se o equipamento Equilam - SSE 1000 Cíclico, com volume de 1000 L, fabricado pela Equilam Indústria e Comércio Ltda., mostrado na figura 29.



FIGURA 29 - Equipamento para testes de corrosão cíclicos Equilam - SSE 1000 Cíclico.

O teste Ciclado I compreende dez ciclos de uma semana cada, totalizando setenta dias ou 1680 horas. A descrição de um ciclo é dada a seguir:

- **1º dia** - 24h de exposição em câmara de névoa salina⁽²²⁾ (solução de NaCl 5% p/v, pH de 6,5 a 7,0) à temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$;
- **2º ao 5º dia** - 8h de exposição em câmara úmida⁽²¹⁾ com umidade relativa maior do que 95% e à temperatura de $40^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. Seguida de 16h nessa câmara, porém desligada, aberta e à temperatura ambiente;
- **6º e 7º dia** - exposição em ambiente de laboratório.

O período de superfície úmida desse teste é de 33% e a taxa de corrosão em torno de $10,0 \text{ kg/m}^2\cdot\text{ano}$.

O teste Ciclado I teve duração de 3360h, equivalente a dois testes completos. Para a avaliação da resistência à corrosão retirou-se cinco corpos-de-prova de cada aço após 1680h e 3360h de teste.

b) Teste acelerado cíclico de corrosão - GM 9540P método B

O teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P método B⁽⁶¹⁾ foi desenvolvido pela General Motors, para avaliação de esquemas de pintura de veículos em serviço. Para cada tipo de aço avaliou-se dez corpos-de-prova fosfatizados e pintados, com dimensões de 100 mm x 150 mm.

Para a realização do teste GM 9540P/B, utilizou-se o equipamento para testes cíclicos de corrosão Q-Fog da Q-Panel Company, com volume de 1100 L, figura 30.



FIGURA 30 - Equipamento Q-Fog fabricado pela The Q-Panel Company.

Cada teste GM 9540P/B⁽⁶¹⁾ tem duração de 1920h, correspondendo a 80 ciclos de 24 horas. O procedimento para a realização desse teste é o seguinte:

- **Etapa 1** - essa etapa deve ser repetida quatro vezes antes de passar para a etapa 2: aplicações de névoa salina mista (solução a 0,9% p/v de NaCl mais 0,1% p/v de CaCl₂ mais 0,25% p/v de NaHCO₃ e pH de 6,0 a 8,0) a 25°C ± 2°C durante 15 minutos cada uma, seguidas de intervalos de 75 minutos a 25°C ± 2°C sem aplicação de névoa salina;
- **Etapa 2** - 120 minutos em câmara seca com umidade relativa menor do que 30% e à temperatura de 25°C ± 2°C;
- **Etapa 3** - 8h em câmara úmida com umidade relativa entre 95% a 100% e à temperatura de 49°C ± 2°C;

- **Etapa 4** - 7h de câmara seca com umidade relativa menor do que 30% e à temperatura de $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e
- **Etapa 5** - 1h em câmara seca com umidade relativa menor do que 30% e à temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

O período de superfície úmida do teste GM 9504P/B é de 37%, calculado de acordo com a equação (48). Porém, se for levado em conta que durante o teste de névoa salina a câmara é mantida fechada e os corpos-de-prova permanecem molhados, o período de superfície passa a ser de 48%. A taxa de corrosão do teste GM 9540P/B é em torno de $12,0 \text{ kg Fe/m}^2\cdot\text{ano}$; portanto, cerca de 20% mais agressiva que o teste Ciclado I.

Neste estudo a duração total do teste GM 9540P/B foi de 5760h, equivalente a três testes completos. Para cada tipo de aço avaliou-se cinco corpos-de-prova retirados após 1920h e 5760h de teste.

c) Teste de campo com aspersão de solução salina

O teste de campo com aspersão de solução salina foi realizado de acordo com a norma ISO 11474⁽⁶²⁾, expondo-se os corpos-de-prova na Miniestação de Corrosão da Usiminas, figura 31. Essa estação está localizada dentro e no mesmo nível da planta industrial da Usiminas (247 m), na latitude $19^{\circ}29'09''\text{S}$ e longitude $42^{\circ}32'01''\text{O}$, em Ipatinga-MG.



FIGURA 31 - Miniestação de Corrosão da Usiminas para a realização de testes de campo com aspersão de solução salina, segundo norma ISO 11.474⁽⁶²⁾.

O período de superfície úmida do teste de campo com aspersão de solução salina é, por norma, de 50% e a taxa de corrosão de alguns metais expostos na Miniestação de Corrosão encontra-se na tabela IV.

TABELA IV - Taxa de corrosão de diferentes materiais expostos Miniestação de Corrosão da Usiminas⁽³⁾.

TIPO DE AÇO	TAXA DE CORROSÃO ^(a) (g/m ² .a)
CARBONO PARA ESTAMPAGEM	385,6/2576,8 ^(b) C3/> C5 ^(b)
USI-R-COR-III	294,0 C3
ALUMÍNIO	0,4 C2
COBRE	26,7 C5
ZINCO	13,19 C3
OBS.: a - De acordo com a norma ISO 9223 ⁽⁶⁰⁾ . Categoria da corrosividade da atmosfera: C1 = muito baixa; C2 = baixa; C3 = média; C4 = alta; C5 = muito alta. b - no painel de teste, com aspersão de solução salina.	

Conforme mostrado na tabela IV a taxa de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina para o aço carbono para estampagem corresponde a 2,6 kg Fe/m².ano. Os testes acelerados de corrosão Ciclado I e GM 9504P/B são, respectivamente, cerca de 3,9 vezes e 4,7 vezes mais agressivos que o teste de campo com aspersão de solução salina.

A duração do teste de campo com aspersão de solução salina foi de seis anos, com exposição de trinta corpos-de-prova fosfatizados e pintados de cada aço em estudo, nas dimensões 100 mm x 150 mm. Durante esse teste os corpos-de-prova receberam aspersão de solução de NaCl a 5% p/v duas vez por semana.

A cada ano de exposição retirou-se cinco corpos-de-prova de cada aço para a avaliação da resistência à corrosão.

4.3.2. Testes não-acelerados de corrosão

Os testes não-acelerados de corrosão foram realizados nas estações de corrosão da Usiminas, situadas em Ipatinga-MG (atmosfera industrial) e Arraial do Cabo-RJ (atmosfera marinha), de acordo com a norma NBR 7011⁽⁶³⁾.

a) Estação de corrosão atmosférica industrial

A Estação de Corrosão Atmosférica Industrial fica dentro da área interna da Usiminas, em Ipatinga-MG, em uma região mais elevada a 47 m acima do nível da planta industrial, na latitude 19°29'38"S, longitude 42°33'12"O. Na figura 32 apresenta-se uma vista geral da referida estação.



FIGURA 32 - Vista geral da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial da Usiminas, localizada em Ipatinga-MG.

As principais características da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial da Usiminas são as seguintes:

- Presença de poluentes de origem industrial;
- Existência de pós de natureza orgânica e inorgânica;
- Presença de agentes corrosivos como a umidade, compostos de enxofre, óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono;
- Formação de compostos ácidos, devido à reação dos agentes corrosivos com a água.

O período de superfície úmida desse teste é, por norma, de 50%. Na tabela V apresenta-se a taxa de corrosão de alguns metais expostos na Estação de Corrosão Atmosférica Industrial. Segundo essa tabela, a taxa de corrosão do aço carbono para estampagem é de 0,3 kg Fe/m².ano; sendo, portanto, menor que a dos testes acelerados de corrosão e do teste de campo com aspersão de solução salina.

TABELA V - Taxa de corrosão de diferentes materiais expostos na Estação de Corrosão Atmosférica Industrial da Usiminas⁽³⁾.

TIPO DE MATERIAL	TAXA DE CORROSÃO ^(a) (g/m ² .a)
CARBONO PARA ESTAMPAGEM	327,7 C3
USI-R-COR-III	288,4 C3
ALUMÍNIO	0,3 C2
COBRE	15,9 C4
ZINCO	8,6 C3
OBS.: a - De acordo com a norma ISO 9223 ⁽⁶⁰⁾ . Categoria da corrosividade da atmosfera: C1 = muito baixa; C2 = baixa; C3 = média; C4 = alta; C5 = muito alta.	

O teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial foi realizado expondo-se para cada tipo de aço trinta corpos-de-prova, fosfatizados, pintados, com dimensões de 100 mm x 150 mm. Esse teste teve duração de seis anos, com retirada anual de cinco corpos-de-prova para avaliação da resistência à corrosão.

b) Estação de corrosão atmosférica marinha

A Estação de Corrosão Atmosférica Marinha fica localizada na latitude 23°00'49"S e longitude 42°00'56"O em uma região mais alta — 48,7 m de altitude — de uma ilha pertencente à Marinha Brasileira, em Arraial do Cabo-RJ, figura 33.



FIGURA 33 - Vista geral da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha da Usiminas, localizada em Arraial do Cabo-RJ.

As principais características da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha da Usiminas são as seguintes:

- Presença de sais à base de cloreto, umidade e respingos de água e
- Nível de contaminação salina fortemente afetado pelas correntes de ar.

Por norma, o período de superfície úmida desse teste é de 50%. Apresenta-se na tabela VI a taxa de corrosão de alguns metais expostos na Estação de Corrosão Atmosférica Marinha.

TABELA VI - Taxa de corrosão de diferentes materiais expostos na Estação de Corrosão Atmosférica Marinha da Usiminas⁽³⁾.

TIPO DE MATERIAL	TAXA DE CORROSÃO ^(a) (g/m ² .a)
CARBONO PARA ESTAMPAGEM	649,9 C4
USI-R-COR-III	608,5 C4
ALUMÍNIO	2,5 C4
COBRE	52,8 C5
ZINCO	35,7 C5
OBS.: a - De acordo com a norma ISO 9223 ⁽⁶⁰⁾ . Categoria da corrosividade da atmosfera: C1 = muito baixa; C2 = baixa; C3 = média; C4 = alta; C5 = muito alta.	

Comparando-se o resultado de taxa de corrosão do aço carbono para estampagem da tabela VI com aqueles das tabelas IV e V e os mencionados nas descrições dos testes acelerados de corrosão, verifica-se que o teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha é mais agressivo que o em atmosfera industrial e menos que os de campo com aspersão de solução salina e acelerados de corrosão Ciclado I e GM 9504P/B.

Para a realização do teste de corrosão em atmosfera marinha expôs-se para cada tipo de aço trinta corpos-de-prova, com dimensões de 100 mm x 150 mm, fosfatizados e pintados. A duração do teste foi de seis anos, com retirada anual de cinco corpos-de-prova para avaliação da resistência à corrosão.

4.3.3. Monitoramento das condições ambientais das estações para estudo sobre corrosão atmosférica

A Miniestação de Corrosão e as Estações de Corrosão Atmosférica Industrial e Marinha foram monitoradas com relação aos parâmetros seguintes:

- umidade relativa;
- temperatura;
- pressão;
- velocidade dos ventos;
- taxa de insolação;
- taxa de cloreto;
- taxa de sulfatação e
- taxa de partículas sedimentáveis.

Esses parâmetros são normalmente utilizados para classificar a agressividade de estações de corrosão ou de determinada região, de acordo com a norma ISO 9223⁽⁶⁰⁾. No entanto, essa classificação é muito vaga, pois locais com características atmosféricas específicas e diferentes entre si podem apresentar a mesma classificação de agressividade, apesar dos resultados de resistência à corrosão produzidos serem completamente diferentes. Esse fato torna a análise comparativa dos resultados muito complexa.

Por isso, classificou-se, também, as estações para estudo sobre corrosão atmosférica pela taxa de corrosão apresentada por materiais não pintados tais como os aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III e os metais zinco, alumínio e cobre, conforme mostrado anteriormente. Assim, durante a realização deste estudo foi feito o acompanhamento da corrosividade dos testes programados com base nesse critério. A norma utilizada para classificar a agressividade dos testes foi a ISO 9223⁽⁶⁰⁾.

4.3.4. Número de corpos-de-prova utilizados no estudo

A tabela VII apresenta para cada tipo de aço estudado o número de corpos-de-prova utilizados na avaliação da influência do substrato metálico e da massa da camada de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizados e pintados.

TABELA VII - Número de corpos-de-prova utilizados na avaliação da influência do substrato metálico e da massa de zinco na resistência à corrosão de aços eletrolgalvanizados fosfatizados e pintados

TIPO DE AÇO	MASSA DE ZINCO (g/m ²)	NÚMERO DE CORPOS-DE-PROVA									TOTAL
		NÃO PINTADOS		PINTADOS							
		REFE-RÊNCIA	FOSFA-TIZADO	ADERÊNCIA DA PELÍCULA SECA DE TINTA	TESTE DE CORROSÃO						
					ACELERADO			NÃO-ACELERADO			
GRADE	TRAÇÃO	Ciclado I	GM 9504 P (método B)	ISO 11.474	INDUS-TRIAL	MARINHA					
Carbono para estampagem	não tem	5	5	5	5	10	10	30	30	30	130
USI-R-COR III	não tem	5	5	5	5	10	10	30	30	30	130
Usigalve	35/35	5	5	5	5	10	10	30	30	30	130
	60/60	5	5	5	5	10	10	30	30	30	130
Usigalve/ Plus	20/20	5	5	5	5	10	10	30	30	30	130
	30/30	5	5	5	5	10	10	30	30	30	130
	40/40	5	5	5	5	10	10	30	30	30	130

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação dos Corpos-de-prova

Apresenta-se a seguir a caracterização dos corpos-de-prova utilizados na avaliação da influência do substrato metálico e da camada de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizados e pintados.

5.1.1. Caracterização do substrato metálico

Descreve-se na tabela VIII os resultados da composição química dos aços em estudo, mencionados na tabela III.

TABELA VIII - Composição química dos aços utilizados na avaliação da influência do substrato metálico e da massa de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizado e pintados.

TIPO DE AÇO		COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO (% p/p)								
		C	S	Mn	P	Si	Al _{sol}	Al _{insol}	Cu	Cr
Carbono para estampagem		0,053	0,007	0,24	0,013	0,012	0,045	0,003	0,009	0,015
USI-R-COR-III		0,049	0,018	0,24	0,017	0,009	0,042	0,002	0,072	0,072
Usigalve	35/35	0,046	0,013	0,25	0,015	0,012	0,032	0,008	0,015	0,018
	60/60	0,035	0,017	0,22	0,016	0,006	0,040	0,002	0,009	0,015
Usigalve/ Plus	20/20	0,050	0,012	0,25	0,015	0,007	0,034	0,002	0,092	0,079
	30/30	0,056	0,015	0,27	0,015	0,010	0,032	0,003	0,092	0,084
	40/40	0,060	0,015	0,27	0,023	0,012	0,029	0,003	0,090	0,084

As composições químicas dos aços carbono para estampagem e Usigalve estão dentro da faixa esperada para suas respectivas especificações. No caso dos aços com características de resistência à corrosão atmosférica, aços USI-R-COR-III e Usigalve/Plus, suas composições químicas também estão com os teores de cobre e de cromo dentro da faixa esperada para esses aços.

5.1.2. Caracterização da camada de zinco

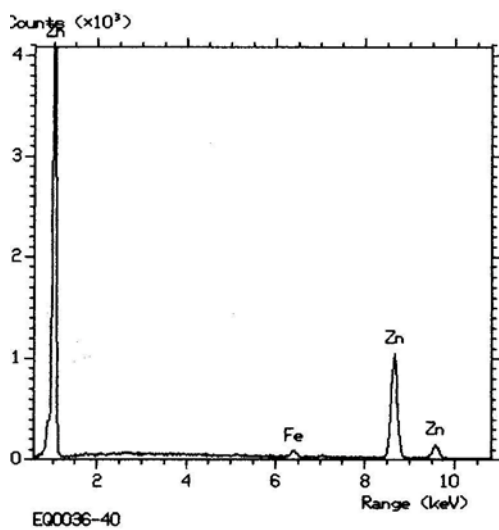
Os resultados da determinação da massa e da composição química da camada de zinco dos aços em estudo encontram-se na tabela IX. A morfologia dessa camada pode ser vista nas figuras 34 a 38.

TABELA IX - Resultados da determinação da massa e da composição química da camada de zinco dos aços Usigalve e Usigalve/Plus.

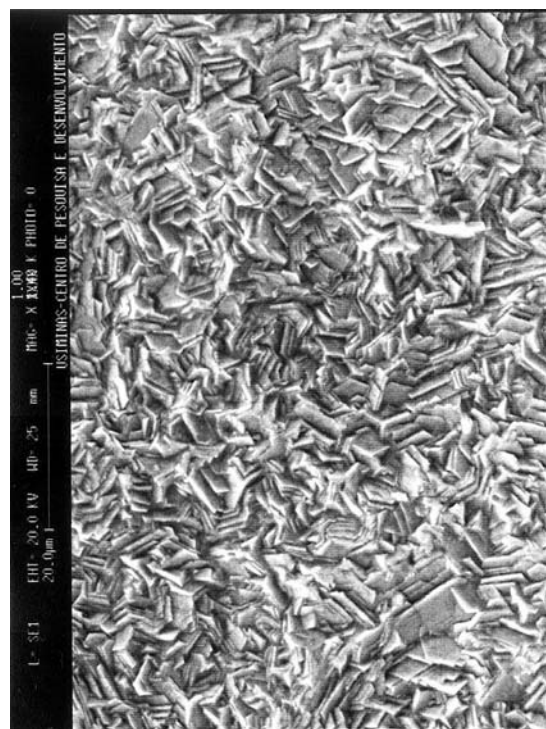
TIPO DE AÇO		CAMADA DE ZINCO				
		MASSA (g/m ²)	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% p/p)			
			Zn	Fe	Al	Si
Usigalve	35/35	34,4	93,8	0,05	< 0,05	0,045
	60/60	59,7	96,0	0,05	< 0,05	0,049
Usigalve/Plus	20/20	19,9	95,9	0,08	< 0,05	0,048
	30/30	31,3	94,1	0,09	< 0,05	0,040
	40/40	40,0	94,2	0,04	< 0,05	0,043

Analisando a tabela IX, conclui-se que as massas de zinco dos aços eletrolgalvanizados estão dentro da faixa selecionada para este estudo e que não houve contaminação dessa camada durante a produção dos aços, pois suas composições químicas estão dentro do esperado.

As camadas de zinco dos aços Usigalve e Usigalve/Plus são formadas por cristais de zinco pequenos, hexagonais e orientados aleatoriamente, figuras 34 a 38. Pelas análises de difração de raios-X, apresentadas nas figuras A1 a A5 do anexo, identificou-se a fase η -eta (zinco puro) como a única fase cristalina presente na camada de zinco desses aços. Conforme mostrado na tabela A.I do anexo, confirma-se que não há uma textura cristalográfica preferencial para os cristais de zinco do revestimento face à baixa intensidade em praticamente todas as componentes analisadas. Essas características são peculiares ao processo Gravitel⁽¹⁴⁾ utilizado na produção desses aços. A microanálise semiquantitativa por espectrometria de raios-X por dispersão de energia realizada na superfície de zinco dos aços Usigalve e Usigalve/Plus detectou apenas a presença de zinco e ferro, que são comuns ao revestimento desses aços, figuras 34 a 38.

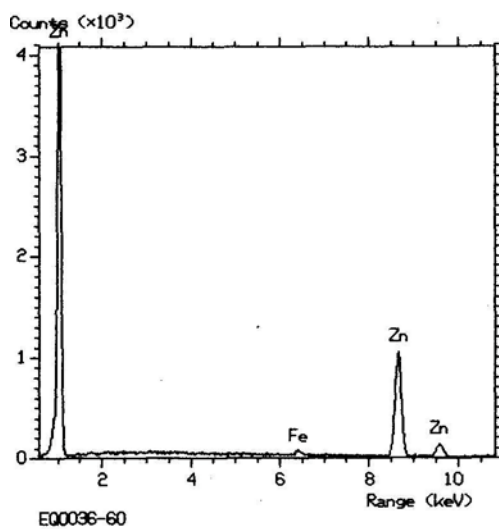


a) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia

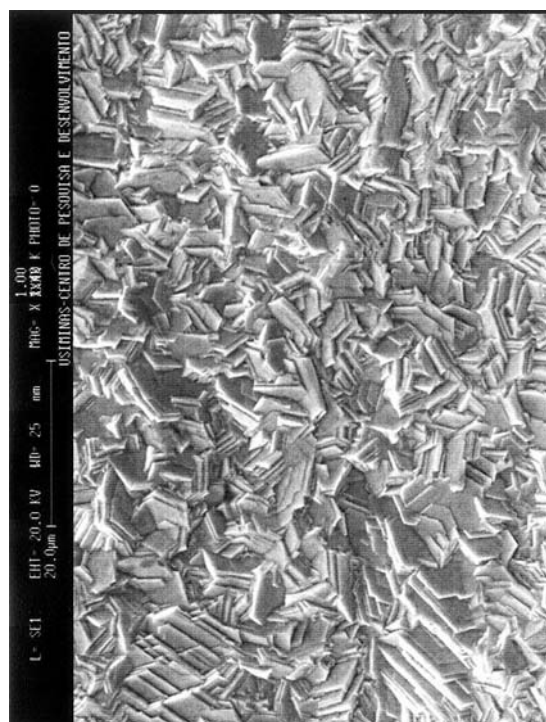


b) Aspecto geral 1000x

FIGURA 34 - Morfologia da camada de zinco do aço Usigalve 35/35 g/m².

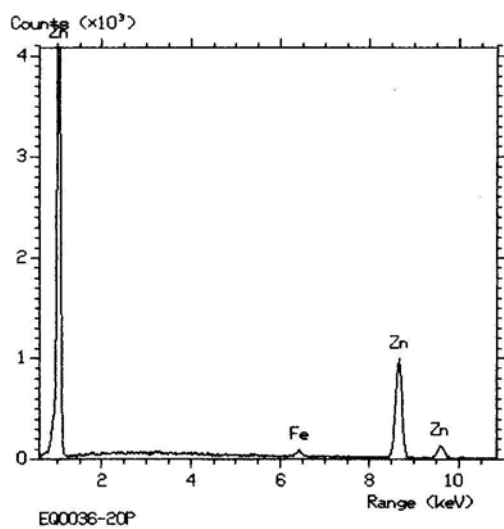


a) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia

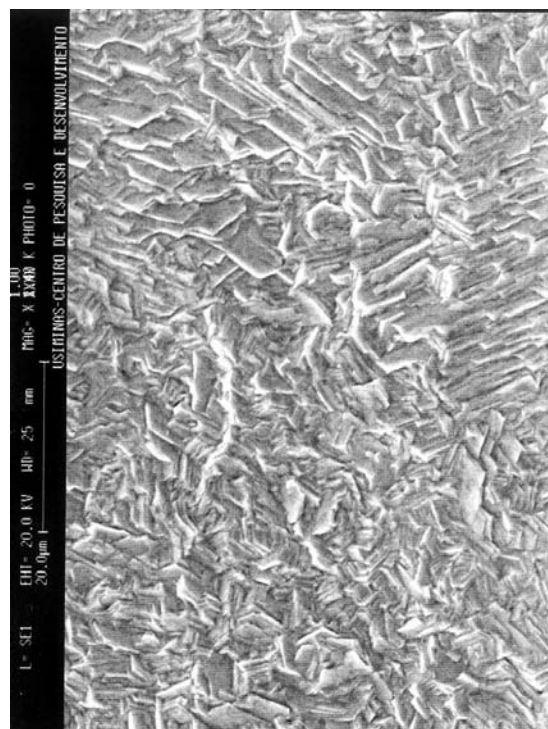


b) Aspecto geral 1000x

FIGURA 35 - Morfologia da camada de zinco do aço Usigalve 60/60 g/m².

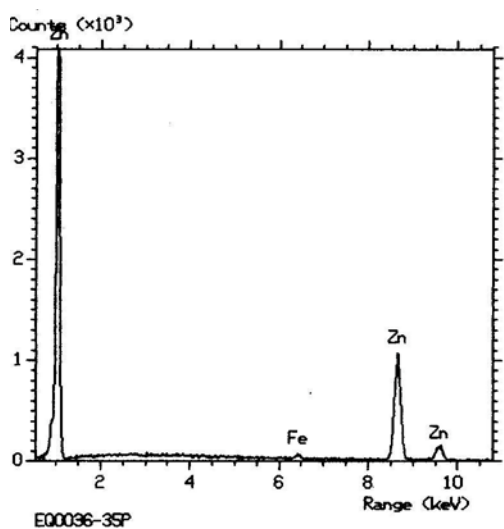


a) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia

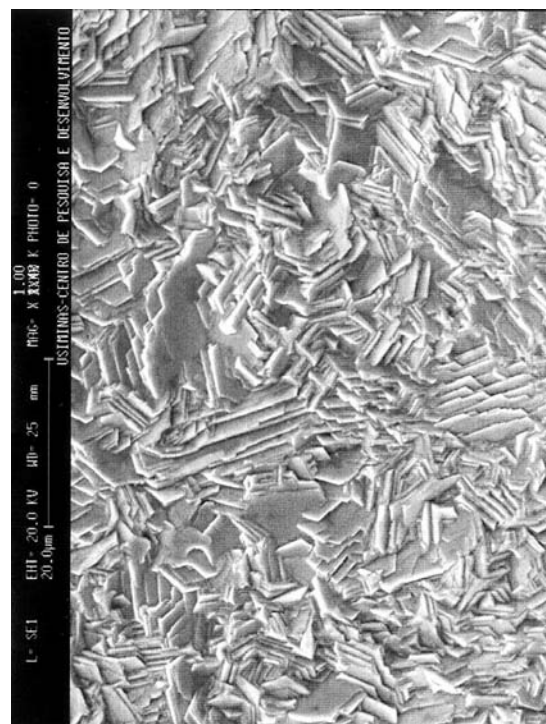


b) Aspecto geral 1000x

FIGURA 36 - Morfologia da camada de zinco do aço Usigalve/Plus 20/20 g/m².



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



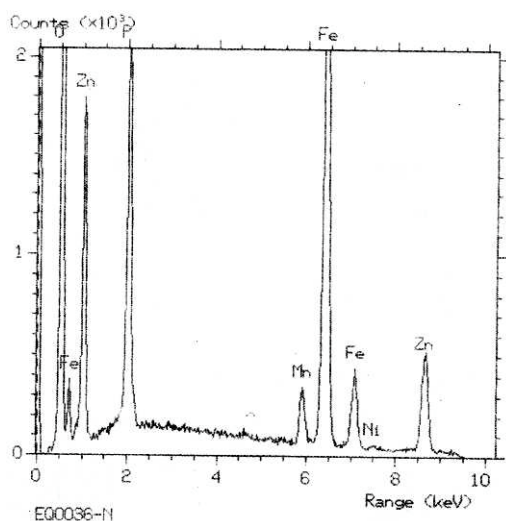
b) Aspecto geral 1000x

FIGURA 37 - Morfologia da camada de zinco do aço Usigalve/Plus 30/30 g/m².

TABELA X - Resultados da caracterização da camada de fosfato dos aços utilizados na avaliação da influência do substrato metálico e da camada de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizado e pintados.

TIPO DE AÇO	CAMADA DE FOSFATO								
	MASSA (g/m ²)	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% p/p)					MORFOLOGIA ^(a)	FASES ^(b)	
		Zn	Fe	P	Mn	Ni			
Carbono para estampagem	3,41	31,0	5,1	14,2	5,5	0,7	1, 2 e 4	fosfofilita	
USI-R-COR-III	3,19	27,4	6,0	13,4	4,9	0,6	1, 2 e 4	fosfofilita	
Usigalve	35/35	3,56	45,6	0,2	13,4	5,0	0,7	1, 2 e 5~6	hopeíta
	60/60	4,24	54,8	0,2	15,3	5,2	0,9	1, 2 e 5~6	hopeíta
Usigalve/Plus	20/20	3,94	53,0	0,2	14,7	5,0	0,8	1, 2 e 5~6	hopeíta
	30/30	3,76	49,3	0,4	14,2	5,2	0,9	1, 2 e 5~6	hopeíta
	40/40	3,82	49,9	0,2	13,5	5,5	0,8	1, 2 e 5~6	hopeíta

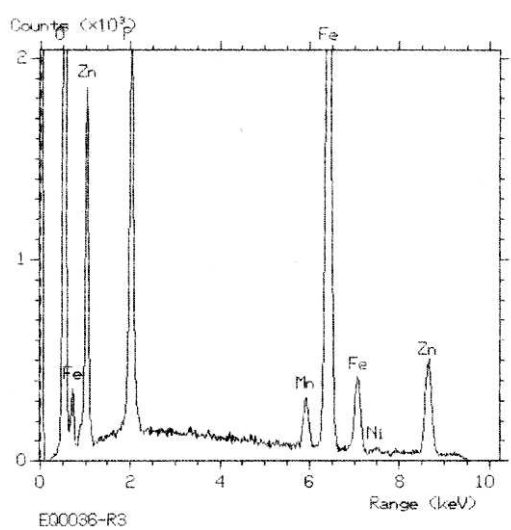
OBS.: a - Análise por observação via microscópio eletrônico de varredura: 1 - uniforme; 2 - cristalina; 3 - cúbica; 4 - paralelepípedica; 5 - agulha e 6 - pétala.
b - Análise por difratometria de raios-X, anexo A2.



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

b) Aspecto geral 1000x

FIGURA 39 - Morfologia da camada de fosfato do aço carbono para estampagem.

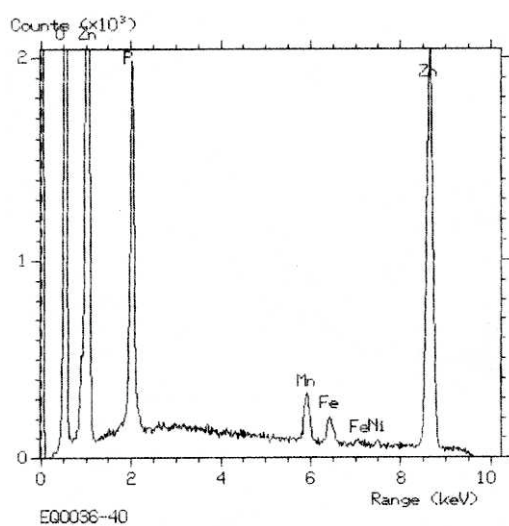


a) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia



b) Aspecto geral 1000x

FIGURA 40 - Morfologia da camada de fosfato do aço USI-R-COR-III.

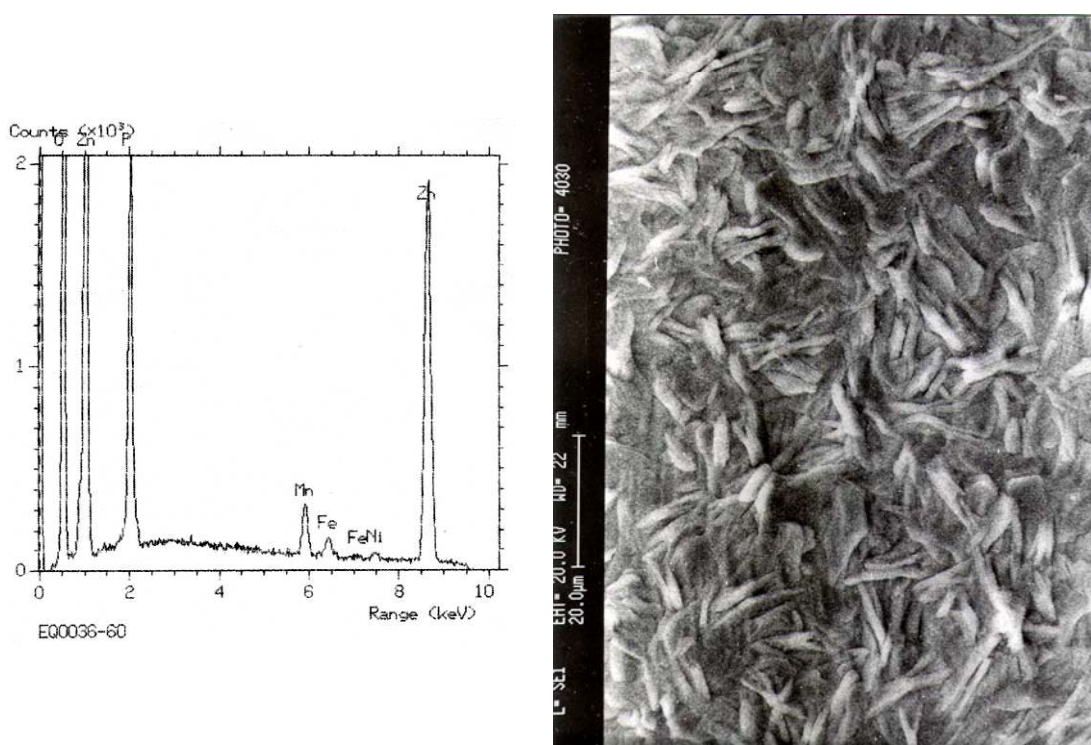


a) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia



b) Aspecto geral 1000x

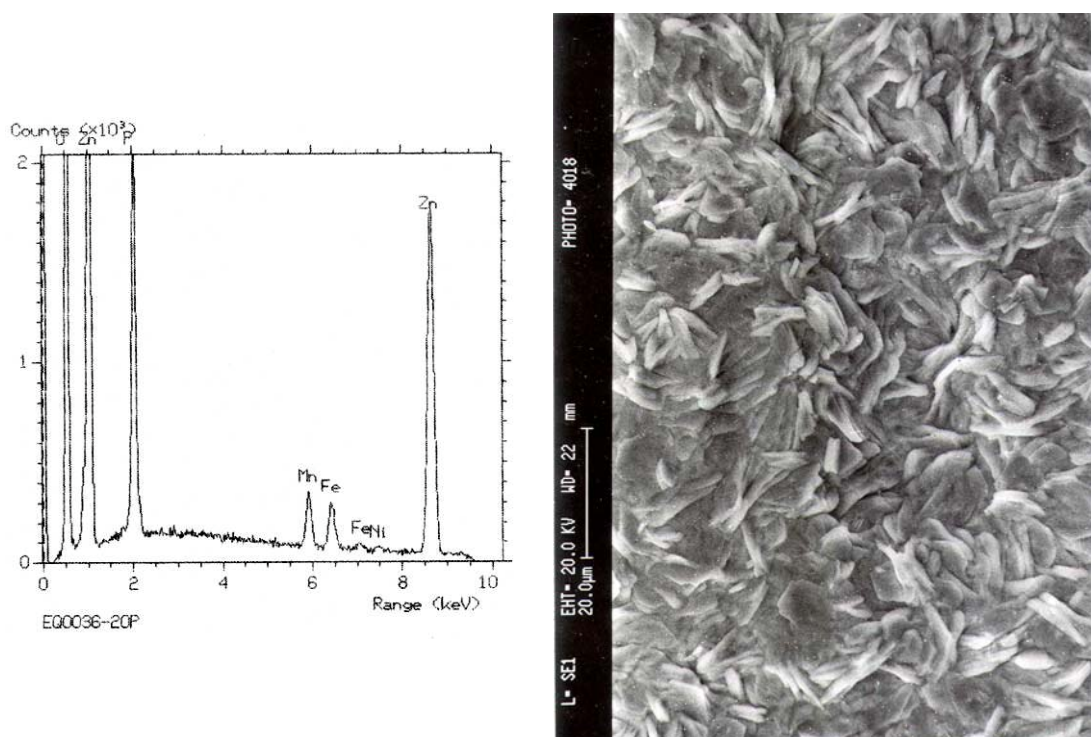
FIGURA 41 - Morfologia da camada de fosfato do aço Usigalve 35/35 g/m².



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

b) Aspecto geral 1000x

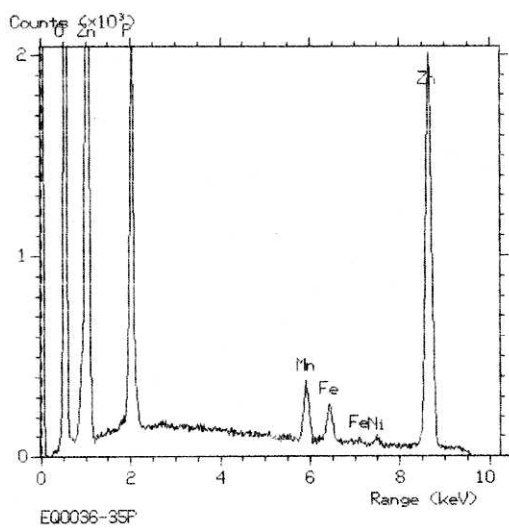
FIGURA 42 - Morfologia da camada de fosfato do aço Usigalve 60/60 g/m².



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

b) Aspecto geral 1000x

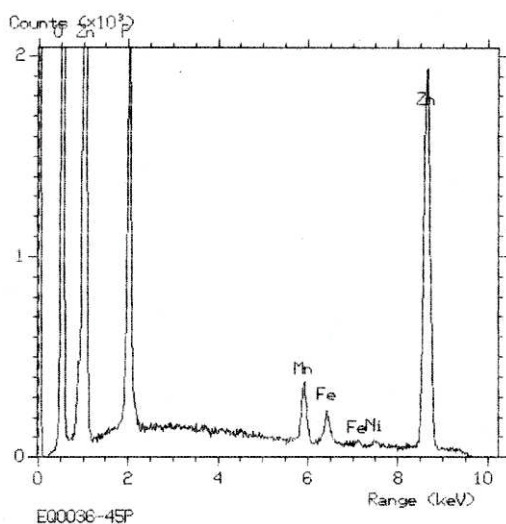
FIGURA 43 - Morfologia da camada de fosfato do aço Usigalve/Plus 20/20 g/m².



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

b) Aspecto geral 1000x

FIGURA 44 - Morfologia da camada de fosfato do aço Usigalve/Plus 30/30 g/m².



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

b) Aspecto geral 1000x

FIGURA 45 - Morfologia da camada de fosfato do aço Usigalve/Plus 40/40 g/m².

Quanto aos aços eletrolgalvanizados, seus cristais de fosfato também são uniformes e cristalinos, mas apresentam aparência variando daquela de uma agulha a de uma pétala, figuras 41 a 45. Nenhuma porosidade aparente pôde ser vista na camada de fosfato desses aços, tendo como principal fase a hopeíta $[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$.

As microanálises por espectrometria de raios-X por dispersão de energia, realizadas nas camadas de fosfato dos aços em estudo, não mostraram a presença de elementos químicos estranhos à composição desses revestimentos (Zn, P, Fe, Mn e Ni), figuras 39 a 45.

5.1.4. Avaliação da película seca de tinta

Na tabela XI encontra-se os resultados da determinação da espessura e da aderência da película seca de tinta dos aços em estudo.

TABELA XI - Resultados da determinação da espessura e da aderência da película seca de tinta dos aços utilizados na avaliação da influência do substrato metálico e da camada de zinco na resistência à corrosão de aços eletrolgalvanizados fosfatizado e pintados.

TIPO DE AÇO		PELÍCULA SECA DE TINTA		
		ESPESSURA MÉDIA (μm)	ADERÊNCIA	
			GRADE ^(a)	TRAÇÃO (MPa)
Carbono para estampagem		110 \pm 9	grau 0	1,70
USI-R-COR-III		106 \pm 8	grau 0	1,80
Usigalve	35/35	106 \pm 8	grau 0	0,64
	60/60	113 \pm 7	grau 0	1,26
Usigalve/ Plus	20/20	109 \pm 8	grau 0	1,54
	30/30	110 \pm 9	grau 0	1,82
	40/40	112 \pm 8	grau 0	2,72
OBS.: a - de acordo com a norma NBR 11003 ⁽⁵⁸⁾ , onde o "grau 0" corresponde a nenhuma área quadriculada destacada e o "grau 4" a cerca de 65% da área avaliada com destacamento.				

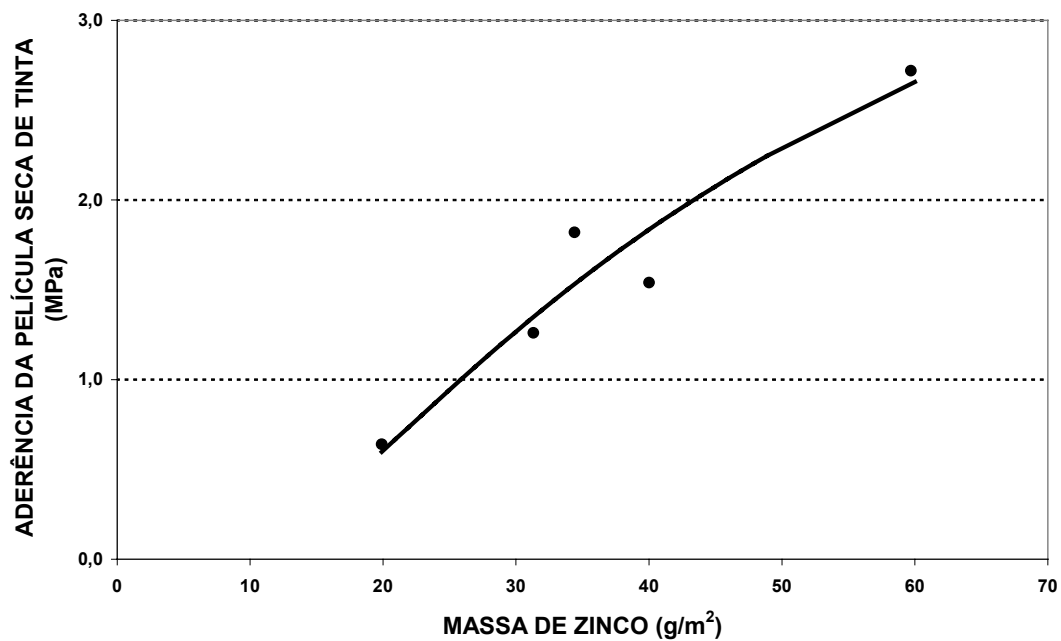
A espessura média da película seca de tinta dos aços variou de 106 μm a 113 μm , com coeficiente de variação médio em torno de 8%. Estatisticamente, ao nível de significância de 5%⁽⁶⁴⁾, essa variação não é significativa, principalmente para aplicações industriais como a da indústria automobilística e, praticamente, não compromete o desempenho dos corpos-de-prova nos testes de corrosão.

A partir dos dados de aderência da película seca de tinta obtidos pelo método da grade, verifica-se que todos os aços receberam classificação igual ao “grau 0”, ou seja, nenhuma área quadriculada de tinta foi removida pela fita adesiva do teste. Pela norma NBR 11003 o esquema de pintura está aprovado. Esse resultado apesar de ser bom deve ser interpretado com cautela, pois durante a execução desse teste utiliza-se uma fita adesiva — do tipo durex, normalizada 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 adesão nem sempre é fácil. O teste de aderência por tração é uma tentativa de suprir essa deficiência do teste de aderência por grade.

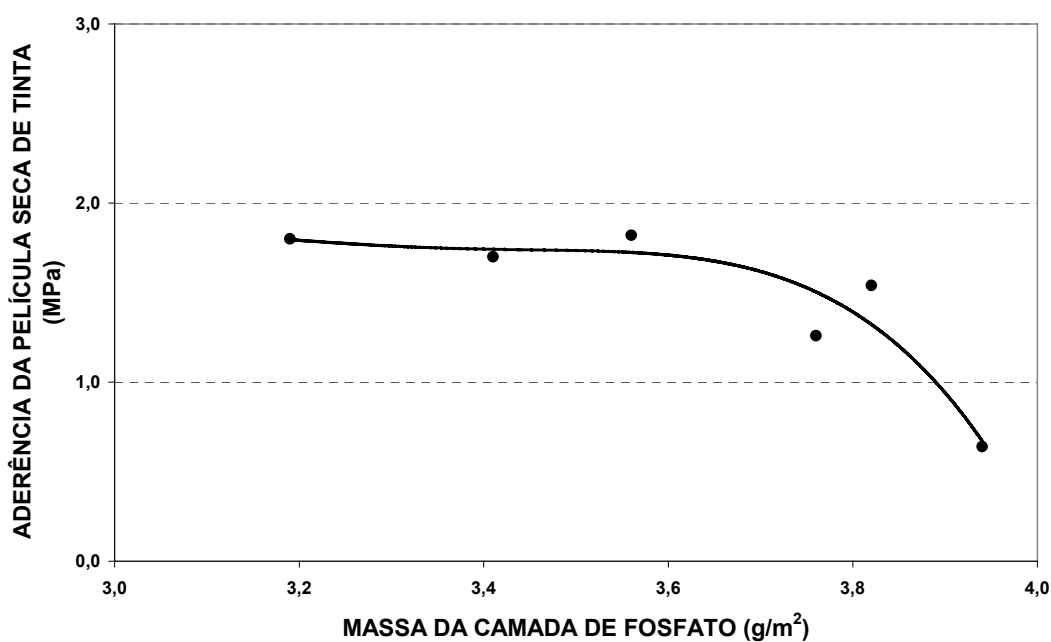
Analisando os dados de aderência por tração mostrados na tabela XI concluiu-se que os aços não revestidos — carbono para estampagem e USI-R-COR-III — apresentaram, ao nível de significância de 5%⁽⁶⁴⁾, resultados semelhantes e, de um modo geral, melhores que os dos aços eletro galvanizados, excetuando-se o valor do aço Usigalve/Plus 40/40 g/m^2 . Esse resultado era esperado tendo em vista que a camada de fosfato dos aços não revestidos apresenta como constituinte a fase fosfilita que é mais resistente que a hopeíta presente nos aços revestidos com zinco.

Entre os aços eletro galvanizados, o aço Usigalve 35/35 g/m^2 apresentou um valor de aderência por tração muito baixo e o aço Usigalve/Plus 40/40 g/m^2 muito alto, o que não representa a realidade. Muito provavelmente essa variação está relacionada ao tipo de adesivo utilizado para colar os carretéis sobre a película de tinta. Apesar de serem estruturais e utilizados pela indústria automobilística, observou-se diferenças de comportamento entre lotes desses adesivos.

Na figura 46 mostra-se a influência das massas de zinco e de fosfato na aderência da película seca de tinta medida pelo método de tração. Constata-se claramente por essa figura que a aderência da película de tinta aumentou com a massa de zinco. Resultados semelhantes foram obtidos por Miyoshi⁽⁶⁵⁾ em seu trabalho sobre testes de corrosão para aços destinados à indústria automobilística.



a) Camada de zinco



b) Camada de fosfato

FIGURA 46 - Influência das massas de zinco e de fosfato na aderência da película seca de tinta medida pelo método de tração.

A análise dos resultados de aderência da película de tinta em função da camada de fosfato mostrou que até determinado valor de massa de fosfato, em torno de $3,6 \text{ g/m}^2$, a aderência permaneceu praticamente constante, figura 46. Acima desse valor a aderência diminuiu. Os cristais de fosfato são relativamente frágeis e na medida que a massa de fosfato aumenta tendem a crescer e ficar mais débeis, comprometendo a aderência da tinta. Resultados obtidos com outras amostras não apresentaram uma correlação tão clara como a obtida neste estudo⁽³⁾. Isso se deve ao próprio teste de aderência, pois é difícil encontrar um adesivo que tenha força de adesão superior a da interface película de tinta/camada de fosfato e que ao mesmo tempo não reaja com a tinta. Portanto, sugere-se que seja feito um estudo específico para a avaliação de adesivos para o teste de aderência da película seca de tinta pelo método da tração.

Os resultados de caracterização — composição química do aço; massa, composição química e morfologia das camadas de zinco e de fosfato e de espessura e de aderência da película seca de tinta — mostraram que os corpos-de-prova foram amostrados e preparados corretamente; apresentando, portanto, condições de serem submetidos aos testes acelerados e não-acelerados de corrosão selecionados neste estudo para a avaliação da influência do substrato metálico e da camada de zinco na resistência à corrosão de aços eletrolgalvanizados fosfatizados e pintados.

5.2. Características dos Testes de Corrosão

5.2.1. Corrosividade dos testes de corrosão

Na tabela XII apresenta-se a taxa de corrosão em $\text{kg Fe/m}^2\cdot\text{ano}$ de cada um dos testes de corrosão realizados neste estudo, referente à perda de massa média de cinco corpos-de-prova de aço carbono para estampagem. Os monitoramentos ambientais das estações de corrosão encontram-se nos anexos A3, A4 e A5.

TABELA XII - Taxa de corrosão dos testes acelerados e não-acelerados de corrosão.

TIPO DE TESTE	TIPO DE SOLUÇÃO SALINA	PERÍODO DE SUPERFÍCIE ÚMIDA (%)	TAXA DE CORROSÃO ^(a)	
			(kg Fe/m ² .a)	em relação à atmosfera marinha
Ciclado I	5% p/v NaCl	33	10,9 ± 1,5	18,2
GM 9540P/B	0,9% p/v de NaCl + 0,1% p/v de CaCl ₂ +0,25% p/v de NaHCO ₃	37	12,0 ± 0,5	20,0
Industrial com aspersão salina	5% p/v NaCl	50 ^(b) /63 ^(c)	2,6 ± 0,2	4,3
Atmosfera industrial	não tem	50 ^(b) /63 ^(c)	0,4 ± 0,0	0,7
Atmosfera marinha	não tem	50 ^(b) /64 ^(c)	0,6 ± 0,0	1,0
OBS.: a) média de perda de massa de 5 corpos-de-prova de aço carbono para estampagem. b) de acordo com a norma ISO 9223. c) monitorado durante a realização do teste				

Os testes acelerados cíclicos de corrosão foram os mais agressivos, cerca de 18 a 20 vezes mais intensos que o teste de exposição em atmosfera marinha, tido como referência. Em seguida tem-se o teste acelerado de campo com aspersão de solução salina duas vezes por semana. Este teste foi cerca de quatro vezes menos agressivo que os testes cíclicos de corrosão e quadro mais ativo que o de referência. O teste de exposição em atmosfera industrial foi o menos agressivo, com um índice de agressividade de 0,7 vez o de atmosfera marinha. Apesar do teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha ter sido o menos agressivo que os testes cíclicos e o de campo com aspersão de solução salina, ele é considerado pela norma ISO 9223⁽⁶⁰⁾ como um teste severo, principalmente por ser de exposição ao intemperismo natural.

O período de superfície úmida monitorado durante os testes de campo com aspersão de solução salina e não-acelerados de corrosão foi um pouco maior que o mencionado na norma ISO 9223, tabela XII. Essa diferença, no entanto, não invalida os resultados desses testes, pois o que interessa são as condições ambientais de cada local de exposição.

5.2.2. Avaliação do mecanismo de corrosão dos testes acelerados e não-acelerados de corrosão

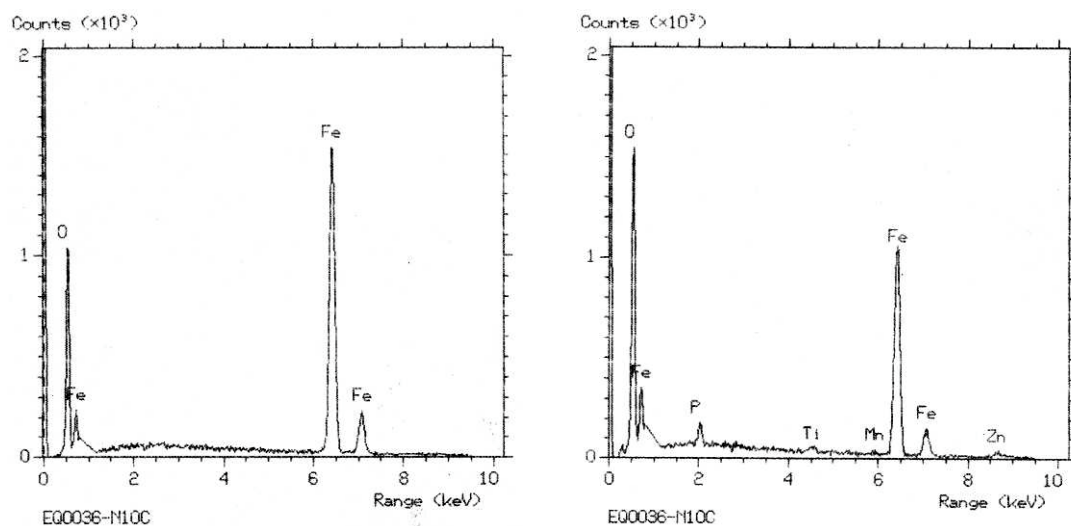
Neste estudo o mecanismo de corrosão utilizado como referência foi o do teste não-acelerado de corrosão com exposição ao intemperismo natural, por se tratar do teste que melhor representa as condições reais de serviço dos produtos^(6,66,67). A seguir descreve-se o mecanismo de corrosão de cada teste realizado.

a) Teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I

De acordo com os resultados mostrados nas figuras 47 a 53, referentes à análise da seção dos corpos-de-prova na região do risco por microscopia eletrônica de varredura, o mecanismo de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I segue aquele observado para os testes não-acelerados de corrosão com exposição ao intemperismo natural, descritos no item 3.7.3. Observa-se por essas figuras a presença de produtos de corrosão na região do risco e sob a película seca de tinta, além do efeito cunha provocado por eles, principalmente nos aços não revestidos com zinco. Além disso, detectou-se também a presença de íons cloreto na frente de corrosão. Como a película de tinta que cobre a região onde a frente de corrosão está localizada não apresentou trincas, bolhas ou outros defeitos que podem ser observados com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, concluiu-se que os íons cloretos migraram para essa região por um mecanismo de difusão, devido ao caráter catódico da frente de corrosão. Resultados semelhantes foram obtidos por Van Ooij e Jossic⁽⁶⁸⁾.

Do exposto, deduz-se que o teste acelerado Ciclado I é adequado para avaliar a resistência à corrosão de aços fosfatizados e pintados, revestidos ou não com zinco, pois segue um mecanismo de corrosão análogo ao dos testes não-acelerados de corrosão com exposição ao intemperismo natural.

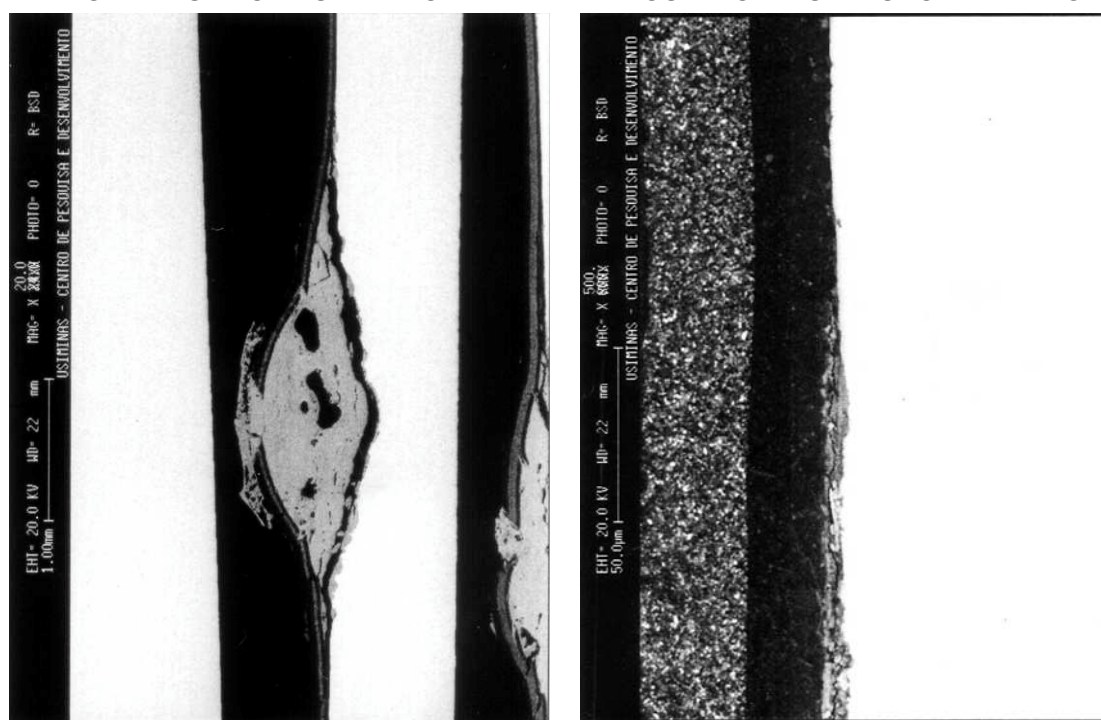
No teste Ciclado I, o tempo necessário para se obter dados consistentes para a análise de desempenho de materiais metálicos e esquemas de pintura quanto a resistência à corrosão foi em torno de 1680h (10 ciclos) para os aços carbono para estampagem, com ou sem características de resistência à corrosão atmosférica, e de 1680h a 3360h (20 ciclos) para os aços revestidos com zinco.



a) Região do risco

b) Região final da frente de corrosão

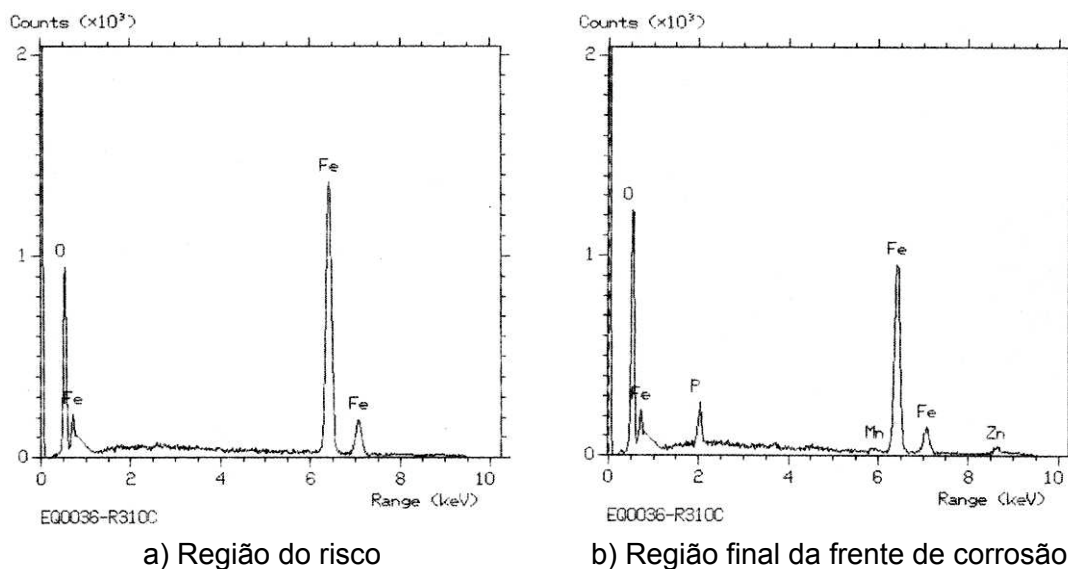
MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA



c) Região do risco 20x

d) Frente de corrosão 500x

FIGURA 47 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço carbono para estampagem após 1680h teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

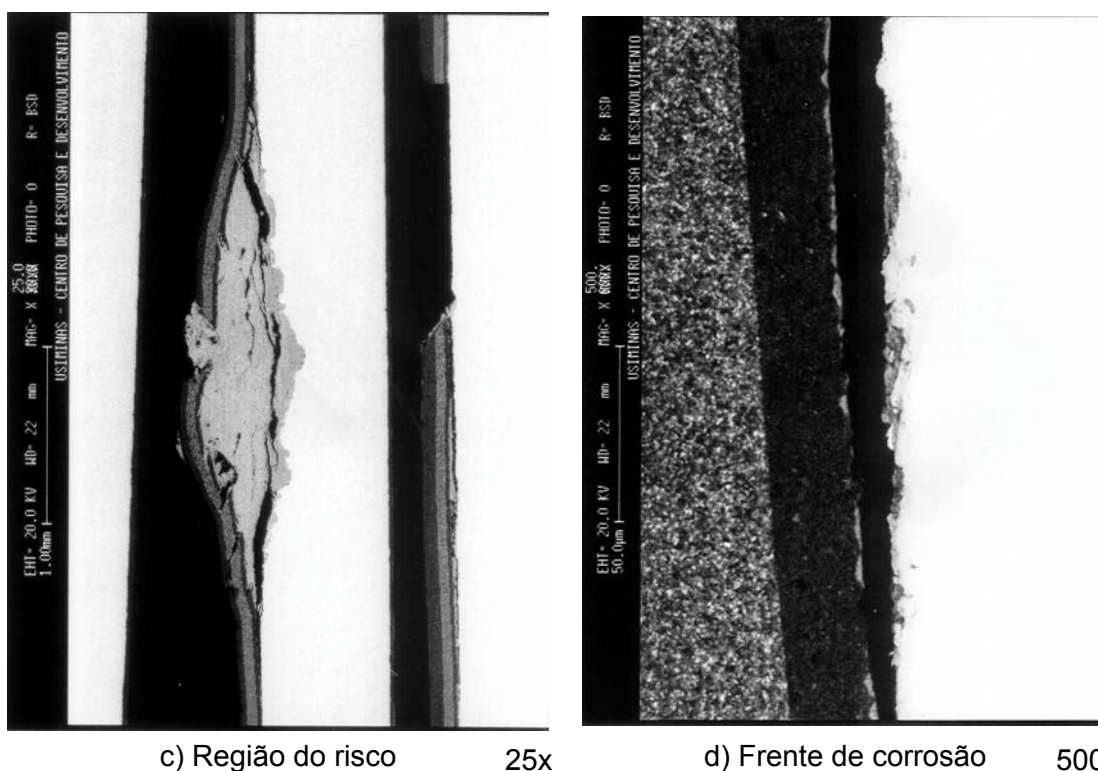
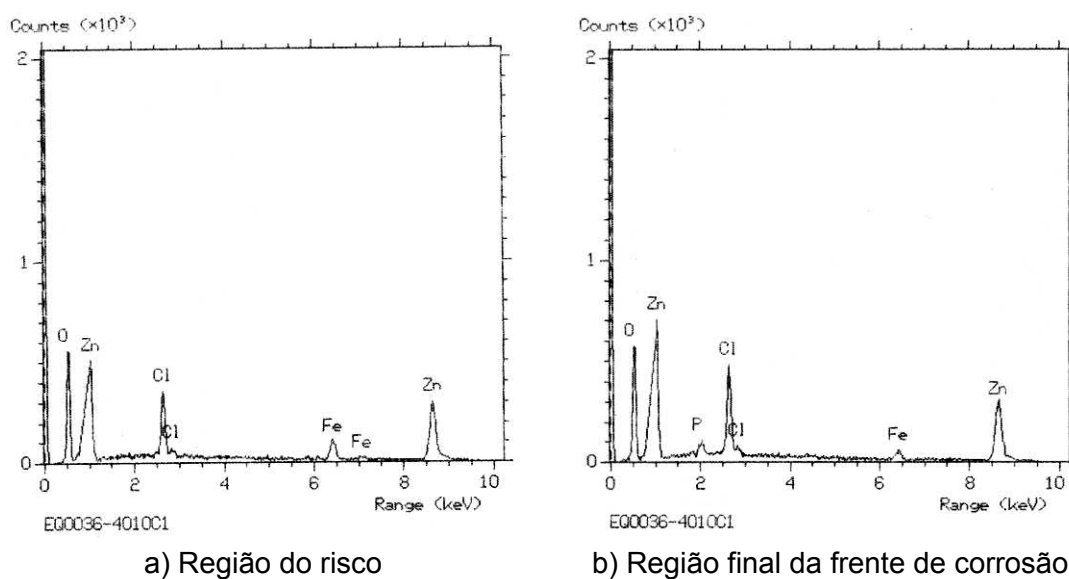
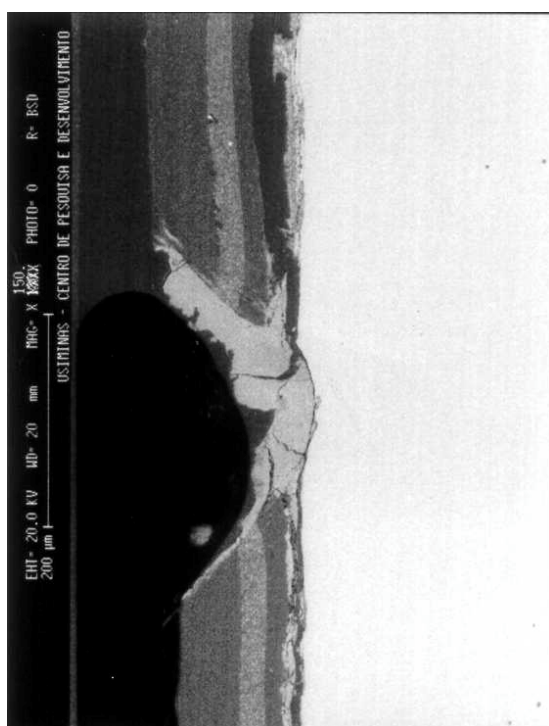


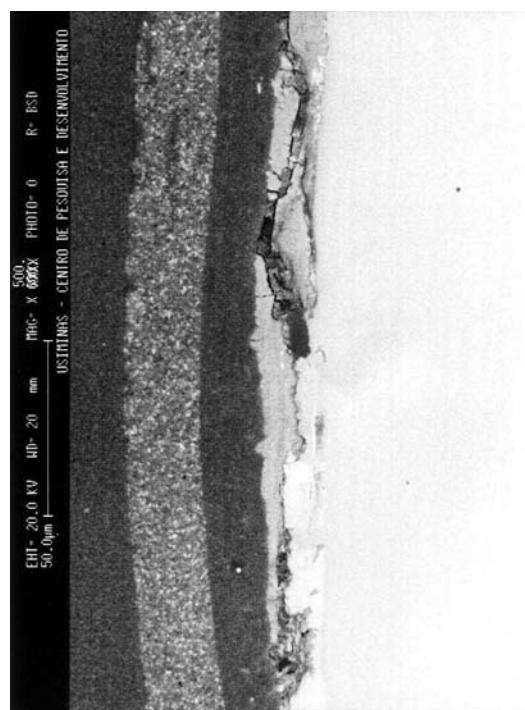
FIGURA 48 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço USI-R-COR-III após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

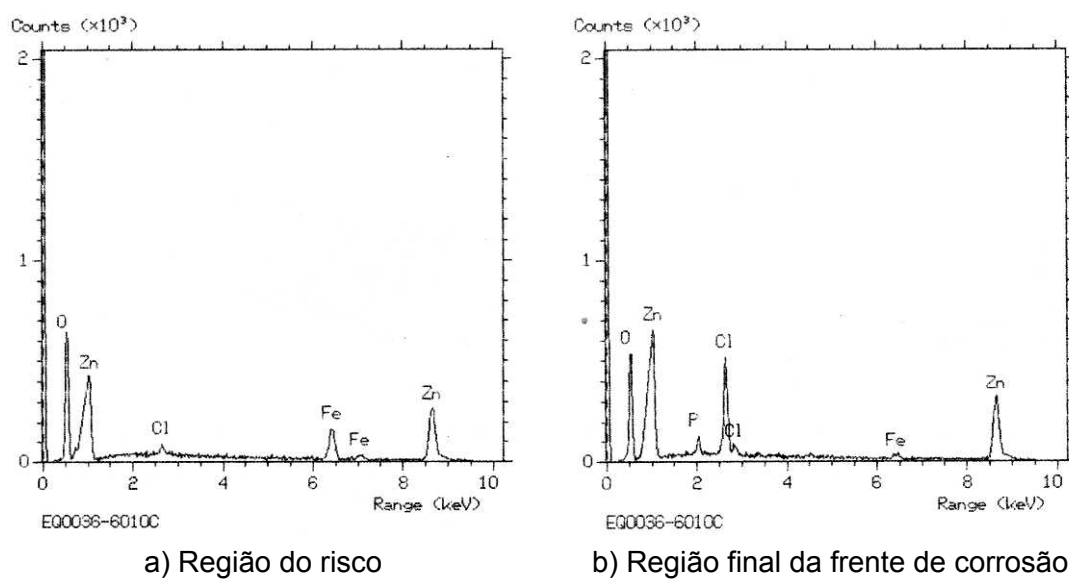


c) Região do risco 150x



d) Frente de corrosão 500x

FIGURA 49 - Aspecto da seção do aço Usigalve 35/35 g/m² após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

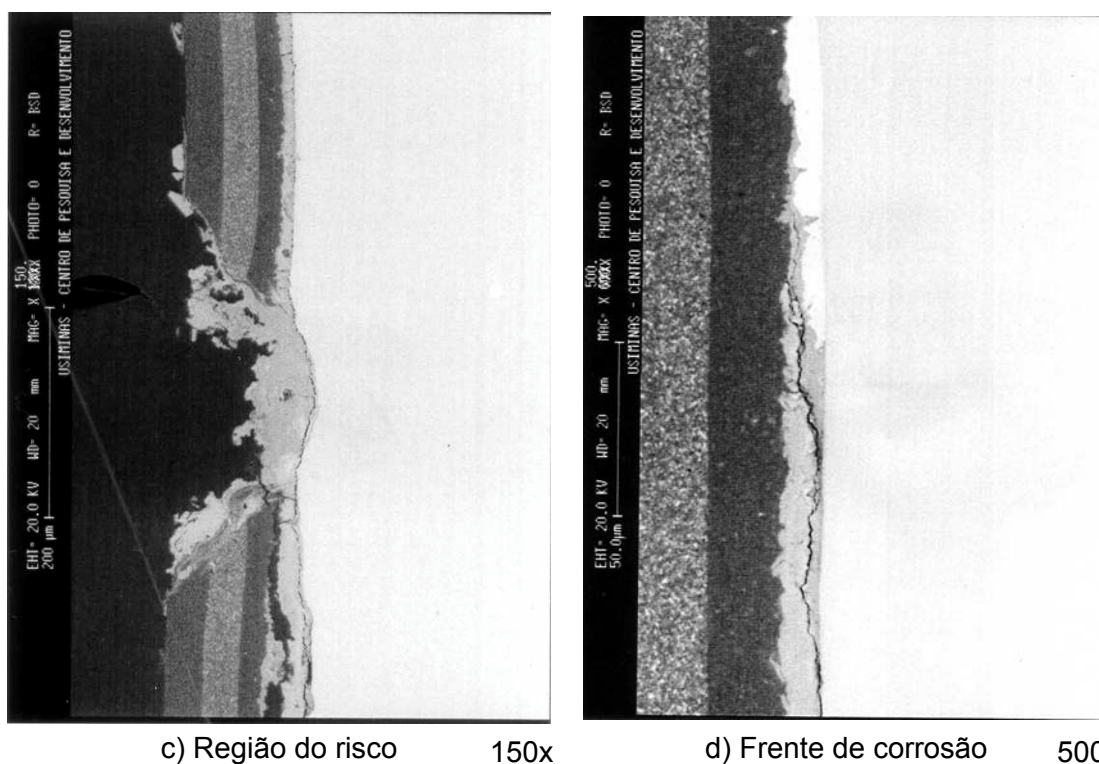
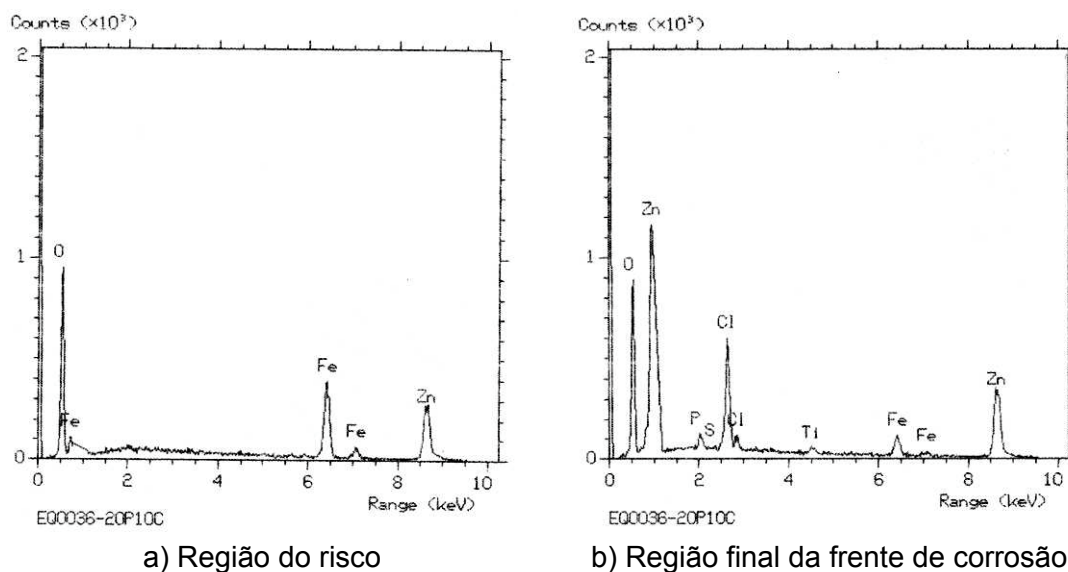


FIGURA 50 - Aspecto da seção do aço Usigalve 60/60 g/m² após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

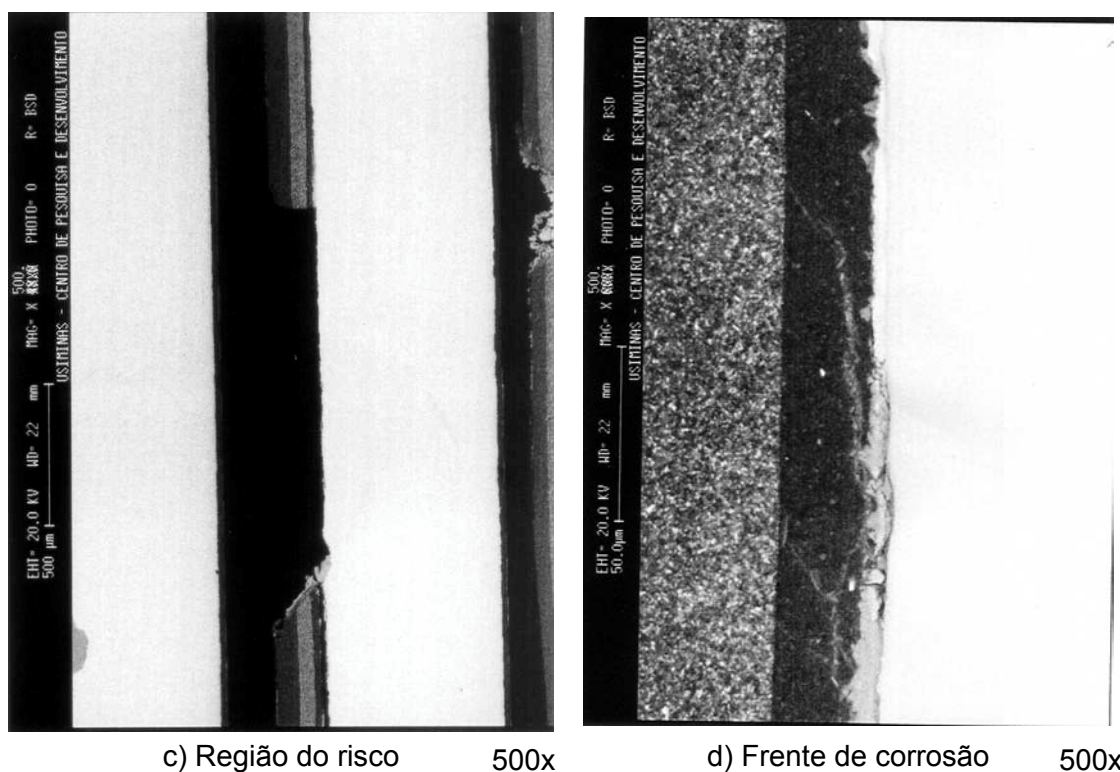
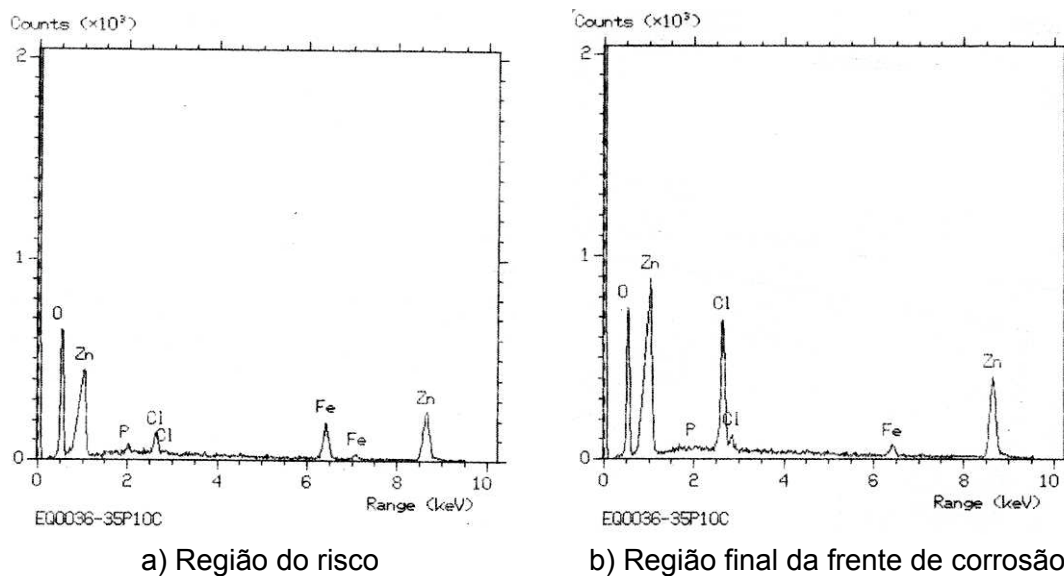


FIGURA 51 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 20/20 g/m² após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

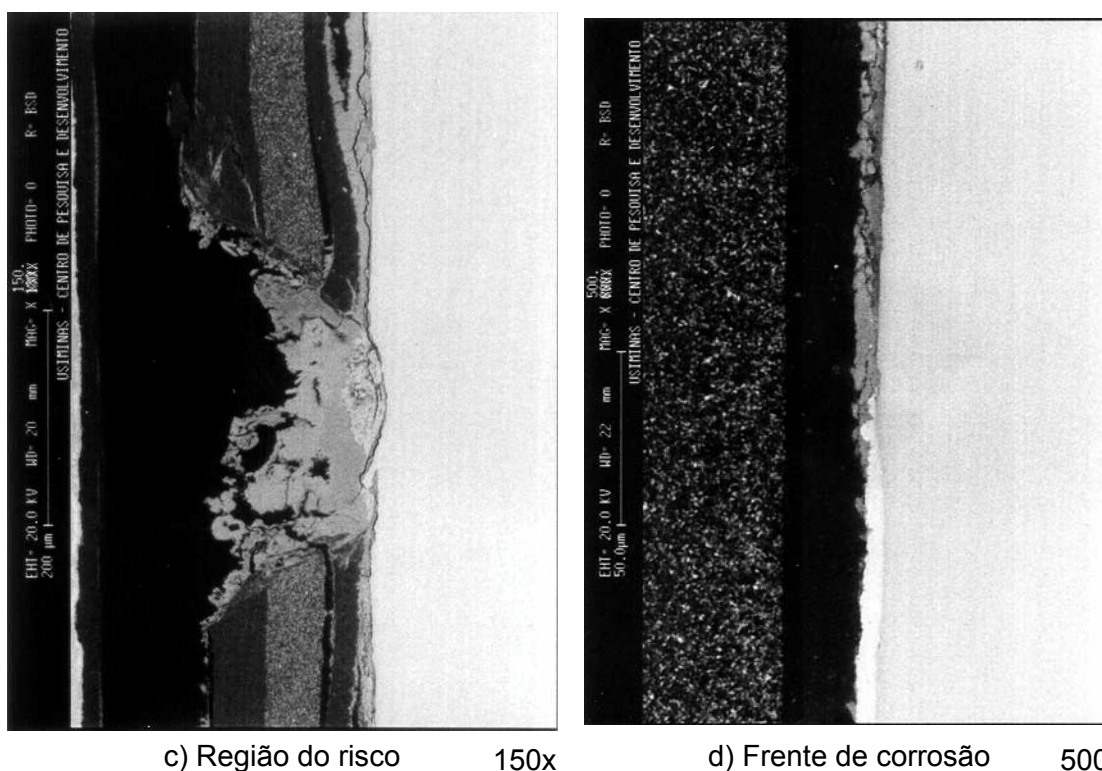
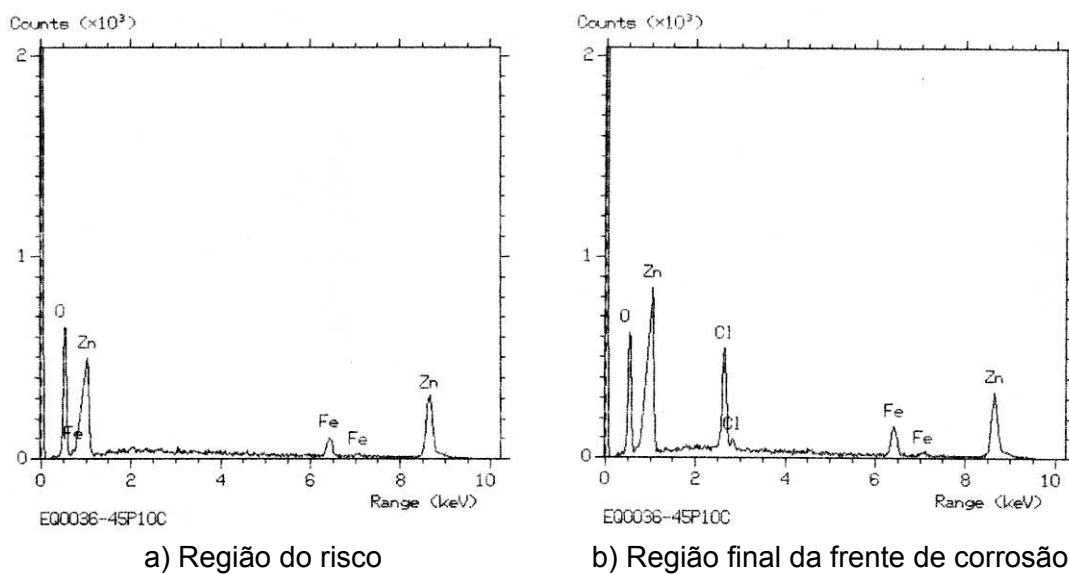


FIGURA 52 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 30/30 g/m^2 após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

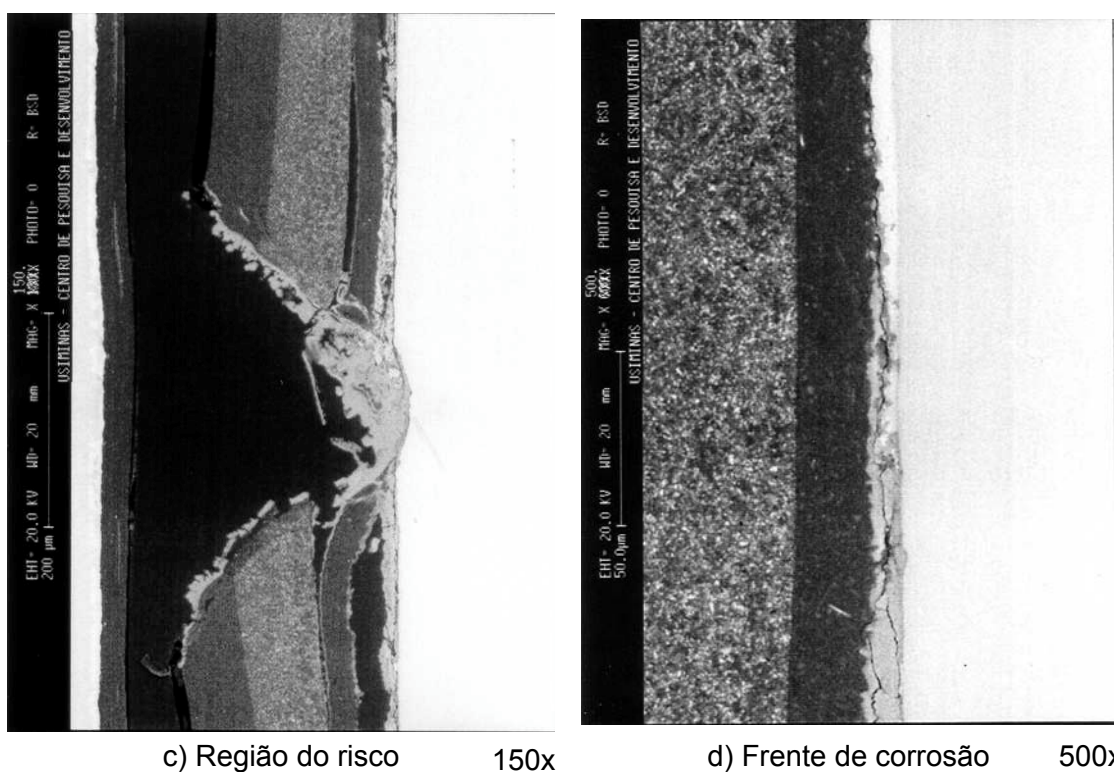


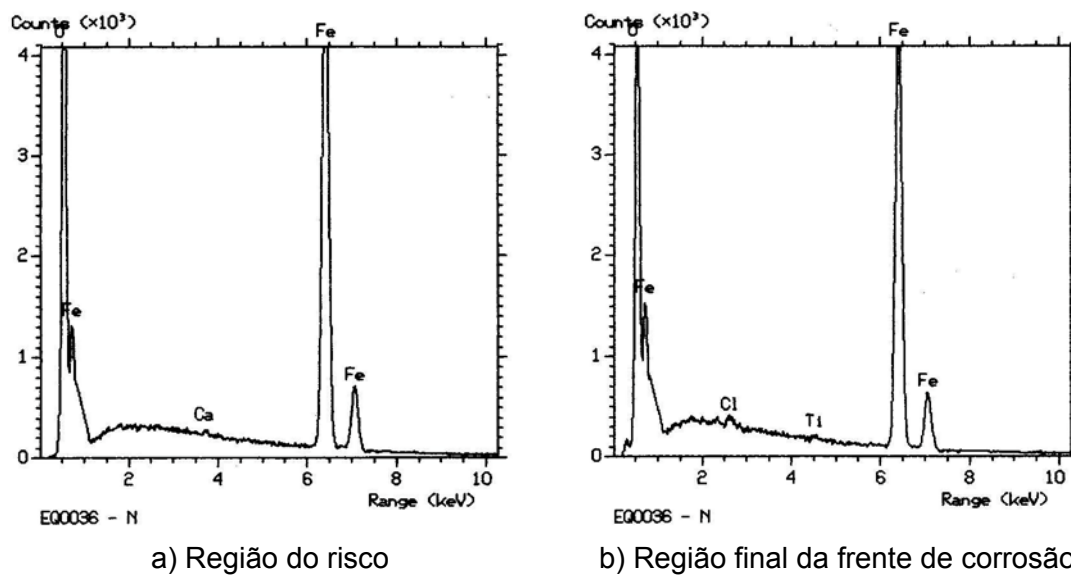
FIGURA 53 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 40/40 g/m^2 após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.

b) Teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B

Os resultados da análise da seção dos corpos-de-prova na região do risco, por microscopia eletrônica de varredura, mostraram que o mecanismo de corrosão do teste acelerado cíclico GM 9540P/B segue aquele dos testes de exposição ao intemperismo natural, figuras 54 a 60. Resultado semelhante foi relatado por Miyoshi⁽⁶⁵⁾.

Observa-se pelas figuras 54 a 60 que os produtos de corrosão na região do risco e sob a película seca de tinta atuam como uma cunha, provocando a delaminação da película seca de tinta, formando assim novas frentes de corrosão. Na frente de corrosão foi detectada a presença de íons cloreto, que migraram para essa região por difusão, já que a película de tinta nessa região não apresenta trincas, bolhas ou outros defeitos que podem ser observados por microscopia eletrônica de varredura. O teste acelerado GM 9540P/B é adequado para avaliar a resistência à corrosão de aços fosfatizados e pintados, revestidos ou não com zinco, porque segue um mecanismo de corrosão semelhante aos dos testes não-acelerados de corrosão com exposição ao intemperismo natural, descritos no item 3.7.3. Além disso, a taxa de corrosão do zinco em relação a do aço carbono convencional foi minimizada, comparativamente a de outros testes acelerados de corrosão⁽³⁾, tornando-a mais próxima dos resultados de campo. Para isso, íons HCO_3^- (0,25% p/v) foram adicionados à solução de aspersão para diminuir a taxa de corrosão do zinco e a agressividade da solução foi reduzida com a adição de apenas 0,9% p/v de NaCl mais 0,1% p/v de CaCl_2 (em geral utiliza-se somente NaCl, a 5% p/v). Em razão dessas características e por apresentar repetibilidade e reprodutibilidade boas, o teste GM 9540P/B tem sido recomendado em artigos publicados na literatura⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾.

O teste GM 9540P/B por ser mais agressivo que o teste Ciclado I demanda menor tempo para avaliar a resistência à corrosão de materiais metálicos fosfatizados e pintados. Para o aço carbono para estampagem, com ou sem características de resistência à corrosão atmosférica, o tempo necessário foi menor que o de um teste completo (1920h — 80 ciclos). Para os aços revestidos com zinco esse tempo foi de aproximadamente 5760h (240 ciclos). Por conseguinte, de forma a tornar o teste mais prático, sugere-se para o primeiro caso um teste completo e para o segundo três testes completos.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

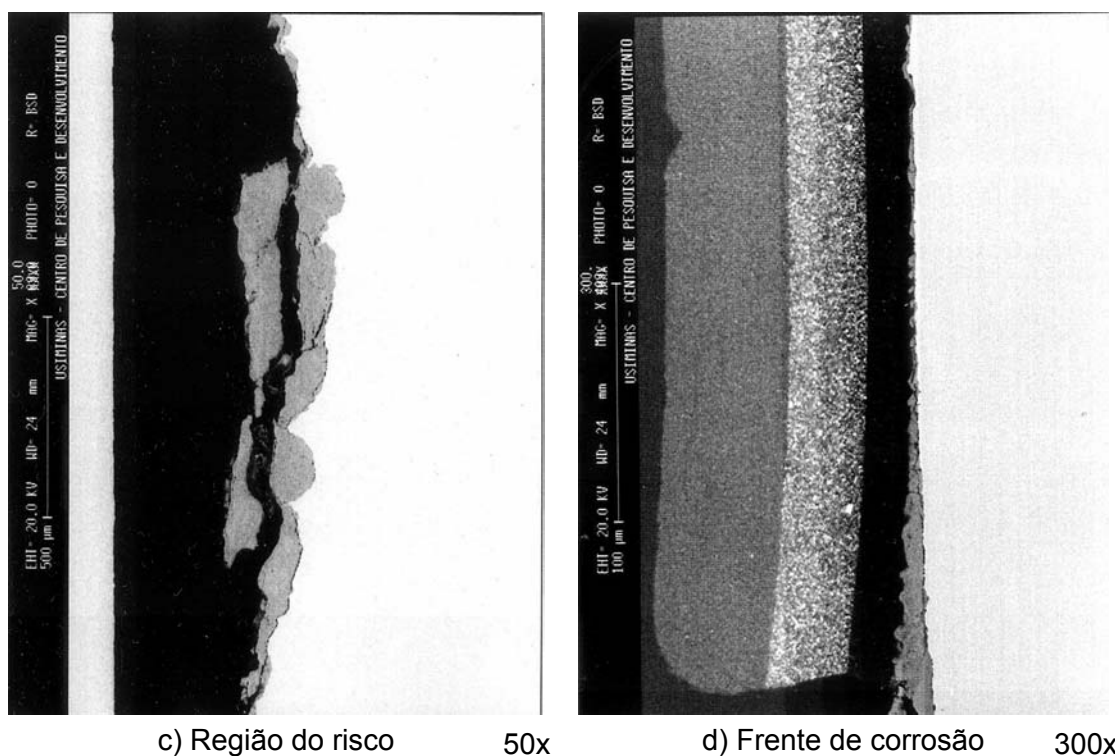
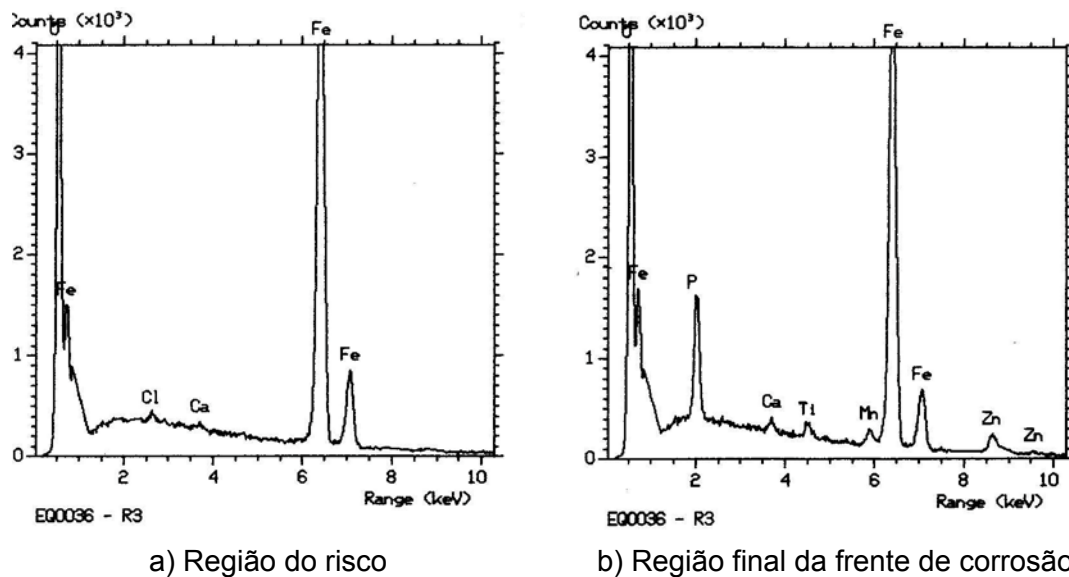


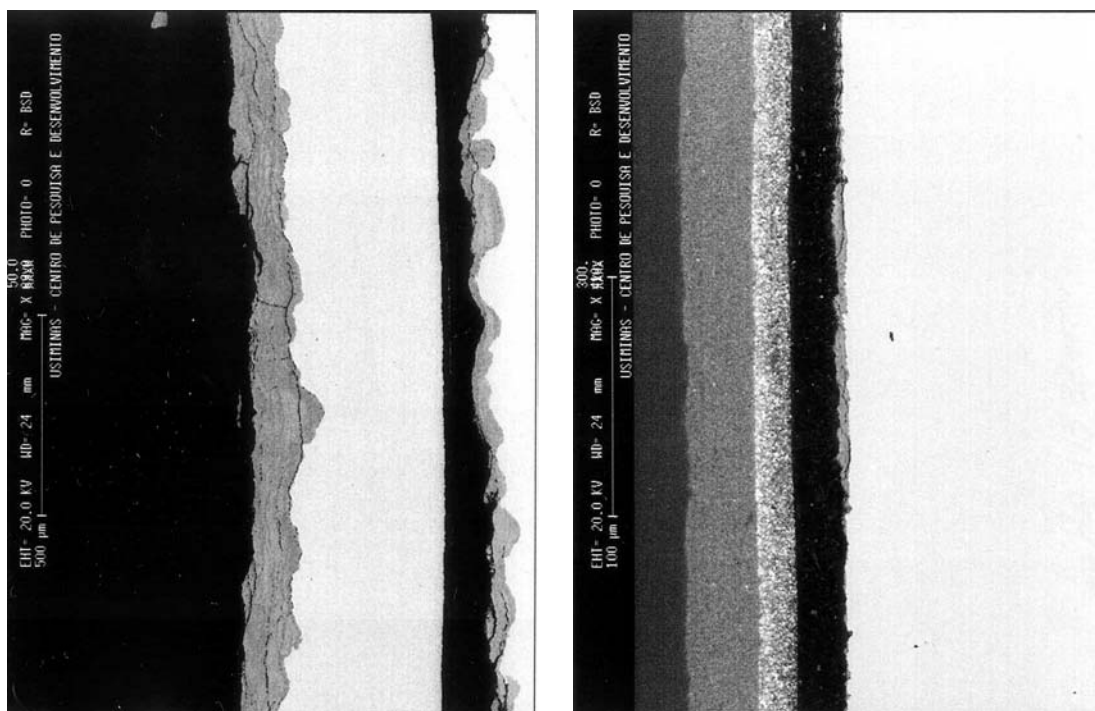
FIGURA 54 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço carbono para estampagem após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.



a) Região do risco

b) Região final da frente de corrosão

MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA



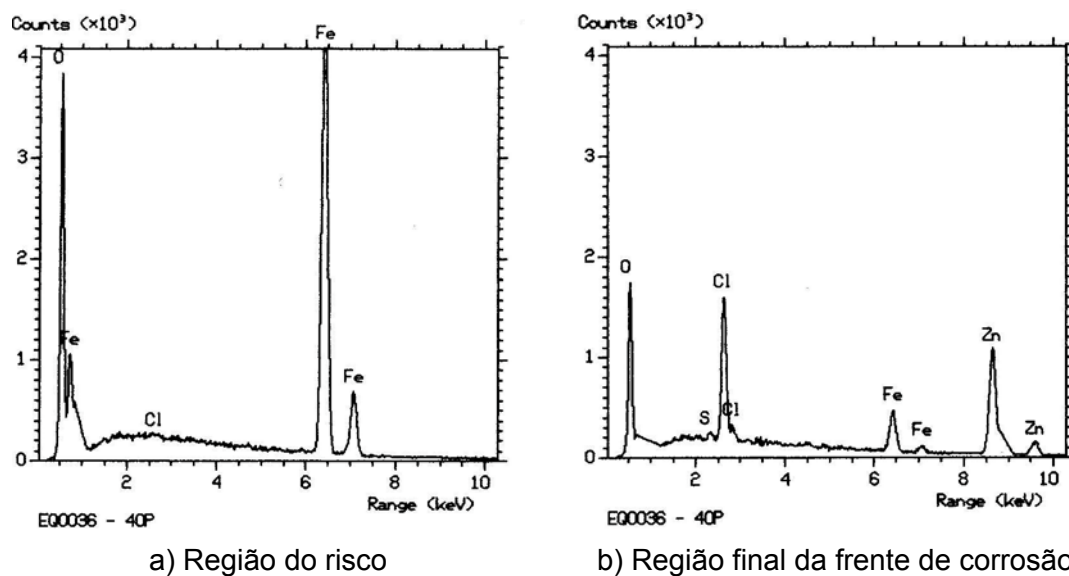
c) Região do risco

50x

d) Frente de corrosão

300x

FIGURA 55 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço USI-R-COR-III após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

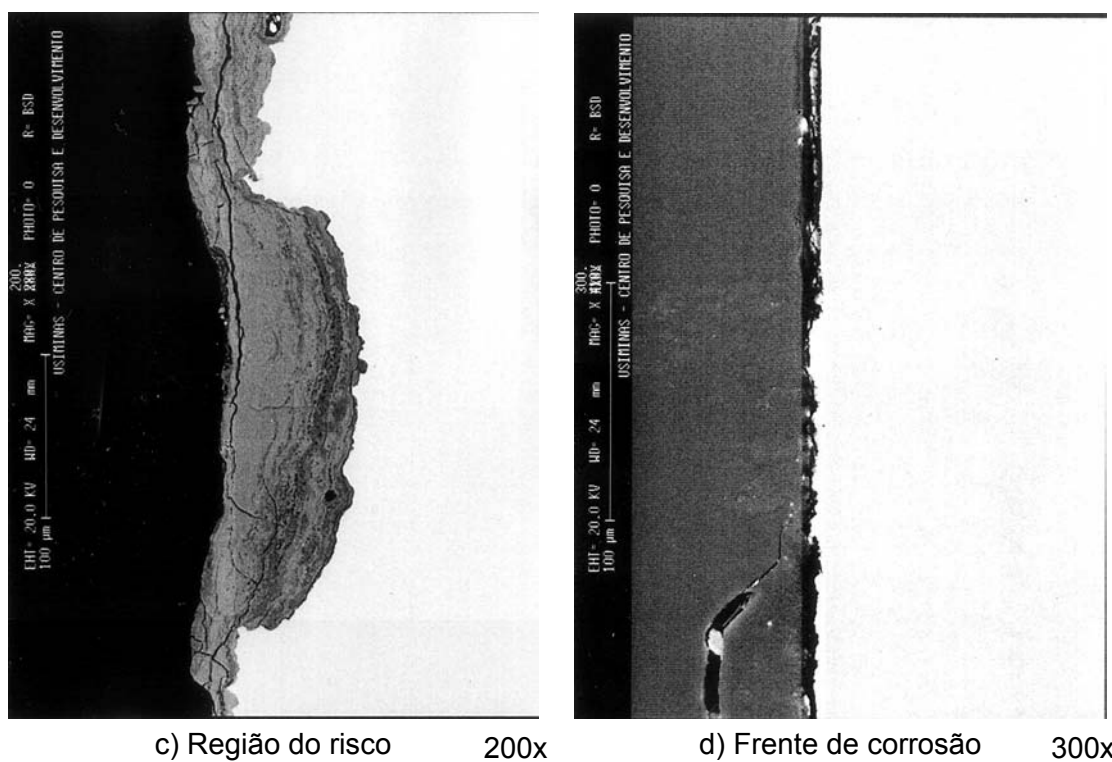
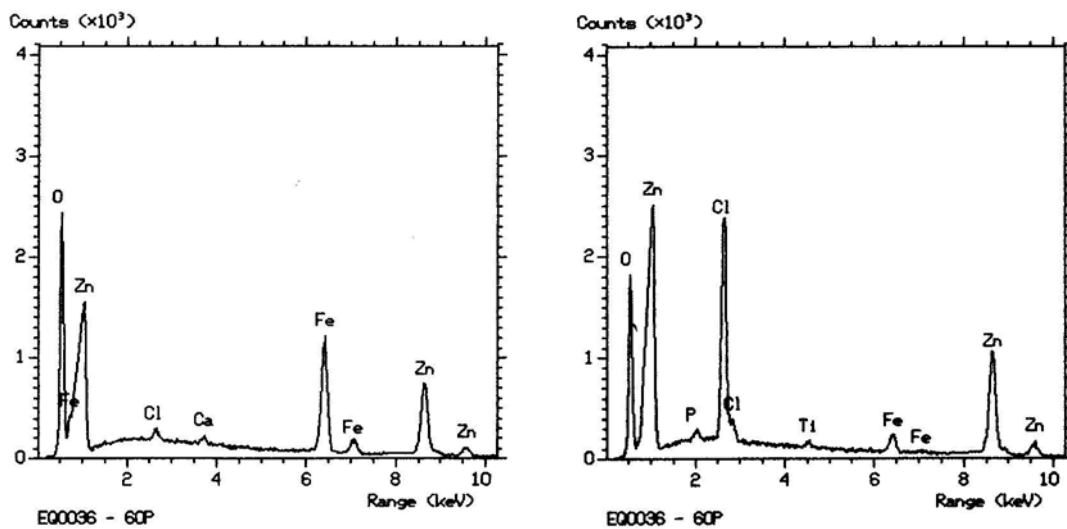


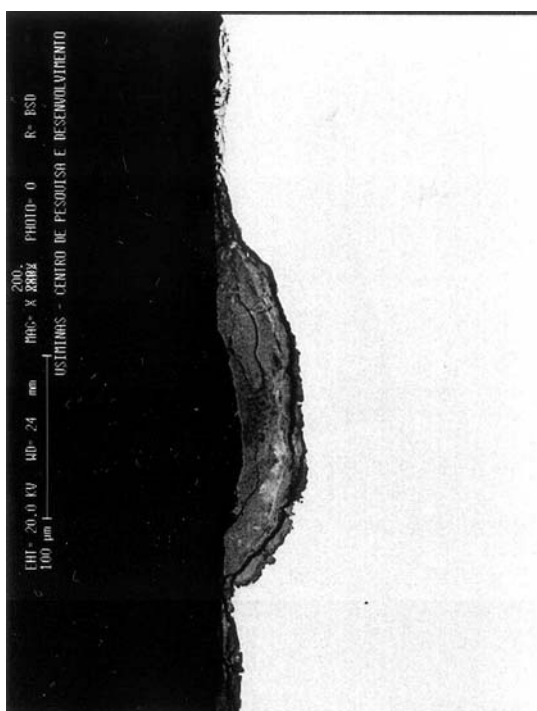
FIGURA 56 - Aspecto da seção de aço Usigalve 35/35 g/m^2 após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.



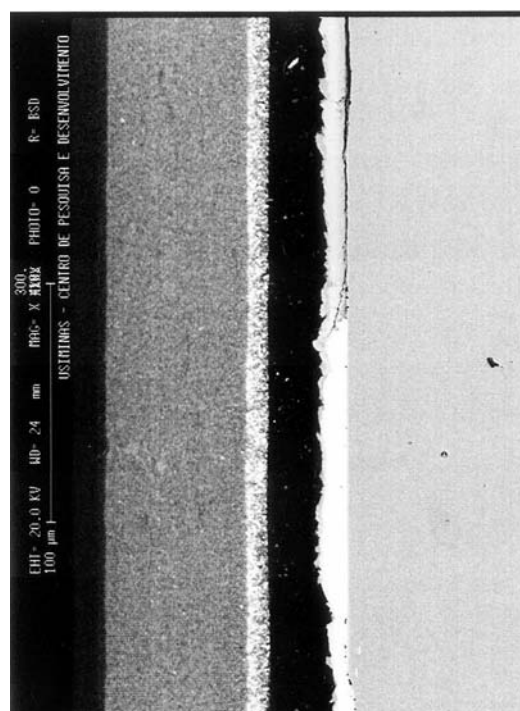
a) Região do risco

b) Região final da frente de corrosão

MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

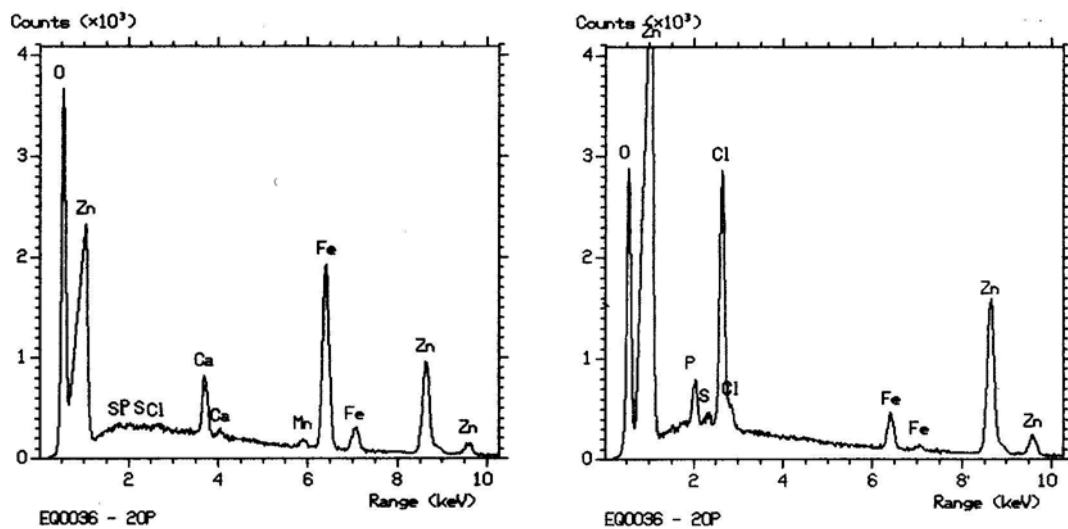


c) Região do risco 200x



d) Frente de corrosão 300x

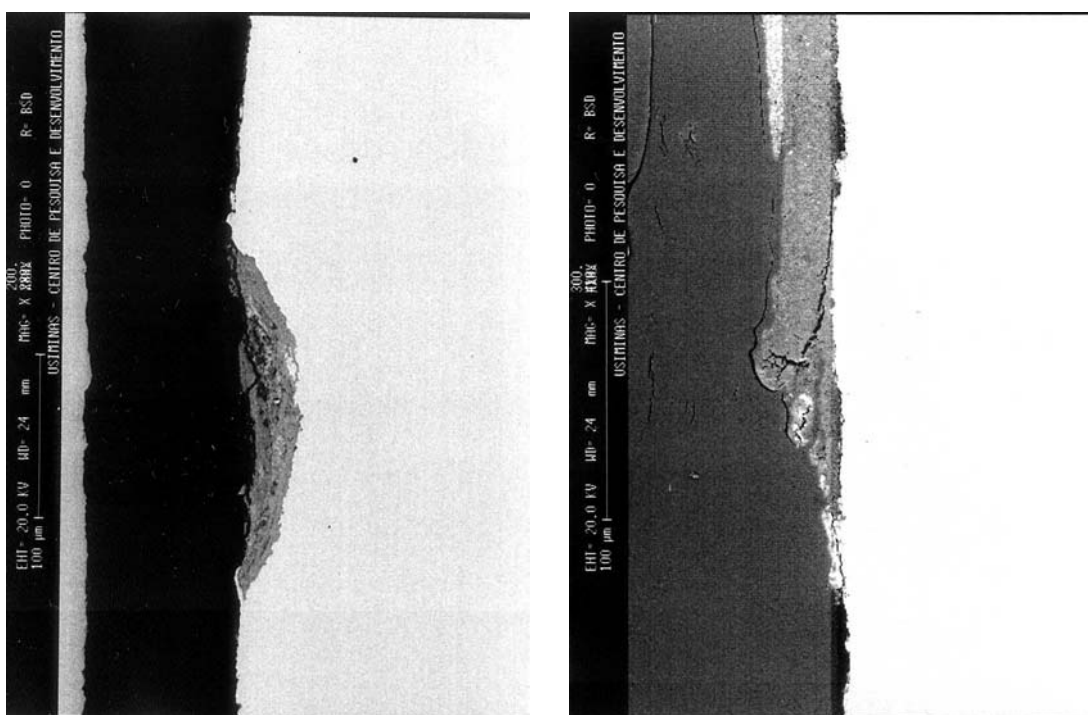
FIGURA 57 - Aspecto da seção de aço Usigalve 60/60 g/m^2 após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.



a) Região do risco

b) Região final da frente de corrosão

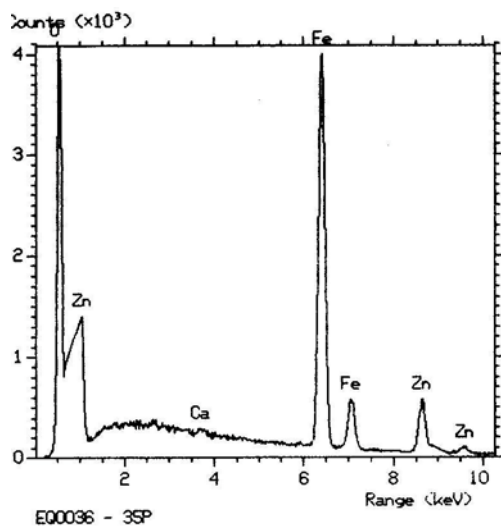
MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA



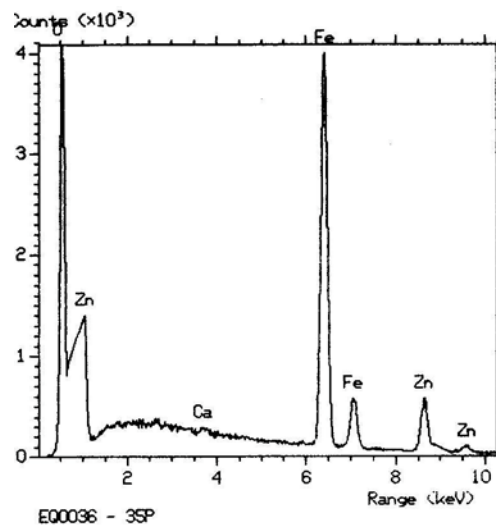
c) Região do risco 200x

d) Frente de corrosão 300x

FIGURA 58 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 20/20 g/m² após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.

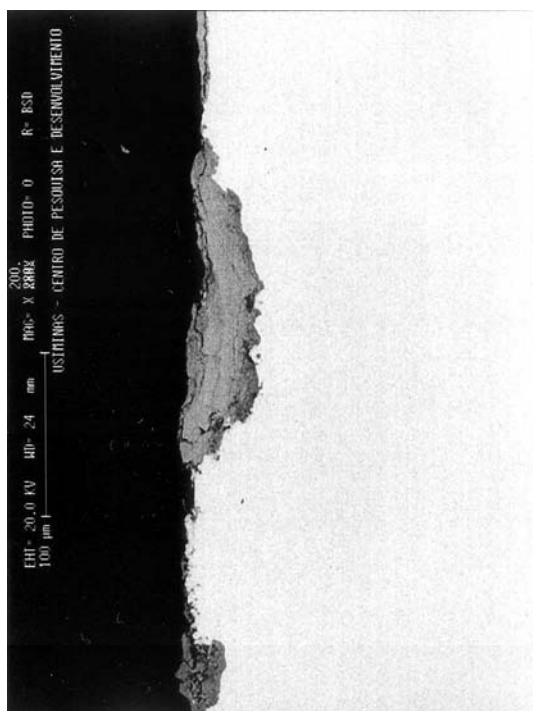


a) Região do risco

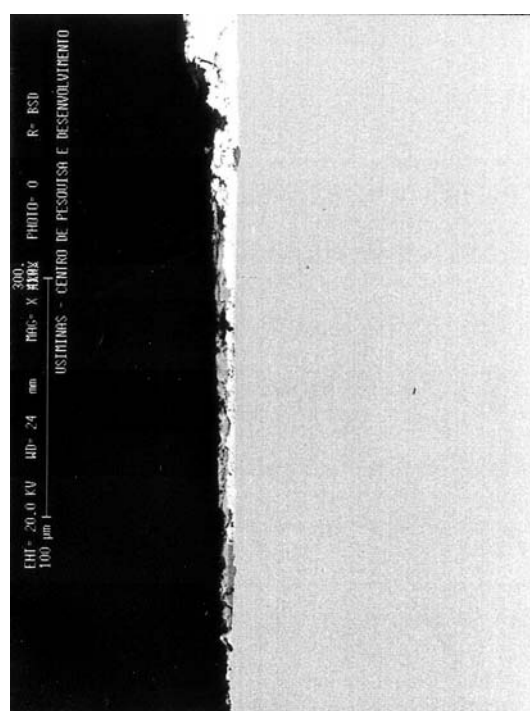


b) Região final da frente de corrosão

MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

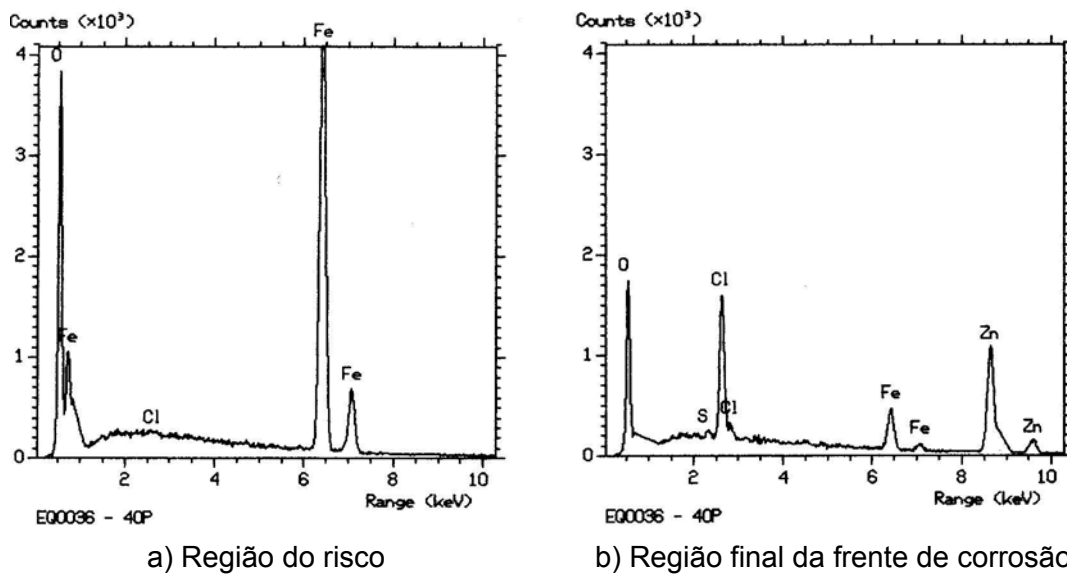


c) Região do risco 200x



d) Frente de corrosão 300x

FIGURA 59 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 30/30 g/m² após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

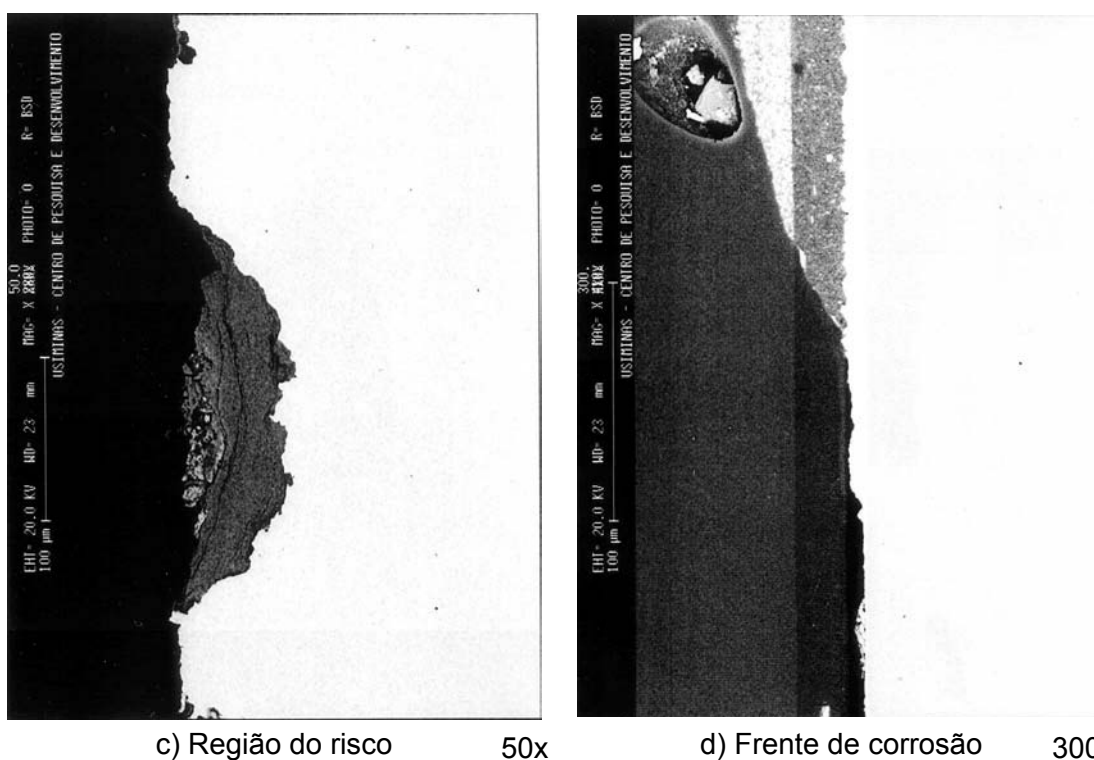


FIGURA 60 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 40/40 g/m² após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.

c) Teste de campo com aspersão de solução salina

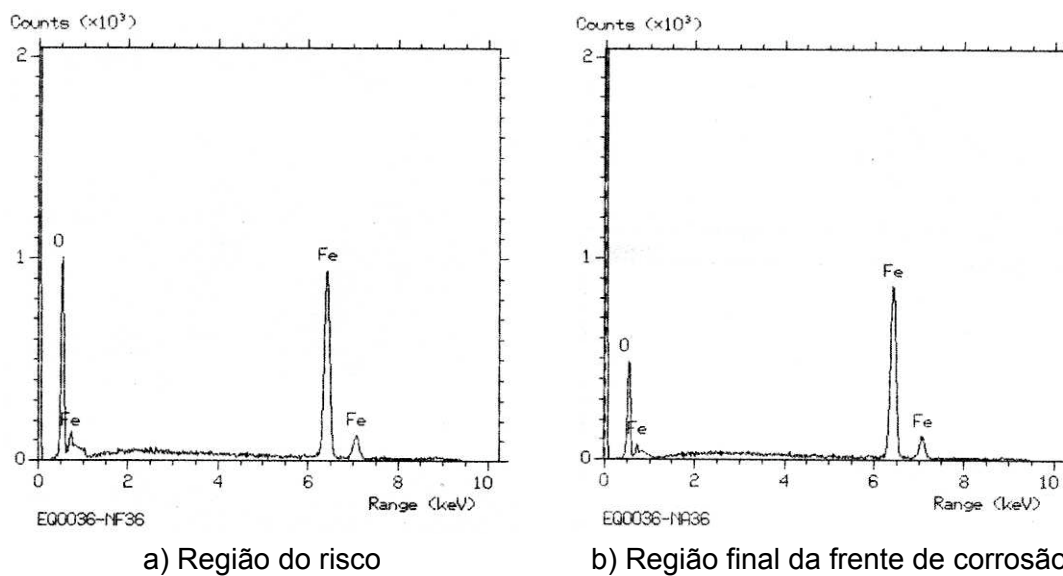
De acordo com os resultados da análise da seção dos corpos-de-prova na região do risco, mostrados nas figuras 61 a 67, o mecanismo de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina é semelhante àquele dos testes não-acelerados de corrosão com exposição ao intemperismo natural, descritos no item 3.7.3. Observa-se nessas figuras que o produto de corrosão, resultante do processo corrosivo iniciado na região do risco, provoca o levantamento da película seca de tinta (efeito cunha), forçando uma delaminação continuada das interfaces metal/fosfato/película de tinta. A superfície do metal ao ficar novamente exposta ao meio corrosivo gera mais produto de corrosão, fazendo com que o processo corrosivo caminhe sob a película de tinta.

O mecanismo de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina também é catódico em relação à propagação da corrosão, pois foi observada a presença de íons cloreto no produto de corrosão formado logo na frente de corrosão, conforme pode ser visto nos resultados da microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia mostrados nas figuras 62 a 67. Os íons cloretos migraram para a frente de corrosão a partir da região do risco por um mecanismo de difusão e são provenientes da solução de cloreto de sódio (NaCl a 3% p/v) que foi aspergida duas vezes por semana sobre os corpos-de-prova. A ausência de íons cloretos no produto de corrosão do aço carbono para estampagem mostrado na figura 61 pode ser interpretada com sendo devida ou a sua baixa concentração ou à preparação da amostra.

Como o mecanismo de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina é semelhante ao do teste de exposição ao intemperismo natural, conclui-se que é adequado para avaliar a resistência à corrosão de aços fosfatizados e pintados, revestidos ou não com zinco.

O teste de campo com aspersão de solução salina apresenta uma característica interessante, trata-se de um teste acelerado de corrosão, mas realizado como se fosse não-acelerado, com exposição ao meio ambiente natural. Por isso o tempo de duração desse teste é maior que o dos testes acelerados de corrosão e menor que o dos não-acelerados. Para os aços carbono para estampagem, com ou sem características de resistência à corrosão atmosférica, são necessários de 6 meses a 18 meses, dependendo do esquema de pintura e do número semanal de aspersões de solução salina, para se ter dados significativos. Nessas mesmas

condições, para os aços revestidos com zinco, a duração do teste deverá ser de 24 meses a 36 meses.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

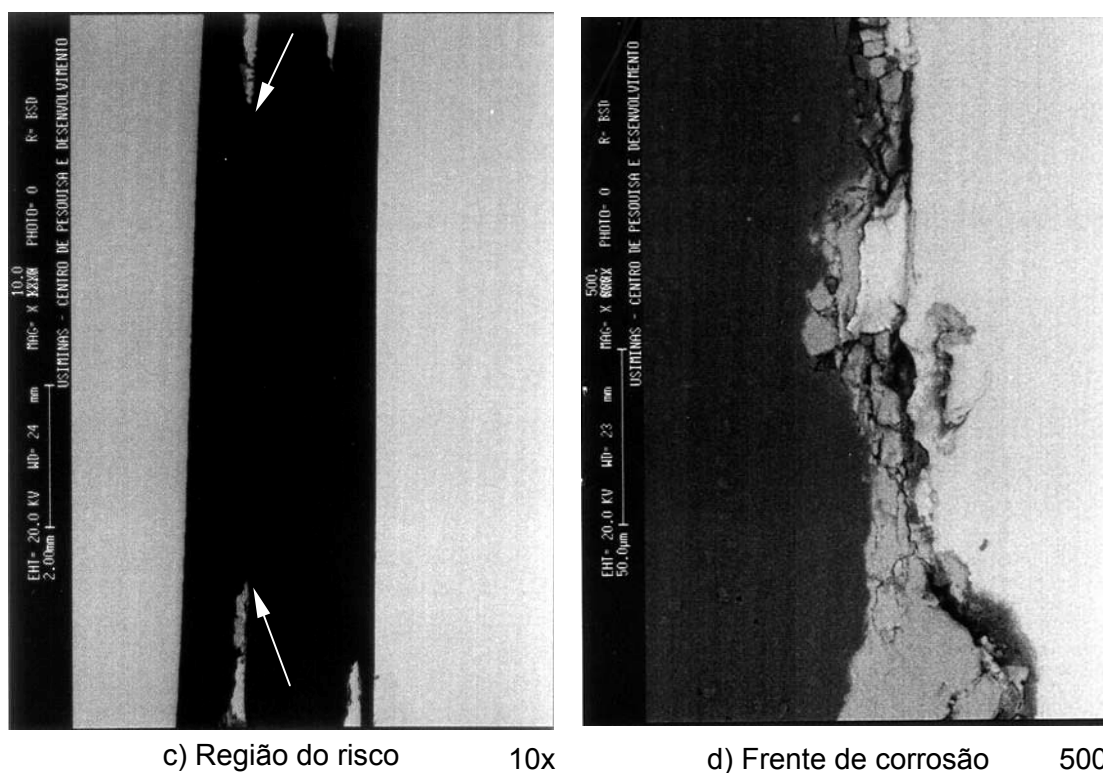
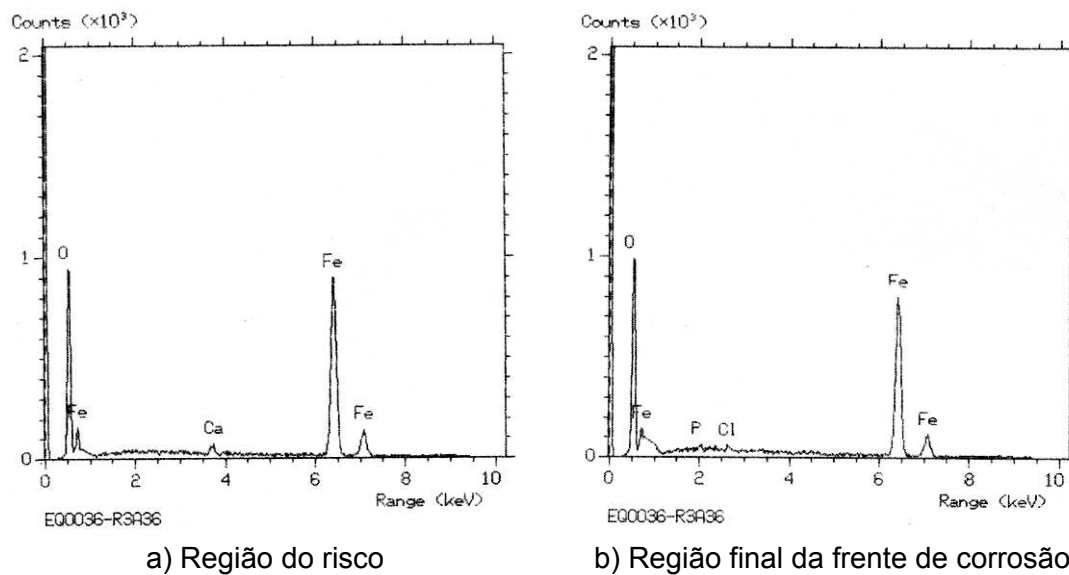


FIGURA 61 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço carbono para estampagem após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

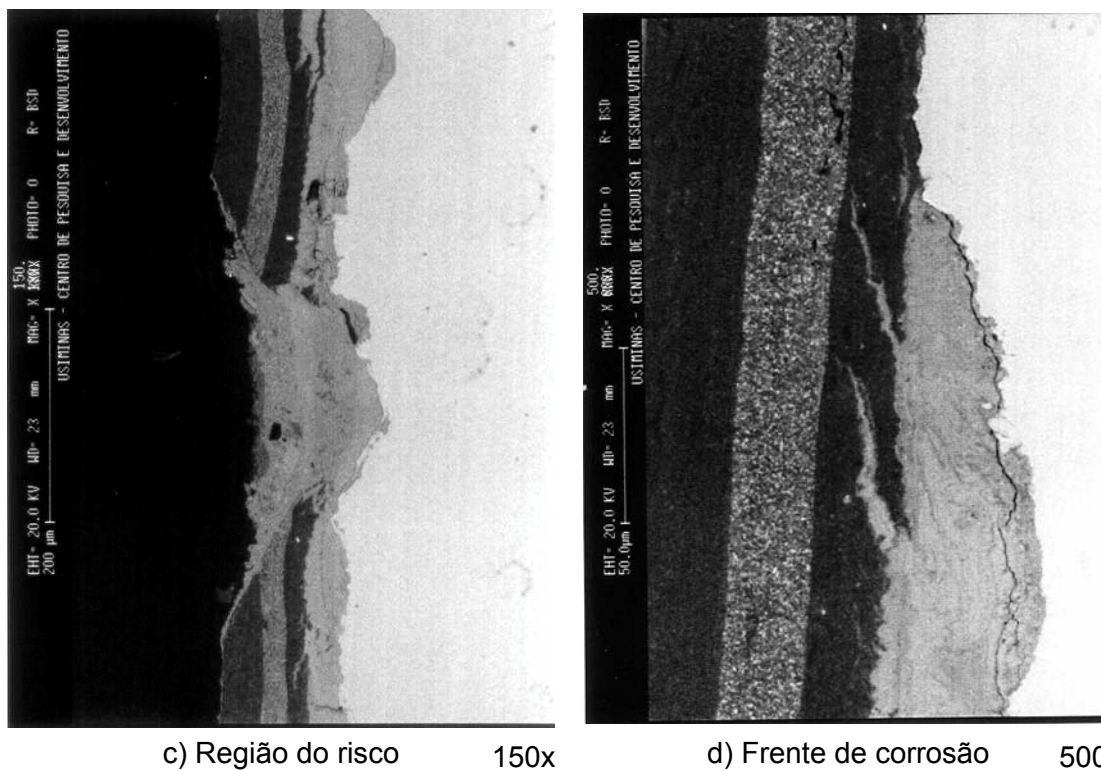
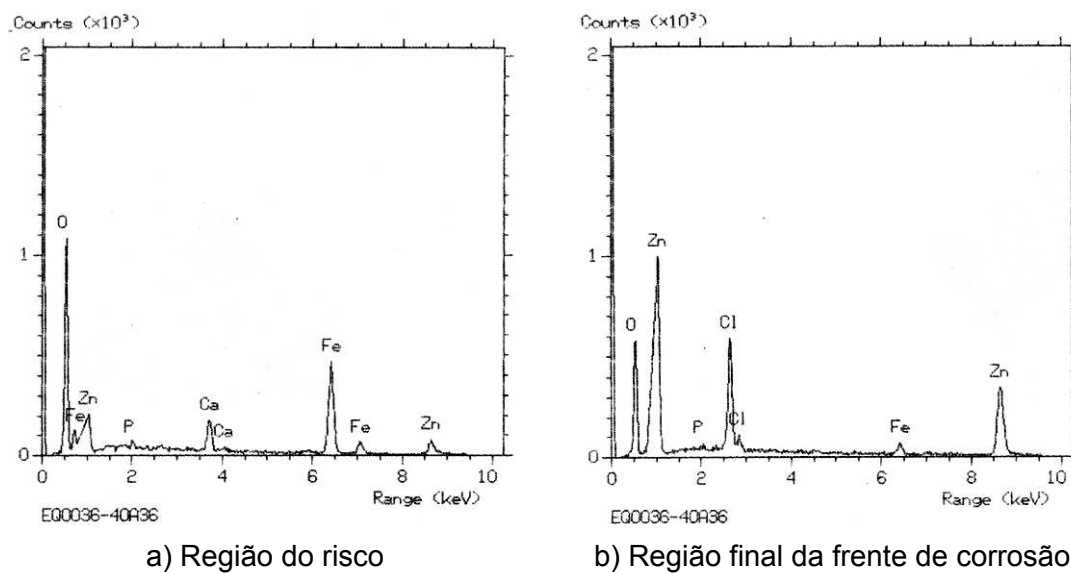


FIGURA 62 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço USI-R-COR-III após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

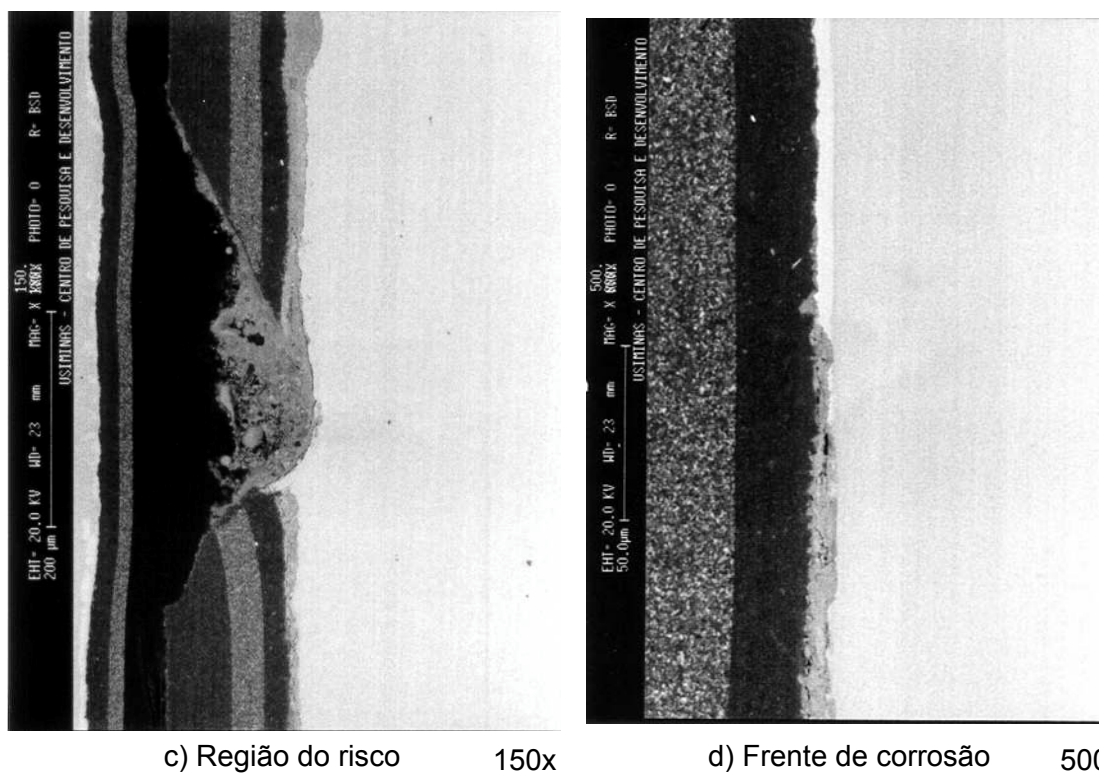
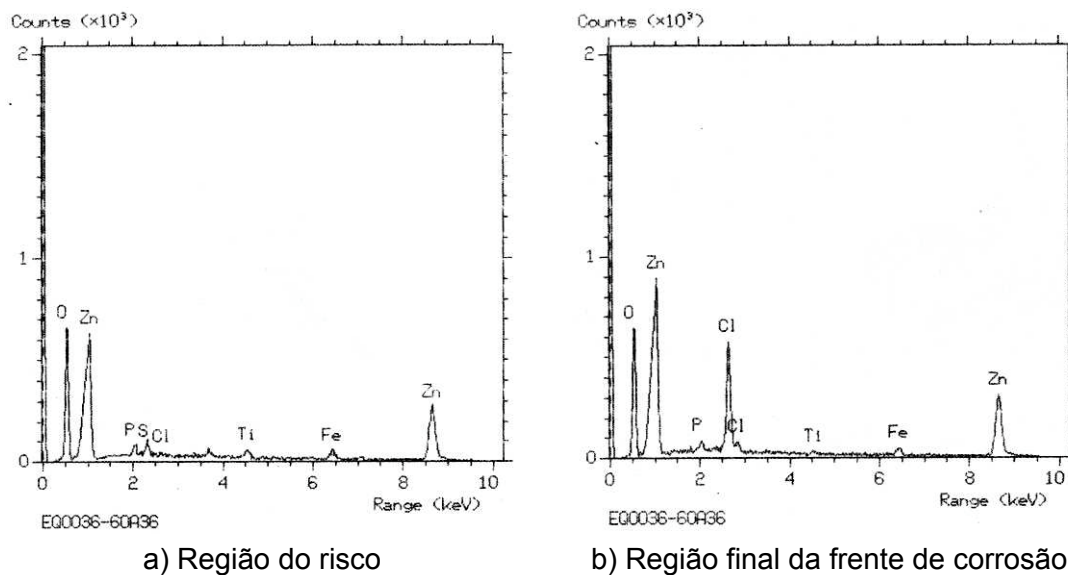


FIGURA 63 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve 35/35 g/m^2 após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

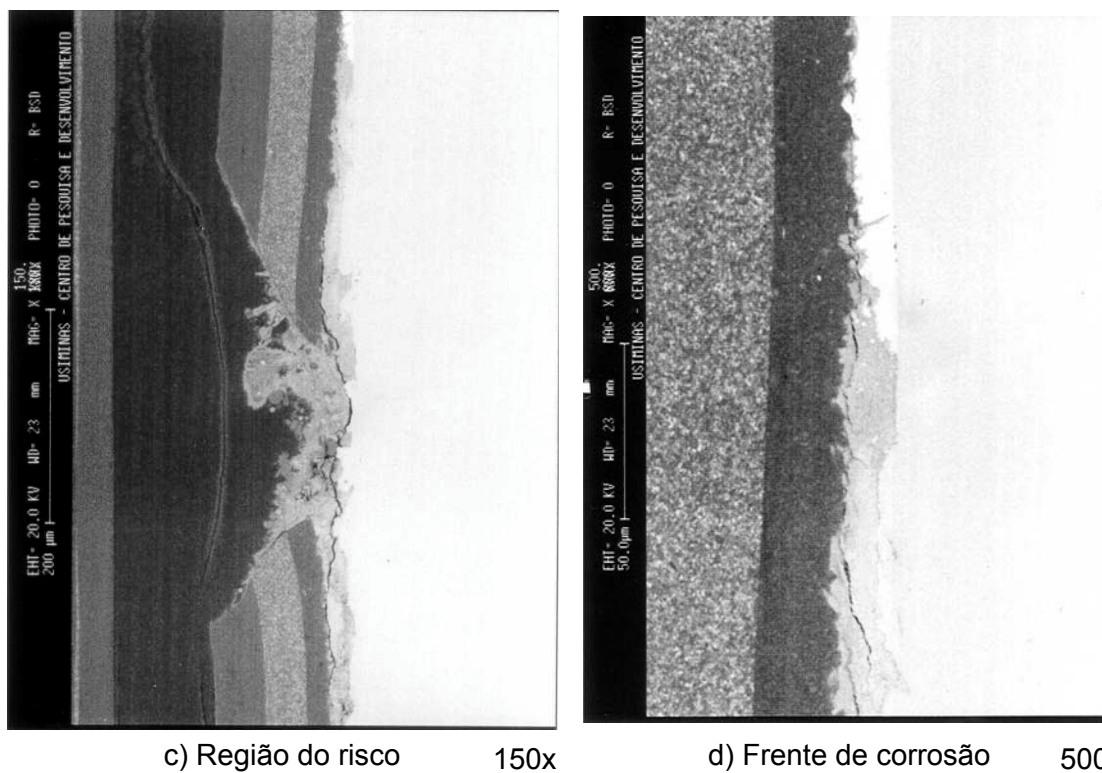
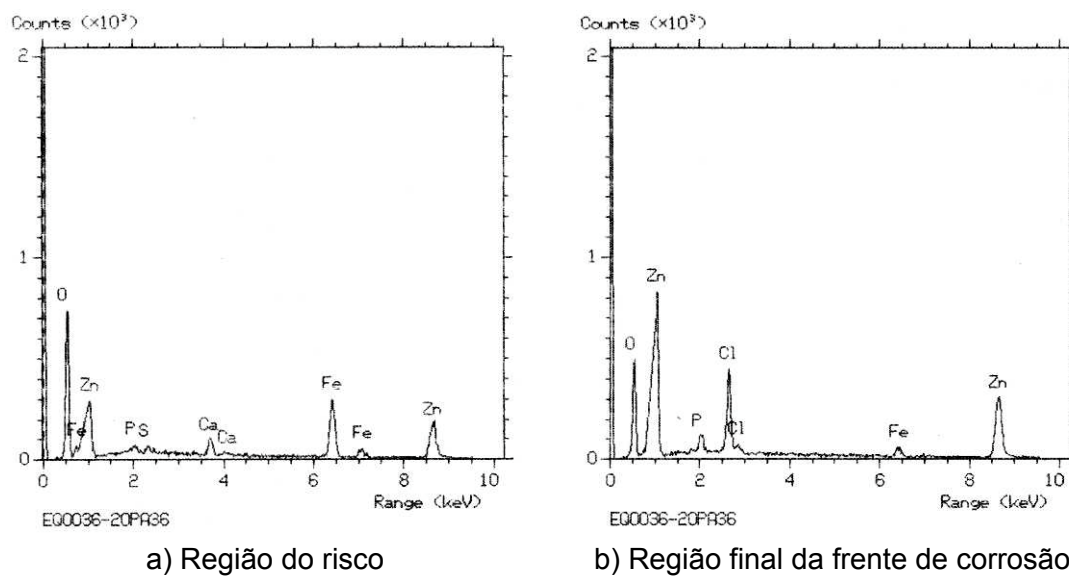


FIGURA 64 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve 60/60 g/m^2 após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

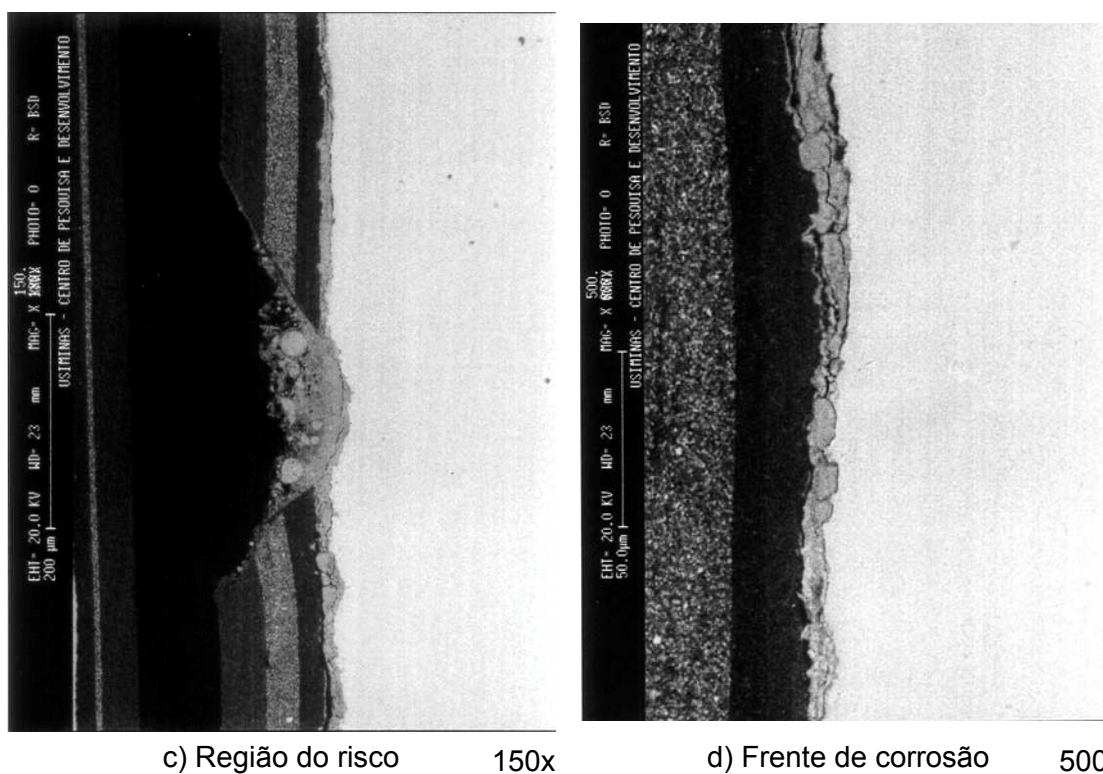
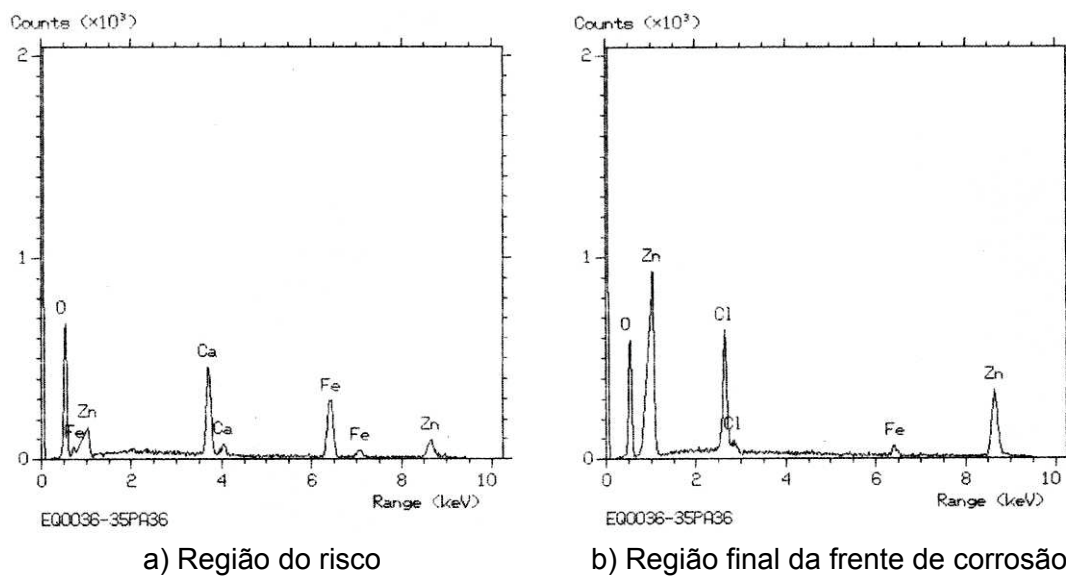


FIGURA 65 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 20/20 g/m² após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

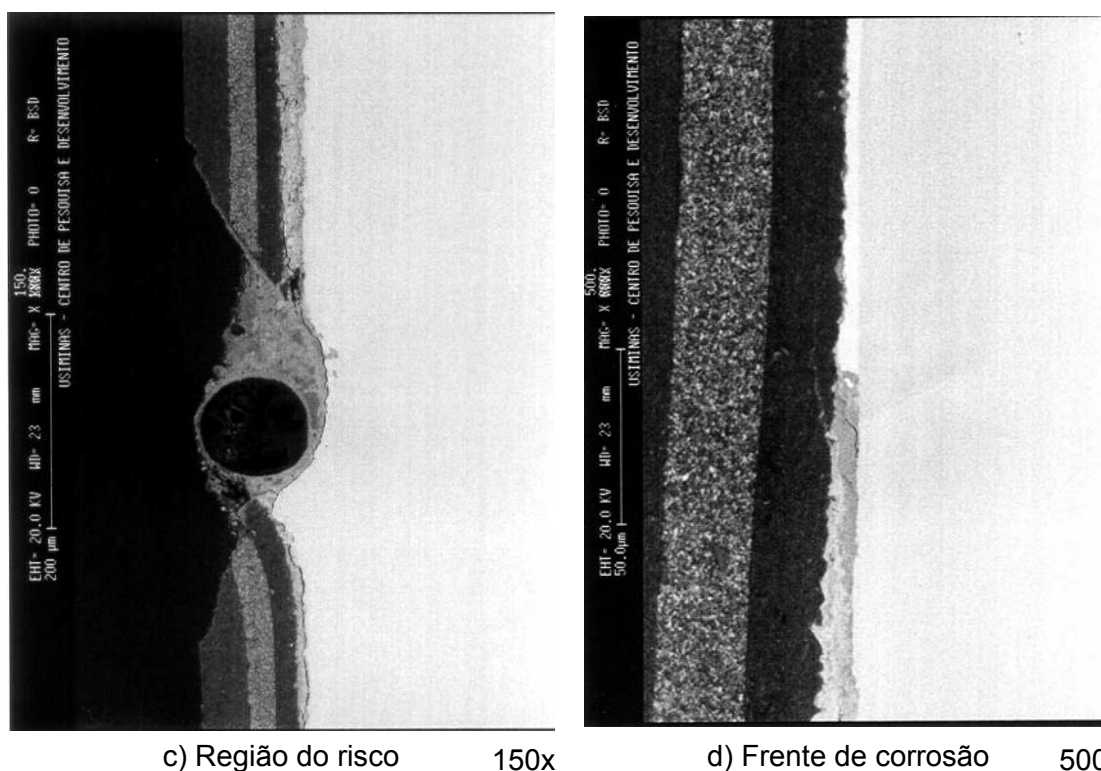
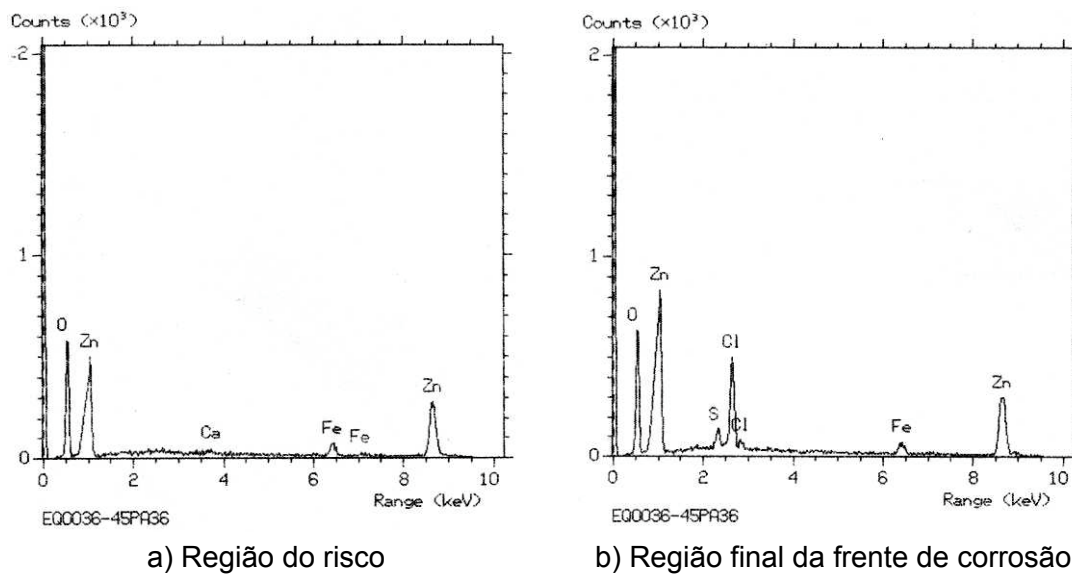


FIGURA 66 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 30/30 g/m² após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

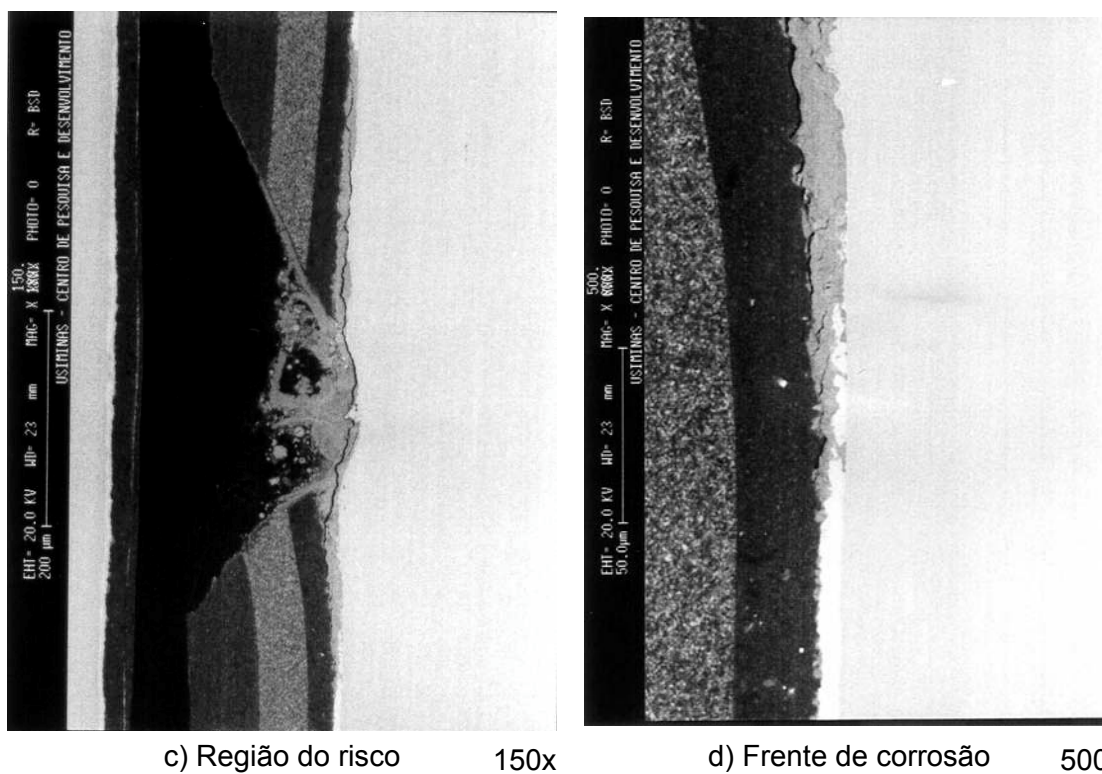


FIGURA 67 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 40/40 g/m² após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.

d) Teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial

Analisando as figuras 68 a 74, concluiu-se que o mecanismo de corrosão do teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial é catódico, com delaminação da película seca de tinta nas interfaces metal/camada de fosfato/película de tinta, conforme descrito no item 3.7.3.

Resumidamente, apresenta-se nas equações (49) e (50) as reações eletroquímicas envolvidas no processo corrosivo deste teste. A equação (49) representa o processo eletroquímico de dissolução anódica que ocorre na região do risco; enquanto a equação (50) o processo eletroquímico de redução catódica que transcorre debaixo do filme de tinta.

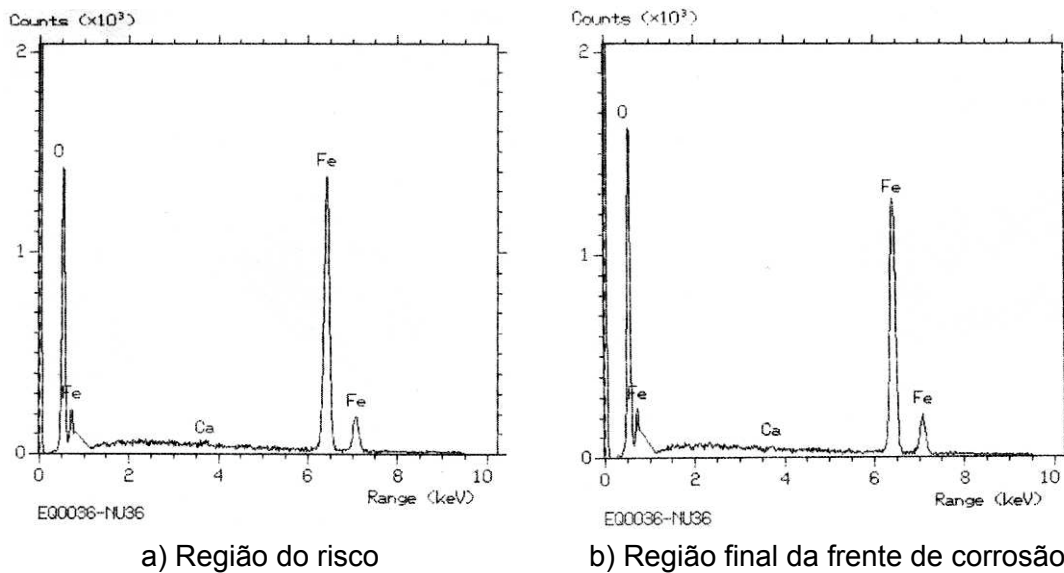


Onde:

Me = metal (ferro ou zinco no presente estudo).

À medida que a reação catódica prossegue, os íons hidroxila formados no cátodo provocam um aumento do pH, o qual deve atingir valores de 11 a 12, podendo chegar a ser maior que 13. Nesses valores de pH ocorre a delaminação da película de tinta como resultado da dissolução das camadas de zinco e de fosfato. A partir da dissolução dessas camadas, o metal base fica novamente exposto ao ambiente de teste dando seqüência ao processo corrosivo. O crescimento dos óxidos pressiona a película de tinta, semelhantemente ao efeito de uma cunha, desprendendo-a e criando novas frentes de danificação mecânica. A migração de agentes corrosivos presentes no ambiente do teste para a frente de corrosão acontece por difusão em virtude da alcalinização da frente de corrosão.

O teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial por ser um teste de exposição ao intemperismo natural é adequado para avaliar ou discernir a resistência à corrosão de materiais metálicos, revestidos ou não com zinco e com ou sem esquema de pintura. Devido às características intrínsecas de cada ambiente industrial e do tipo de sistema de pintura adotado, o tempo de duração desse teste para se ter resultados mensuráveis pode variar muito. De um modo geral, para aços fosfatizados e pintados sem revestimento de zinco o tempo mínimo é de três anos e com revestimento de zinco mais de cinco anos.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

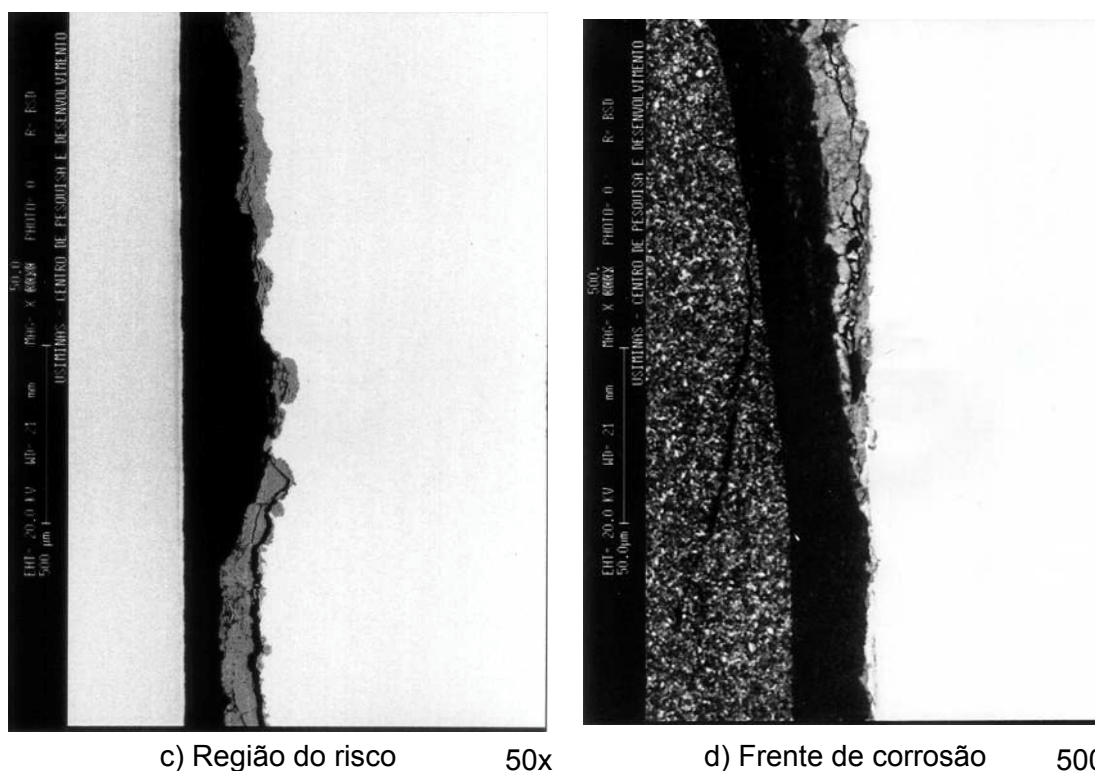
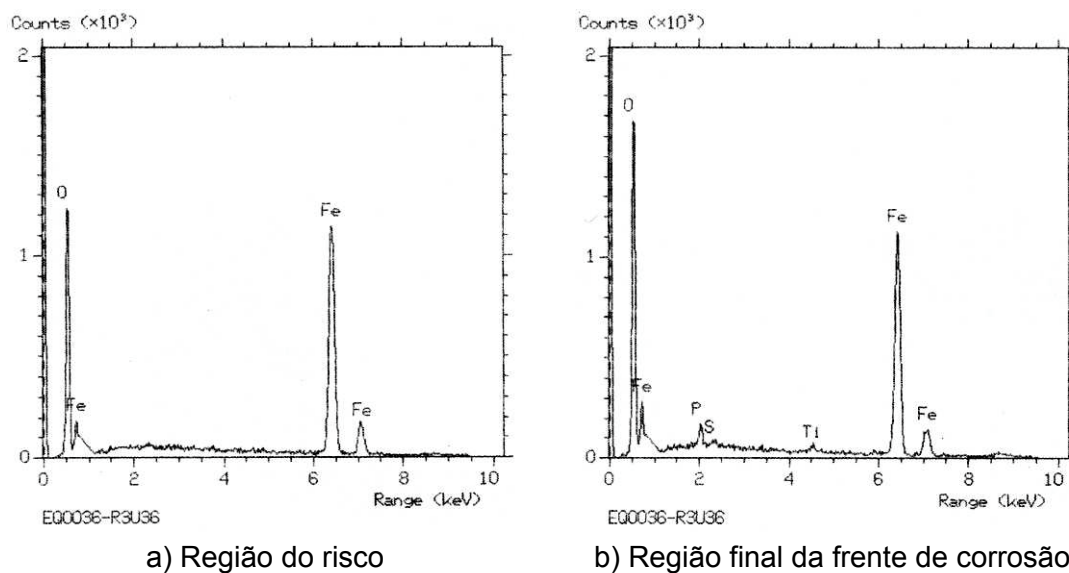


FIGURA 68 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço carbono para estampagem após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

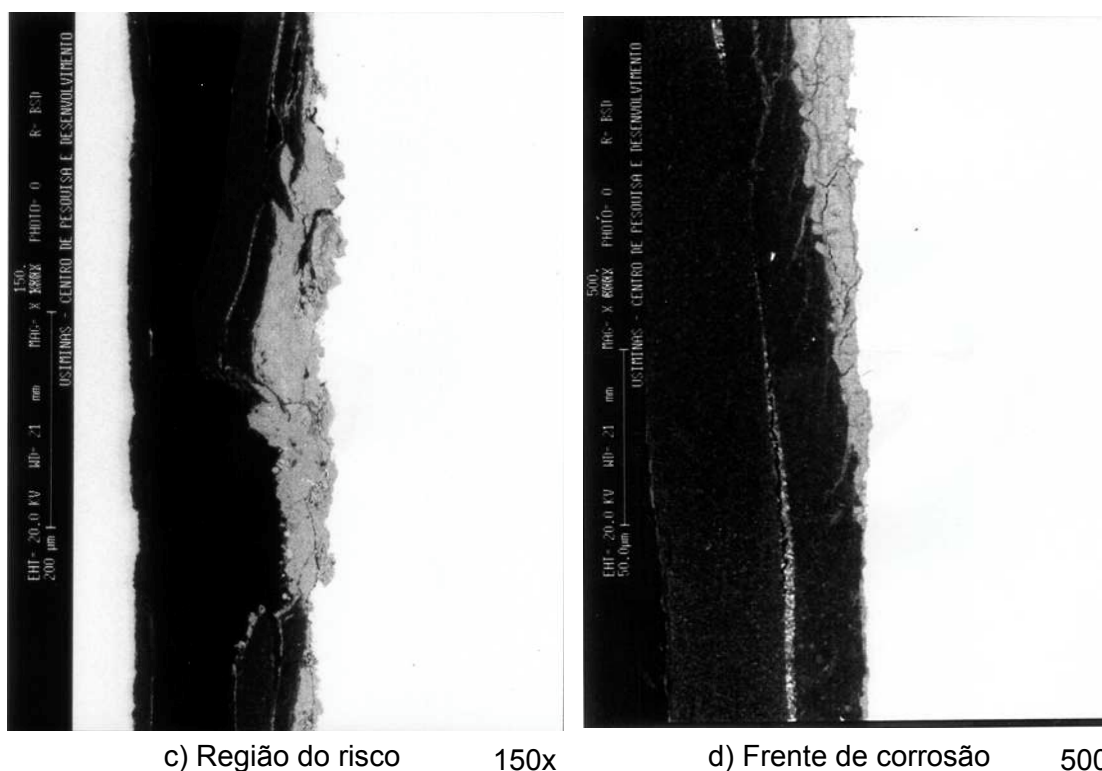
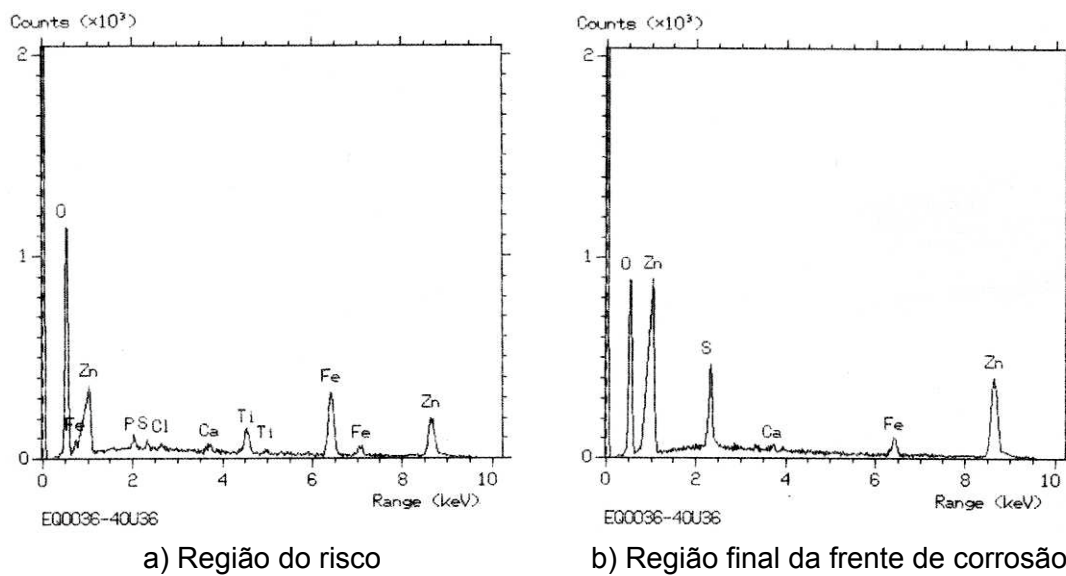


FIGURA 69 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço USI-R-COR-III após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

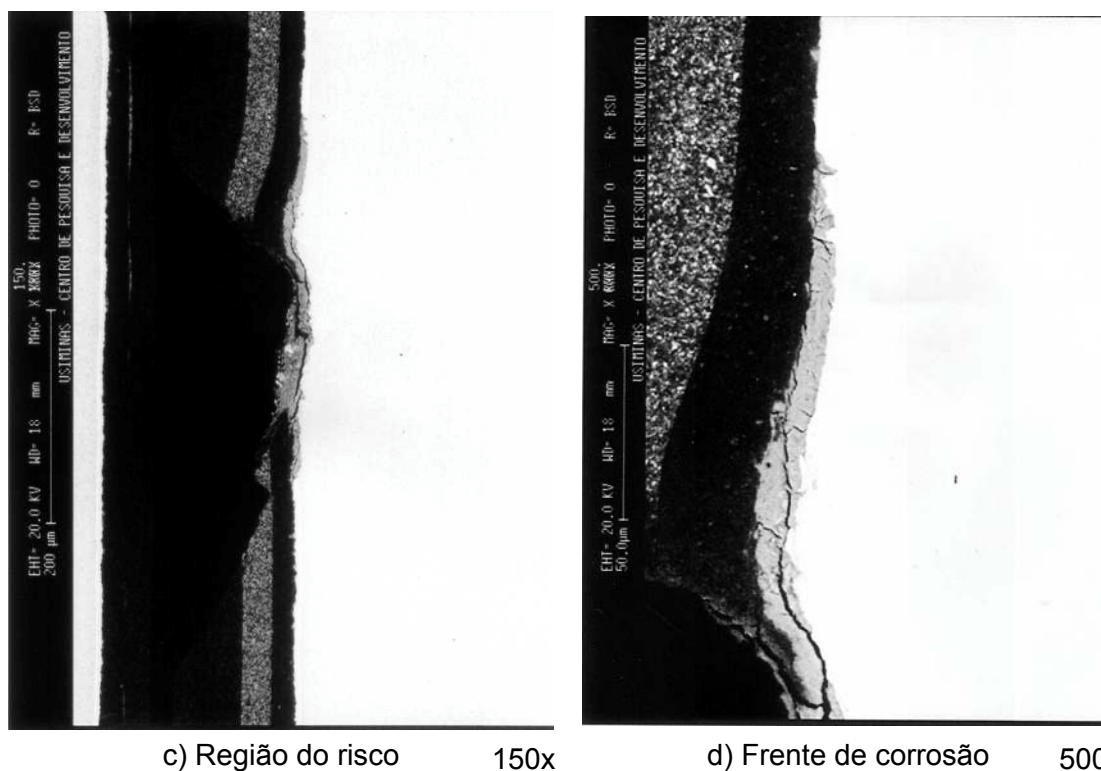
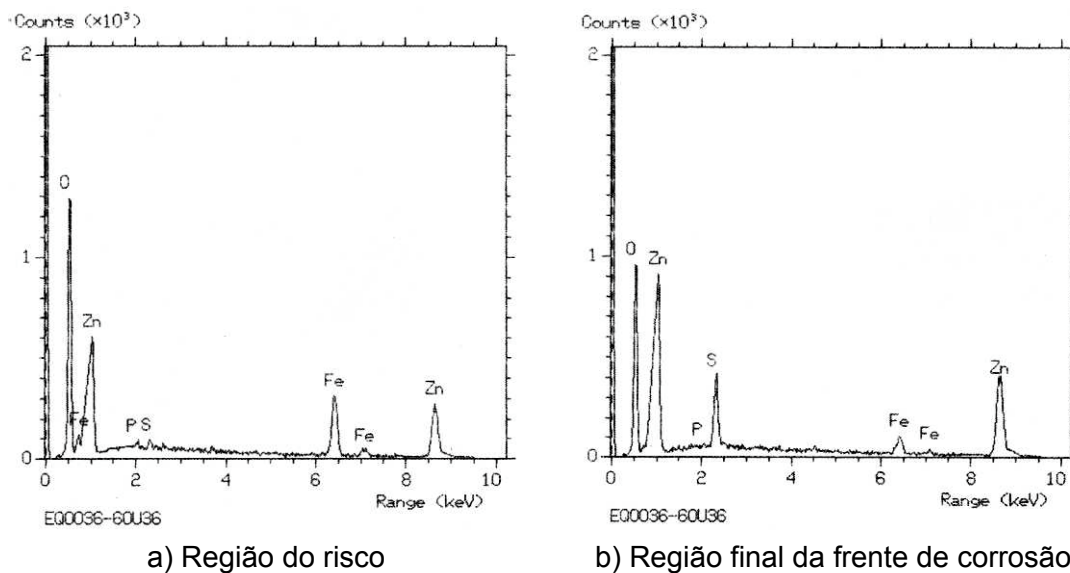


FIGURA 70 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve 35/35 g/m² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

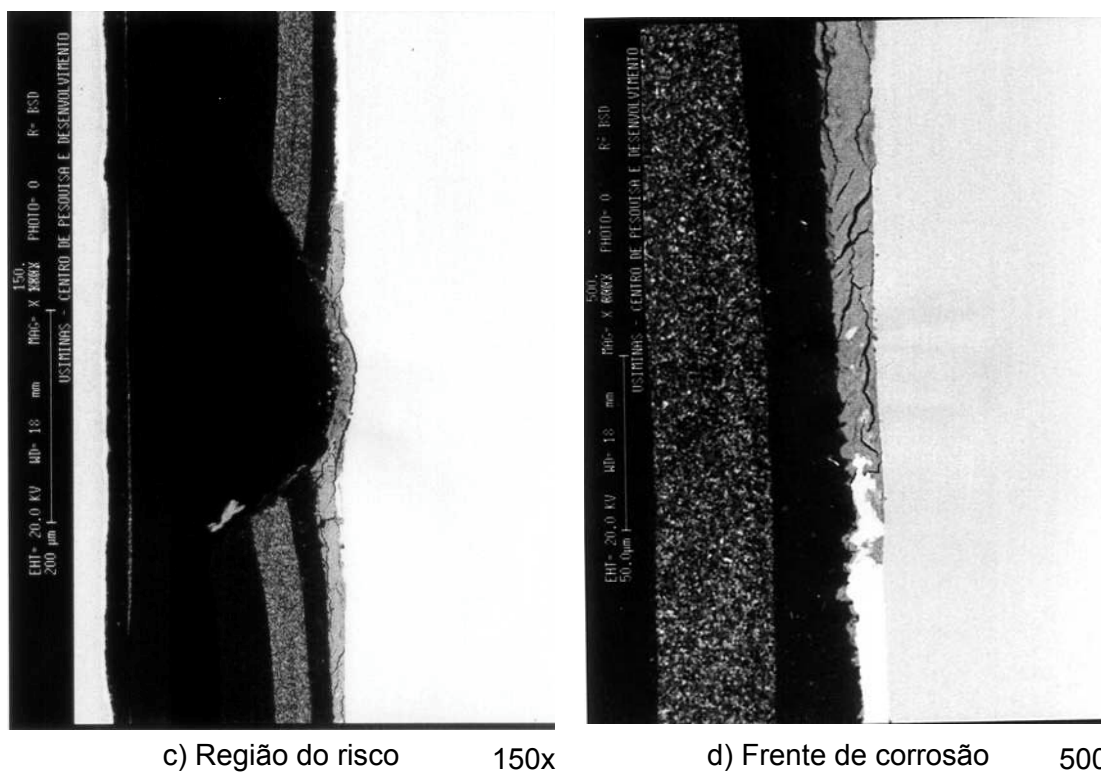
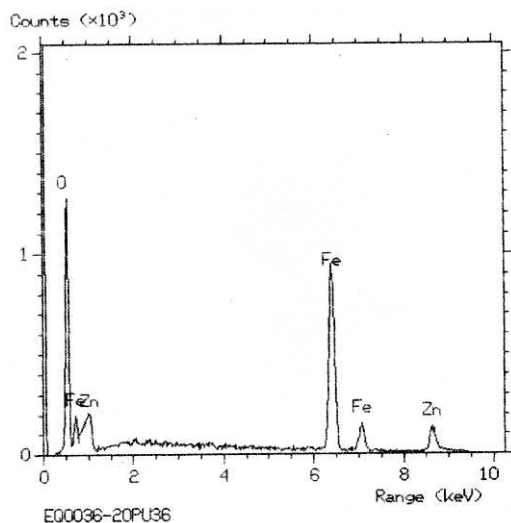
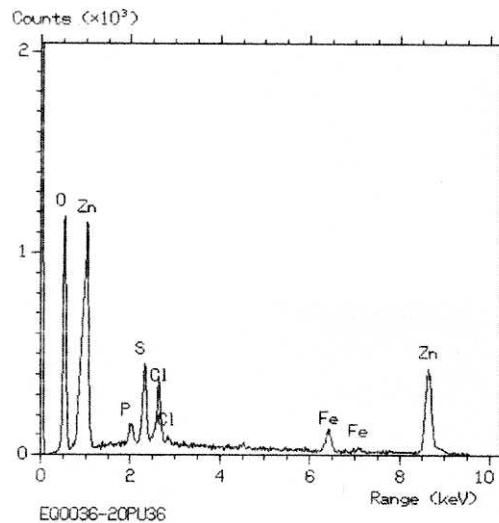


FIGURA 71 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve 60/60 g/m^2 após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.

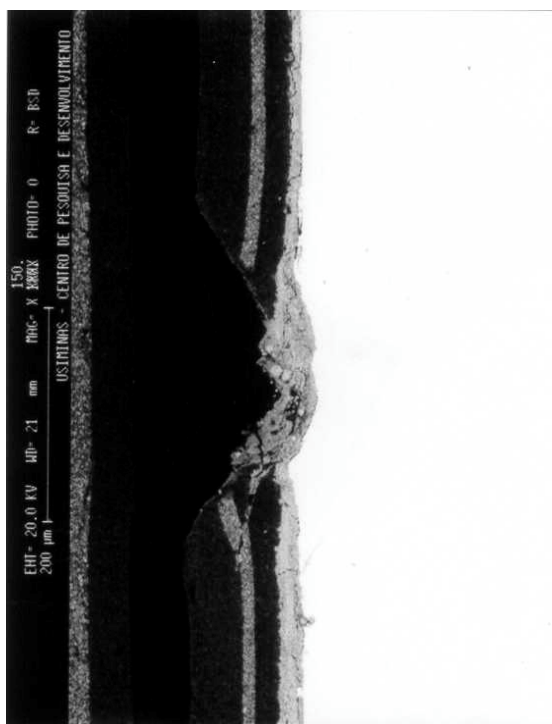


a) Região do risco

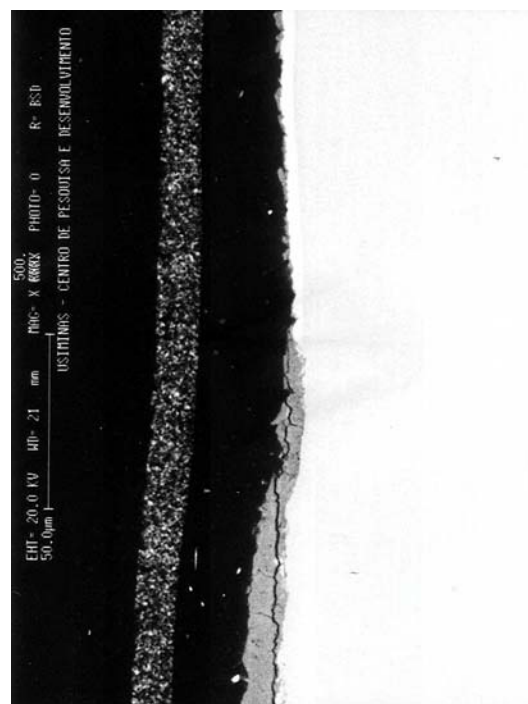


b) Região final da frente de corrosão

MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

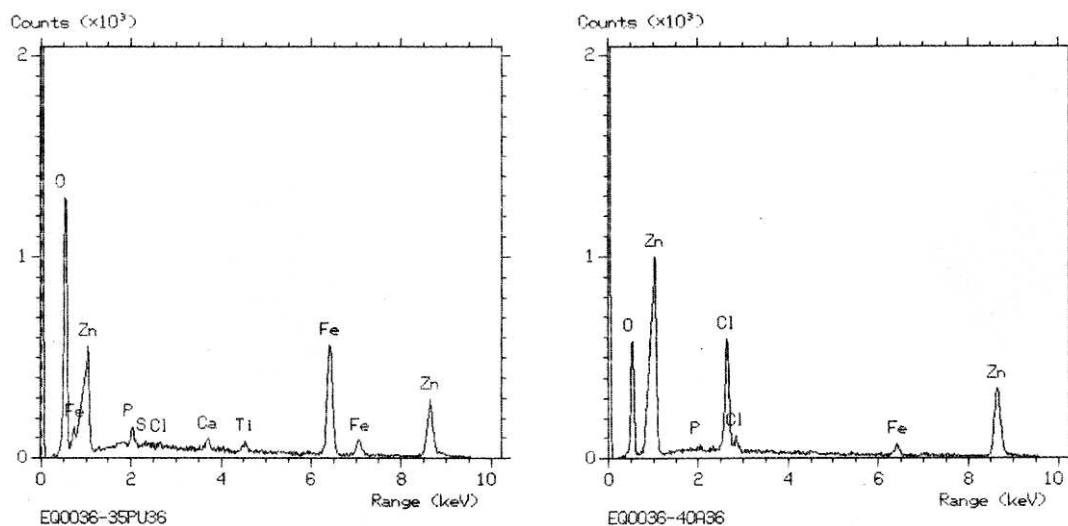


c) Região do risco 150x



d) Frente de corrosão 500x

FIGURA 72 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 20/20 g/m² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.



a) Região do risco

b) Região final da frente de corrosão

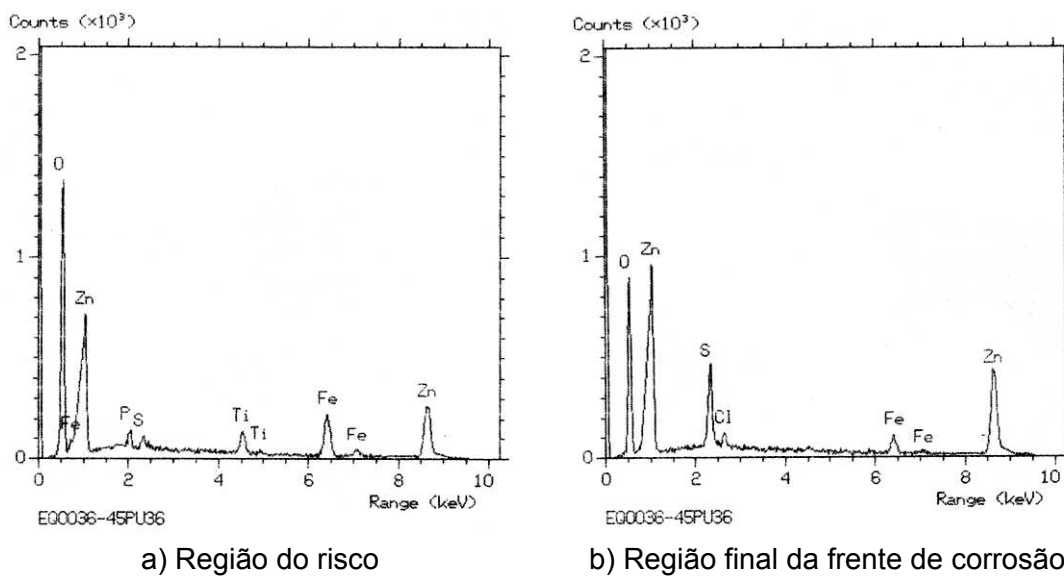
MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA



c) Região do risco 150x

d) Frente de corrosão 500x

FIGURA 73 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 30/30 g/m² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

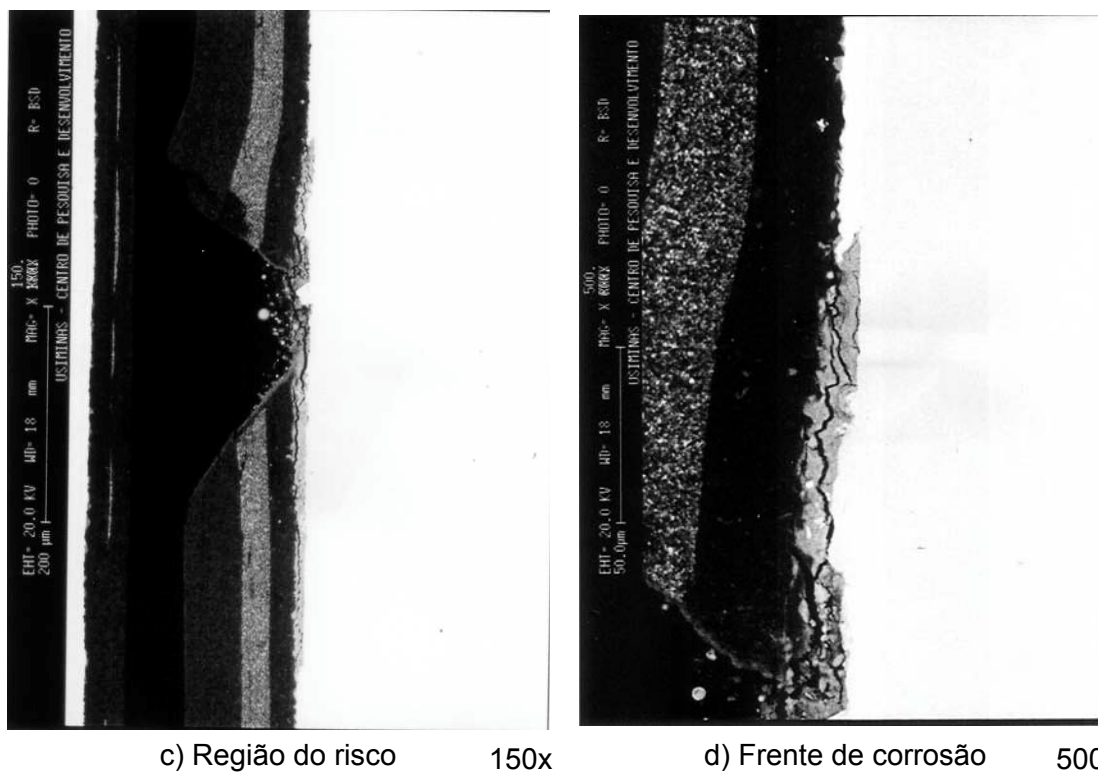


FIGURA 74 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 40/40 g/m² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial.

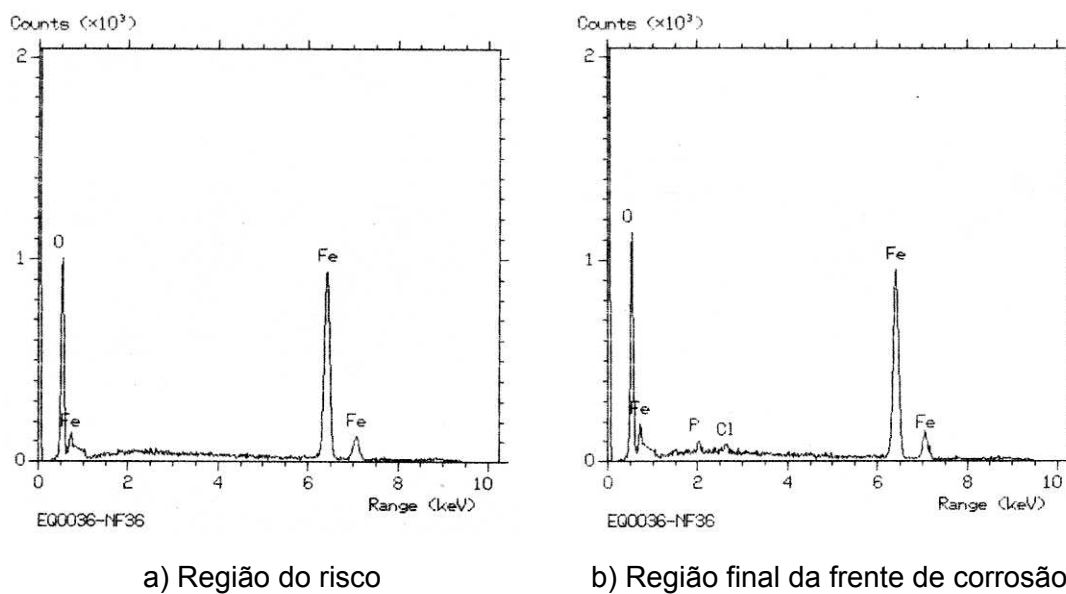
e) Teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha

A análise da seção dos corpos-de-prova submetidos a três anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha mostra que o mecanismo de corrosão seguiu aquele descrito no item 3.7.3, figuras 75 a 81. Portanto, trata-se de um mecanismo catódico, com delaminação da película seca de tinta devido à alcalinização do meio, sob o efeito cunha dos produtos de corrosão. As reações eletroquímicas representadas pelas equações (49) e (50) do item 5.2.2.d também se aplicam ao presente teste.

Por intermédio das figuras 75 a 81, pode-se ver o erguimento da película seca de tinta provocado pelo efeito cunha dos óxidos resultantes do processo corrosivo. Conforme se percebe, esse processo iniciou-se na região do risco e o metal ao ficar exposto ao meio corrosivo gerou mais produtos de corrosão, fazendo com que o processo corrosivo prosseguisse por debaixo da película de tinta, provocando a destruição contínua das interfaces metal/fosfato/película de tinta.

O mecanismo do teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha também é catódico em relação à propagação da corrosão, pois foi observada a presença de íons cloreto no produto de corrosão formado na frente de corrosão, conforme pode ser visto nos resultados de microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia apresentados nas figuras 75 a 81. Os íons cloretos proveniente da brisa do mar caem sobre os corpos-de-prova e migraram para a frente de corrosão a partir da região do risco por um mecanismo de difusão, pois a frente de corrosão é alcalina. Mecanismo semelhante também foi verificado por Fürbeth et alli⁽⁵⁰⁻⁵³⁾.

O teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha é adequado para avaliar ou discernir a resistência à corrosão de materiais metálicos com ou sem esquema de pintura, pois reproduz o mecanismo de corrosão observado nos materiais em serviço. Devido à presença de íons cloreto, o tempo necessário para se obter resultados mensuráveis com esse teste é relativamente pequeno. Para aços fosfatizados e pintados, mas sem revestimento de zinco, o tempo necessário é de dois anos a três anos e com revestimento de zinco de três anos a quatro anos.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

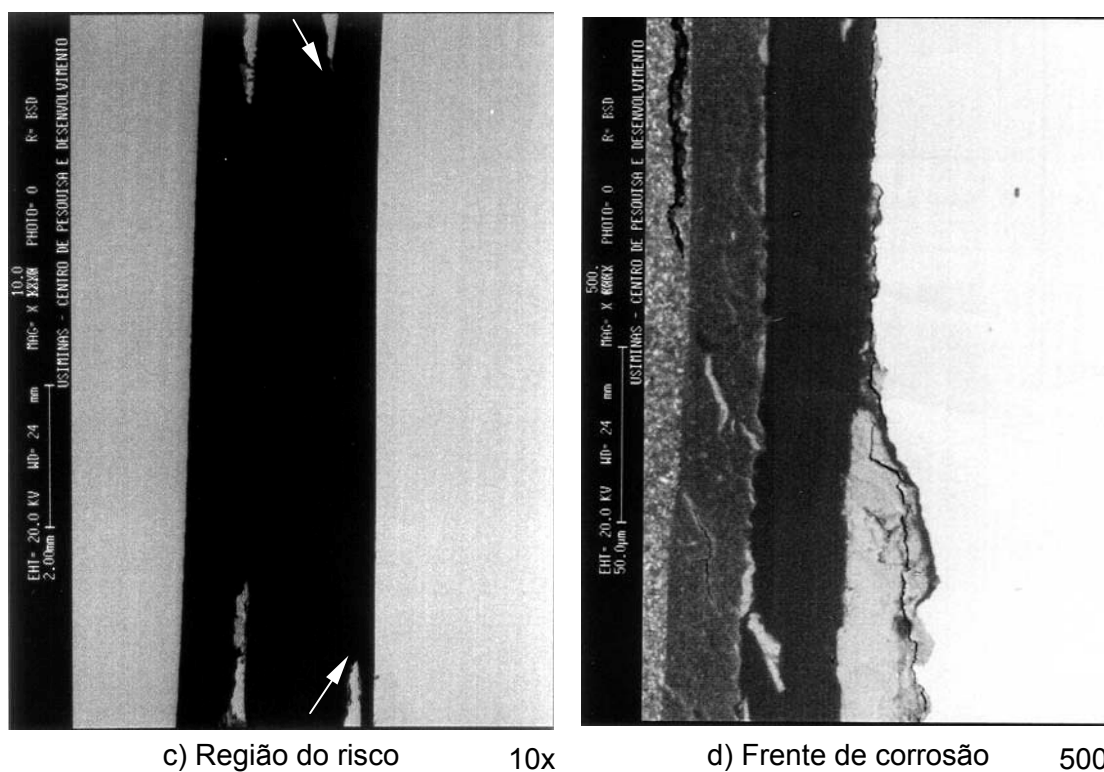
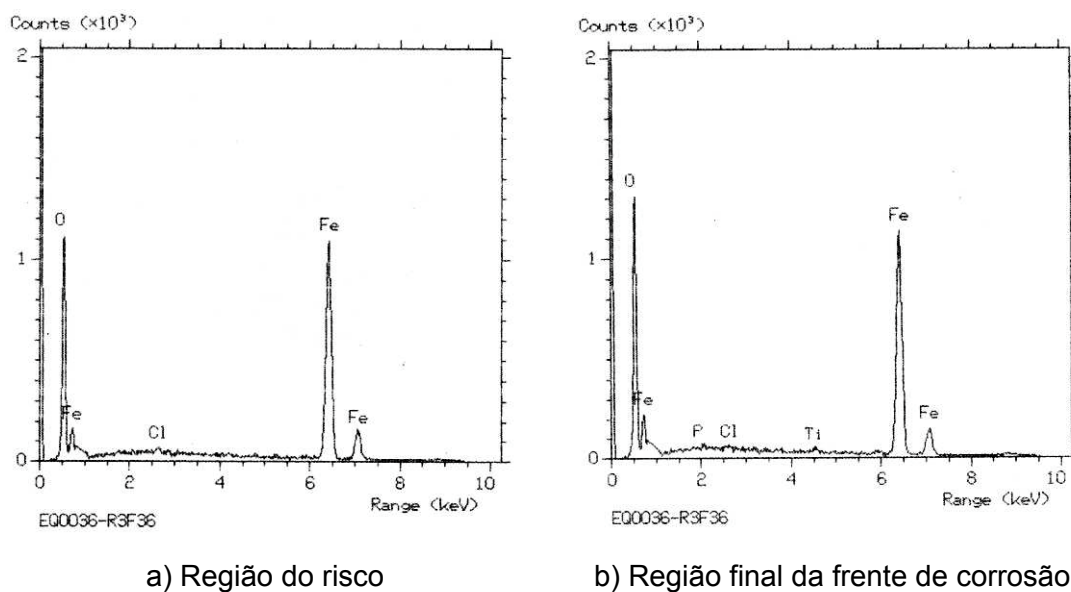
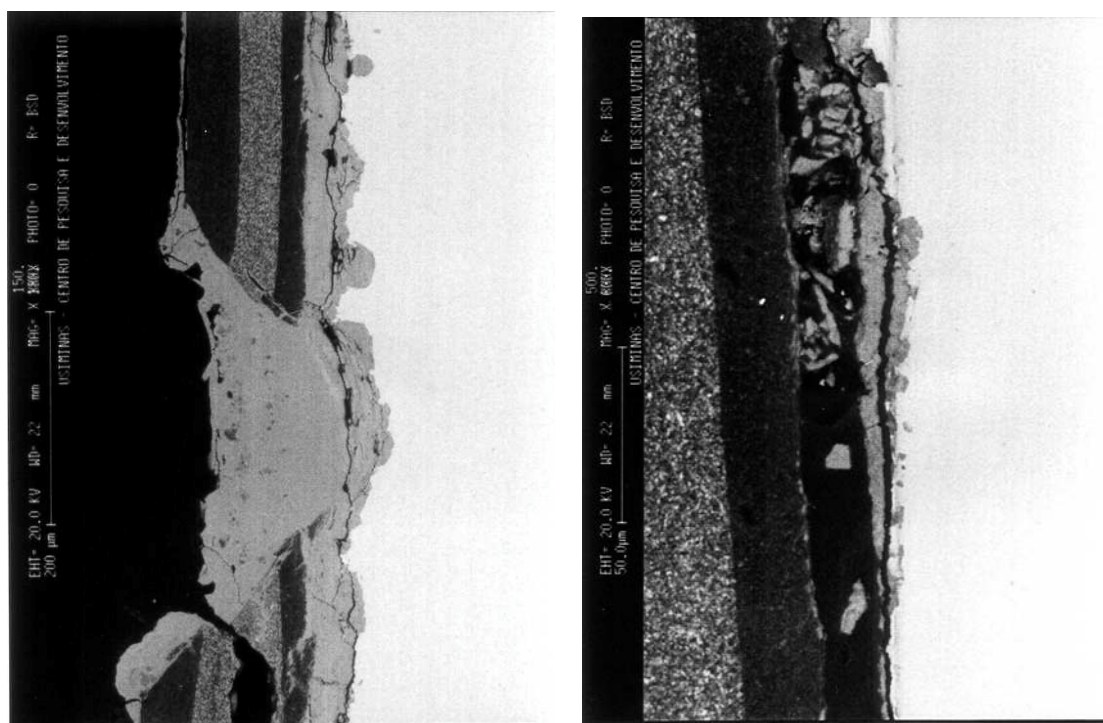


FIGURA 75 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço carbono para estampagem após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.



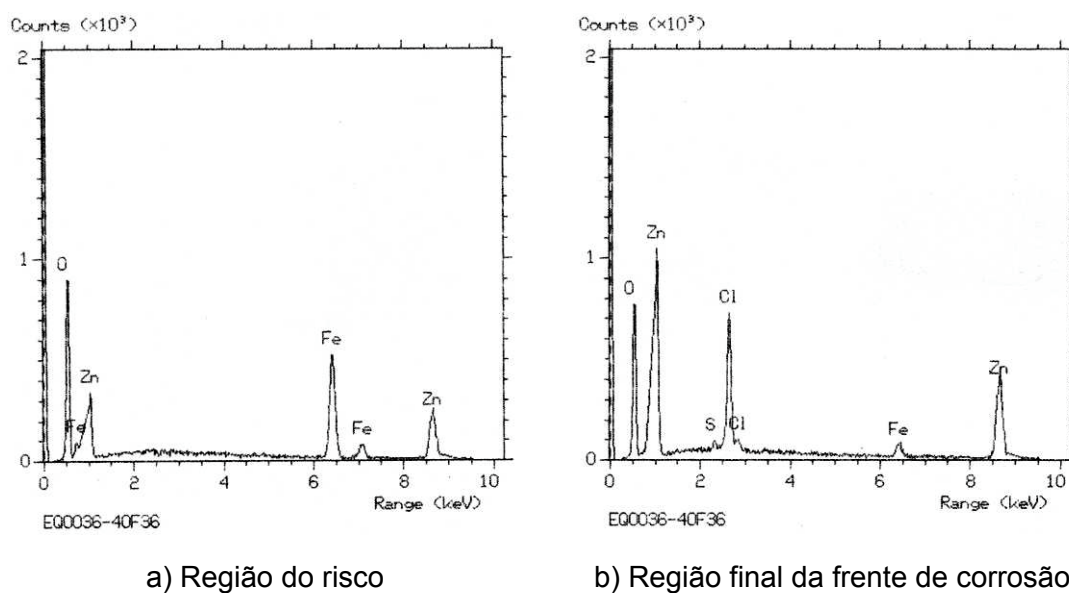
MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA



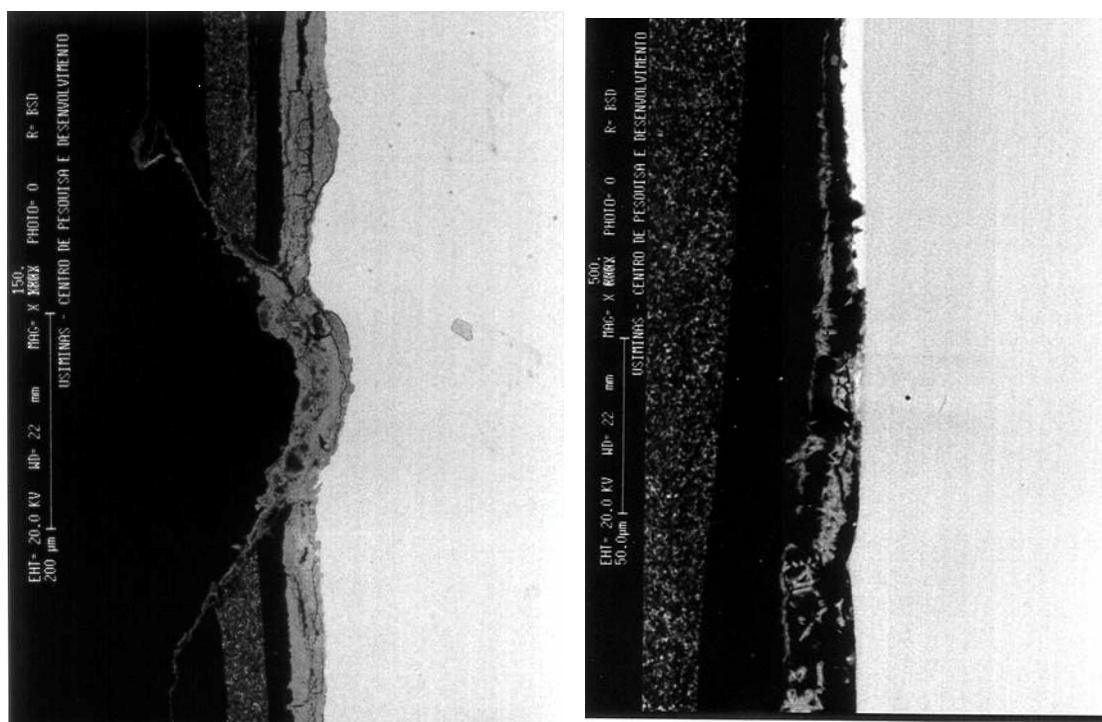
c) Região do risco 150x

d) Frente de corrosão 500x

FIGURA 76 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço USI-R-COR-III após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.



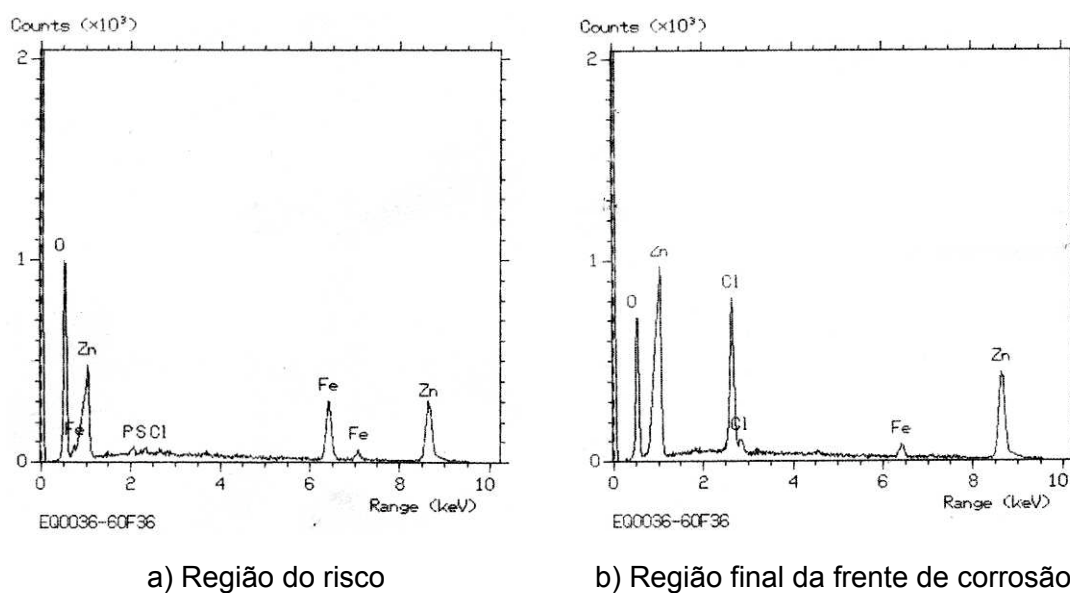
MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA



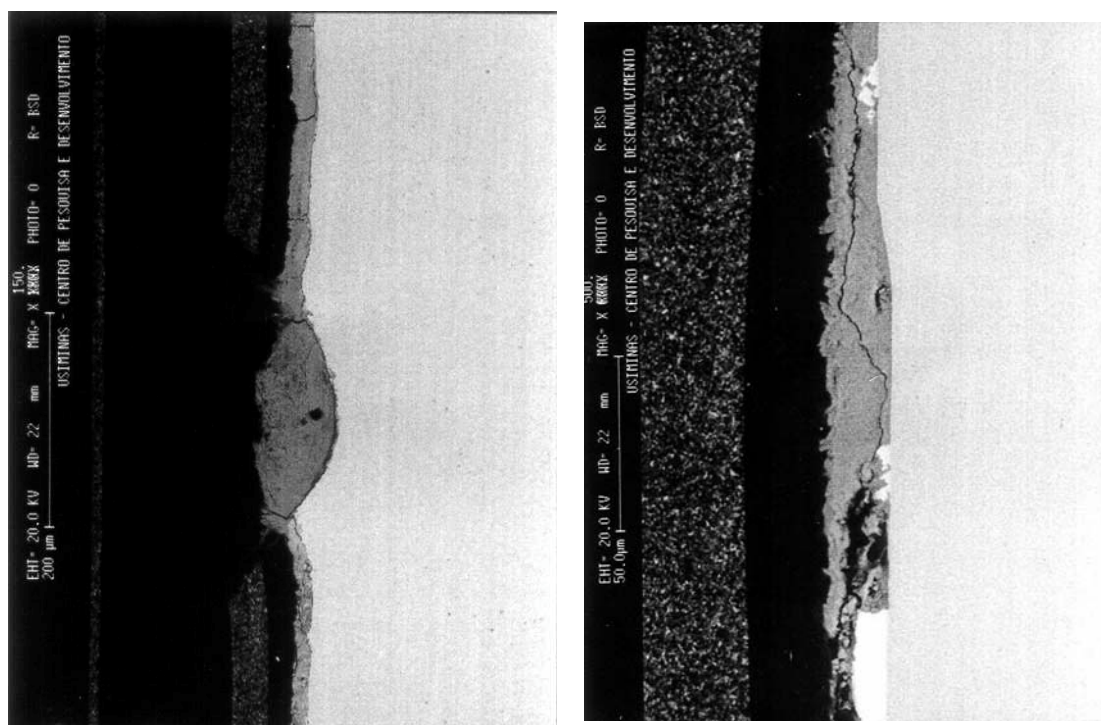
c) Região do risco 150x

d) Frente de corrosão 500x

FIGURA 77 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve 35/35 g/m² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.



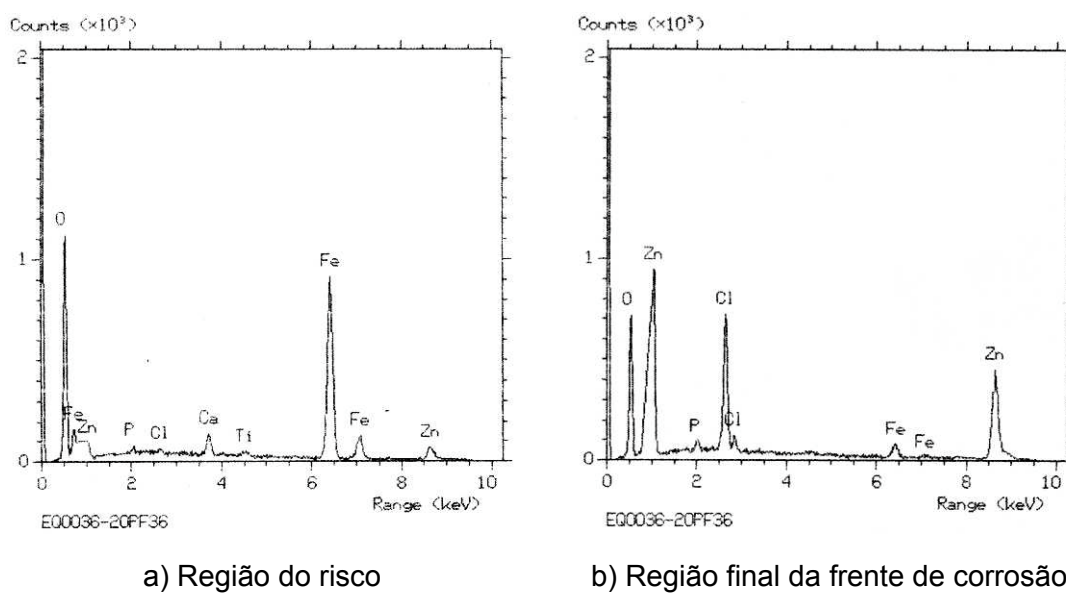
MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA



c) Região do risco 150x

d) Frente de corrosão 500x

FIGURA 78 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve 60/60 g/m^2 após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

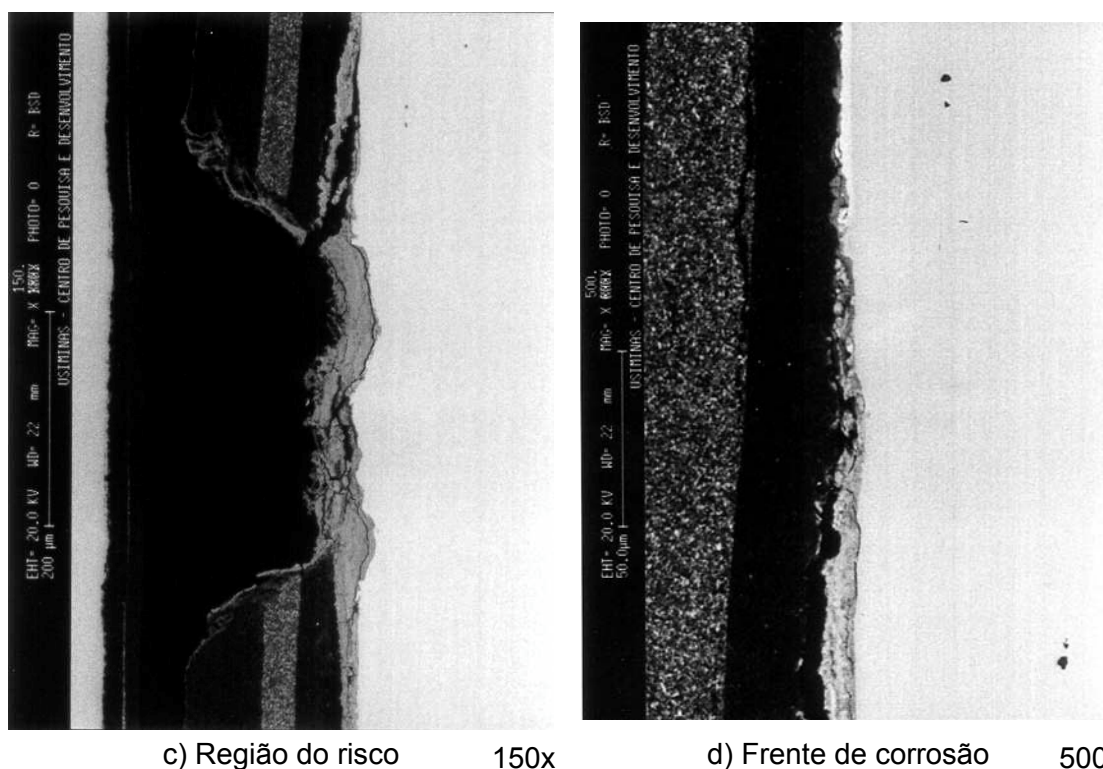
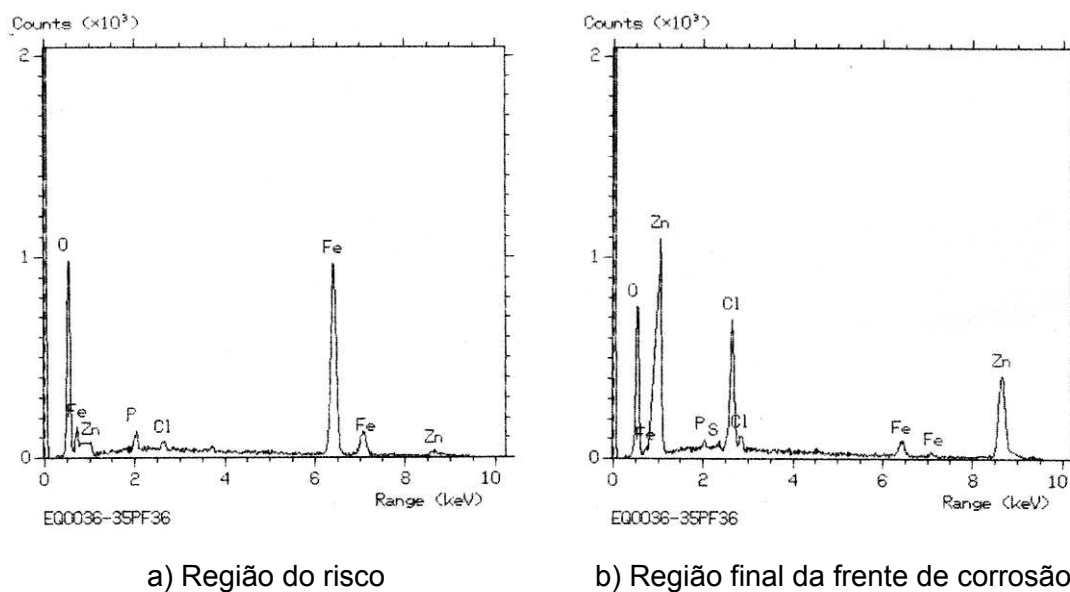
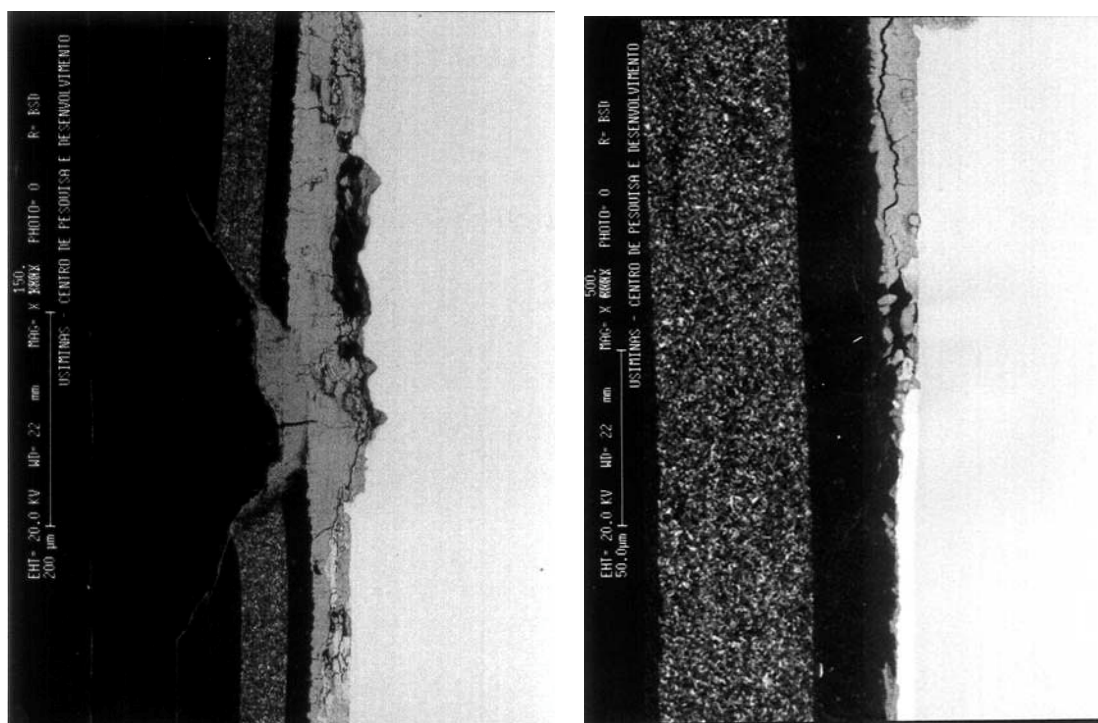


FIGURA 79 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 20/20 g/m² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.



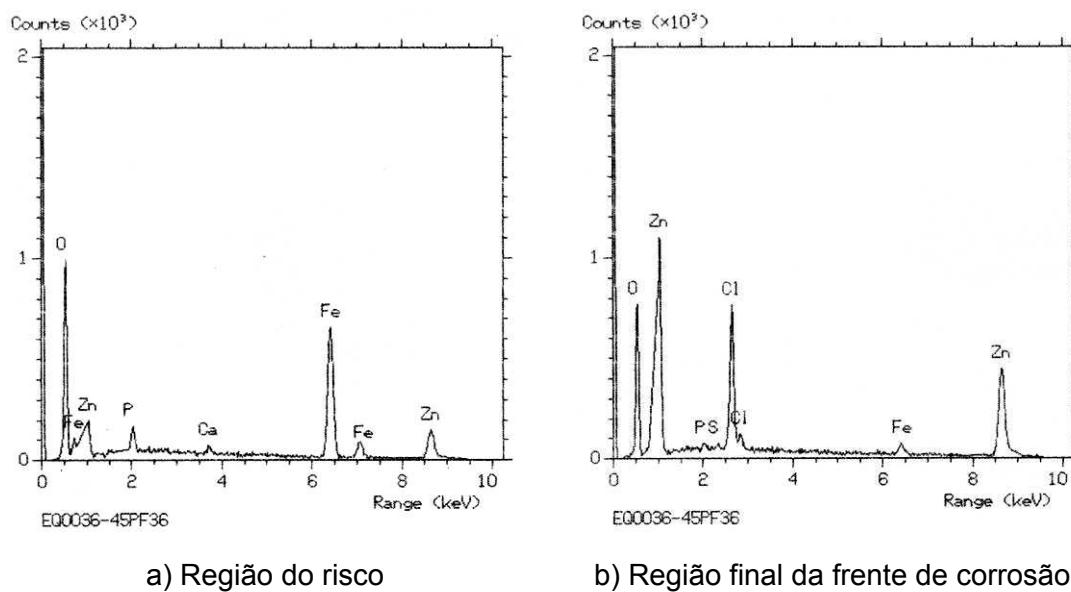
MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA



c) Região do risco 150x

d) Frente de corrosão 500x

FIGURA 80 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 30/30 g/m² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.



MICROANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

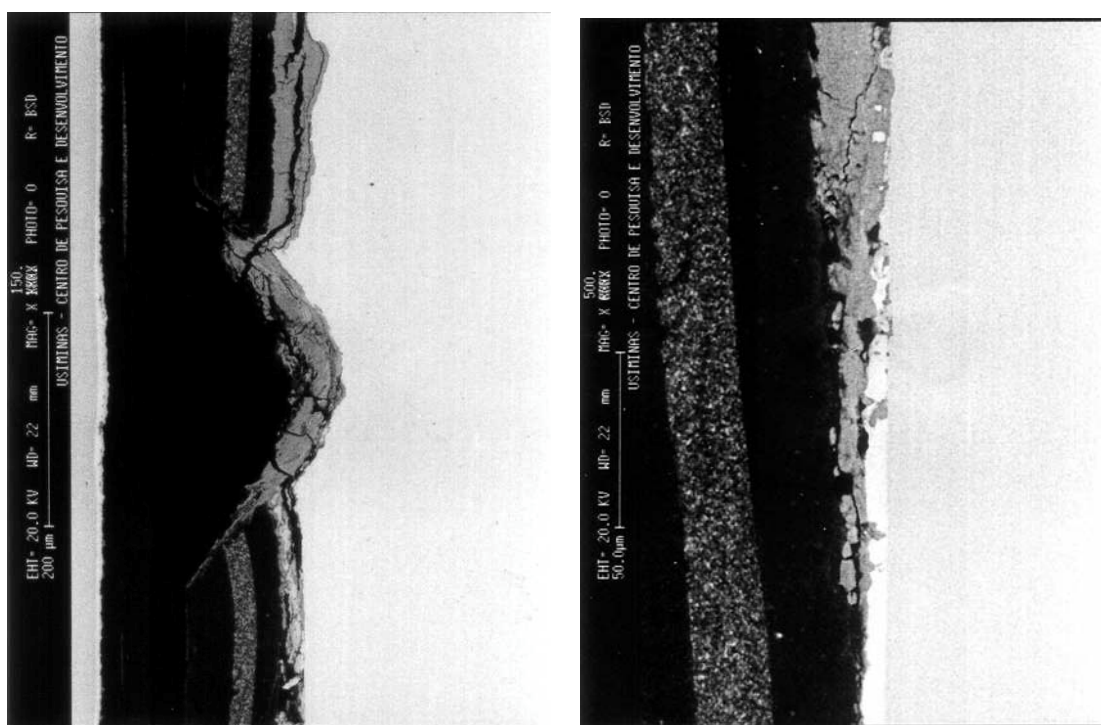


FIGURA 81 - Aspecto da seção do corpo-de-prova de aço Usigalve/Plus 40/40 g/m^2 após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha.

5.3. Resultados dos Testes Acelerados de Corrosão

5.3.1. Teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I

Os resultados do teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I, após 1680h e 3360h, encontram-se na tabela XIII e nas figuras 82 a 86. O aspecto dos corpos-de-prova após esses períodos de teste pode ser visto nas figuras 87 a 92; enquanto a análise de suas seções na região de danificação mecânica e na frente de corrosão após 1680h de teste estão nas figuras 47 a 53.

O parâmetro avanço médio da corrosão, ou seja, aquele que inclui tanto a corrosão vermelha do aço como a branca do zinco, não foi suficiente, em alguns casos, para distinguir o desempenho dos aços avaliados no teste Ciclado I, tabela XIII e figura 82. Pelo avanço médio, o aço carbono para estampagem apresentou, ao nível de significância de 5%⁽⁶⁴⁾, desempenho melhor que o aço Usigalve com massa de zinco de 35 g/m² e o aço USI-R-COR-III melhor que os aços Usigalve/Plus com massas de zinco de 20 g/m² e 30 g/m², o que não é possível. Provavelmente, isso está relacionado à concentração de sal da solução e ao ciclo de umidificação e de secagem usados no teste.

O zinco por ser um elemento químico de caráter anfótero dissolve-se tanto em meio ácido como básico. O mecanismo de corrosão dos aços revestidos com esse metal em testes acelerados tais como o Ciclado I, privilegia a dissolução catódica da camada de zinco e a formação de óxidos de zinco e de ferro na frente de corrosão em regiões com exposição do substrato metálico, devido ao ciclo de umidificação e secagem do teste e da frente de corrosão ser alcalina^(66,69). Presumivelmente foi esse o comportamento dos aços eletro galvanizados no teste Ciclado I; havendo, no entanto, maior dissolução da camada de zinco em comparação à formação de óxidos de zinco e de ferro, pois durante a etapa de aspersão de névoa salina o corpo-de-prova permanece molhado durante 24 horas. Nessa condição a taxa de corrosão do zinco, comparativamente a do ferro, tende a ser maior que o esperado (pH > 11), prejudicando os aços de menor massa de zinco.

Situações em que aços revestidos com zinco, fosfatizados e pintados, apresentam desempenho inferior ao de aços carbono para estampagem, em mesmas

condições, tem sido relatado na literatura, com conclusões semelhantes às descritas anteriormente^(46,48).

TABELA XIII - Resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I, realizado com aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.

TIPO E IDENTIFICAÇÃO DOS AÇOS		RESULTADO DO TESTE DE CORROSÃO (mm)					
		AVANÇO MÉDIO ^(a)				PENETRAÇÃO MÁXIMA	
		1680h		3360h			
		vermelha e branca	vermelha	vermelha e branca	vermelha	1680h	3360h
Carbono para estampagem	CC	5,5	5,5	7,6	7,6	0,58	0,44
USI-R-COR-III	RIII	5,1	5,1	7,0	7,0	0,31	0,38
Usigalve	EG 35	6,9	0,7	6,7	1,4	0,11	0,19
	EG 60	3,8	0,1	5,1	0,4	0,08	0,09
Usigalve/Plus	EG 20P	5,6	0,6	14,9	3,1	0,08	0,31
	EG 30P	5,6	0,5	8,4	2,0	0,07	0,12
	EG 40P	5,1	0,3	5,5	0,5	0,06	0,09

OBS.: a - o avanço médio de corrosão vermelha refere-se à região em que houve oxidação do aço, desprezando-se a parcela referente ao zinco.

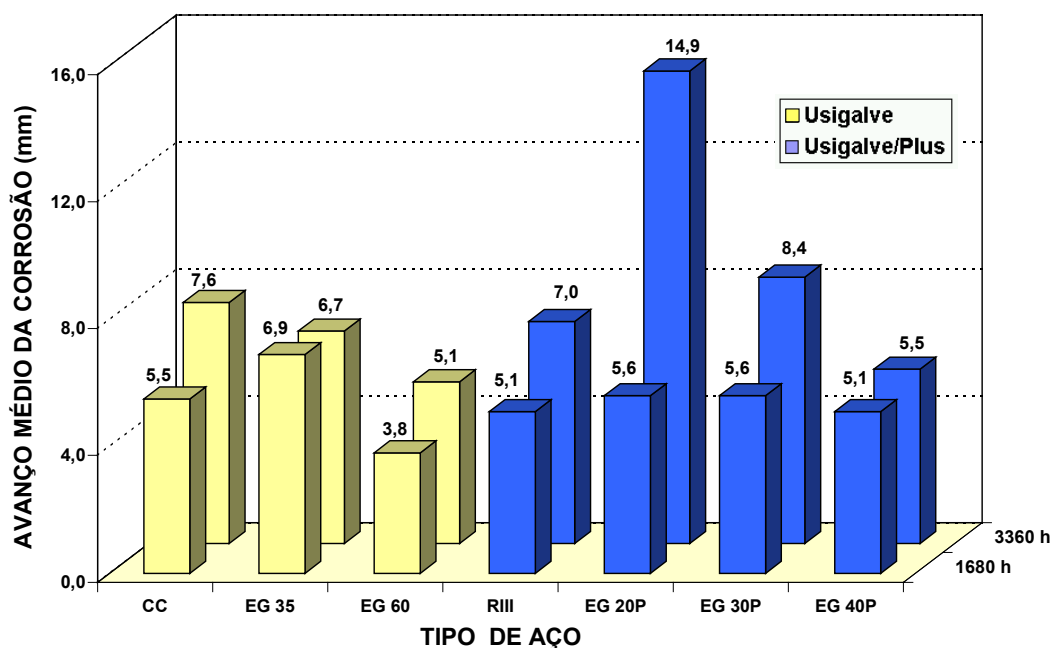


FIGURA 82 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I, realizado com os aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.

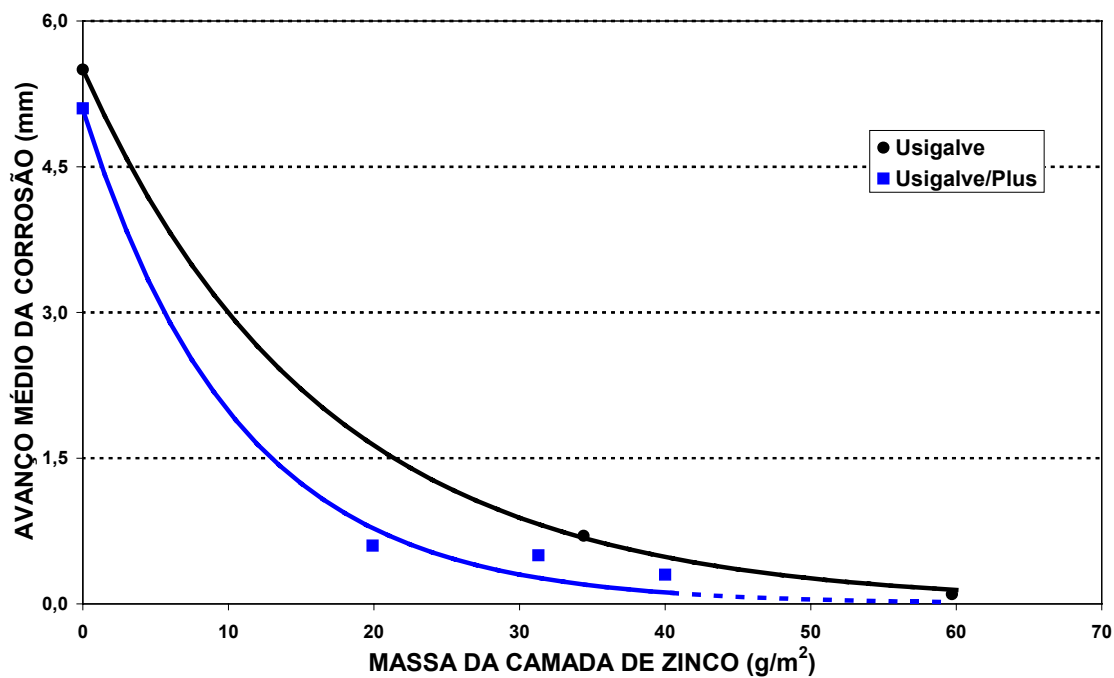


FIGURA 83 - Influência da massa de zinco na resistência ao avanço médio de corrosão, relativo à corrosão vermelha, de aços Usigalve e Usigalve/Plus após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.

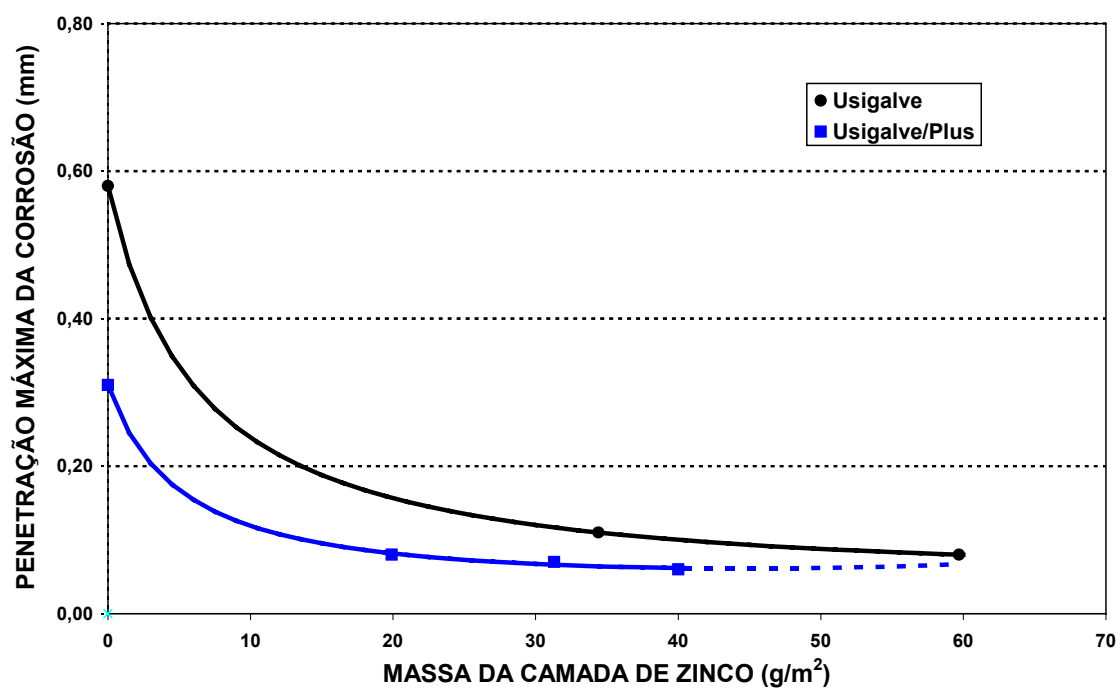


FIGURA 84 - Influência da massa de zinco na resistência à penetração máxima de corrosão de aços Usigalve e Usigalve/Plus após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.

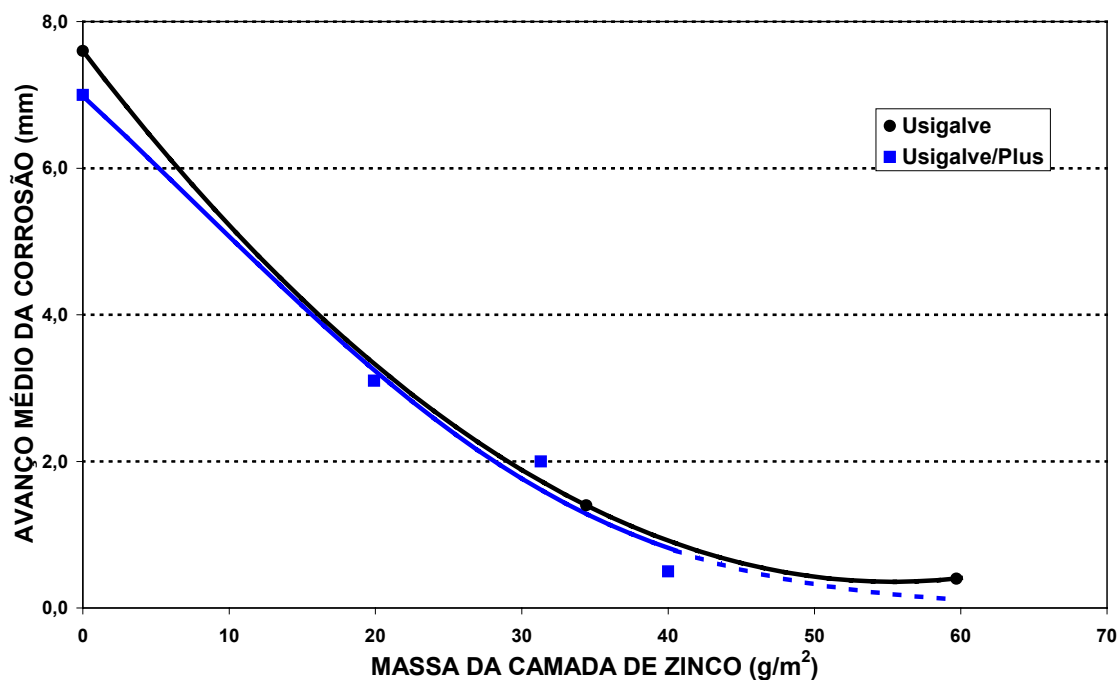


FIGURA 85 - Influência da massa de zinco na resistência ao avanço médio de corrosão, relativo à corrosão vermelha, de aços Usigalve e Usigalve/Plus após 3360h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.

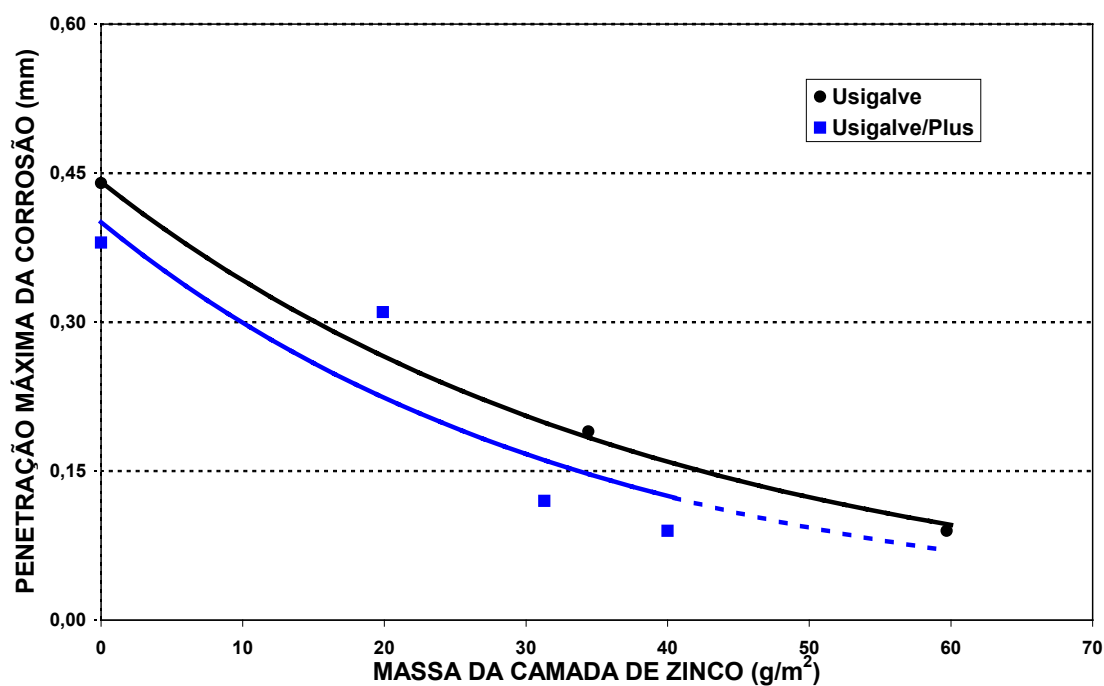
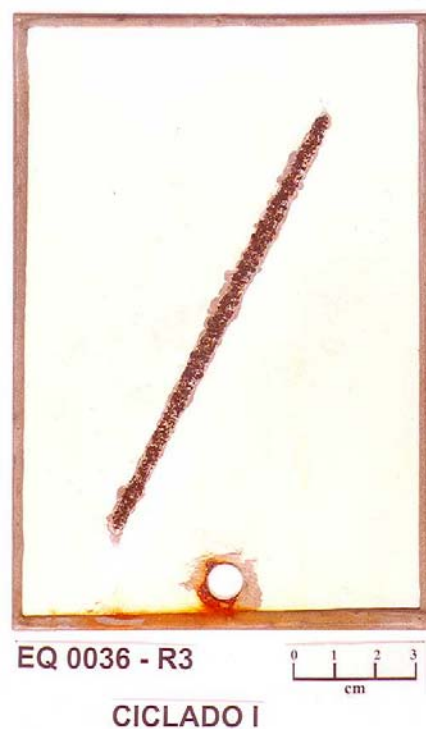


FIGURA 86 - Influência da massa de zinco na resistência à penetração máxima de corrosão de aços Usigalve e Usigalve/Plus após 3360h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.



a) Carbono para estampagem



b) USI-R-COR-III

FIGURA 87 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III após 1680h de ensaio acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.

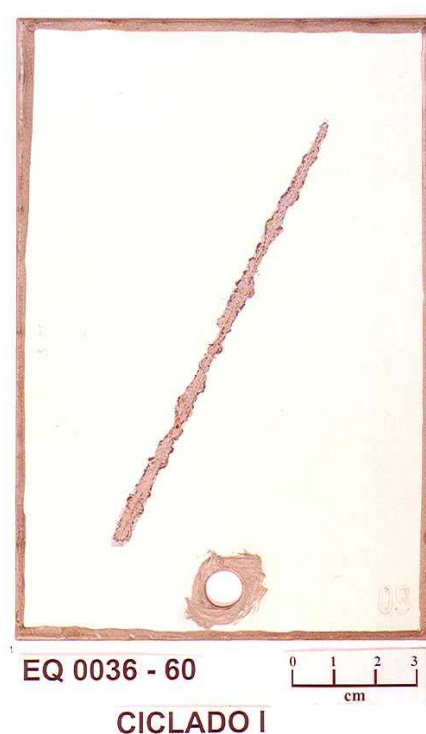
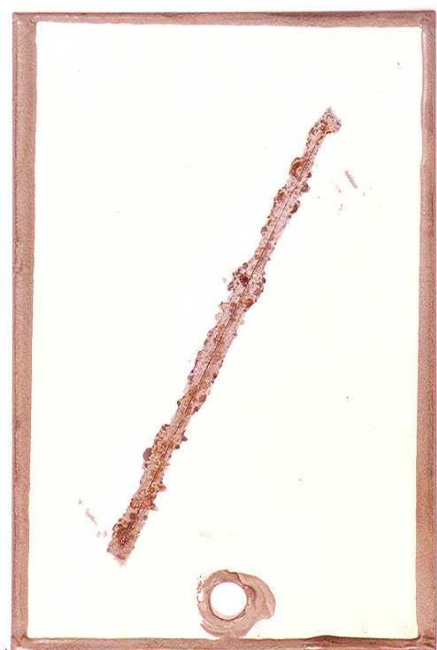
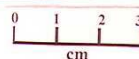
a) Usigalve 35/35 g/m²b) Usigalve 60/60 g/m²

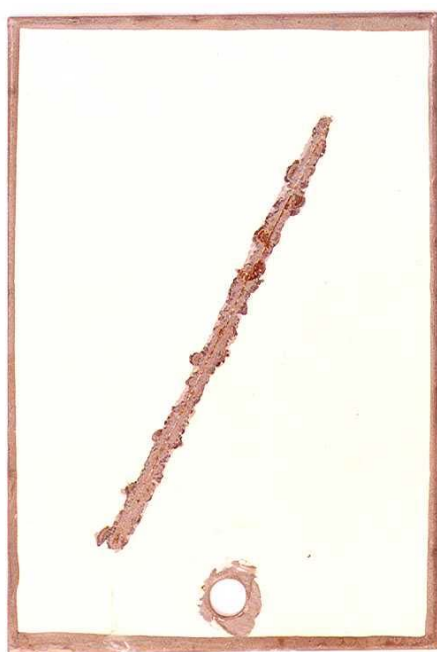
FIGURA 88 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m² e Usigalve 60/60 g/m² após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.



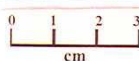
EQ 0036 - 20P



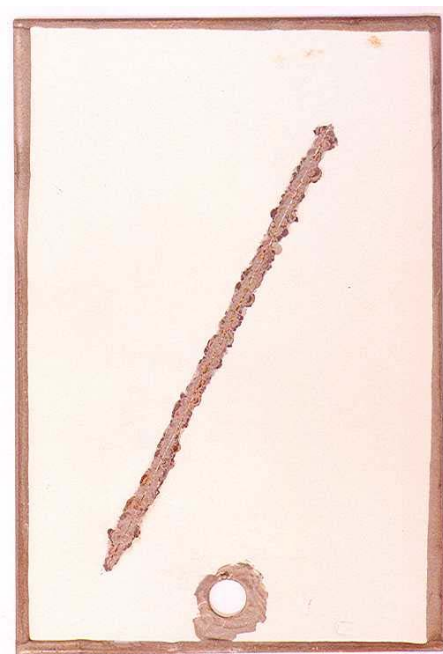
CICLADO I

a) Usigalve/Plus 20/20 g/m²

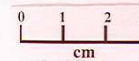
EQ 0036 - 35P



CICLADO I

b) Usigalve/Plus 30/30 g/m²

EQ 0036 - 45P



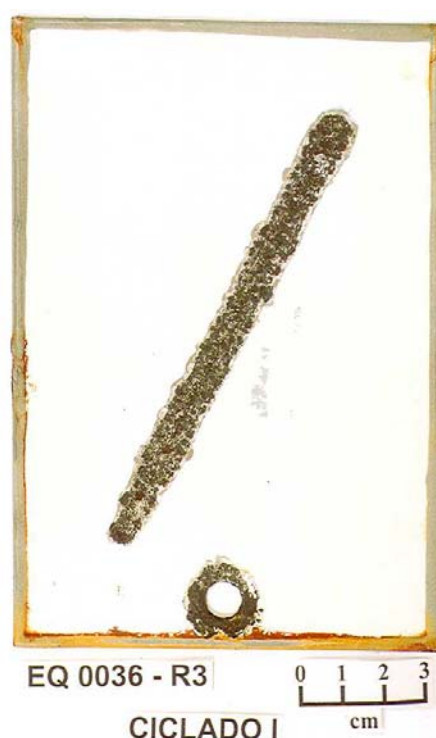
CICLADO I

c) Usigalve/Plus 40/40 g/m²

FIGURA 89 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m², Usigalve/Plus 30/30 g/m² e Usigalve/Plus 40/40 g/m² após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.



a) Carbono para estampagem



b) USI-R-COR-III

FIGURA 90 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III após 3360h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.

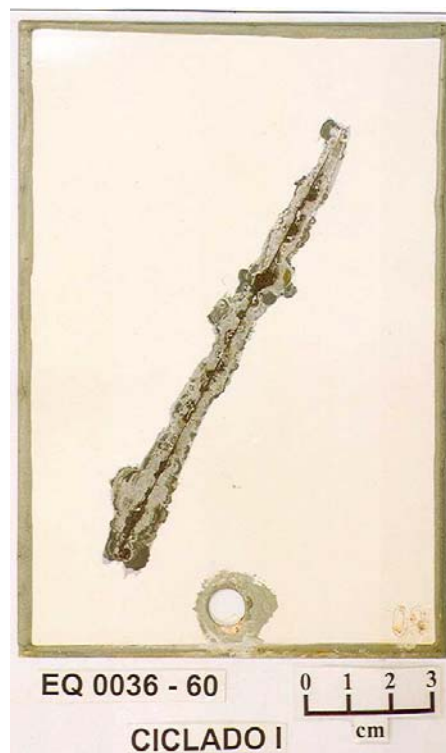
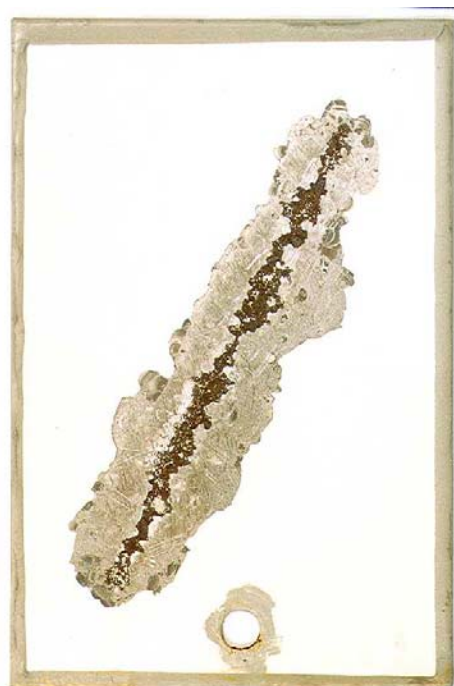
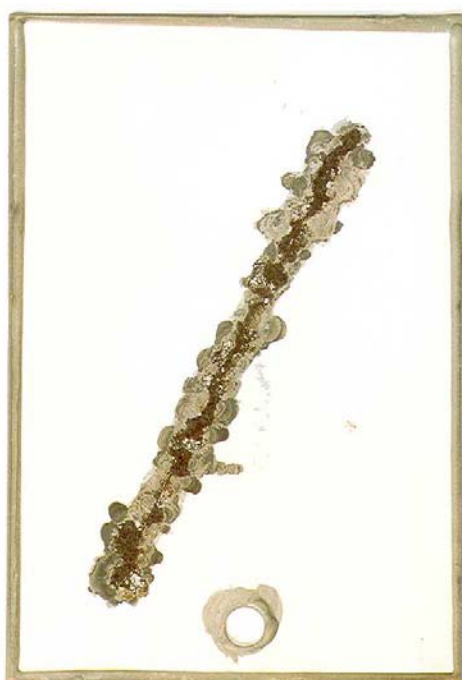
a) Usigalve 35/35 g/m²b) Usigalve 60/60 g/m²

FIGURA 91 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m² e Usigalve 60/60 g/m² após 3360h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.



EQ 0036 - 20P 0 1 2 3
CICLADO I cm

a) Usigalve/Plus 20/20 g/m²



EQ 0036 - 35P 0 1 2 3
CICLADO I cm

b) Usigalve/Plus 30/30 g/m²



EQ 0036 - 45P 0 1 2 3
CICLADO I cm

c) Usigalve/Plus 40/40 g/m²

FIGURA 92 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m², Usigalve/Plus 30/30 g/m² e Usigalve/Plus 40/40 g/m² após 3360h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I.

No entanto, utilizando-se como parâmetro de avaliação o avanço médio de corrosão vermelha do aço ou a penetração máxima de corrosão, o teste Ciclado I discerne muito bem o desempenho dos aços, tabela XIII e figuras 83 a 86. Em ambos os casos o processo corrosivo dependeu tanto da massa de zinco como do tipo de substrato metálico utilizado.

Para que ocorra corrosão vermelha e penetração da corrosão, é necessário que o processo corrosivo inicialmente vença a barreira física e a proteção catódica promovida pelo zinco e depois a resistência à corrosão intrínseca do substrato metálico. Portanto, quanto maior for a espessura da camada de zinco maior será a resistência à corrosão. Se o aço utilizado apresentar características de resistência à corrosão atmosférica, a progressão da corrosão vermelha e da penetração da corrosão será mais lenta.

Assim, conforme apresentado na tabela XIII e nas figuras 83 a 86, à medida que a massa de zinco aumentou houve uma redução do avanço médio de corrosão vermelha e da penetração máxima de corrosão dos aços. Observa-se também que o desempenho dos aços Usigalve/Plus (USI-R-COR-III) foi melhor que o dos aços Usigalve (carbono para estampagem).

Pelas curvas mostradas nas figuras 83 a 86, conclui-se que acima de 60 g/m² de massa de zinco os aços Usigalve e Usigalve/Plus deverão ter desempenhos semelhantes, prevalecendo a proteção por barreira da camada de zinco sobre a proteção contra a corrosão proporcionada pelo substrato metálico.

Os aspectos dos corpos-de-prova mostrados nas figuras 87 a 92 indicam que o processo corrosivo após 1680h de teste Ciclado I ficou restrito à região de danificação mecânica da película seca de tinta; enquanto após 3360h, além dessa região, existem indícios de ataque corrosivo nos locais de furos, indicando a progressão da corrosão com o tempo de teste. As influências da massa de zinco e do substrato metálico também podem ser facilmente constatadas por meio dessas figuras.

5.3.2. Teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B

Os resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, após 1920h e 5760h, encontram-se na tabela XIV e figuras 93 a 96. O aspecto dos corpos-de-prova após o teste pode ser

visto nas figuras 97 a 102. O resultado da análise da seção dos corpos-de-prova após 1920h de teste encontra-se nas figuras 54 a 60.

TABELA XIV - Resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, realizado com aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.

TIPO E IDENTIFICAÇÃO DOS AÇOS		RESULTADO DO TESTE DE CORROSÃO (mm)				
		AVANÇO MÉDIO ^(a)			PENETRAÇÃO MÁXIMA	
		1920h	5760h		1920h	5760h
vermelha e branca	vermelha					
Carbono para estampagem	CC	16,3	49,2	49,2	0,61	furou
USI-R-COR-III	RIII	14,8	30,2	30,2	0,55	furou
Usigalve	EG 35	6,3	37,6	28,4	0,18	furou
	EG 60	2,9	19,4	2,8	0,07	0,33
Usigalve/Plus	EG 20P	5,3	44,6	28,0	0,11	furou
	EG 30P	5,5	34,0	27,3	0,13	0,54
	EG 40P	4,3	28,3	13,8	0,07	0,54

OBS.: a - o avanço médio de corrosão vermelha refere-se à região em que houve oxidação do aço, desprezando-se a parcela referente ao zinco.

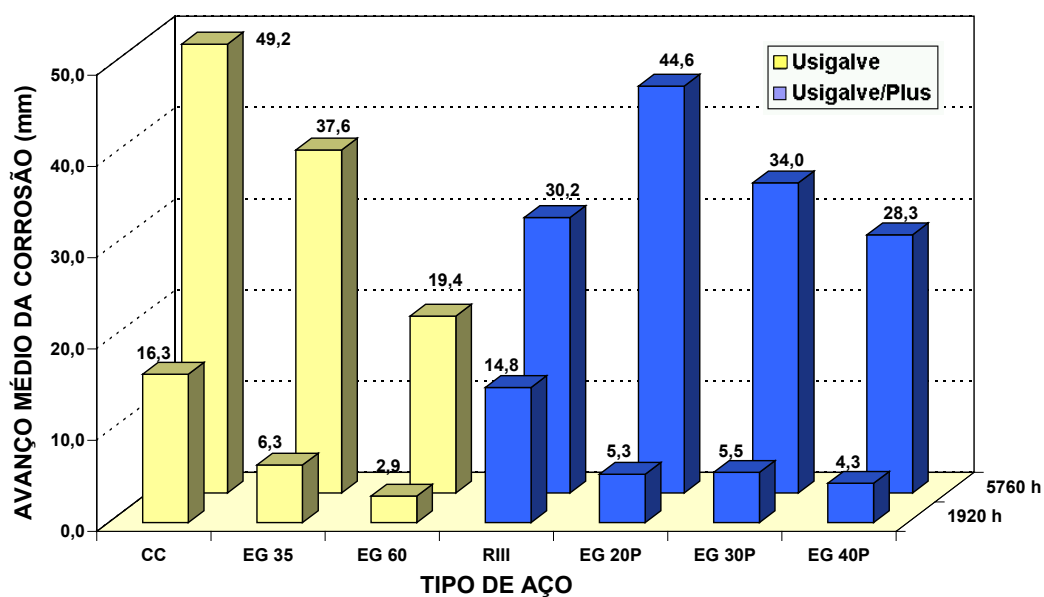


FIGURA 93 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, realizado com aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.

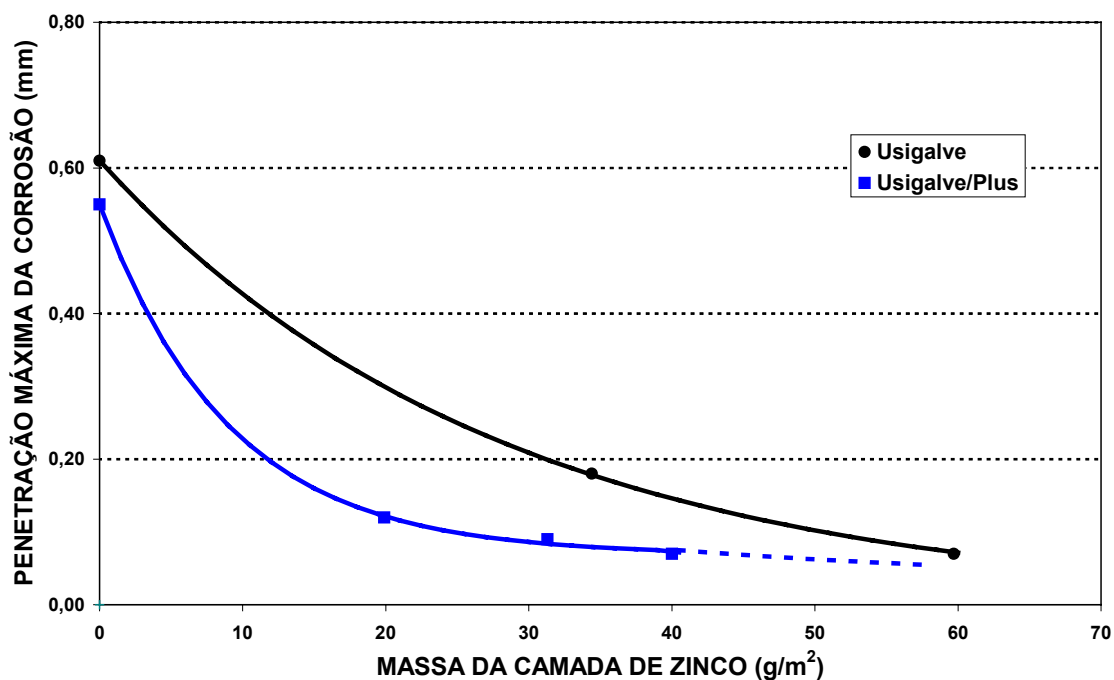


FIGURA 94 - Influência da massa de zinco na resistência à penetração máxima de corrosão dos aços Usigalve e Usigalve/Plus após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.

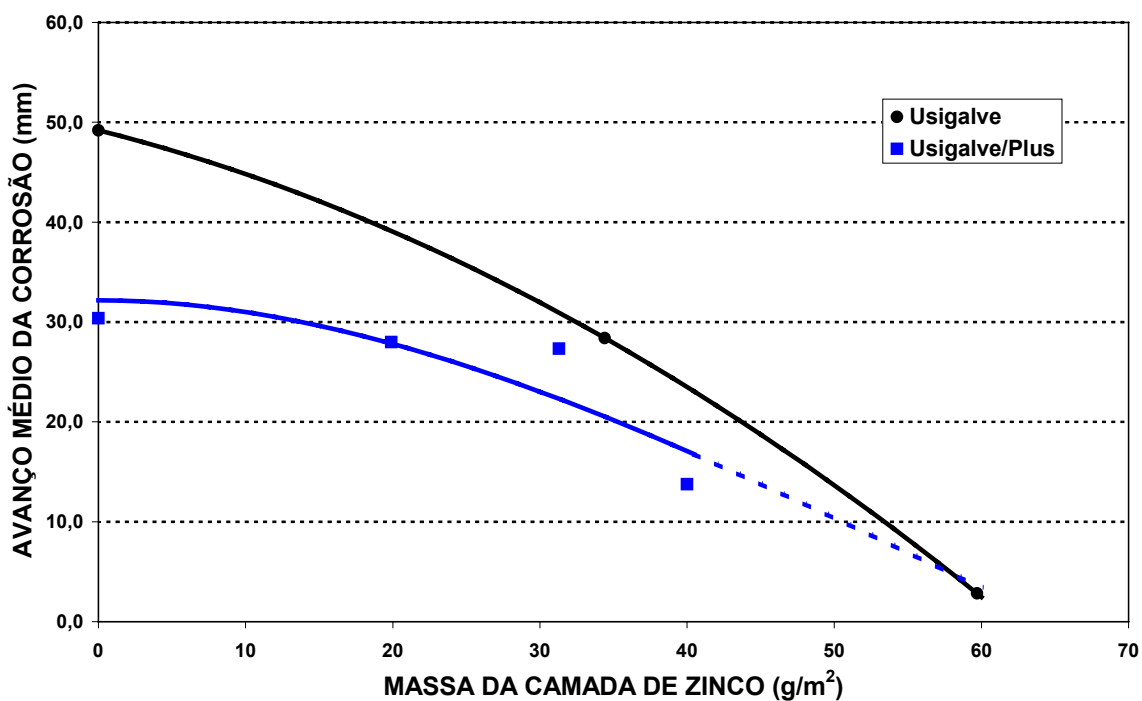


FIGURA 95 - Influência da massa de zinco na resistência ao avanço médio de corrosão, relativo à corrosão vermelha, dos aços Usigalve e Usigalve/Plus após 5760h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.

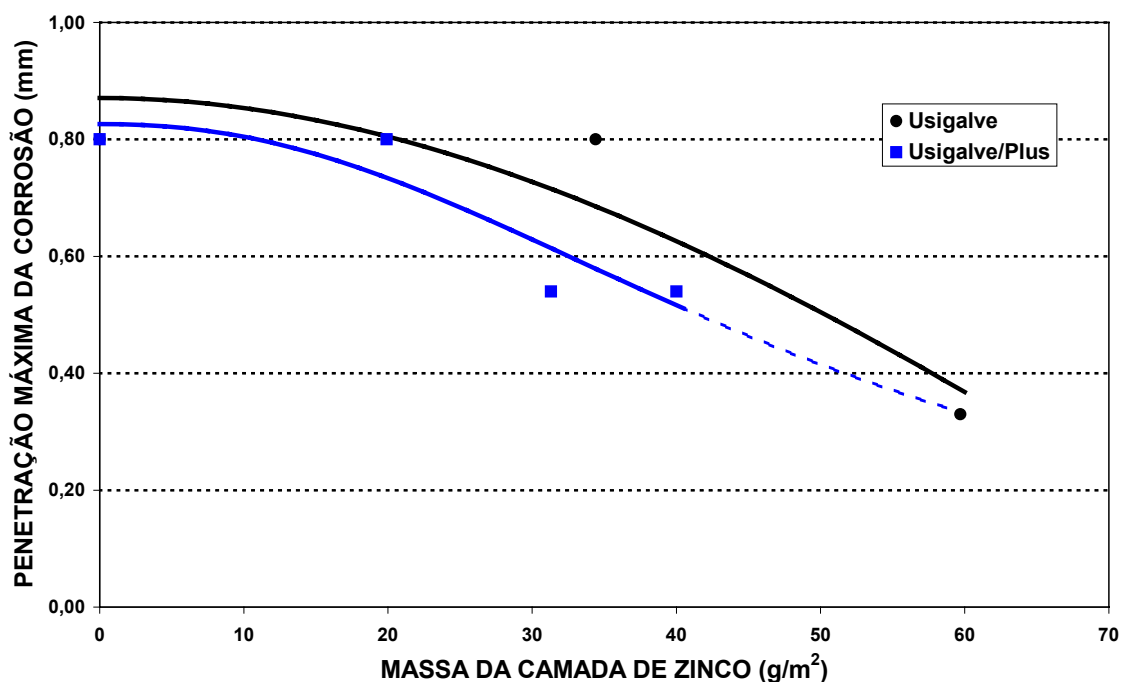


FIGURA 96 - Influência da massa de zinco na resistência à penetração máxima de corrosão dos aços Usigalve e Usigalve/Plus após 5760h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.

Analisando a tabela XIV e as figuras 93 a 96, conclui-se que o avanço médio, o avanço médio relativo à corrosão vermelha e a penetração máxima de corrosão, determinados após 1920h e 5760h de teste acelerado cíclico GM 9540P/B, diminuíram à medida que a massa de zinco aumentou. Resultados semelhantes sobre a influência da massa de zinco na resistência à corrosão dos aços revestidos também foram obtidos por Sakae et alii⁽⁴⁸⁾. Além disso, constata-se também que, ao nível de significância de 5%⁽⁶⁴⁾, o desempenho dos aços com adições de cobre e cromo foi melhor que o do aço carbono para estampagem.

Semelhantemente ao teste Ciclado I, as curvas mostradas nas figuras 94 a 96 indicam que acima de determinado valor de massa de zinco os aços Usigalve e Usigalve/Plus deverão ter estatisticamente⁽⁶⁴⁾ os mesmos desempenhos. Isso significa que a proteção contra corrosão por barreira proporcionada pela camada de zinco passa a ser mais efetiva que a proteção contra a corrosão do substrato metálico. O valor estimado para essa massa de zinco é igual ao anterior, em torno de 60 g/m².



FIGURA 97 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.

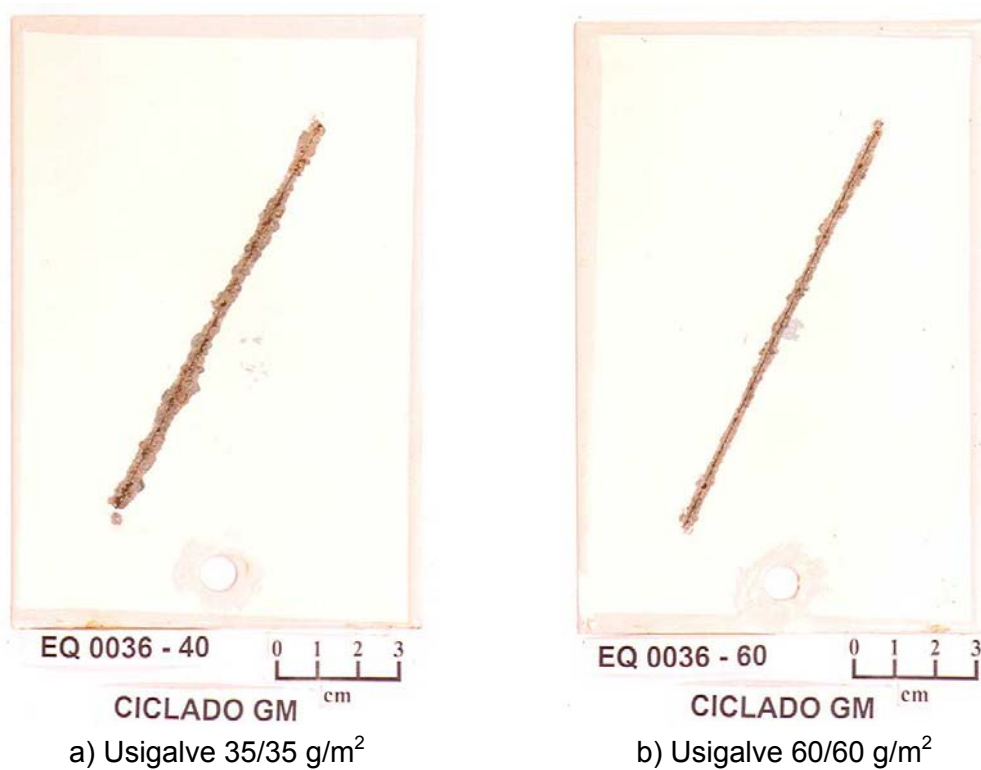


FIGURA 98 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m² e Usigalve 60/60 g/m² após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.

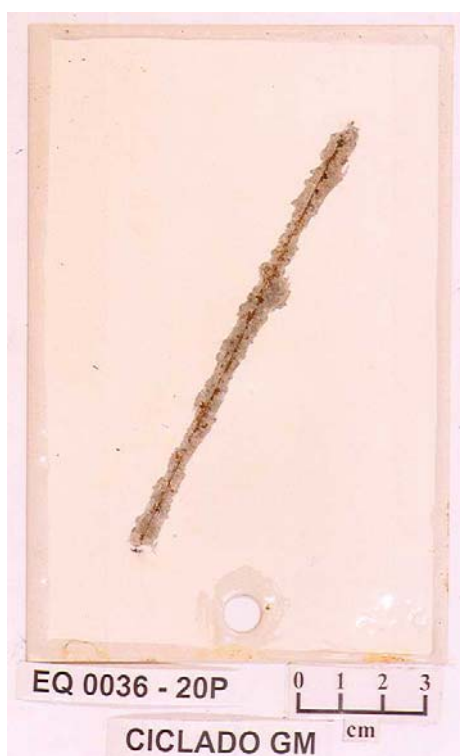
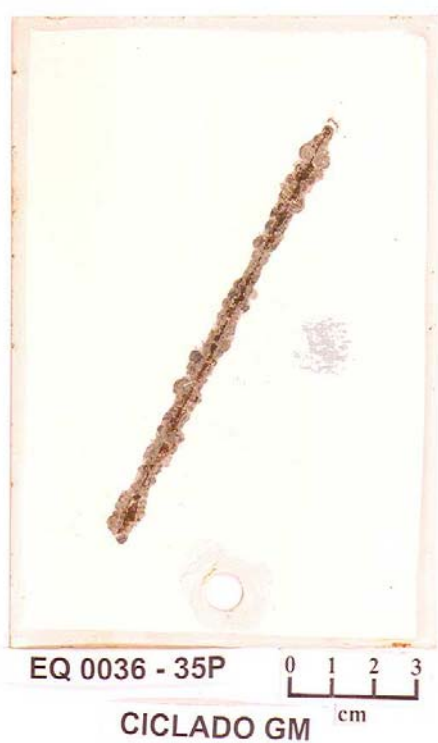
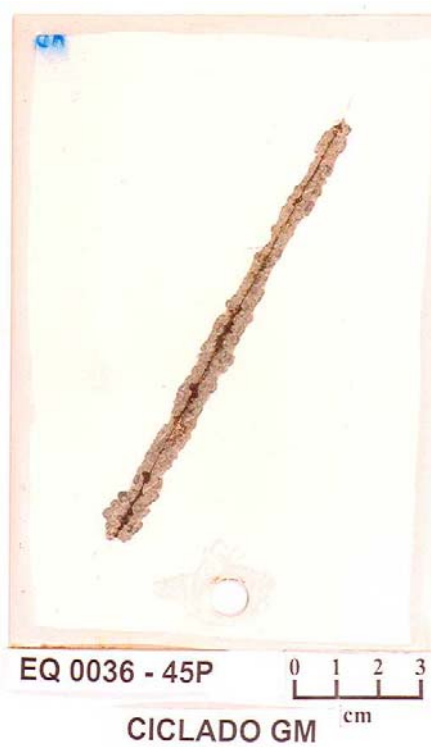
a) Usigalve/Plus 20/20 g/m²b) Usigalve/Plus 30/30 g/m²c) Usigalve/Plus 40/40 g/m²

FIGURA 99 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m², Usigalve 30/30 g/m² e Usigalve 40/40 g/m² após 1920h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.



a) Carbono para estampagem



b) USI-R-COR-III

FIGURA 100 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III após 5760h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.

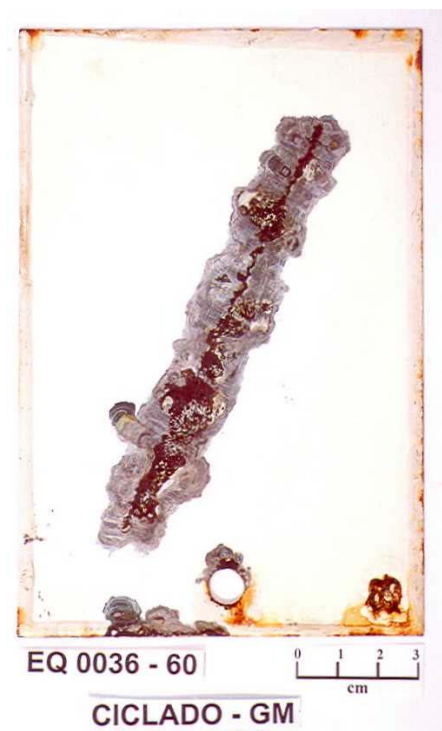
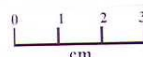
a) Usigalve 35/35 g/m²b) Usigalve 60/60 g/m²

FIGURA 101 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m² e Usigalve 60/60 g/m² após 5760h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.



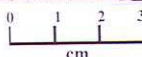
EQ 0036 - 20P



CICLADO - GM

a) Usigalve/Plus 20/20 g/m²

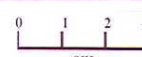
EQ 0036 - 35P



CICLADO - GM

b) Usigalve/Plus 30/30 g/m²

EQ 0036 - 45P



CICLADO - GM

c) Usigalve/Plus 40/40 g/m²

FIGURA 102 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m², Usigalve 30/30 g/m² e Usigalve 40/40 g/m² após 5760h de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B.

Pelo aspecto dos corpos-de-prova após o teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P/B, constata-se também a influência da massa de zinco e do substrato metálico na resistência à corrosão dos aços em estudo, figuras 97 a 102. De um modo geral, à medida que a massa de zinco aumentou a resistência à corrosão dos aços também aumentou. Para 1920h de teste, o processo corrosivo dos aços revestidos com zinco ficou restrito à danificação mecânica (risco) feita intencionalmente na película seca de tinta. Para os aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III, além da área de danificação mecânica também ocorreu corrosão na região de furo e nas bordas dos corpos-de-prova, mostrando a maior suscetibilidade à corrosão desses aços em relação aos aços revestidos com zinco. Para 5760h de teste houve corrosão tanto na região de danificação mecânica como na de furo, de bordas e outras partes dos corpos-de-prova. Esses resultados mostram a importância da massa de zinco na proteção de bordas e furos e a influência do tempo de duração do teste na avaliação da resistência à corrosão dos materiais.

Conforme mostrado nas figuras 97 e 100, a proteção contra a corrosão nas regiões de furo e de bordas do aço com adições de cobre e cromo não foi efetiva no presente caso, comparativamente ao aço carbono para estampagem. Pela análise dos corpos-de-prova após o teste, concluiu-se que houve algum problema com a proteção suplementar normalmente feita nessas regiões antes do teste de corrosão, pois a aderência da tinta utilizada para esse fim estava muito ruim. Destaca-se que foi a primeira vez que isso ocorreu com os aços da série USI-R-COR.

O teste GM 9540P/B também foi muito agressivo em relação à penetração máxima de corrosão, tabela XIV. Dentre os sete aços avaliados, quatro apresentaram perfuração após 5760h de teste (com 3840h de teste os aços não revestidos já apresentavam perfuração). A presença de três tipos de sais e, principalmente, período de superfície úmida mais alto foram determinantes para a maior agressividade do teste. Miyoshi⁽⁶⁵⁾ também observou resultados de penetração da corrosão maiores em testes com períodos de umidificação mais altos. Segundo Yadav et alli⁽⁷⁰⁾, o zinco perde parte de sua capacidade de proteger galvanicamente o aço quando o par zinco/ferro está sob uma fina camada de eletrólito.

5.3.3. Teste de campo com aspersão de solução salina

Na tabela XV e nas figuras 103 a 108 apresentam-se os resultados de avanço médio e penetração máxima de corrosão e da influência da massa de zinco na resistência à corrosão dos aços Usigalve e Usigalve/Plus, relativos ao teste de corrosão de campo com aspersão de solução salina. O aspecto dos corpos-de-prova após 3 e 6 anos de teste pode ser visto nas figuras 109 a 114. Nas figuras 61 a 67 têm-se as análises das seções desses corpos-de-prova na região do risco e na frente de corrosão, após 3 anos e 6 anos de teste de corrosão.

TABELA XV - Resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, realizado com aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.

TIPO E IDENTIFICAÇÃO DOS AÇOS		RESULTADO DO TESTE DE CORROSÃO											
		AVANÇO MÉDIO (mm)						PENETRAÇÃO MÁXIMA (mm)					
		1 ano	2 anos	3 anos	4 anos	5 anos	6 anos	1 ano	2 anos	3 anos	4 anos	5 anos	6 anos
Carbono para estampagem	CC	1,7	10,3	20,3	38,0	total	total	0,15	0,74	furou	furou	furou	furou
USI-R-COR-III	RIII	0,7	2,3	5,7	17,3	25,5	22,2	0,12	0,09	0,70	0,78	furou	furou
Usigalve	EG 35	0,0	0,6	1,9	1,8	2,1	30,7	0,03	0,09	0,04	0,08	0,10	0,34
	EG 60	0,0	0,0	0,3	0,2	1,8	5,3	0,02	0,03	0,02	0,04	0,07	0,30
Usigalve/Plus	EG 20P	0,0	0,3	2,1	2,9	3,8	5,7	0,04	0,04	0,04	0,06	0,12	0,08
	EG 30P	0,0	0,0	1,6	1,9	2,5	5,25	0,02	0,02	0,03	0,05	0,06	0,10
	EG 40P	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	3,0	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,06

Pela análise da tabela XV e das figuras 103 a 106 percebe-se que tanto o avanço médio como a penetração máxima de corrosão aumentaram com o tempo de duração do teste, conforme previsto.

Conforme apresentado nas figuras 103 a 108, os resultados de resistência à corrosão dos aços USI-R-COR-III e Usigalve/Plus foram, ao nível de significância de 5%⁽⁶⁴⁾, melhores que os dos aços carbono para estampagem e Usigalve. Essa diferença é mais evidente para tempos de exposição mais longos; situação na qual a camada de zinco nas regiões avariadas da película seca de tinta já foi, praticamente,

consumida, sobressaindo às características de resistência à corrosão atmosférica do substrato metálico.

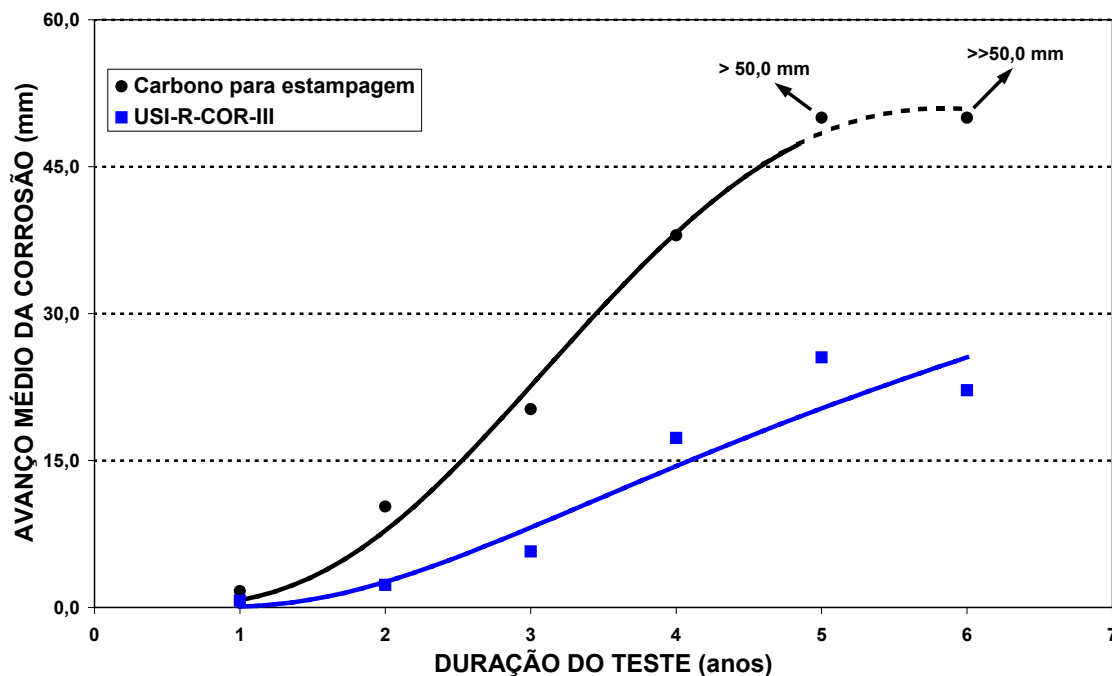


FIGURA 103 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, realizado com os aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III.

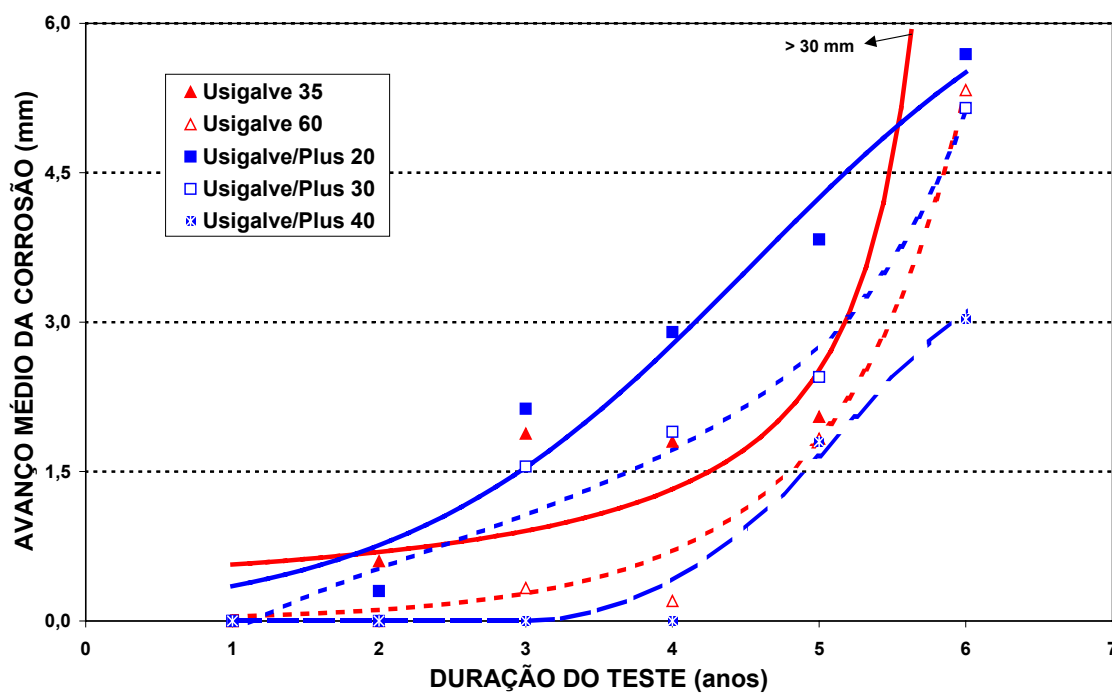


FIGURA 104 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, realizado com os aços Usigalve e Usigalve/Plus.

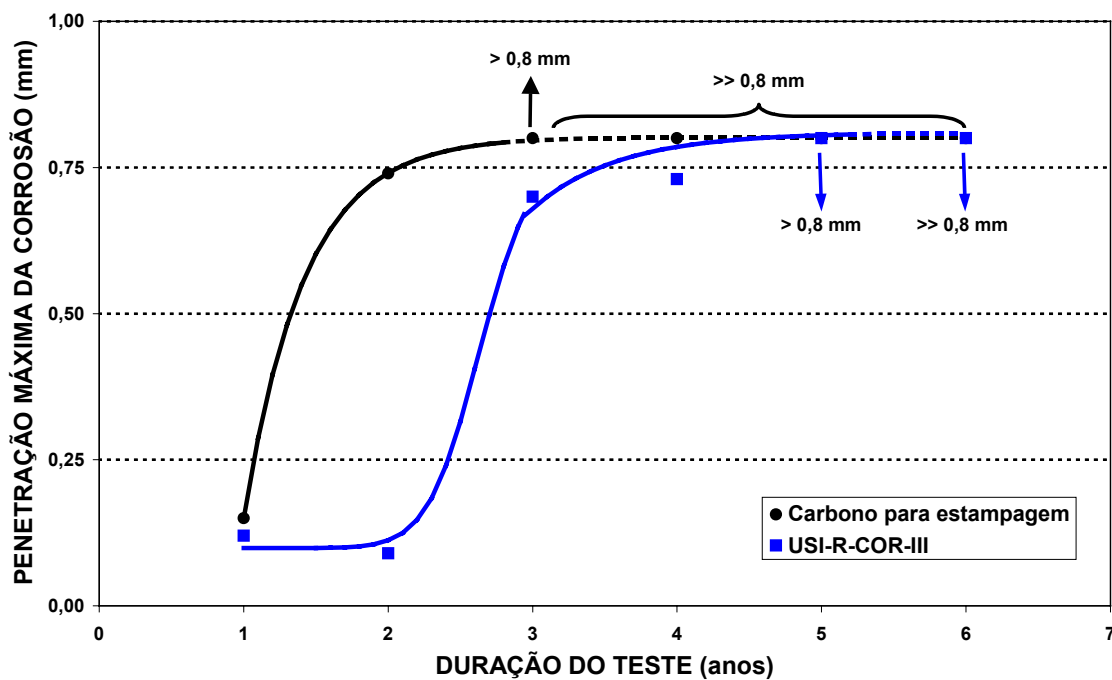


FIGURA 105 - Resultados de penetração máxima de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, realizado com os aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III.

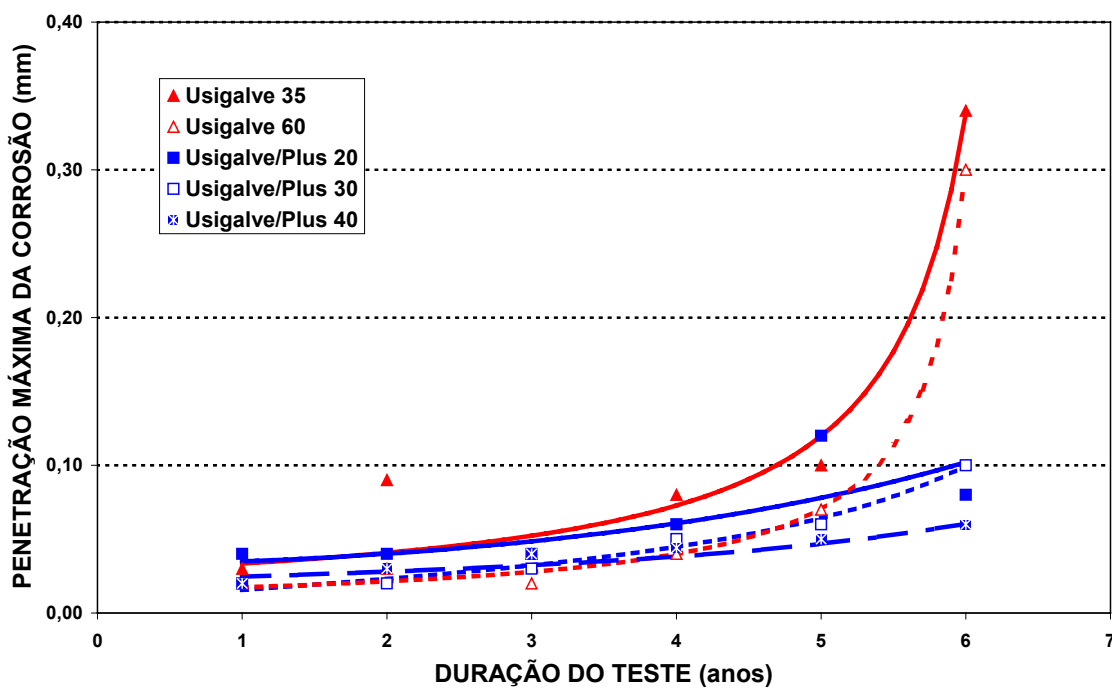


FIGURA 106 - Resultados de penetração máxima de corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina, realizado com os aços Usigalve e Usigalve/Plus.

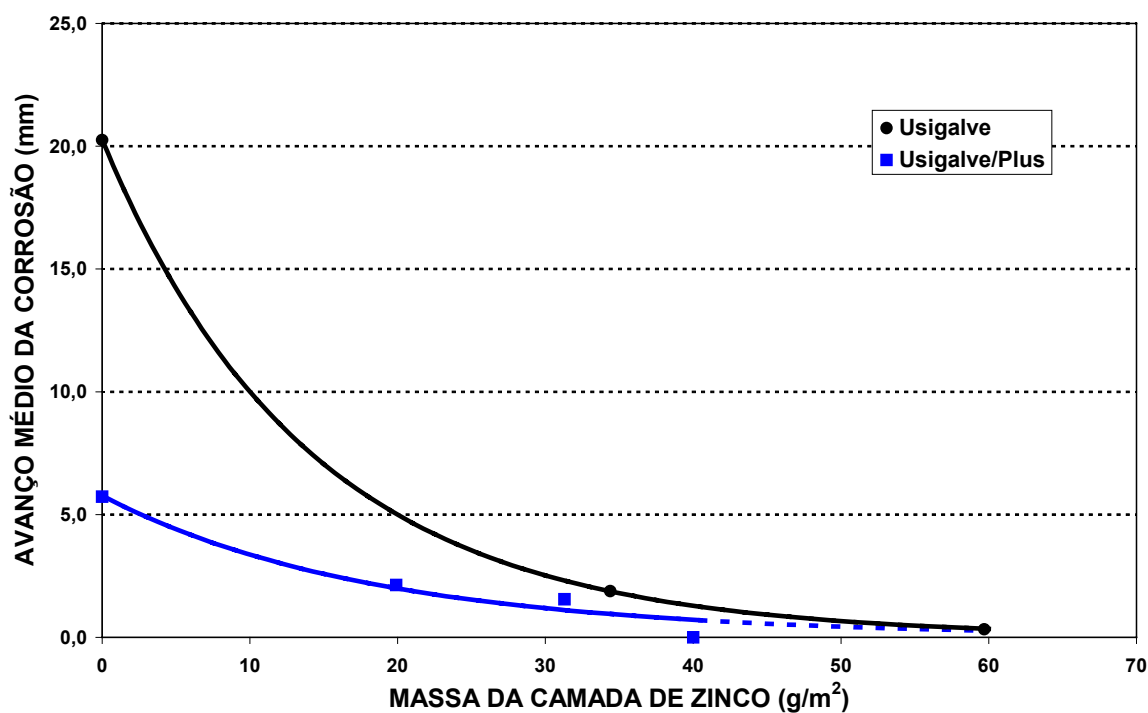


FIGURA 107 - Influência da massa de zinco na resistência ao avanço médio de corrosão dos aços Usigalve e Usigalve/Plus após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.

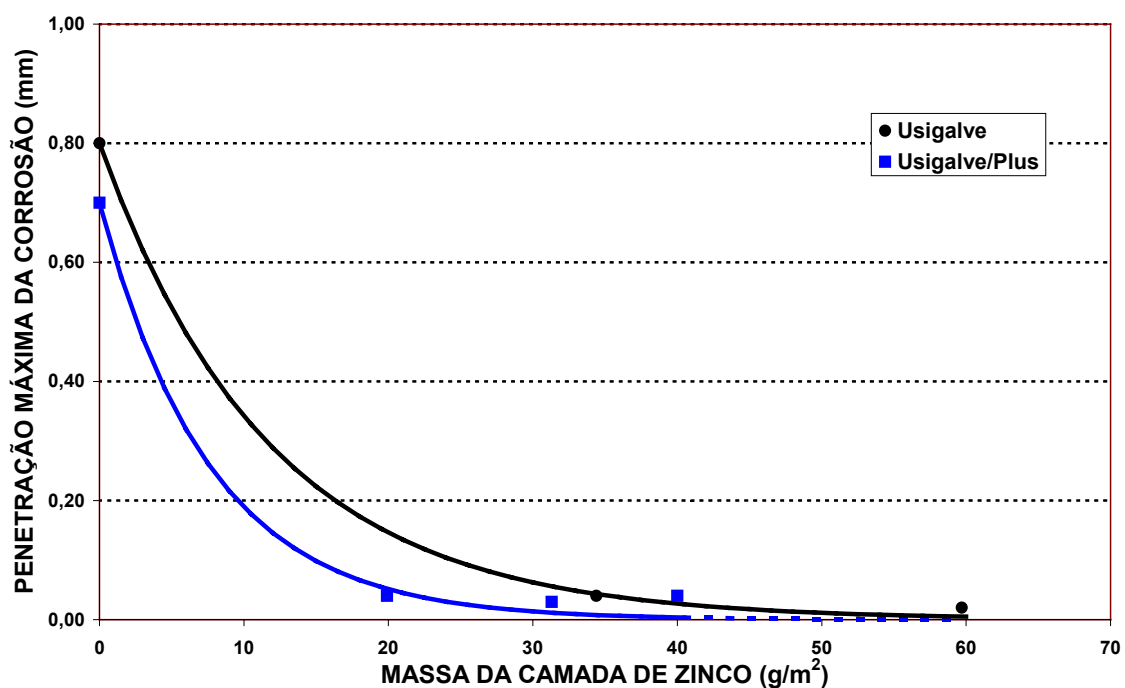
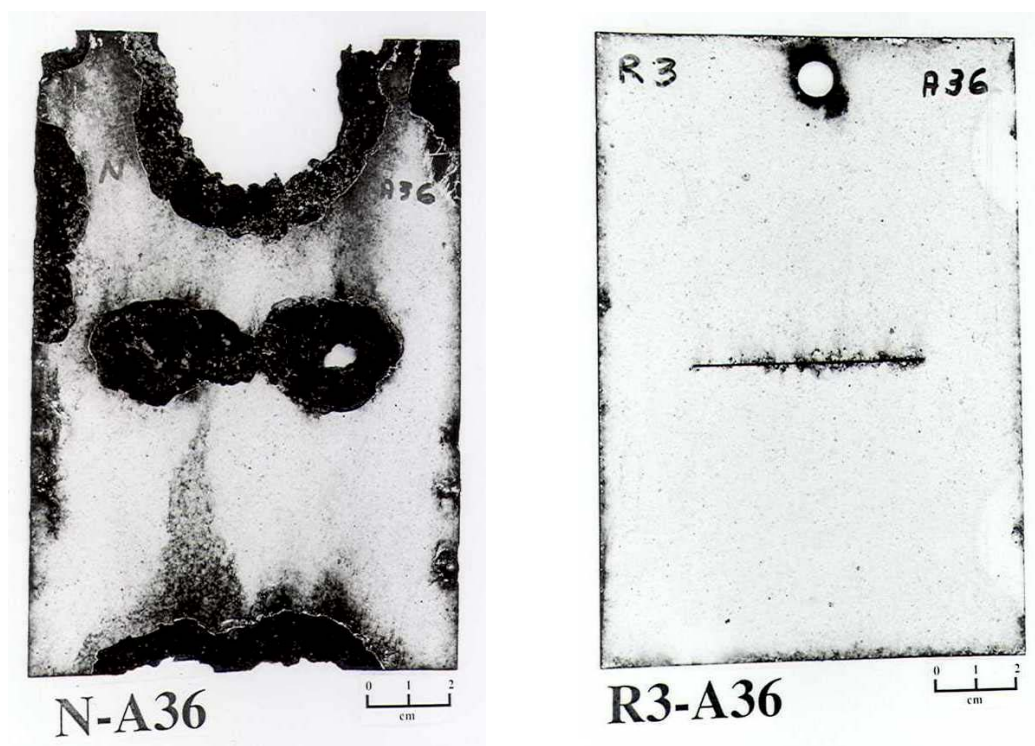


FIGURA 108 - Influência da massa de zinco na resistência à penetração máxima de corrosão dos aços Usigalve e Usigalve/Plus após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.



a) Carbono para estampagem

b) USI-R-COR-III

FIGURA 109 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.

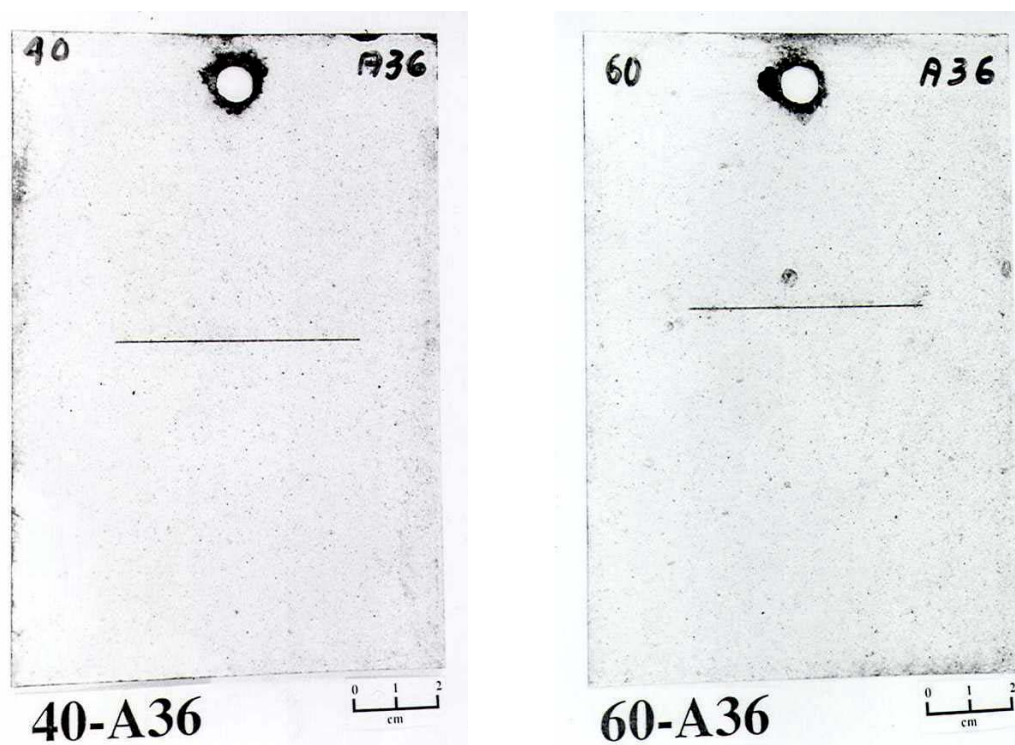
a) Usigalve 35/35 g/m²b) Usigalve 60/60 g/m²

FIGURA 110 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m² e Usigalve 60/60 g/m² após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.

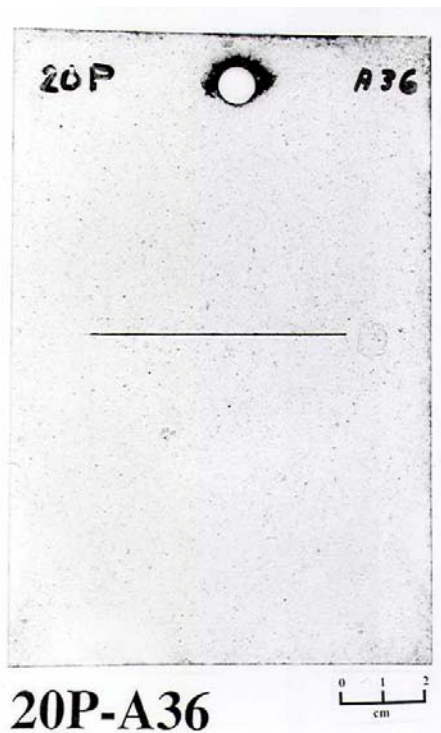
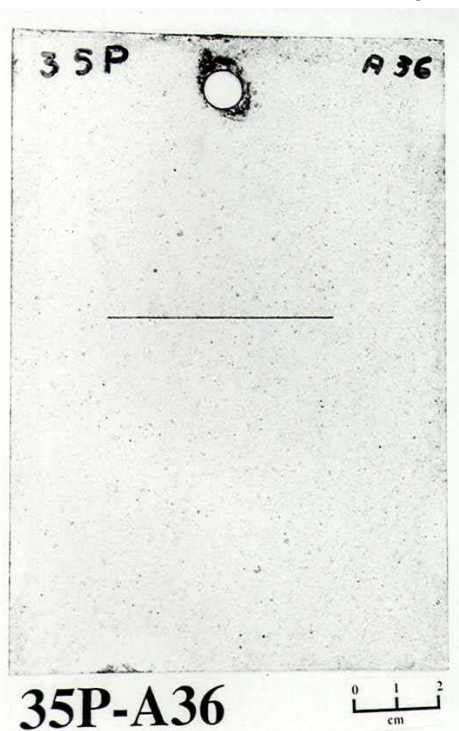
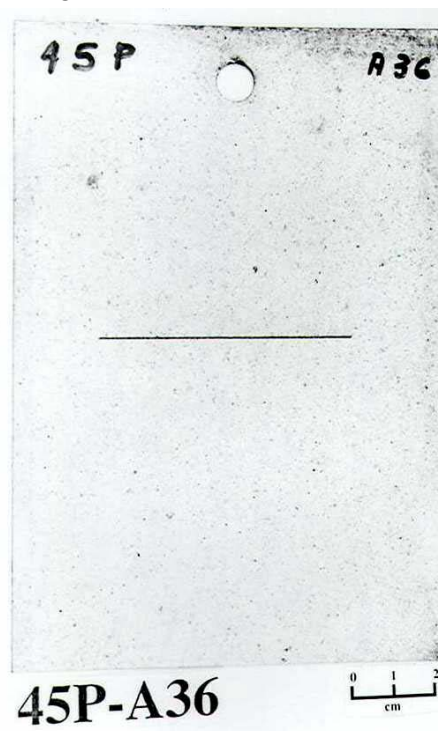
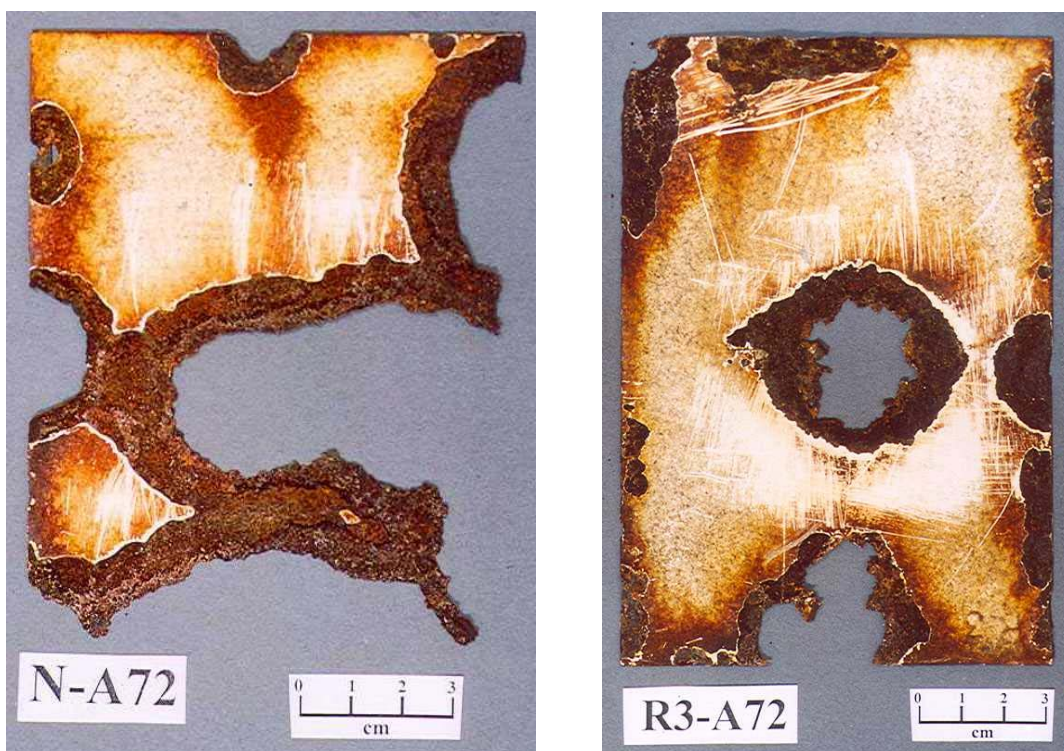
a) Usigalve/Plus 20/20 g/m²b) Usigalve/Plus 30/30 g/m²c) Usigalve/Plus 40/40 g/m²

FIGURA 111 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m², Usigalve/Plus 30/30 g/m² e Usigalve/Plus 40/40 g/m² após 3 anos de teste de campo com aspersão de solução salina.



a) Carbono para estampagem

b) USI-R-COR-III

FIGURA 112 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III após 6 anos de teste acelerado de campo com aspersão de solução salina.

a) Usigalve 35/35 g/m²b) Usigalve 60/60 g/m²

FIGURA 113 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m² e Usigalve 60/60 g/m² após 6 anos de teste acelerado de campo com aspersão de solução salina.

a) Usigalve/Plus 20/20 g/m²b) Usigalve/Plus 30/30 g/m²c) Usigalve/Plus 40/40 g/m²

FIGURA 114 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m², Usigalve/Plus 30/30 g/m² e Usigalve/Plus 40/40 g/m² após 6 anos de teste acelerado de campo com aspersão de solução salina.

Pela figura 105 verifica-se, também, que durante os dois primeiros anos de exposição a penetração máxima de corrosão do aço USI-R-COR-III permaneceu praticamente estável (0,12 mm e 0,09 mm), vindo a crescer a partir do terceiro ano em diante. Essa é uma das peculiaridades dos aços com adições de cobre e cromo, cujo produto de corrosão por ser uniforme, compacto, menos poroso e aderente, apresenta características de proteção contra a corrosão, retardando a dinâmica do processo corrosivo⁽³⁷⁾.

Quanto a influência da massa de zinco na resistência à corrosão dos aços Usigalve e Usigalve/Plus, mostra-se nas figuras 107 e 108 que os valores de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do presente teste diminuíram à medida que a massa de zinco dos aços aumentou. Evidentemente, quanto maior for a massa de zinco maiores serão a barreira física e a proteção catódica proporcionadas pelo zinco contra os agentes corrosivos presentes no meio de teste.

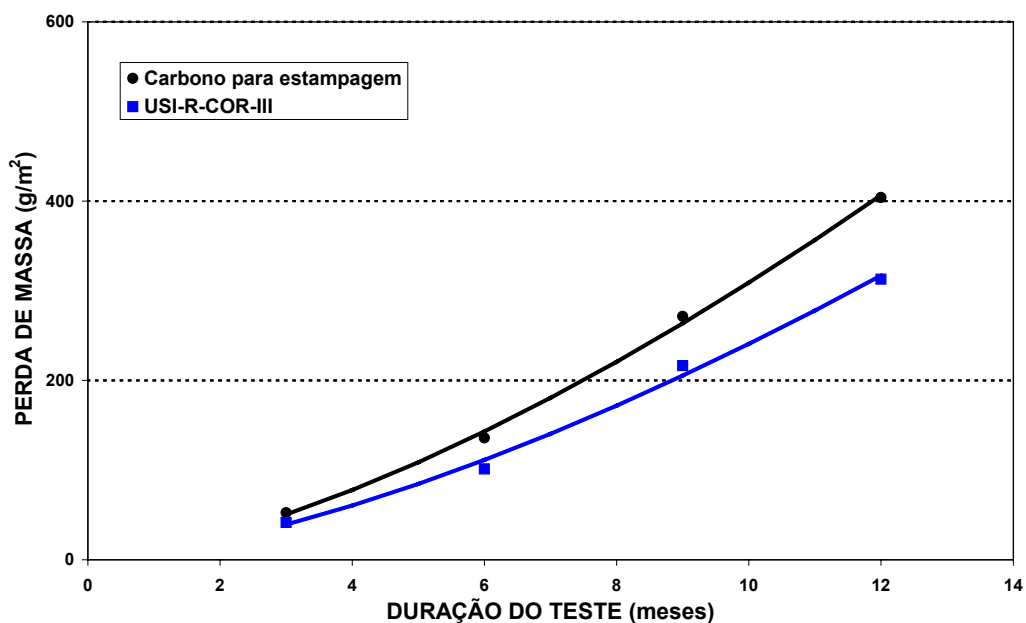
Os aspectos dos corpos-de-prova mostrados nas figuras 109 a 114 enfatizam a influência da massa de zinco e do substrato metálico na resistência à corrosão dos aços Usigalve e Usigalve/Plus. Observa-se que a resistência à corrosão atmosférica do aço com adições de cobre e cromo, após 3 anos e 6 anos de teste, é muito melhor que a do aço carbono para estampagem, figuras 109 e 112. No caso dos aços eletrolgalvanizados constata-se o mesmo, ou seja, a resistência à corrosão atmosférica dos aços Usigalve/Plus é superior a dos aços Usigalve, destacando-se as regiões de bordas e de furo, figuras 110, 111, 113 e 114.

5.4. Resultados dos Testes Não-acelerados de Corrosão

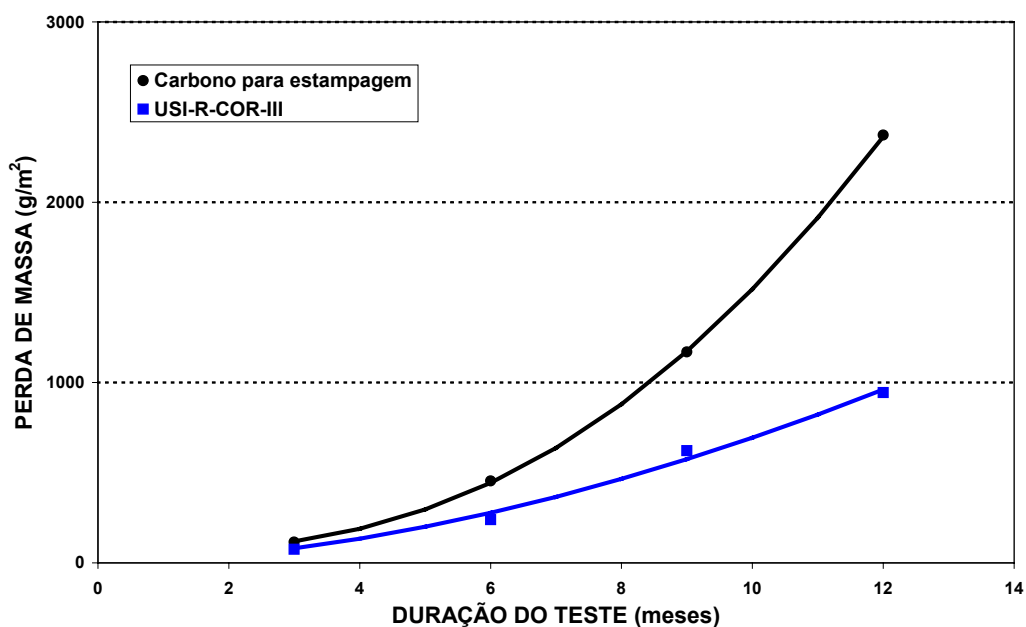
Durante os testes não-acelerados de corrosão realizou-se uma exposição de corpos-de-prova de aço carbono para estampagem e de aço com adições de cobre e cromo (USI-R-COR-III) sem pintura com o objetivo de avaliar suas resistências à corrosão atmosférica.

Os resultados desse teste podem ser vistos na figura 115, cujas curvas mostram que o aço USI-R-COR-III na condição não pintado teve desempenho estatisticamente⁽⁶⁴⁾ superior ao do aço carbono para estampagem na mesma condição, tanto em atmosfera industrial como marinha. Esses resultados confirmam a melhor proteção contra a corrosão oferecida pelos aços com adições de cobre e cromo em serviço; quando, por exemplo, ocorre algum tipo de danificação mecânica

no esquema de pintura, de modo a expor o substrato metálico ao meio ambiente. A maior proteção contra corrosão atmosférica proporcionada por esses aços se deve aos seus óxidos, que são mais aderentes, compactos e uniformes comparados aos óxidos dos aços carbono para estampagem.



a) Atmosfera industrial



b) Atmosfera marinha

FIGURA 115 - Resultados de perda de massa dos aços carbono para estampagem e com adições de cobre e cromo após teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial e marinha.

5.4.1. Teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial

Na tabela XVI e nas figuras 116 a 119 têm-se os resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial durante 6 anos. A aparência típica dos corpos-de-prova após o teste pode ser vista nas figuras 120 a 125. As análises das seções dos corpos-de-prova após 3 anos de teste encontram-se nas figuras 68 a 74.

TABELA XVI - Resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial, realizado com os aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.

TIPO E IDENTIFICAÇÃO DOS AÇOS		RESULTADO DO TESTE DE CORROSÃO											
		AVANÇO MÉDIO (mm)						PENETRAÇÃO MÁXIMA (mm)					
		1 ano	2 anos	3 anos	4 anos	5 anos	6 anos	1 ano	2 anos	3 anos	4 anos	5 anos	6 anos
Carbono para estampagem	CC	1,1	1,8	2,2	2,4	5,2	15,7	0,17	0,23	0,22	0,08	0,23	0,35
USI-R-COR-III	RIII	0,5	1,0	1,1	0,4	0,3	0,1	0,04	0,13	0,16	0,04	0,02	0,05
Usigalve	EG 35	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
	EG 60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
Usigalve/Plus	EG 20P	0,0	0,0	0,0	0,9	0,3	3,0	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05
	EG 30P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,8	0,01	0,03	0,02	0,03	0,04	0,02
	EG 40P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02

Analisando os resultados apresentados na tabela XVI e nas figuras 116 a 119, nota-se que a taxa de corrosão dos corpos-de-prova expostos em atmosfera industrial foi baixa. Ao longo de 6 anos de teste e com exceção dos aços não revestidos com zinco e um e outro resultado isolado, o avanço médio e a penetração máxima de corrosão ficaram abaixo de 1,0 mm e 0,05 mm, respectivamente. Esses valores são da ordem de grandeza da danificação mecânica feita na película seca de tinta e, portanto, podem ser considerados insignificantes. Como a atmosfera industrial em que o teste foi realizado é pouco agressiva — classificada pela norma ISO 9223⁽⁶⁰⁾ como C2 ~ C3, ou seja, entre média e baixa corrosividade — os resultados estão

dentro do esperado, principalmente levando-se em conta a presença de aços eletro galvanizados.

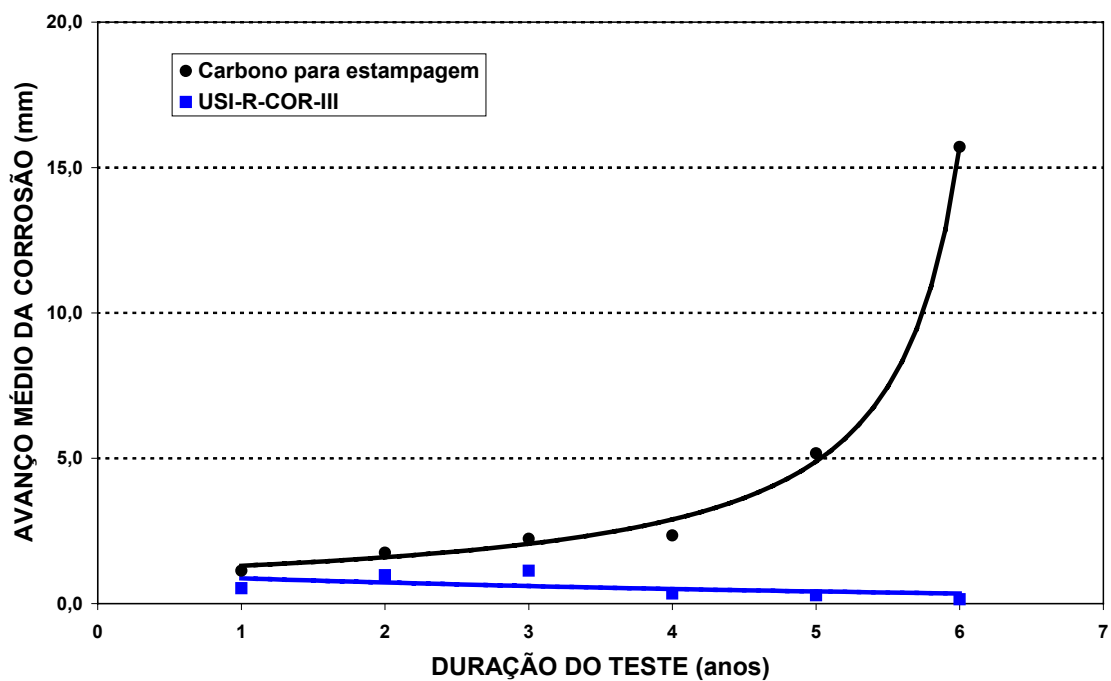


FIGURA 116 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial, realizado com os aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III.

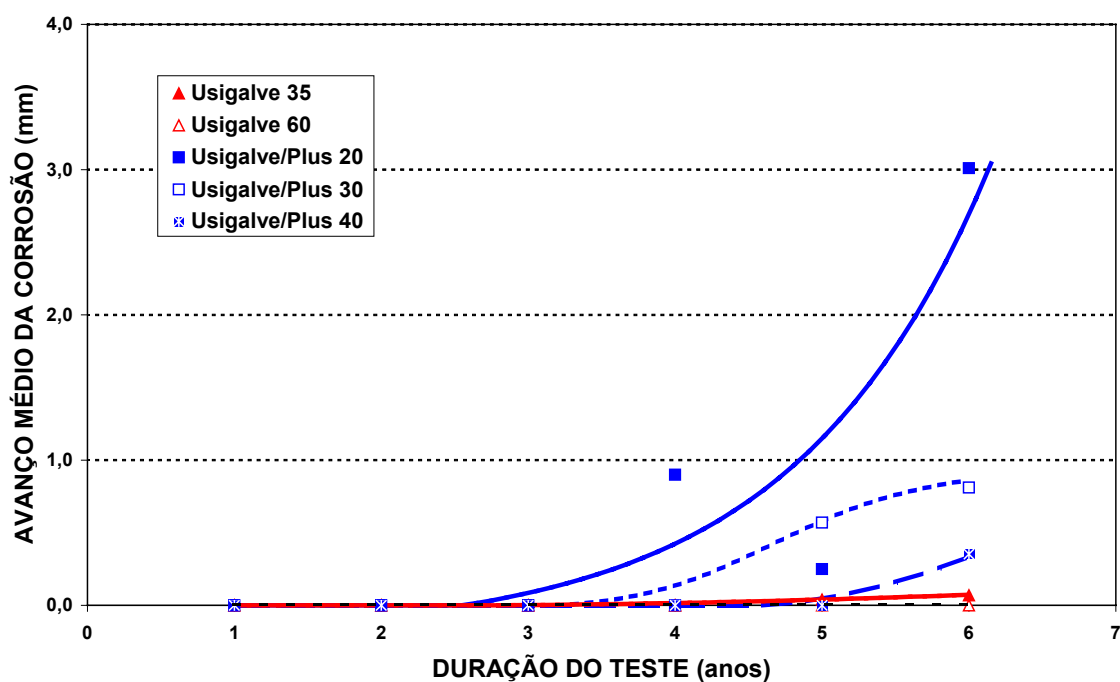


FIGURA 117 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial, realizado com os aços Usigalve e Usigalve/Plus.

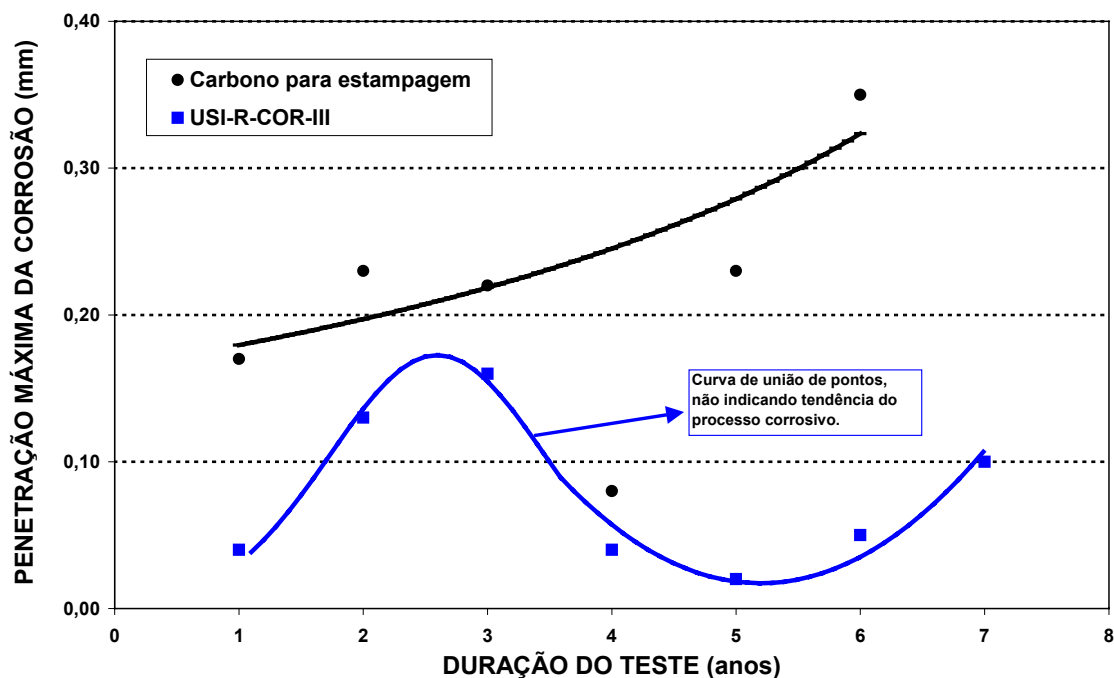


FIGURA 118 - Resultados de penetração máxima de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial, realizado com os aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III.

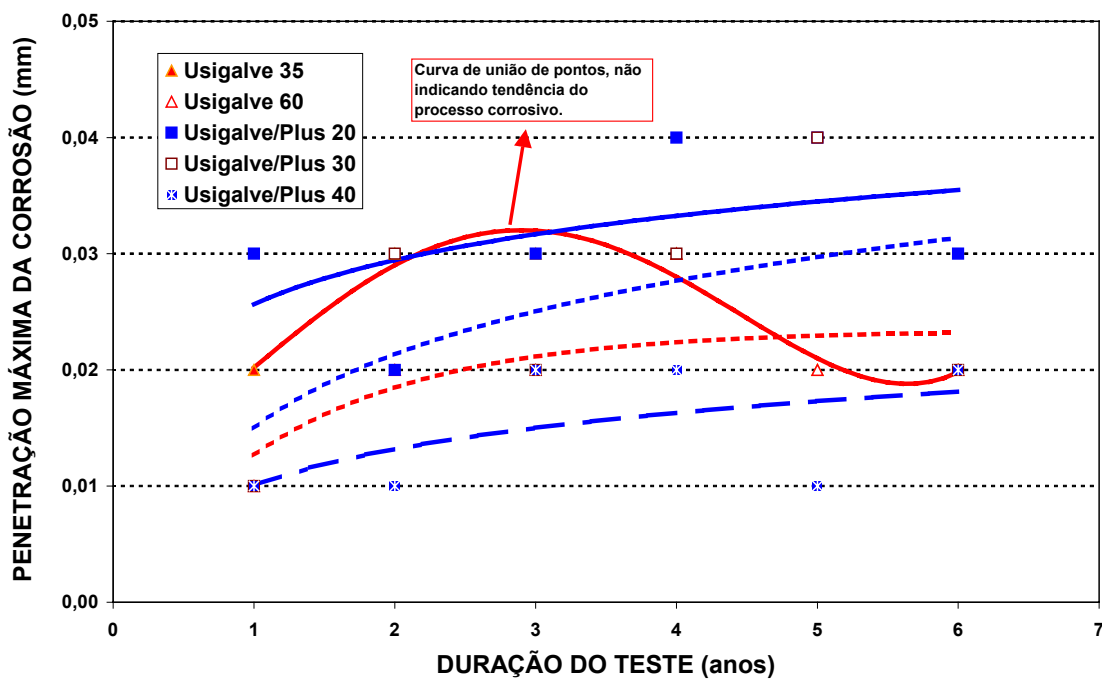
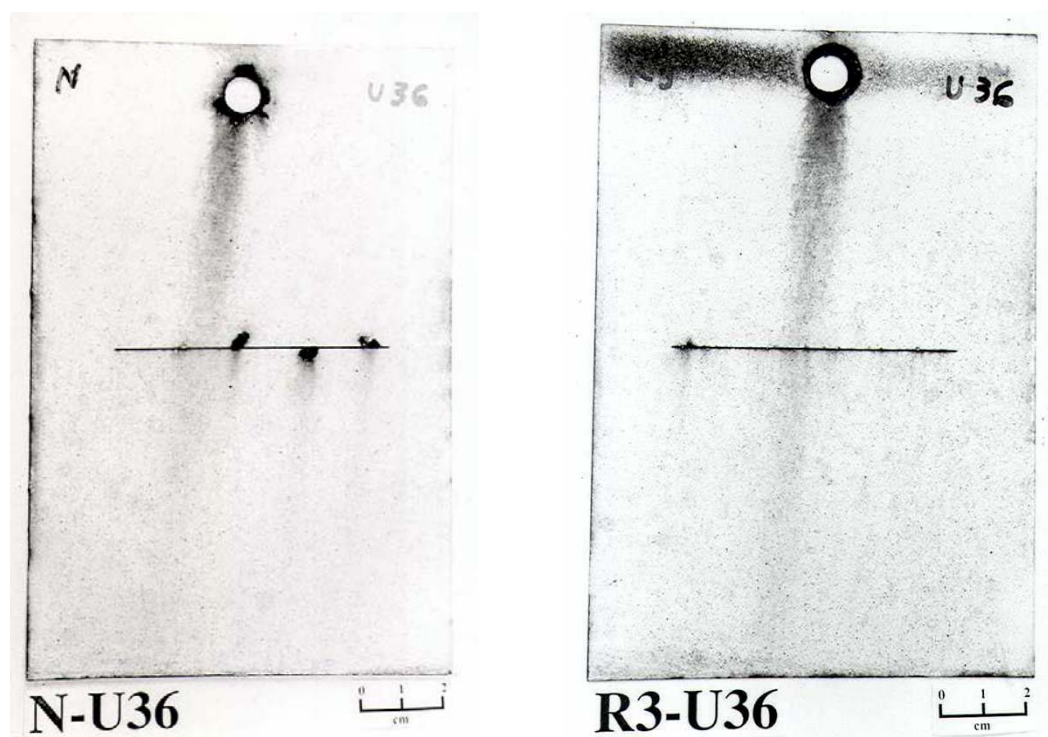


FIGURA 119 - Resultados de penetração máxima de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial, realizado com os aços Usigalve e Usigalve/Plus.



a) Carbono para estampagem

b) USI-R-COR-III

FIGURA 120 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III, após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial.

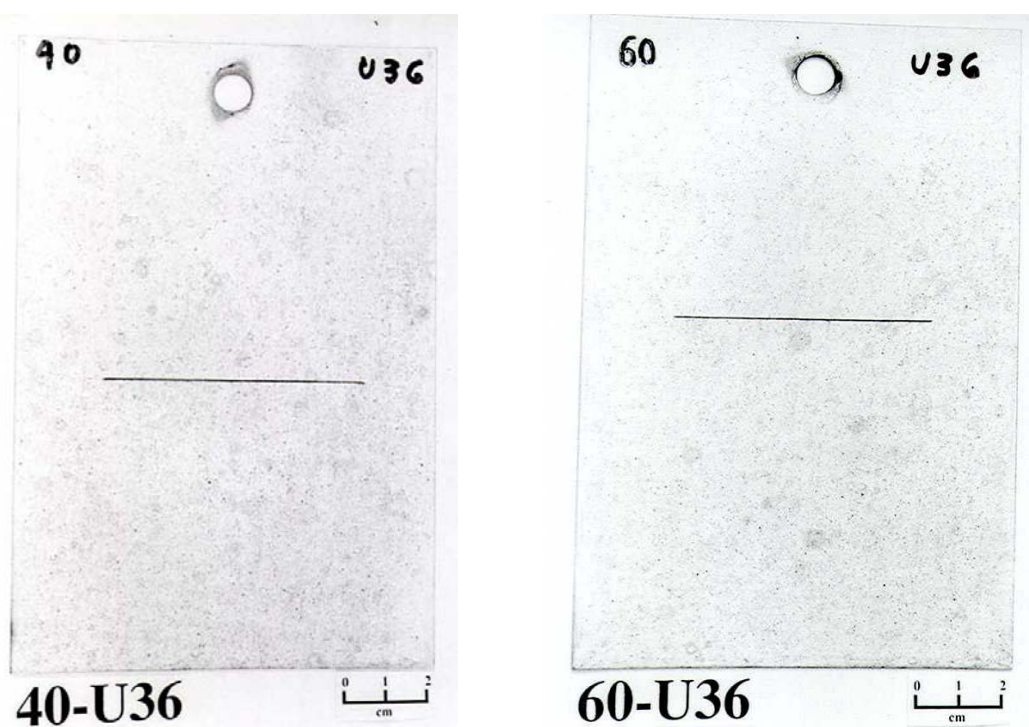
a) Usigalve 35/35 g/m²b) Usigalve 60/60 g/m²

FIGURA 121 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m² e Usigalve 60/60 g/m² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial.

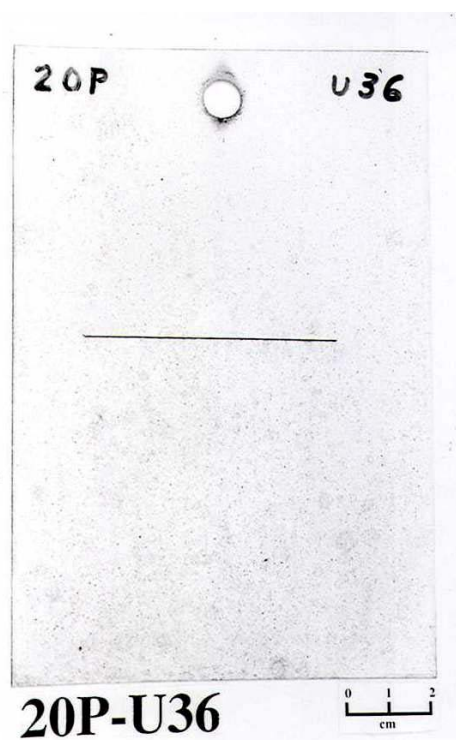
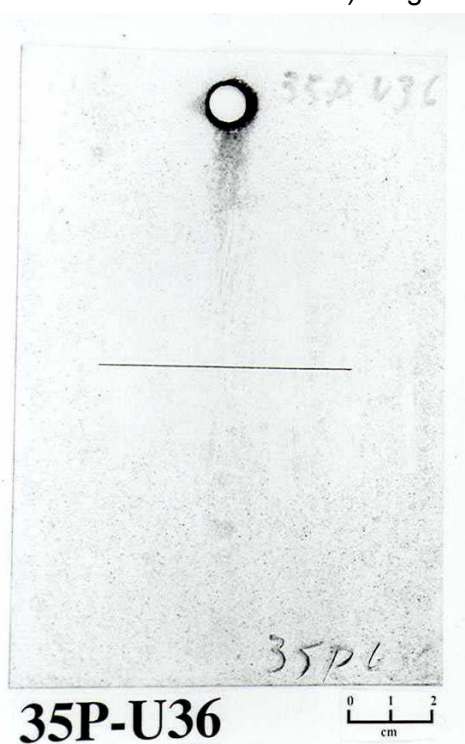
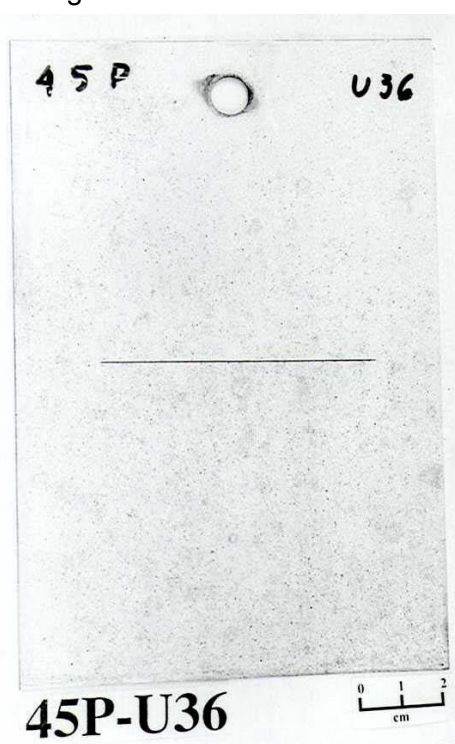
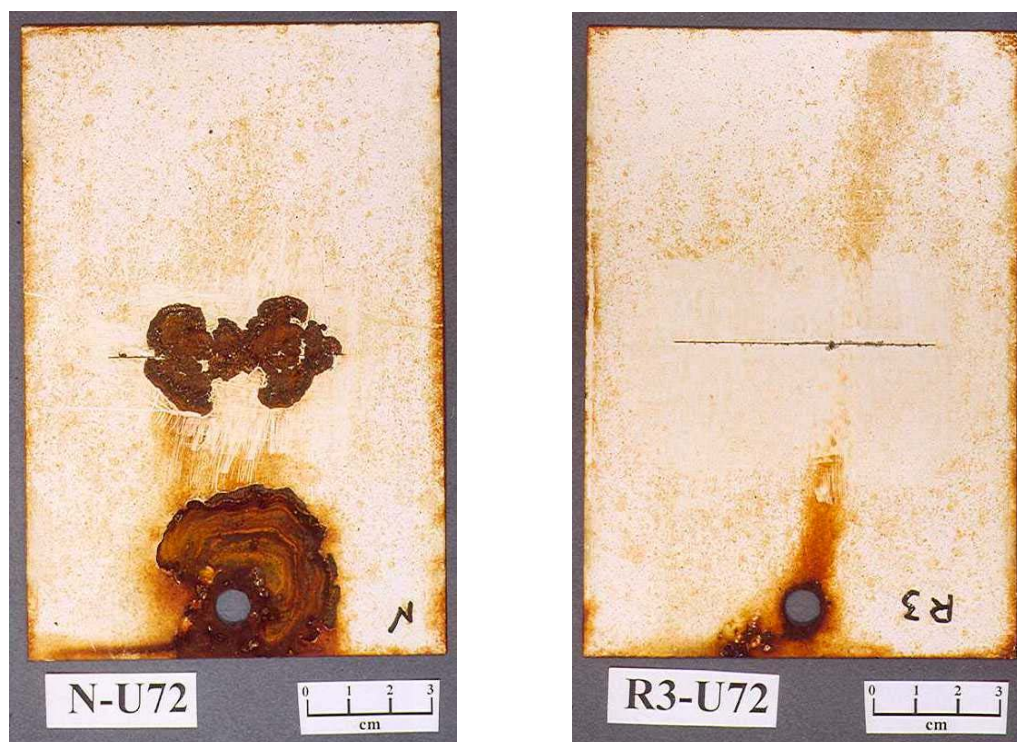
a) Usigalve/Plus 20/20 g/m²b) Usigalve/Plus 30/30 g/m²c) Usigalve/Plus 40/40 g/m²

FIGURA 122 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m², Usigalve/Plus 30/30 g/m² e Usigalve/Plus 40/40 g/m² após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial.



a) Carbono para estampagem

b) USI-R-COR-III

FIGURA 123 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III, após 6 anos de teste não-acelerado de corrosão com em atmosfera industrial.

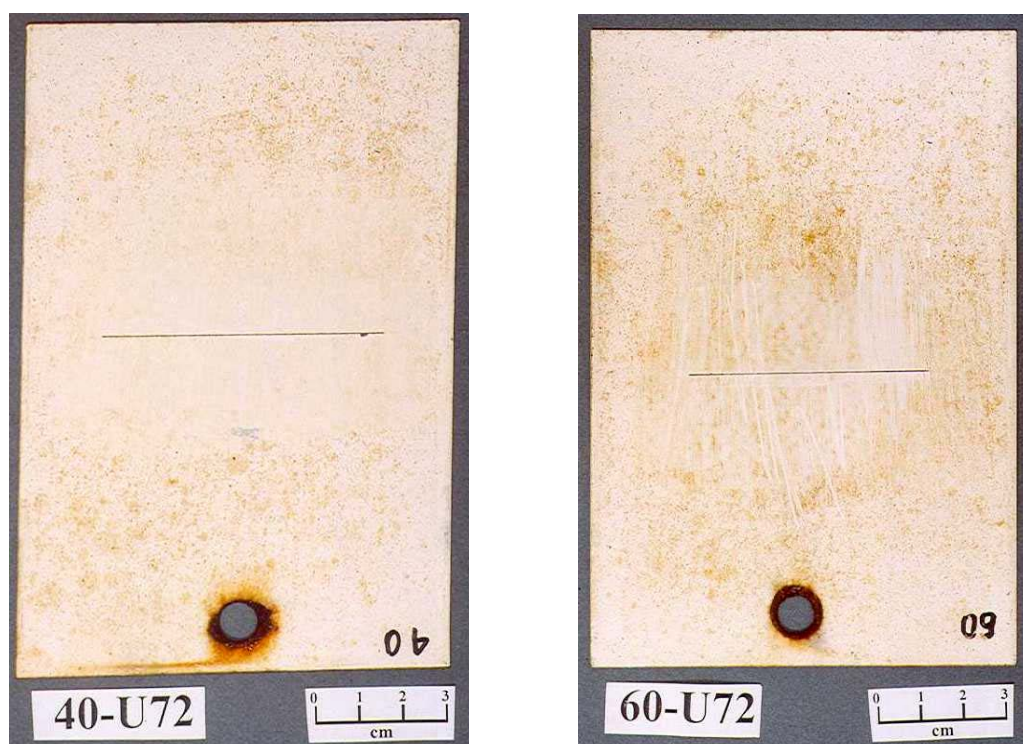
a) Usigalve 35/35 g/m²b) Usigalve 60/60 g/m²

FIGURA 124 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m² e Usigalve 60/60 g/m² após 6 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial.

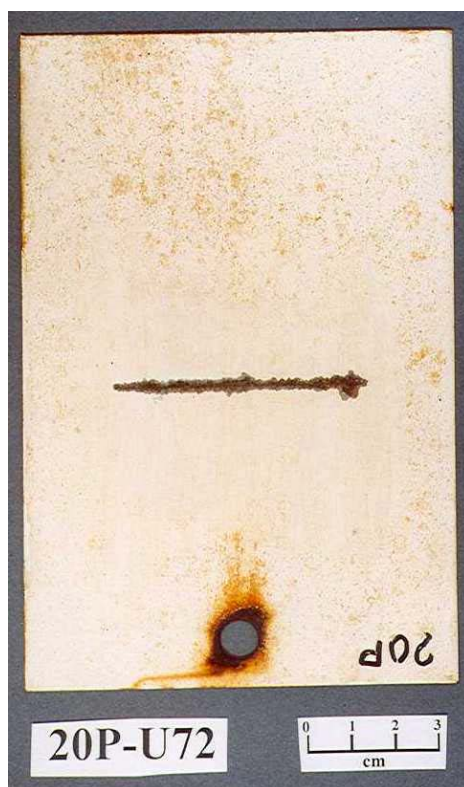
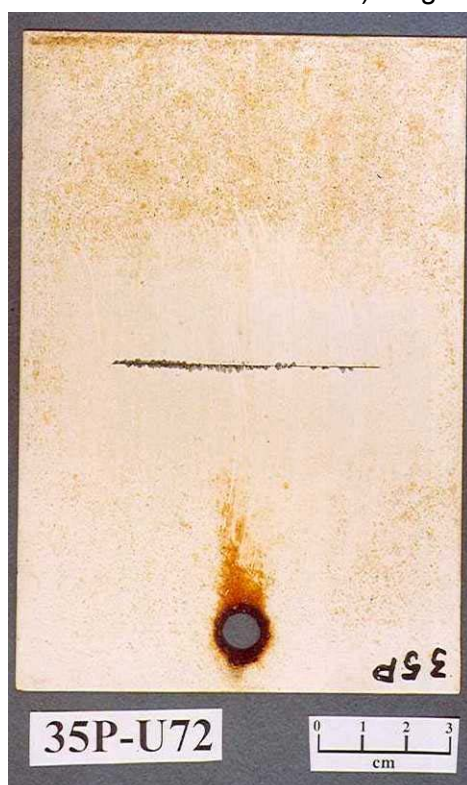
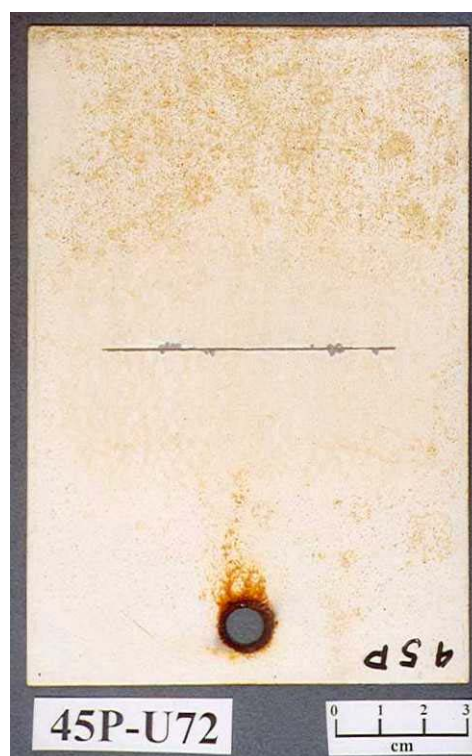
a) Usigalve/Plus 20/20 g/m²b) Usigalve/Plus 30/30 g/m²c) Usigalve/Plus 40/40 g/m²

FIGURA 125 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m², Usigalve/Plus 30/30 g/m² e Usigalve/Plus 40/40 g/m² após 6 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial.

O avanço médio e a penetração máxima de corrosão do aço carbono para estampagem no presente teste foram os mais altos, porque esse aço, além de não possuir a camada de zinco para protegê-lo, 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 acelera o processo corrosivo. Por outro lado, o aço USI-R-COR-III apresentou melhor desempenho que o aço carbono para estampagem justamente por seus óxidos serem mais compactos, mais uniformes e mais aderentes. Essas características dos produtos de corrosão do aço com adições de cobre e cromo retardam o processo corrosivo; seja pela menor ação do efeito cunha de seus óxidos, seja pela menor difusividade de agentes corrosivos através desses óxidos.

A curva de penetração da corrosão do aço USI-R-COR-III apresentada na figura 118 mostra um comportamento atípico em relação à resistência à corrosão. Pela sua forma, a partir do terceiro ano de exposição a penetração máxima de corrosão do aço USI-R-COR-III decresceu acentuadamente, voltando a ascender entre o quinto e o sexto anos de exposição, tornando-se significativa somente após o sétimo ano de exposição. Por essa curva pode-se inferir erroneamente que por algum motivo e somente depois de determinado período o substrato metálico foi protegido, por barreira e/ou catodicamente pelo seu próprio produto de corrosão. Apenas quando essa proteção (“camada de óxido”) foi rompida pelos agentes corrosivos presentes na atmosfera o processo corrosivo voltou a evoluir. Na realidade a proteção proporcionada pelos óxidos do aço com adições de cobre e cromo sempre existiu e desde o início do teste de corrosão.

Vale a pena esclarecer que a proteção contra a corrosão proporcionada pelo produto de corrosão é muito comum e sua eficácia depende do tipo de óxido formado e de sua quantidade, ocorrendo, principalmente, nos primeiros anos de exposição, quando a região danificada da película de tinta é ainda estreita e rasa. A este período dá-se o nome de “período de incubação”.

No caso do aço com adições de cobre e cromo, o método de amostragem para a avaliação dos corpos-de-prova pode ter contribuído para os resultados atípicos mostrados na curva desse aço. Após cada período de exposição sempre é feita uma avaliação visual dos corpos-de-prova, selecionando os mais representativos, ou seja, aqueles que apresentam algum tipo de corrosão, deixando os demais para a próxima retirada. Talvez essa forma de amostrar deixe por último os corpos-de-prova cujos óxidos ainda estão protegendo a região de danificação mecânica, pois são os que

aparentam ter menos corrosão. Poder-se-ia adotar outro procedimento, por exemplo, o sorteio aleatório; mas de qualquer modo em um desses sorteios poderiam ser escolhidos corpos-de-prova cujos processos corrosivos ainda estivessem no período de incubação e o problema seria o mesmo. A solução para esse impasse seria prolongar o tempo de exposição, o que permitiria ultrapassar o período de incubação e o processo corrosivo tomaria seu ritmo normal, como parece estar acontecendo para tempos superiores a 6 anos de exposição, figura 118.

Pelas figuras 120 a 125 é possível verificar a influência do substrato metálico, da massa de zinco e do tempo de exposição na resistência à corrosão dos aços em estudo.

5.4.2. Teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha

Encontram-se na tabela XVII e nas figuras 126 a 129 os resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão do teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera marinha durante 6 anos. O aspecto típico dos corpos-de-prova após esse teste pode ser visto nas figuras 130 a 135. As análises das seções dos corpos-de-prova após 3 anos de teste estão nas figuras 75 a 81.

TABELA XVII - Resultados de avanço médio de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha, realizado com os aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.

TIPO E IDENTIFICAÇÃO DOS AÇOS		RESULTADO DO TESTE DE CORROSÃO											
		AVANÇO MÉDIO (mm)						PENETRAÇÃO MÁXIMA (mm)					
		1 ano	2 anos	3 anos	4 anos	5 anos	6 anos	1 ano	2 anos	3 anos	4 anos	5 anos	6 anos
Carbono para estampagem	CC	4,0	11,8	21,2	28,7	total	total	0,66	furou	furou	furou	furou	furou
USI-R-COR-III	RIII	1,4	7,5	7,3	22,1	20,5	25,6	0,09	0,41	furou	furou	furou	furou
Usigalve	EG 35	0,0	0,0	2,8	6,3	12,5	25,0	0,03	0,04	0,05	0,64	furou	furou
	EG 60	0,0	0,0	1,1	1,4	4,5	4,2	0,02	0,05	0,04	0,07	0,14	0,22
Usigalve/Plus	EG 20P	0,0	0,0	3,5	10,5	20,7	26,2	0,03	0,05	0,05	0,17	0,49	furou
	EG 30P	0,0	0,0	2,0	5,4	16,1	19,2	0,04	0,04	0,05	0,13	0,61	furou
	EG 40P	0,0	0,0	1,8	4,0	7,3	6,7	0,04	0,04	0,06	0,10	0,18	0,16

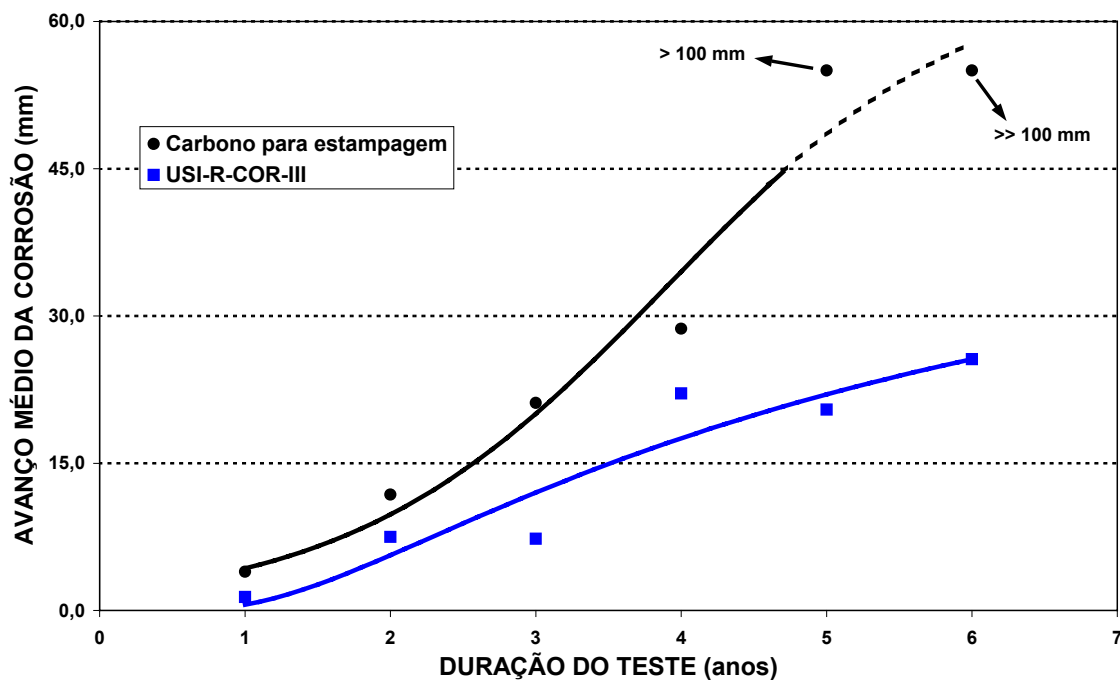


FIGURA 126 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha, realizados com os aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III.

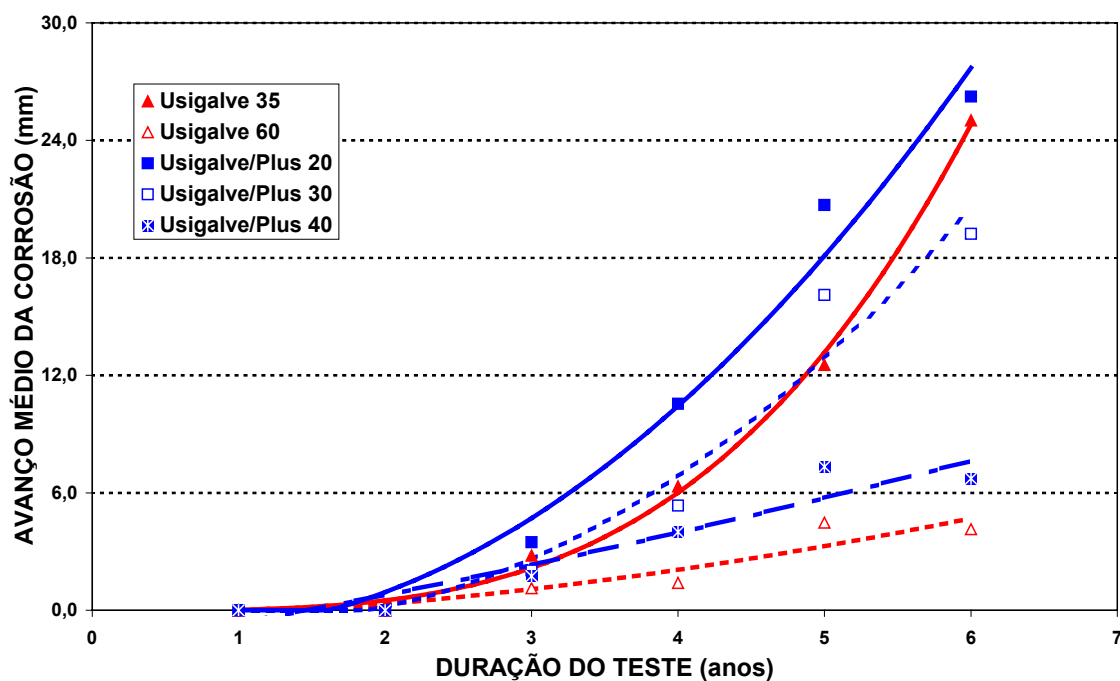


FIGURA 127 - Resultados de avanço médio de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha, realizado com os aços Usigalve e Usigalve/Plus.

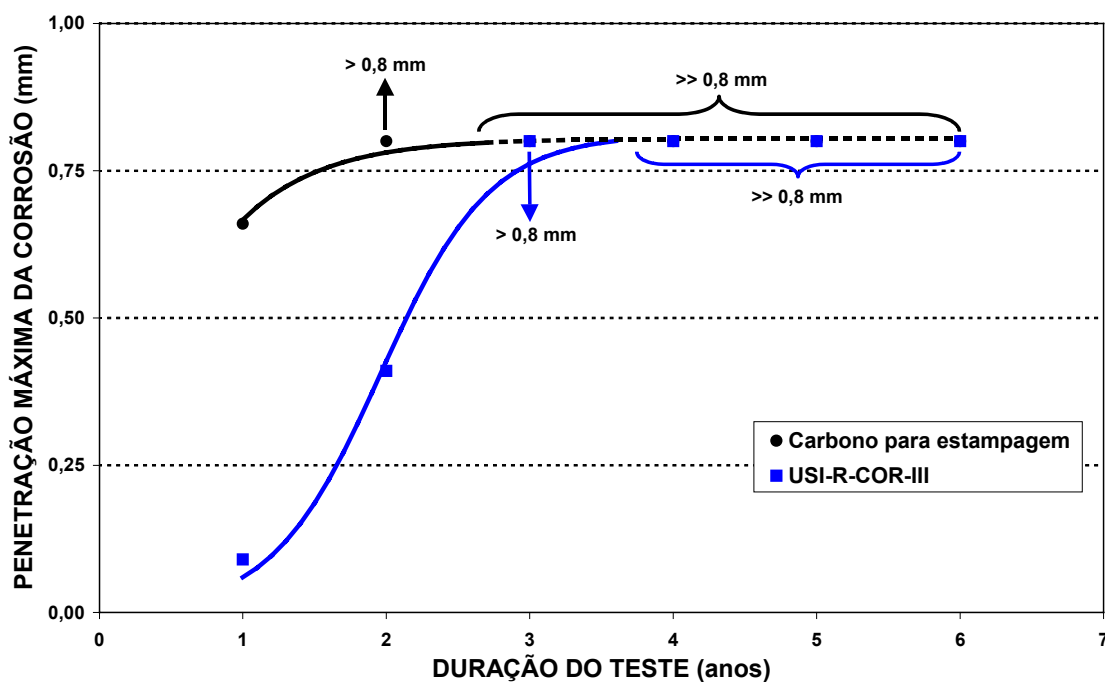


FIGURA 128 - Resultados de penetração máxima de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha, realizado com os aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III.

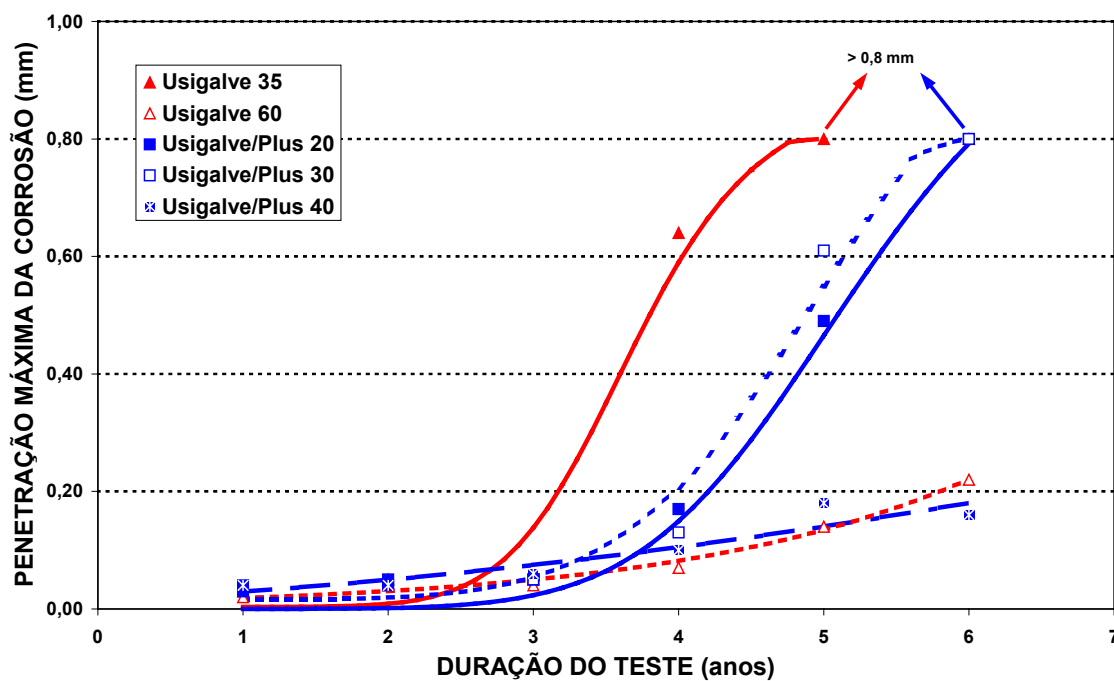
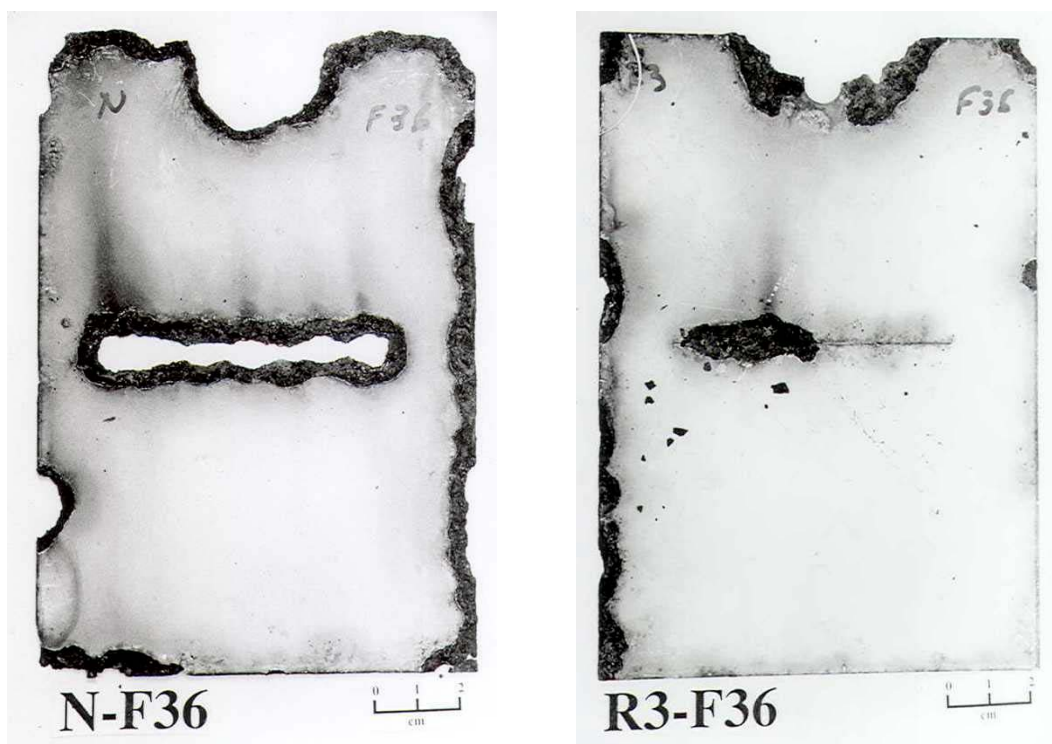


FIGURA 129 - Resultados de penetração máxima de corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha, realizado com os aços Usigalve e Usigalve/Plus.



a) Carbono para estampagem

b) USI-R-COR-III

FIGURA 130 - Aspecto dos aços carbono para estampagem e USI-R-COR-III após 3 anos de teste de não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.

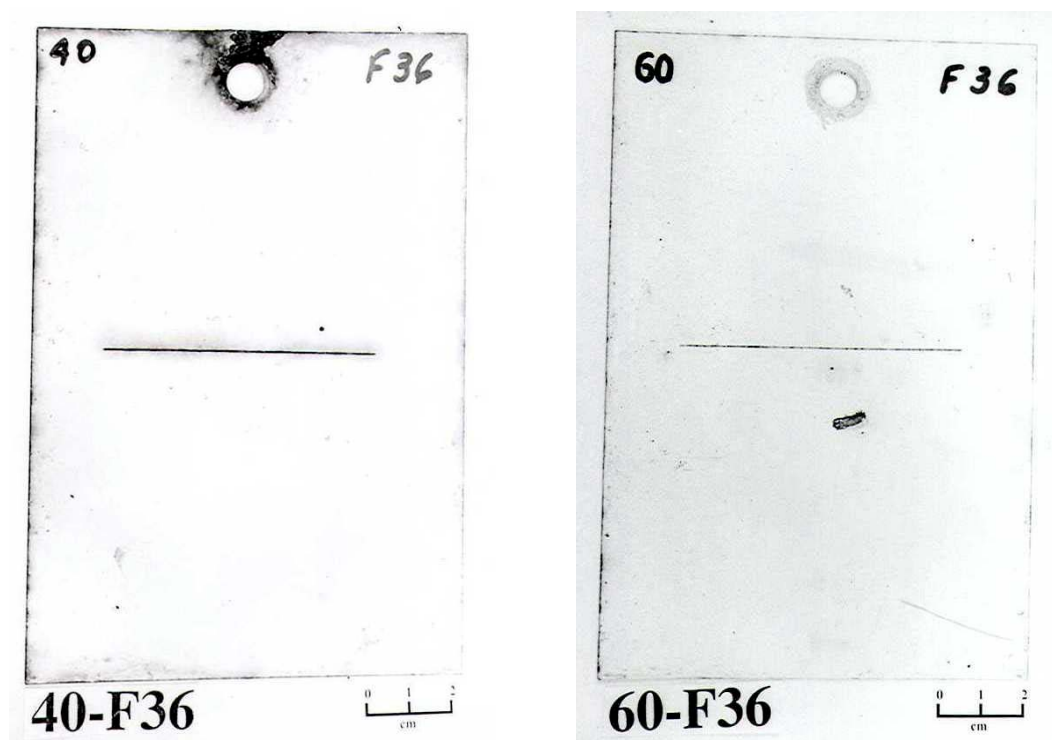
a) Usigalve 35/35 g/m²b) Usigalve 60/60 g/m²

FIGURA 131 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m² e Usigalve 60/60 g/m² após 3 anos de teste de não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.

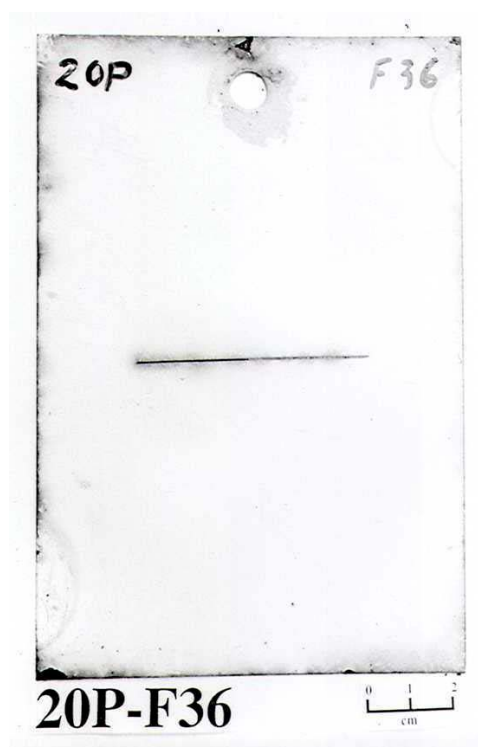
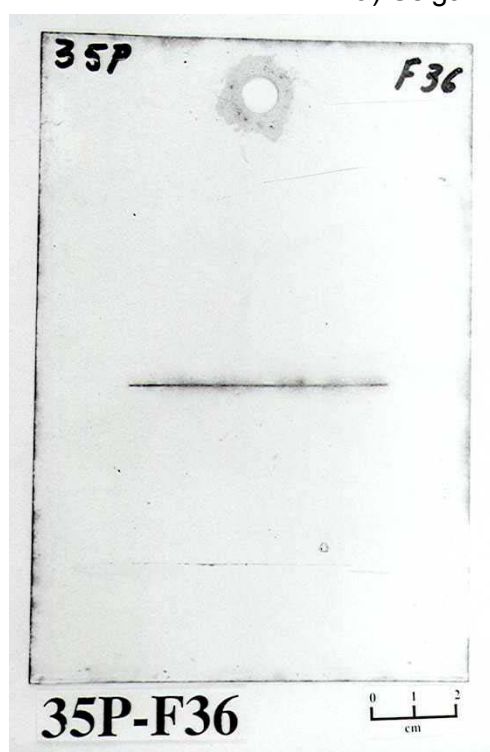
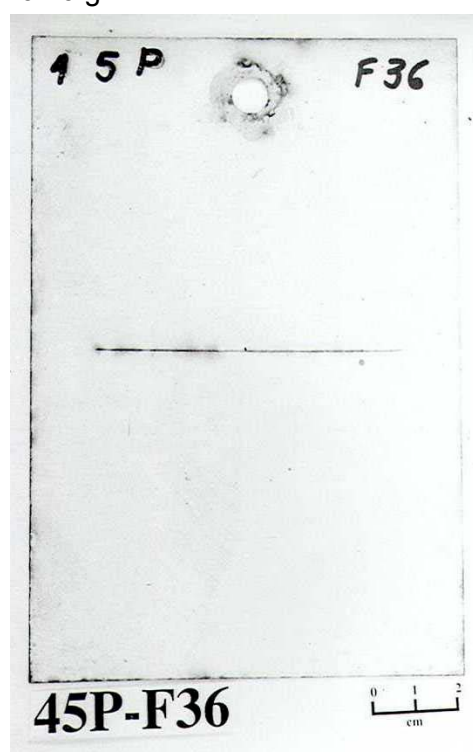
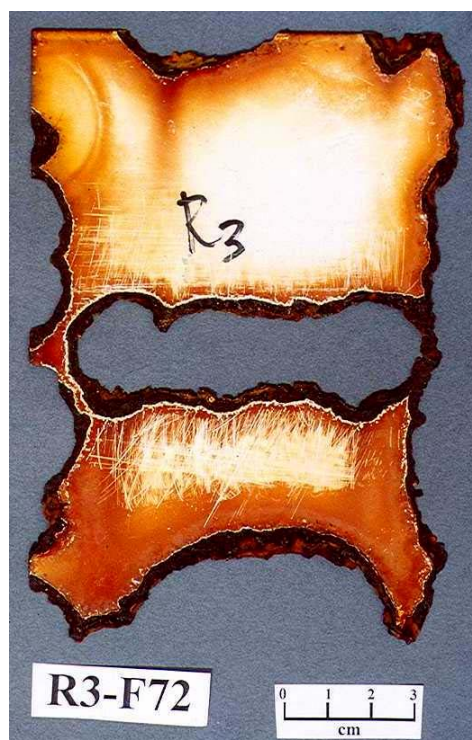
a) Usigalve/Plus 20/20 g/m²b) Usigalve/Plus 30/30 g/m²c) Usigalve/Plus 40/40 g/m²

FIGURA 132 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m², Usigalve/Plus 30/30 g/m² e Usigalve/Plus 40/40 g/m² após 3 anos de teste de não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.



a) USI-R-COR-III

FIGURA 133 - Aspecto do corpo-de-prova de aço USI-R-COR-III, após 6 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.

a) Usigalve 35/35 g/m²b) Usigalve 60/60 g/m²

FIGURA 134 - Aspecto dos aços Usigalve 35/35 g/m² e Usigalve 60/60 g/m² após 6 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.

a) Usigalve/Plus 20/20 g/m²b) Usigalve/Plus 30/30 g/m²c) Usigalve/Plus 40/40 g/m²

FIGURA 135 - Aspecto dos aços Usigalve/Plus 20/20 g/m², Usigalve/Plus 30/30 g/m² e Usigalve/Plus 40/40 g/m² após 6 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.

A partir dos resultados de avanço médio e de penetração máxima de corrosão referentes ao teste de exposição em atmosfera marinha apresentados na tabela XVII e nas figuras 126 e 128, conclui-se que o desempenho do aço USI-R-COR-III foi, estatisticamente ao nível de significância de 5%⁽⁶⁴⁾, muito melhor que o do aço carbono para estampagem. Com cinco e seis anos de exposição, o aço carbono para estampagem foi totalmente destruído pela corrosão, enquanto o aço USI-R-COR-III, apesar de apresentar estágios de corrosão bem avançados, ainda preservava a maior parte de sua massa, sendo seu avanço médio de corrosão nesse período de 21 mm a 26 mm. Quanto à penetração máxima de corrosão, o aço carbono para estampagem furou com dois anos de exposição e o aço USI-R-COR-III somente a partir do terceiro ano. Esse resultado mostra uma das características do aço com adições de cobre e cromo em formar produtos de corrosão que protegem o substrato metálico.

O avanço médio de corrosão dos aços revestidos foi fortemente influenciado pela massa de zinco, figura 127. Dentre esses aços, os maiores valores foram os do aço Usigalve/Plus 20/20 g/m², conforme esperado, pois sua massa de zinco é muito baixa para proteger o aço em ambientes marinhos. Por outro lado, o avanço médio de corrosão do aço Usigalve/Plus 30/30 g/m² foi estatisticamente⁽⁶⁴⁾ semelhante ao do aço Usigalve 35/35 g/m² até o quinto ano de exposição e melhor após esse período, mostrando a influência do substrato metálico na resistência à corrosão dos aços. Comparativamente, o aço Usigalve 60/60 g/m² apresentou, ao nível de significância de 5%⁽⁶⁴⁾, avanço médio de corrosão semelhante ao aço Usigalve/Plus 40/40 g/m² até o terceiro ano e menor a partir do quarto ano. Neste caso a massa de zinco prevaleceu sobre as características de resistência à corrosão do substrato do aço Usigalve/Plus.

A penetração máxima de corrosão dos aços revestidos variou com a massa de zinco e o tipo de substrato metálico, figura 129. Nos três primeiros anos de exposição todos os aços revestidos apresentaram, estatisticamente⁽⁶⁴⁾, valores de penetração máxima de corrosão semelhantes e menor que 0,10 mm. No quarto ano de exposição, dentre os aços revestidos avaliados, o aço Usigalve 35/35 g/m² apresentou o maior valor de penetração máxima de corrosão e perfuração total nos demais anos; enquanto os aços Usigalve/Plus 20/20 g/m² e Usigalve/Plus 30/30 g/m² apresentaram resultados melhores até o quinto ano de exposição, apesar da massa de zinco ser menor. No sexto ano de exposição os aços Usigalve/Plus 20/20 g/m² e Usigalve/Plus 30/30 g/m² também apresentaram perfuração total. O desempenho do aço Usigalve Plus 60/60 g/m² foi, grosso modo, semelhante ao do aço

Usigalve/Plus 40/40 g/m² até o quinto ano de exposição, sendo superado no sexto ano de exposição. Esses resultados confirmam a influência do substrato metálico na resistência à corrosão dos aços laminados a frio.

Pela análise visual feita no corpo-de-prova de aço carbono para estampagem, após quatro anos de exposição em atmosfera marinha, constatou-se um processo corrosivo muito intenso, tanto na região de danificação mecânica da película seca de tinta como nas de furo e bordas, reduzindo inclusive as dimensões originais do corpo-de-prova. Comparativamente a esse aço, o processo corrosivo do aço com adições de cobre e cromo foi mais moderado, com perda parcial de massa em três das quatro bordas do corpo-de-prova, assim como na região de furo. No sexto ano de exposição em atmosfera marinha, o aço carbono para estampagem havia sido totalmente destruído pela corrosão (razão pela qual não se tem a sua foto), enquanto o aço USI-R-COR-III, apesar de muito oxidado, ainda mantinha a maior parte de sua massa, figura 133.

Após quatro anos de exposição em atmosfera marinha, o aço Usigalve 35/35 g/m², apesar de ter massa de zinco maior, apresentou nas regiões de bordas e de furo mais corrosão que os aços Usigalve/Plus 20/20 g/m² e Usigalve/Plus 30/30 g/m². Nesse mesmo período o processo corrosivo do aço Usigalve/Plus 40/40 g/m² fora da região de danificação mecânica da película seca de tinta foi muito similar ao do aço Usigalve 60/60 g/m², embora tenham massa de zinco diferentes. Esses resultados mostram a atuação do aço USI-R-COR-III na proteção contra a corrosão atmosférica dos aços Usigalve/Plus.

Conforme mostrado nas figuras 134 e 135, após seis anos de exposição em atmosfera marinha e com exceção do aço Usigalve/Plus 20/20 g/m², o desempenho geral dos aços Usigalve/Plus foi melhor que o dos aços Usigalve. Novamente, atribuiu-se esse melhor desempenho ao substrato metálico dos aços, uma vez que, comparativamente, os aços Usigalve/Plus possuem massa de zinco menor. No caso específico do aço Usigalve/Plus 20/20 g/m², sua massa de zinco é muito baixa para proteger o aço durante tanto tempo em atmosfera marinha.

Na figura 136 mostra-se com maior clareza a influência da massa de zinco na resistência à corrosão dos aços eletro galvanizados. Percebe-se que o avanço médio de corrosão dos aços Usigalve e Usigalve/Plus diminuiu com o aumento da massa de zinco dos aços. Além disso, observa-se também que o desempenho do aço Usigalve/Plus foi melhor que o do aço Usigalve, comprovando novamente que, além

da massa de zinco, o substrato metálico também influencia no desempenho contra a corrosão dos aços.

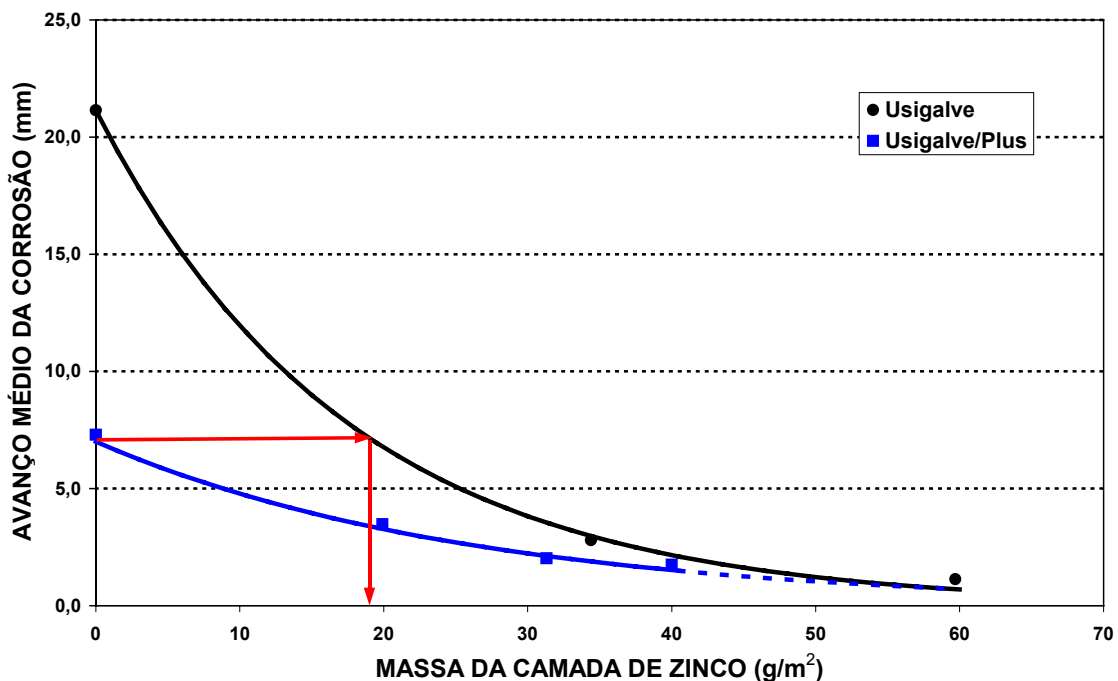


FIGURA 136 - Influência da massa de zinco no avanço médio de corrosão de aços Usigalve e Usigalve/Plus após 3 anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.

Nota-se, também, pelos resultados de avanço médio de corrosão mostrados na figura 136, que é perfeitamente possível reduzir a massa de zinco e manter ao mesmo tempo o desempenho contra a corrosão do material, simplesmente substituindo o substrato metálico. A partir dos dados da figura 136, constata-se que para obter um avanço médio de corrosão, por exemplo, de 1,5 mm seriam precisos cerca de 50 g/m² de zinco se o aço utilizado fosse o Usigalve (substrato de aço carbono para estampagem). Substituindo o material pelo aço Usigalve/Plus (substrato metálico com característica de resistência à corrosão atmosférica) a massa de zinco necessária passaria a ser em torno de 40 g/m², correspondendo a uma redução de aproximadamente 20%. Como o aspecto das curvas mostradas na figura 136 modificasse de acordo com o tempo de exposição, conseqüentemente, variará também o percentual de redução da massa de zinco⁽⁷¹⁾. Mas de qualquer forma sempre será possível reduzir a massa de zinco quando se utiliza substratos com características de resistência à corrosão atmosférica no lugar do aço carbono para estampagem; sem prejuízo para a resistência à corrosão do sistema de pintura.

Outro aspecto importante mostrado na figura 136 é em relação à massa mínima e máxima de camada de zinco. Observa-se nessa figura que abaixo de um determinado valor de massa de zinco, em torno de 20 g/m^2 , é melhor utilizar o aço USI-R-COR-III sem revestimento de zinco do que o aço eletrolgalvanizado, pois o desempenho desse aço em relação à resistência à corrosão é inferior ao do aço com adições de cobre e cromo. Acima de 60 g/m^2 de zinco os desempenhos dos aços Usigalve e Usigalve/Plus tendem a ser similares, sobressaindo a proteção por barreira da camada de zinco sobre a proporcionada pelo substrato metálico.

Novamente é interessante esclarecer que a massa de zinco mencionada anteriormente varia com a forma das curvas da figura 136, que por sua vez é influenciada pelo local e tempo de exposição.

É possível encontrar na literatura^(42,65) trabalhos que referenciam a questão da massa mínima de zinco, segundo os quais testes não-acelerados de corrosão, realizados com aços revestidos com zinco, ou com ligas a base de zinco, com massa de camada maiores do que 30 g/m^2 , fosfatizados e pintados, apresentaram boa proteção contra a corrosão. No entanto, com massa de zinco da ordem de 20 g/m^2 a resistência à corrosão ficou seriamente prejudicada, independentemente do tipo de camada de zinco.

Para que a proteção por barreira oferecida pelo zinco seja efetiva, é necessário que haja uma camada de zinco 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.

Assim, quando a espessura da camada de zinco é muito reduzida, os mecanismos de proteção por barreira e catódica não conseguem proteger o aço, deixando-o prematuramente exposto às condições ambientais. Se o substrato metálico for de aço carbono para estampagem, sem características de resistência à corrosão, o processo corrosivo se desenvolve sem dificuldade, formando óxidos volumosos, porosos, pouco aderentes e à medida que vão crescendo passam a exercer uma ação mecânica, semelhante a de uma cunha, sob a película seca de tinta⁽⁶⁶⁾. 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.

A utilização dos dois principais parâmetros normalmente empregados para avaliar a resistência à corrosão de esquemas de pintura, o avanço médio e a penetração máxima de corrosão, podem ser insuficientes, em alguns casos, para expressar essa propriedade, principalmente para longos tempos de exposição em ambientes agressivos. Como exemplo, pode-se citar o caso dos aços Usigalve 60/60 g/m² e Usigalve/Plus 40/40 g/m², após seis anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha, mostrados nas figuras 134b e 135c. Pelo aspecto, o aço Usigalve 60/60 g/m² apresentou mais corrosão que o aço Usigalve/Plus 40/40 g/m². No entanto, o avanço deste foi maior que o daquele, ou seja, 6,7 mm e 4,25 mm, respectivamente. Porém, em alusão à penetração máxima de corrosão o aço Usigalve 60/60 g/m² apresentou valor maior que o aço Usigalve/Plus 40/40 g/m², isto é 0,22 mm e 0,16 mm, respectivamente. Em termos gerais, conclui-se que para seis anos de teste em atmosfera marinha o desempenho global do aço Usigalve/Plus 40/40 g/m² foi melhor que o do aço Usigalve 60/60 g/m². Essa conclusão não foi explicada pelo avanço médio da corrosão, o parâmetro mais utilizado para avaliar a resistência à corrosão dos materiais. Dessa forma, o emprego de outro parâmetro, como por exemplo a porcentagem média de área oxidada, explique melhor o desempenho dos aços em situações como essa.

5.4.3. Determinação do avanço total da corrosão sob a película seca de tinta por microscopia eletrônica de varredura

Os resultados das medidas do avanço total da corrosão, que inclui tanto a região em que a película de tinta foi retirada pelo método tradicional de raspagem com espátula, como aquela com processos corrosivos sob a tinta e devido à boa aderência da tinta não foi possível removê-la com espátula, encontram-se na tabela XVIII.

a) Ensaio acelerados de corrosão

Analisando a tabela XVIII, conclui-se que os resultados de avanço total medido com o microscópio eletrônico de varredura (MEV), relativos aos testes acelerados de corrosão Ciclado I e GM 9540P/B, são praticamente iguais àqueles determinados pelo método convencional de análise por imagem. Essa semelhança pode ser mais bem visualizada pelos gráficos das figuras 137 e 138.

TABELA XVIII - Resultados da determinação do avanço total da corrosão por microscopia eletrônica de varredura após os testes Ciclado I, GM 9540P/B, de campo com aspersão de solução salina e de exposição em atmosfera industrial e marinha; realizados com os aços carbono para estampagem, USI-R-COR-III, Usigalve e Usigalve/Plus.

TIPO E IDENTIFICAÇÃO DOS AÇOS		ESPES-SURA (mm)	MASSA DE ZINCO (g/m ²)	AVANÇO DA CORROSÃO (mm)									
				ENSAIO ACELERADO						ENSAIO NÃO-ACELERADO			
				CICLADO I 1680h		GM 9540 P/B 1920h		CAMPO COM AS-PERSÃO DE SO-LUÇÃO SALINA 3 anos		ATMOSFERA INDUSTRIAL 3 anos		ATMOSFERA MARINHA 3 anos	
				análise imagem	MEV	análise imagem	MEV	análise imagem	MEV	análise imagem	MEV	análise imagem	MEV
Carbono para estampagem	CC	0,85	0,0	5,5	5,5	14,8	15,4	20,3	27,2	2,2	4,8	21,2	27,1
USI-R-COR-III	RIII	0,70	0,0	5,1	5,0	16,3	13,3	5,7	2,9	1,1	1,0	7,3	10,9
Usigalve	EG 40	0,80	34,4	6,9	8,0	6,3	6,8	1,9	2,7	0,0	0,4	2,8	6,4
	EG 60	0,80	59,7	3,8	3,0	2,9	2,6	0,3	1,4	0,0	0,5	1,1	2,2
Usigalve/Plus	EG 20P	0,60	19,9	5,6	5,3	5,3	3,5	2,1	4,3	0,0	2,1	3,5	6,1
	EG 35P	0,75	31,3	5,6	4,6	5,5	5,1	1,6	2,0	0,0	0,9	2,0	4,2
	EG 45P	0,75	40,0	5,1	3,7	4,3	5,0	0,0	0,6	0,0	0,5	1,8	3,0

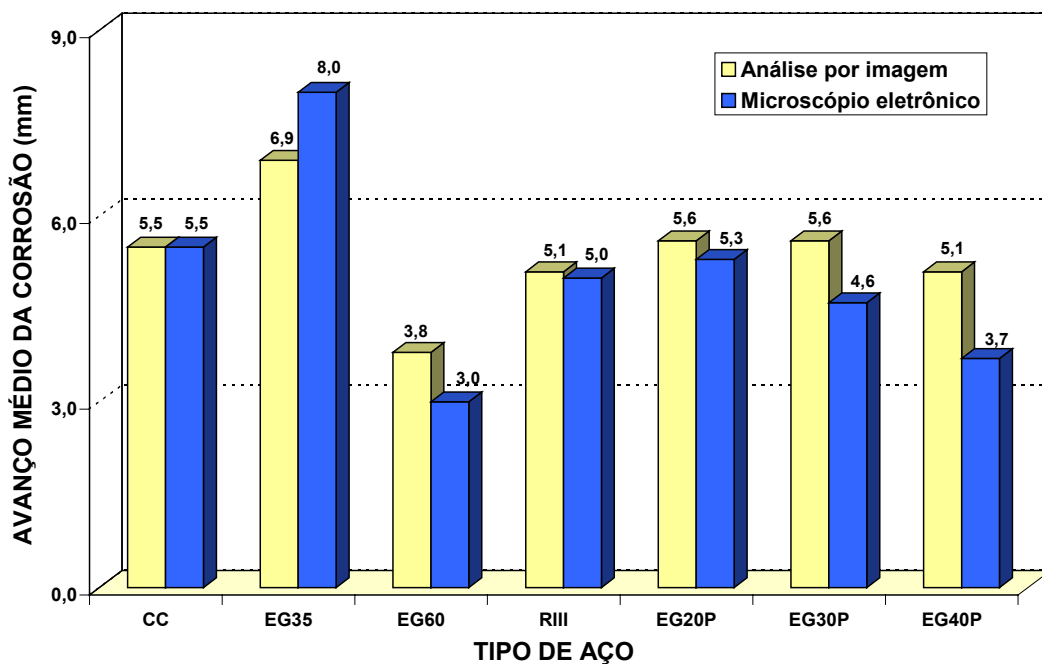


FIGURA 137 - Avanços da corrosão após 1680h de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I, determinados pelos métodos de análise por imagem e microscopia eletrônica de varredura.

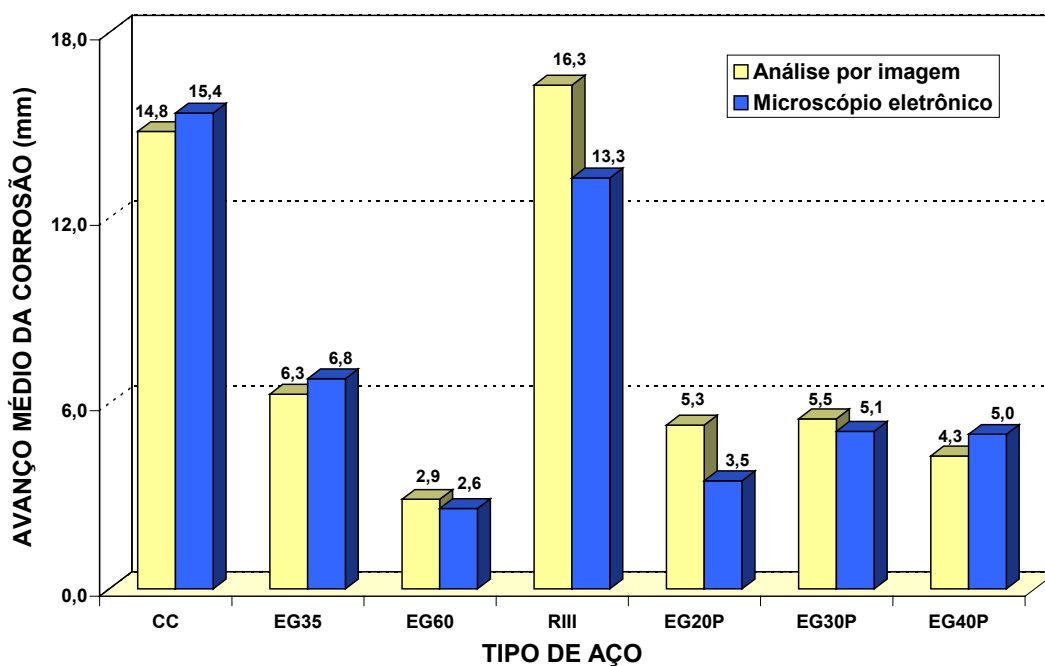


FIGURA 138 - Avanços da corrosão após 1920h de teste GM 9540P/B, determinados pelos métodos de análise por imagem e microscopia eletrônica de varredura.

A razão para os resultados de avanço da corrosão medidos pelo método convencional serem semelhantes aos obtidos por intermédio do microscópio eletrônico de varredura se deve ao mecanismo de corrosão dos próprios testes acelerados de corrosão. Nesses testes, durante a execução das etapas de pulverização de solução salina e de umidificação os produtos de corrosão são constantemente lixiviados. Conseqüentemente, o acúmulo de óxidos sob a película de tinta fica menor e as dissoluções das camadas de zinco e de fosfato maiores, pois a proteção contra corrosão dos óxidos passa a ser parcial. Com isso a perda de aderência da película de tinta torna-se maior. Pois, são justamente a menor quantidade de óxidos e a maior delaminação da película de tinta que fazem com que as medidas de avanço da corrosão pelo método de análise por imagem tendem a ser similares às obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Deve-se esclarecer que o mecanismo da corrosão dos testes Ciclado I e GM 9540P/B é o de delaminação catódica, análogo ao do teste de exposição ao intemperismo natural, descrito no item 3.7. Apenas, como explicado anteriormente, sua taxa de corrosão é maior, como deveria ser, pois o teste é acelerado de corrosão.

A partir dos resultados dos testes Ciclado I e GM 9540P/B mostrados na tabela XVIII e nas figuras 137 e 138, conclui-se que as análises feitas nos itens 5.3.1 e 5.3.2 sobre os resultados desses testes em relação ao avanço médio de corrosão vermelha se justifica; pois, conforme discutido no presente item, parte do avanço médio de corrosão relativa à corrosão branca do zinco refere-se à dissolução química das camadas de zinco e de fosfato e não ao mecanismo de corrosão catódico sob o efeito cunha dos produtos de corrosão observado nesses testes.

Devido à possibilidade de dissolução das camadas de zinco e de fosfato durante os testes acelerados de corrosão deve-se evitar previsões sobre o comportamento dos aços em serviço baseadas nos resultados desses testes, tais como o tempo de duração de determinado sistema de pintura, pois para isso é necessário que haja uma relação sustentada entre os resultados dos testes acelerados de corrosão e os não-acelerados com exposição ao intemperismo natural.

No presente estudo, a correspondência entre os resultados de 1680h de teste Ciclado I com os de exposição em atmosfera marinha — determinados respectivamente por microscopia eletrônica de varredura e por análise por imagem — não foi muito boa, obtendo-se na melhor das hipóteses as curvas mostradas na figura 139. Por outro lado, a equivalência entre os resultados de 1920h de teste

GM 9540P/B e aqueles do ensaio de exposição em atmosfera marinha mencionados anteriormente foi um pouco melhor, figura 140.

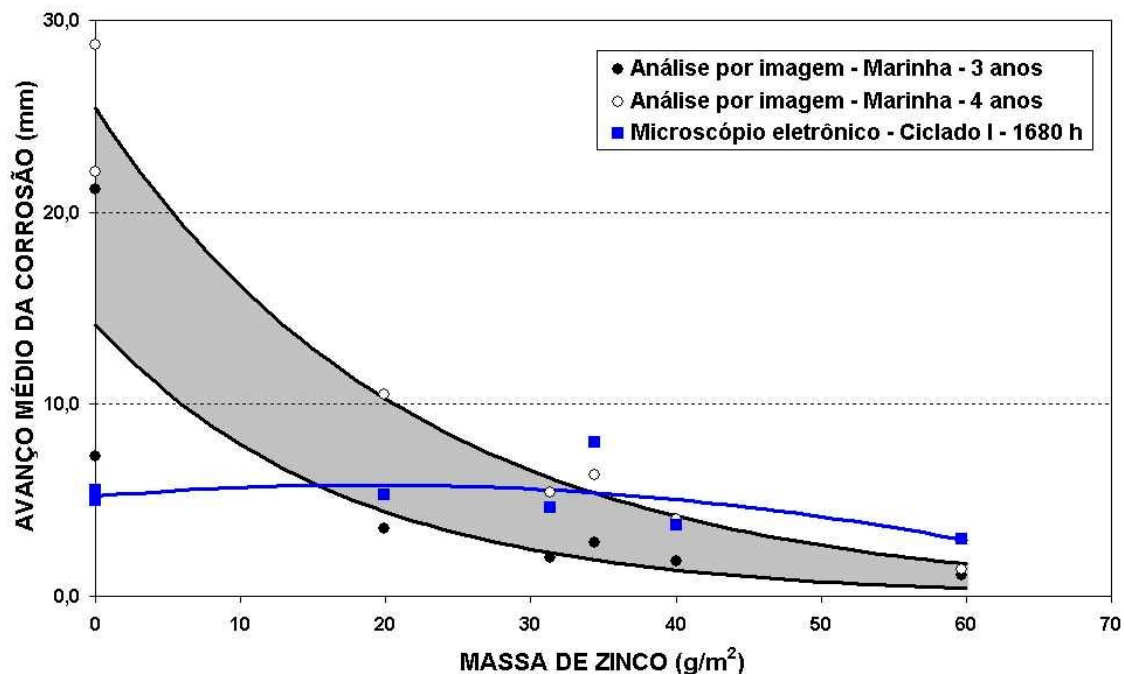


FIGURA 139 - Avanço da corrosão em função da massa de zinco após 1680h de teste Ciclado I e três anos e quatro anos de teste de exposição em atmosfera marinha.

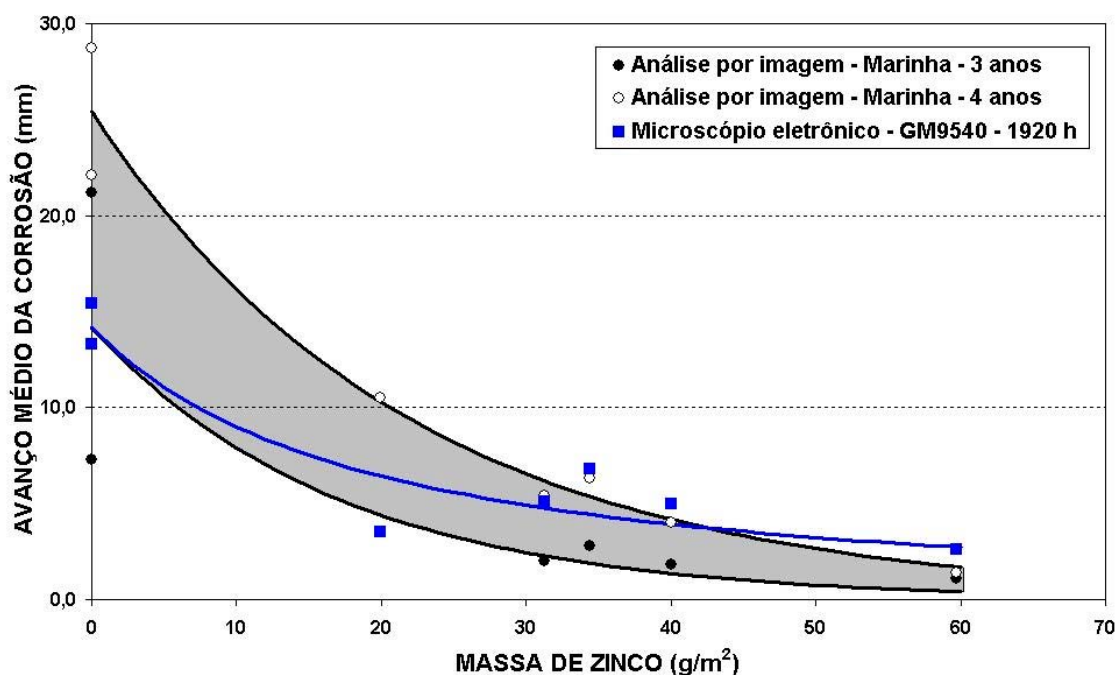


FIGURA 140 - Avanços da corrosão em função da massa de zinco após 1920h de teste GM 9540P/B e três anos e quatro anos de teste de exposição em atmosfera marinha.

A importância da utilização dos testes Ciclado I e GM 9540P/B fundamenta-se na capacidade desses testes de discernir, sempre em relação a uma referência, a resistência à corrosão de materiais metálicos e de sistemas de pintura e seus resultados devem ser utilizados somente com essa finalidade.

Conforme esperado, os valores de avanço da corrosão do teste de campo com aspersão de solução salina obtidos por microscopia eletrônica de varredura foram maiores que os por análise de imagem, tabela XVIII e figura 141.

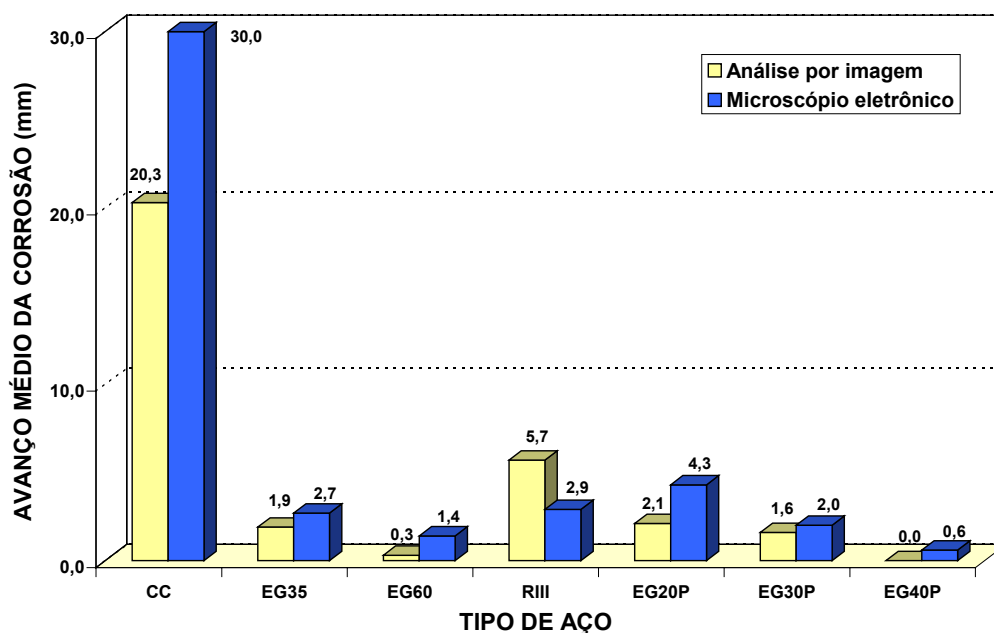


FIGURA 141 - Avanços de corrosão após três anos de teste de campo com aspersão de solução salina, determinados pelos métodos de análise por imagem e microscopia eletrônica de varredura.

De acordo com as fotos mostradas nas figuras 61 a 67, sob a película seca de tinta dos corpos-de-prova do teste de campo com aspersão de solução salina existe um processo de corrosão em andamento. Próximo à frente de corrosão esse processo ainda não conseguiu avariar a aderência da película de tinta, como mostrado com maior clareza nas figuras 63d, 64d e 66d. Por conseguinte, com o decorrer do tempo esses óxidos irão se avolumar e provocarão a delaminação da tinta, criando novas frentes de corrosão e repetindo, novamente, todo esse processo, item 3.7. Pois foi justamente esse processo de corrosão em andamento o responsável pelas medidas de avanço sob a película de tinta serem maiores que as obtidas pelo método convencional de análise por imagem.

Os dados de avanço da corrosão de três anos do teste de campo com aspersão de solução salina medidos por microscopia eletrônica de varredura (tabela XVIII) apresentaram uma boa correlação com aqueles de cinco anos de exposição constantes na tabela XV, conforme mostrado na figura 142.

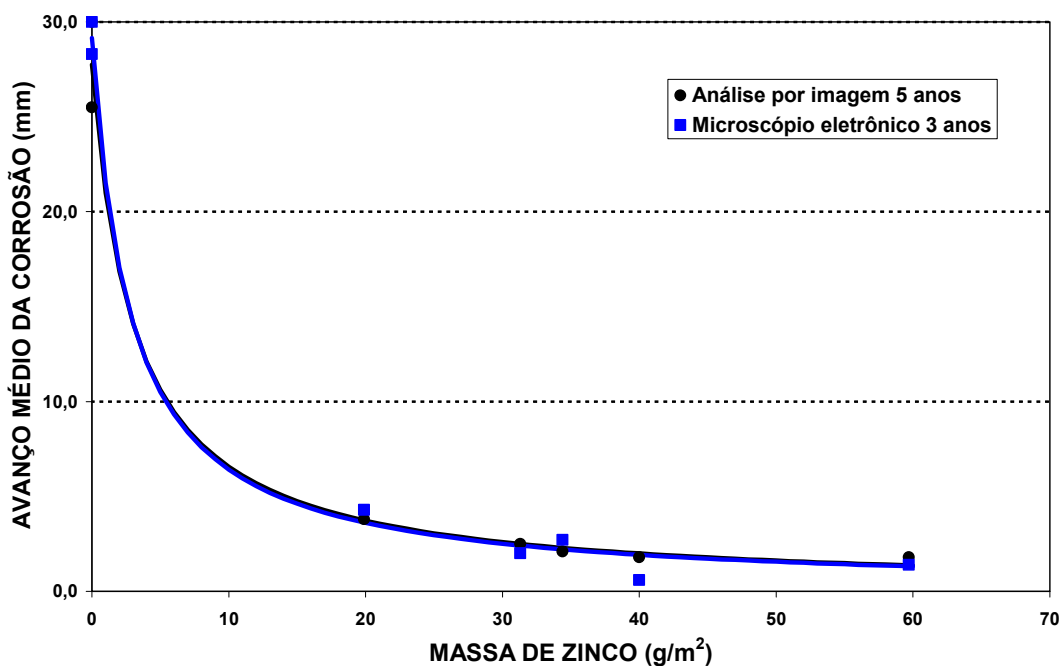


FIGURA 142 - Avanços da corrosão em função da massa de zinco, após três anos e cinco anos de teste de campo com aspersão de solução salina medidos.

Assim é possível estender a previsão da vida útil de aços revestidos ou não com zinco, fosfatizados e pintados, submetidos a teste de campo com aspersão de solução salina, por mais dois anos, com base nos dados de avanço médio da corrosão, obtidos pelo método de análise por imagem.

b) Ensaio não-acelerados de corrosão

Os dados de avanço da corrosão dos testes não-acelerados de corrosão medidos com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura também foram maiores que os de análise por imagem, tabela XVIII e figuras 143 e 144.

A comparação dos dados de avanço da corrosão determinados por microscopia eletrônica de varredura e por análise de imagem após três anos de teste não-acelerado de corrosão com exposição em atmosfera industrial não mostrou uma boa relação, conforme pode ser visto pelas curvas da figura 145.

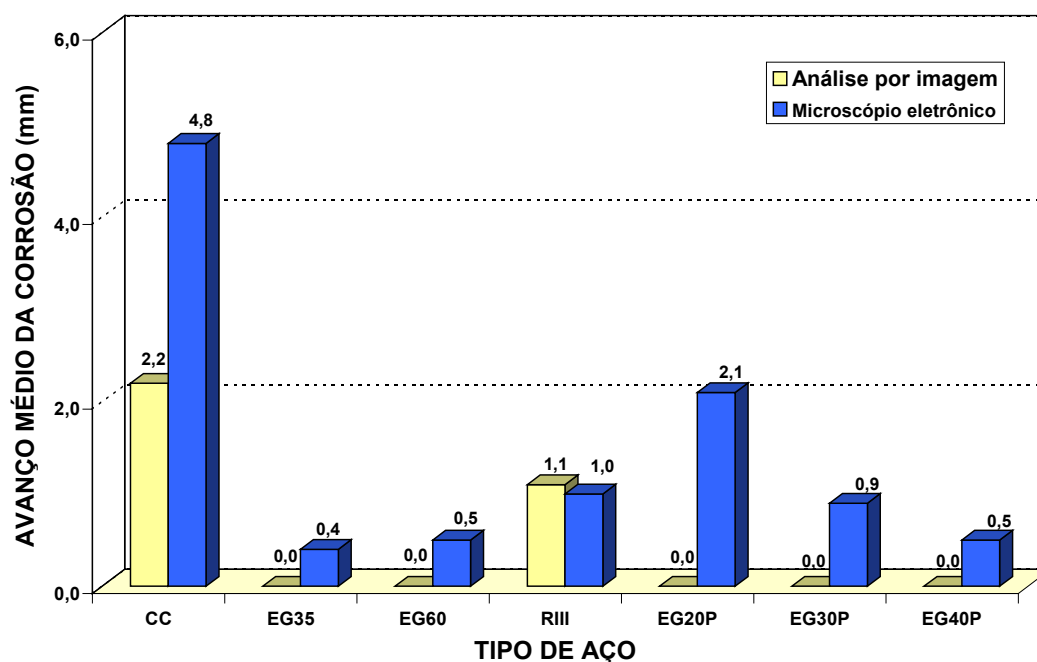


FIGURA 143 - Avanços de corrosão após três anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial, determinados pelos métodos de análise por imagem e microscopia eletrônica de varredura.

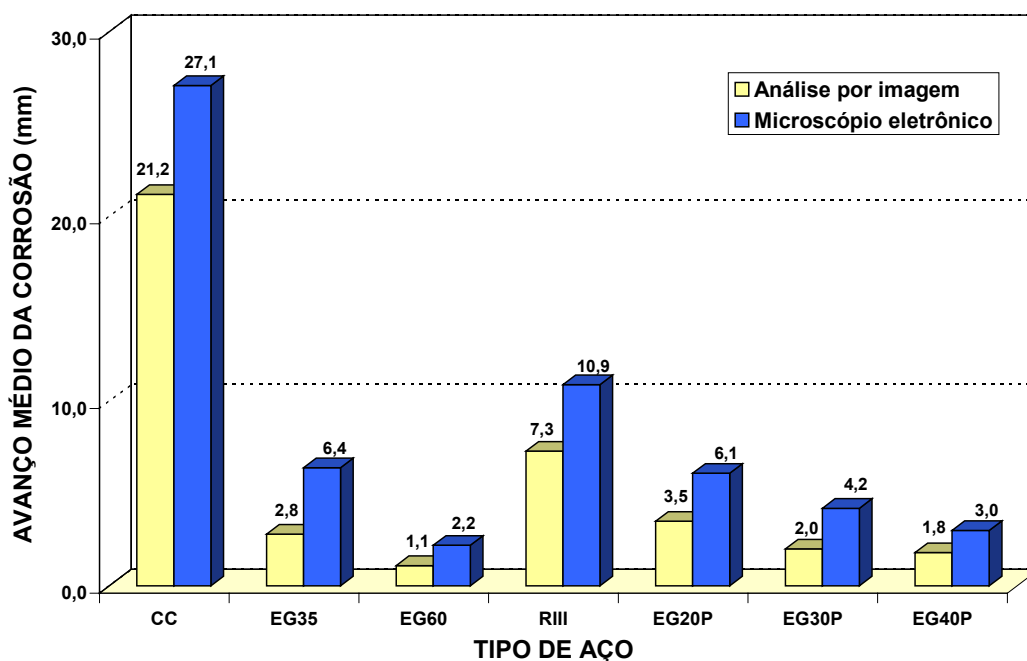


FIGURA 144 - Avanços de corrosão após três anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha, determinados pelos métodos de análise por imagem e microscopia eletrônica de varredura.

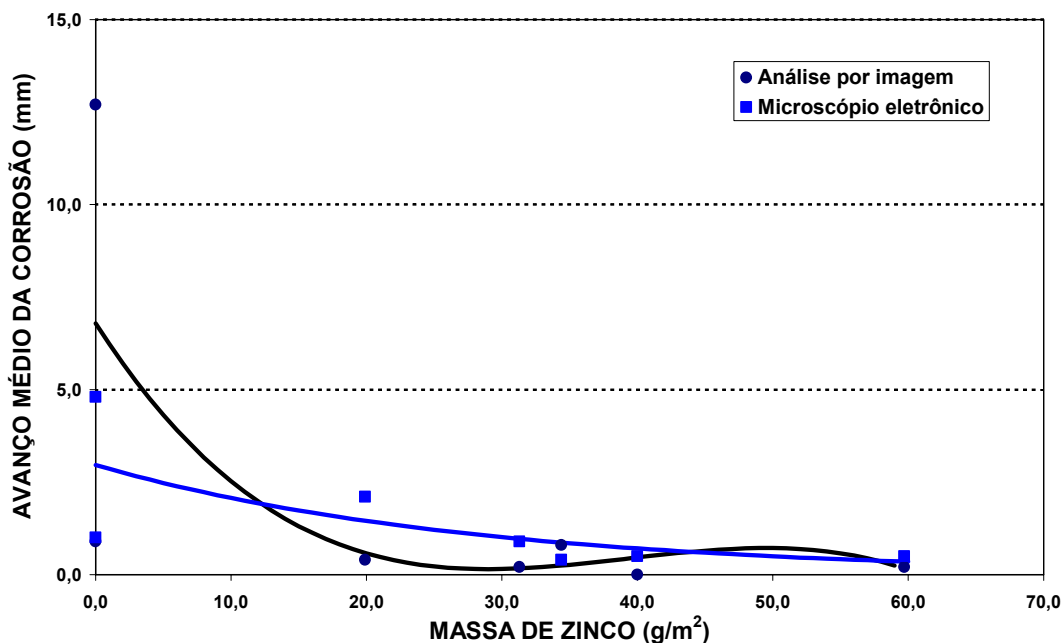


FIGURA 145 - Avanços de corrosão em função da massa de zinco, após três anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera industrial.

Pela figura 146, constata-se que a relação entre os dados de avanço da corrosão do teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha medidos por microscopia eletrônica de varredura e por análise de imagem ocorre entre 3 e 4 anos de exposição.

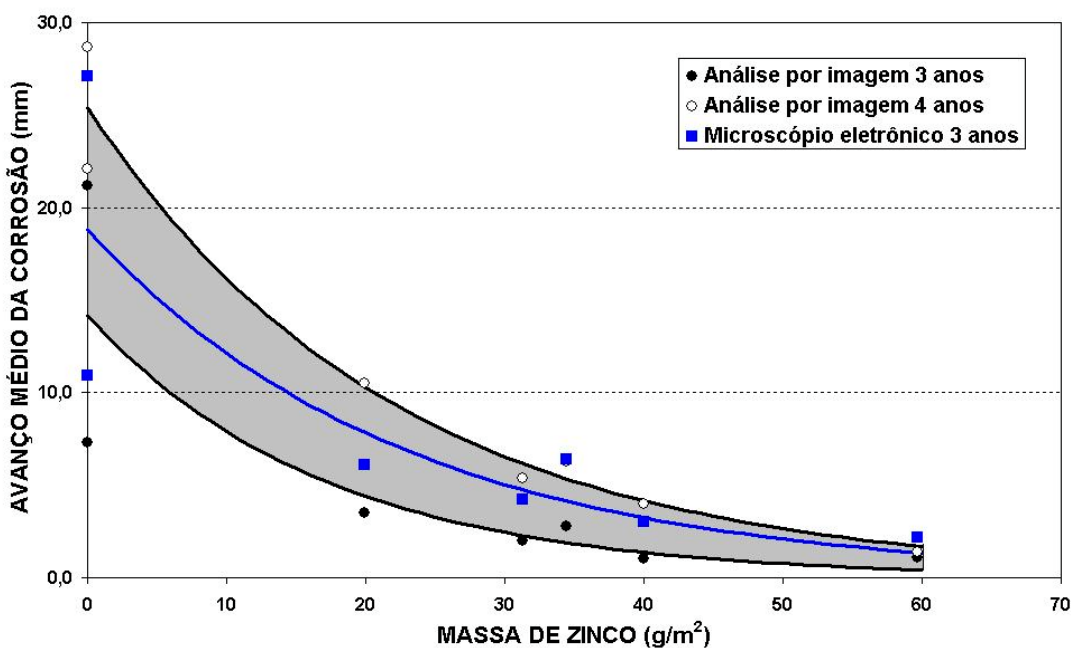


FIGURA 146 - Avanços de corrosão em função da massa de zinco, após três anos e quatro anos de teste não-acelerado de corrosão em atmosfera marinha.

Do exposto, conclui-se que o método de medir o avanço médio de corrosão por microscopia eletrônica de varredura não apresenta vantagens sobre o método convencional no caso dos testes não-acelerados de corrosão.

6. CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo mostraram que a massa de zinco e o substrato metálico exercem papéis preponderantes na resistência à corrosão dos aços eletro galvanizados, fosfatizados e pintados.

Os aços eletro galvanizados que têm o substrato metálico com característica de resistência à corrosão, tais como os aços Usigalve/Plus, apresentaram desempenho contra a corrosão superior ao dos aços Usigalve produzidos com substrato de aço sem característica de resistência à corrosão.

A redução pura e simples da espessura da camada de zinco dos aços eletro galvanizados não é uma boa alternativa para melhorar sua conformabilidade, pois dependendo da quantidade de zinco escolhida a resistência à corrosão desses aços torna-se inferior a dos aços com adições de cobre e cromo e sem revestimento de zinco.

A maior resistência à corrosão proporcionada pelo substrato metálico dos aços Usigalve/Plus (aço USI-R-COR-III) permite reduzir a massa de zinco desses aços até que sua resistência à corrosão iguale à dos aços Usigalve de maior massa de zinco e fabricados com substrato de aço carbono para estampagem. A produção de aços Usigalve/Plus com menor espessura de camada de zinco propiciaria um incremento na conformabilidade dos aços eletro galvanizados.

A camada de fosfato influencia na aderência de esquemas de pintura. Acima de um determinado valor, neste estudo em torno de $3,6 \text{ g/m}^2$, a aderência da película seca de tinta diminuiu com o aumento da massa de fosfato.

A aderência da película seca de tinta determinada segundo a norma NBR 11003 pode induzir a resultados contraditórios, pois a fita adesiva recomendada apresenta, em alguns casos, força de adesão inferior a de aderência da película de tinta. Neste estudo sugere-se utilizar o método da tração para determinar a aderência de esquemas de pintura.

O teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I permite diferenciar o desempenho contra a corrosão de aços revestidos ou não com zinco, fosfatizado e pintados. Portanto, esse teste é indicado para a avaliação da resistência à corrosão desses materiais.

O avanço médio e a penetração máxima de corrosão podem ser, em alguns casos, insuficientes para expressar a resistência à corrosão dos aços fosfatizados e pintados, principalmente para longos tempos de exposição em ambientes agressivos. Nessas situações, sugere-se avaliar a utilização da porcentagem média de área oxidada para explicar o desempenho dos aços.

A técnica de análise por imagem desenvolvida durante este estudo para medir o avanço médio da corrosão permite, também, a determinação da porcentagem de área oxidada dos corpos-de-prova após os testes de corrosão.

Para esquemas de pintura semelhantes ao utilizado nesse estudo pode-se empregar as curvas apresentadas nas figuras 107 e 136 como referência de cálculo da espessura da camada de zinco, caso contrário é necessário a construção de tais curvas. Por essas figuras, conclui-se que a massa mínima de zinco deverá ser de 20 g/m^2 e que para valores menores do que esse é melhor utilizar os aços com características de resistência à corrosão atmosférica (USI-R-COR-III) sem revestimento de zinco do que os aços revestidos com zinco. Acima de 60 g/m^2 não é indicada a utilização dos aços com adições de cobre e cromo, pois a proteção por barreira da camada de zinco é mais efetiva que a proteção contra a corrosão desses aços.

Para aplicações na indústria automobilística que demandam aços revestidos com zinco com massa de 50 g/m^2 a 60 g/m^2 é perfeitamente possível substituir esses aços pelo aço Usigalve/Plus com camada de zinco da ordem de 45 g/m^2 , com desempenho contra a corrosão similar ou melhor que os aços de maior massa de zinco.

7. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

As contribuições originais advindas deste estudo são descritas a seguir:

- Desenvolvimento de dispositivo para a determinação da aderência da película seca de tinta pelo método de tração, utilizando-se uma máquina de tração do tipo Instron. Com esse dispositivo pode-se quantificar a aderência de filmes orgânicos e a partir daí correlacioná-los com a resistência à corrosão de sistemas de pintura.
- Desenvolvimento de dispositivo experimental para determinar o avanço da corrosão e a porcentagem de área oxidada por técnica de análise de imagem. O equipamento desenvolvido permite determinar o avanço médio de corrosão e a porcentagem de área oxidada de modo fácil, preciso e rápido. A área de película de tinta avaliada foi ampliada para 100% da região de danificação mecânica feita sobre o corpo-de-prova. Com isso, o número de dados obtidos para cada corpo-de-prova foi ampliado de 10 a 15 para mais de 400, melhorando sensivelmente a análise dos resultados.
- A correlação entre a aderência da película seca de tinta e a massa de fosfato mostra a importância da aderência da película seca de tinta como parâmetro de controle do desempenho dos aços quanto a resistência à corrosão atmosférica.
- Desenvolvimento de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I que permite avaliar a resistência à corrosão de aços revestidos ou não com zinco, fosfatizados e pintados. O mecanismo de corrosão desse teste é similar àquele dos testes de corrosão não-acelerados com exposição ao intemperismo natural. As temperaturas envolvidas no teste Ciclado I são comuns à maioria das câmaras de testes cíclicos disponíveis no mercado.
- Utilização de aços com características de resistência à corrosão atmosférica na produção de aços revestidos com zinco, que além de melhorar a resistência à corrosão dos aços permite reduzir a espessura da camada de zinco favorecendo a conformabilidade desses materiais.

8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados deste estudo considerados relevantes foram os seguintes:

- O trabalho mostra a importância da massa de zinco na resistência à corrosão de aços eletrolgalvanizados fosfatizados e pintados. A redução pura e simples da massa de zinco com o objetivo de melhorar a conformabilidade dos aços eletrolgalvanizados e reduzir custos, pode levar a resultados de resistência à corrosão que comprometem a vida útil dos produtos fabricados com esses aços.
- A utilização de substratos metálicos mais resistentes à corrosão atmosférica, como os aços USI-R-COR-III, permite reduzir a massa de zinco dos aços eletrolgalvanizados sem comprometer sua resistência à corrosão atmosférica.
- Desenvolvimento de teste acelerado cíclico de corrosão Ciclado I. Esse teste, cujo mecanismo de corrosão é similar aos dos testes não-acelerados de corrosão com exposição ao intemperismo natural, permite avaliar a resistência à corrosão de aços revestidos ou não com zinco fosfatizados e pintados. As temperaturas envolvidas no teste Ciclado I são comuns à maioria das câmaras de ensaios cíclicos.
- O desenvolvimento de metodologia de avaliação do avanço médio de corrosão por análise de imagem possibilitou avaliar a região de danificação mecânica da película seca de tinta em toda sua extensão. Com isso, os dados obtidos são em maior número, permitem tirar conclusões com maior confiabilidade e ficam adequadamente disponíveis para serem interpretados por meio de qualquer programa estatístico para microcomputador. Essa mesma técnica torna exequível a determinação da porcentagem média de área oxidada, um parâmetro que auxilia na avaliação de materiais que apresentam película seca de tinta muito deteriorada após os testes de corrosão.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como estudos futuros sugerem-se os temas seguintes:

- Desenvolvimento de adesivos específicos para o teste de aderência de película seca de tinta;
- Avaliação da utilização da porcentagem de área oxidada como parâmetro de resistência à corrosão de aços fosfatizados e pintados;
- Avaliação da resistência à corrosão de aços galvanizados a quente produzidos com substrato metálico com características de resistência à corrosão, tais como os aços USI-R-COR-III e
- Utilização de métodos eletroquímicos na avaliação da resistência à corrosão de aços revestidos ou não com zinco, fosfatizados e pintados.

10. TRABALHOS PUBLICADOS

1. ALVARENGA, E. A.; MOREIRA, J. G.; BUONO, V. T. L. - Influência do Substrato Metálico na Resistência à Corrosão de Aços Eletro galvanizados Fosfatizados e Pintados In: Contribuição Técnica ao 60º Congresso Anual da ABM - Belo Horizonte, MG, 25 a 28 de julho de 2005.
2. 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: Contribuição Técnica ao 61º Congresso Anual da ABM - Rio de Janeiro, RJ, 24 a 27 de julho de 2006.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TECKCOMINCO - The Zinc Report January 2005.
2. VANWESEMAEL, J. - DIE-CASTING ENGINEER, pp. 26 march/2003.
3. ALVARENGA, E. A. et alli. Relatórios Internos de Pesquisa. CENTRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DA USIMINAS. Ipatinga-MG, 2006.
4. ANFAVEA - Anuário da Indústria Automobilística Brasileira. Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores. São Paulo, 2006. www.anfavea.com.br/anuario.html.
5. CARDIA, A. - Usiminas. CLSA MERGING MARKET, pp. 1 a 11, Feb. /2001.
6. PARANHOS, R. M. V.; ALVARENGA, E. A.; RODRIGUES, A. C. F.; LINS, V. F. C. - Evaluation Test of Atmospheric Corrosion resistance for Phosphatized and Painted Steels used in Civil Construction Industry. 5th NACE LATIN AMERICAN REGION CONGRESS AND 8th IBERO-AMERICAN CONGRESS OF CORROSION AND PROTECTION. Santiago do Chile, Oct./2003.
7. HISAMOTO, J.; IKEDA, K., SATOH, H. - Aspects of Peeling behavior of Electrogalvanized Steel Sheets with Emphasis on Coating Hardness. KOBELCO TECHNOLOGY REVIEW, n. 11, pp. 33-37, Jun. /1991.
8. URAI, M.; IWAYA, J.; ARIMURA, M.; SAKAI, H.; MIYAHARA, M. - Effects of Forming Conditions on Exfoliation of Galvannealed Steel Sheets. KOBELCO TECHNOLOGY REVIEW, n. 11, pp. 38-42, June/1991.
9. CÁRCEL, A. C.; FERRER-GIMÉNEZ, C.; GONZALO, G. - Determinación Experimental de los Factores que Controlan el Desprendimiento de Polvos en el Conformado de Chapas de Acero Recubiertas con Zn-Ni. REV. METAL. MADRID, vol. 31, n. 2, pp. 79-88, 1995.
10. PEREIRA, J. F. B.; ALVARENGA, E. A.; BARCELOS, H. - Influência de Revestimentos Metálicos no Valor "r" de Lankford de aços Laminados à Frio. XXXII SEMINÁRIO DE LAMINAÇÃO, PROCESSOS, PRODUTOS LAMINADOS E REVESTIDOS DA ABM, pp. 443-448. Curitiba, nov./1995.
11. KIKUCHI, K.; ISOBE, M.; KATO, C.; UCHIDA, M. - Corrosion of the Vehicles used in North America: Anti-corrosion Performance of Galvanized Steel Sheet in Several Parts of Vehicle. JSAE - SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN, pp. 205-210, 2001.
12. ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. S.; VIEIRA, J. R. M. - Mercado Nacional de Zinco: Evolução e Perspectivas. BNDES SETORIAL, n. 8. Rio de Janeiro, set./98.
13. GOODWIN, F. E. Zinc. In: BABOIAN, R. (Ed.) - Corrosion Testes and Standards; Application and Interpretation. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1995.
14. ALVARENGA, E. A.; SOUSA, J. G.; OLIVEIRA, G. A.; MACHADO, G. O. - Implantação da Linha de Galvanização Eletrolítica da Usiminas. CONTRIBUIÇÃO TÉCNICA N. 2359 ESPECIAL PARA A REVISTA METALURGIA & MATERIAIS. São Paulo, jan./1994.

15. ROBERTS, T. R. et al. - An outline of ARMCO'S New Electrogalvanizing Line and some of the Characteristics of Its Products. In: AESF FIFTH CONTINUOUS STRIP PLOTTING SYMPOSIUM. AMERICAN ELECTROPLATERS AND SURFACE FINISHERS SOCIETY. Orlando, 21p.
16. PETERSEN, V. - The Gravitel Process for Coating Steel Strip. STEEL TECHNOLOGY INTERNATIONAL, pp. 311-313, 1989.
17. QUANTIN, D.; DEPARIS, D.; CHARBONNIER, J. C. - Coated Steel Sheets for Automotive Industry. STEEL TECHNOLOGY INTERNATIONAL, pp. 245-250, 1990/1991.
18. KELLER, J. & COLIN, G. - Electroplated Steel Sheets for Automotive Applications. In: ALLEGRA, L. ED. CORROSION-RESISTANT AUTOMOTIVE SHEET STEELS. PROCEEDINGS OF A CONFERENCE IN CONJUNCTION WITH THE 1988 WORLD MATERIALS CONGRESS, pp. 97-125. Chicago, USA, Sept. /1988.
19. KAWASAKI, B. - Galvanized and Other Coated Sheets: Past, Present and Future. IN: ANNUAL CONFERENCE OF IISI, 23^a, pp. 111-112. Berlin, Oct. /1989.
20. DONON, Y. & BRUN, C. - Production D'Acier Galvanisé à Chaud deux Faces Destiné à l'Industrie Automobile. LA REVUE DE METALLURGIE - CIT (12), pp. 981-988, December/1988.
21. NORMA NBR 8.095 - Material Metálico Revestido e Não Revestido - Corrosão por Exposição à Atmosfera Úmida Saturada. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, jul./1983.
22. NORMA NBR 8.094 - Material Metálico Revestido e Não Revestido - Corrosão por Exposição à Névoa Salina. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, jul./1983.
23. BIESTEK, T.; WEBER, J. - Electrolytic and Chemical Conversion Coatings. PORTCULLIS PRESS LIMITED - REDHILL, 1^a English Edition, 1976.
24. RAUSCH, W. - The Phosphating of Metals. FINISHING PUBLICATIONS LTD.; 1^a English Edition, 1990.
25. GHALI, E. L.; POTVIN, J. R. A. - The Mechanism of Phosphating of Steel. CORROSION, vol. 12, pp. 583-594, 1972.
26. PAWLIG, O., TRETTIN, R. - Synthesis and Characterization of α -Hopeite, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. MATERIALS RESEARCH BULLETIN, vol. 34, n. 12/13, pp. 1959-1966, 1999.
27. ALVARENGA, E. A. - Estudo do Comportamento Eletroquímico do Zinco em Meios Ácidos Contendo Fosfatos. In: TESE DE MESTRADO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, São Carlos, São Paulo, 1991.
28. TEGEHALL, P. E.; VANNERBERG, N. G. - Nucleation and Formation of Zinc Phosphate Conversion Coating on Cold Rolled Steel. CORROSION SCIENCE, vol. 32, n. 5/6, pp. 635-652, 1991.
29. MACHU, W. - Influence du Traitement Préalable des Surfaces Métalliques sur les Structures des Revêtements Phosphatiques. CENTRE BELGE D'ÉTUDE DE LA CORROSION - CEBELCOR, rapport technique. n. 119. Bruxelles, jan./64.
30. LAUKONIS, J. V. - The Role of Oxide Films in the Zinc Phosphating of Steel Surfaces. INTERFACE CONVERSION FORM POLYMER COATINGS, Philip Weiss

- and G. Dale Cheever Editors. Symposium held at the General Motors Research Laboratories. American Elsevier Publishing Company, Inc., pp. 182-202. New York, 1968.
31. AMORIM, C. C. - Avaliação de Filmes de Fosfatização, via Técnica de Impedância Eletroquímica: Influência das Principais Variáveis do Processo. In: TESE DE MESTRADO APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (O. R. MATTOS orientador). Rio de Janeiro, 1989.
 32. BRETHERTON, N.; THOMPSON, G. E.; TURGOOSE, S. - An Electrochemical Investigation of the Development of Phosphate Conversion Coatings. CORROSION SCIENCE, vol. 35, n. 5-8, pp. 1297-1303, Great Britain, 1993.
 33. CHEEVER, G. D. - Formation and Growth of Zinc Phosphate Coatings. JOURNAL OF PAINT TECHNOLOGY, vol. 39, n. 504, pp 1-13, 1967.
 34. YOSHIHARA, T.; OKITA, H. - Phosphate Coating Techniques for Car Bodies. TRANSACTIONS ISIJ, vol. 23, n. 11, pp. 984-993, 1983.
 35. HONIG, U. - The Chemical Surface Treatment of Metal Strip or Coil and Metal Cans for Beverages. In: BONDER-TECHNIK 24. CHEMETALL GMBH Surface Treatment Division. Frankfurt, Jun./1990.
 36. SATO, N. - Interfacial Control between Phosphate Films and Electrodeposition Films on Coated Steels. n. 900838, pp. 916-925.
 37. MIRANDA, F. J. F.; SOUSA, J. G.; PINTO, J. A. - Mecanismo da Ação do Cobre na Melhoria da Resistência à Corrosão de Chapas de Aço Revestidas. In: XXXIX CONGRESSO ANUAL DA ABM. Belo Horizonte, Jul./1984.
 38. KARGOL, J. A.; JORDAN, D. L. - The Influence of Phosphorous Alloy Additions on the Zinc Phosphate Coating Formation on Cold Rolled Steels. CORROSION-NACE, vol. 38, n. 4, pp. 201-206, April/1982.
 39. SHIMIZU, Y.; TANAKA, K.; NISHIMURA, T. - Corrosion Properties of Cu-P Bearing Low Alloy Steels Exposed to Saline Environments with the Cyclic Variation between Wet and Dry. CORROSION ENGINEERING, v. 44, n. 8, pp. 515-525, 1995.
 40. KING, G. A.; PIKUL, S.; SHERMAN, N.; GANTHER, W. D. - Influence of Composition and Thickness on the Atmospheric Corrosion of Steel and Zinc and the Implications for Standards, Specifically ISO 9226. CORROSION, v. 57, n. 2, pp. 153-164, Feb./2001.
 41. TOWNSEND, H. E. - Effects of Alloying Elements on the Corrosion of Steel in Industrial Atmospheres. CORROSION, v. 57, n. 6, pp. 497-501, June/2001.
 42. YASUDA, A.; UMINO, S.; KYONO, K; YAMATO, K. - Cosmetic Corrosion of Zn Alloy Coated Sheet Steels. In: WORD MATERIALS CONGRESS - CORROSION RESISTANT AUTOMOTIVE SHEET STEELS, pp. 31-37. Chicago, 1988.
 43. MIYOSHI, Y.; OKA, J.; MAEDA, S. - Fundamental Research on Corrosion Resistance of Precoated Steel Sheets for Automobiles. TRANSACTION ISIJ, vol. 23, pp. 974-983, 1983.
 44. ROUDABUSH, L. A.; TOWNSEND, H. E.; McCUNE, D. C. - Update on the Development of an Improved Cosmetic Corrosion Test by the Automotive and Steel Industries. In: PROCEEDING 6th AUTOMOTIVE CORROSION & PREVENTION CONFERENCE SAE - SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS, n. 932334, pp. 53-6215. 1993.

45. PETSCHERL Jr., M. - SAE ACAP DIVISION 3 Project? Statistical Evaluation of Accelerated Corrosion Test Results and Correlation with Two-year, On Vehicle Field Results. In: PROCEEDING 5th AUTOMOTIVE CORROSION & PREVENTION CONFERENCE SAE - SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS, n. 912283, pp. 179-203. 1991.
46. DAVIDSON, D. D.; SCHUMACHER, W. A. - An Evaluation and Analysis of Commonly Used Accelerated Cosmetic Corrosion Tests Using Direct Comparisons with Actual Field Exposure. SAE - SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS, n. 912284, pp. 205-219. Oct./1991.
47. GRUNDMEIER, G.; SCHMIDT, W.; STRATMANN, M. - Corrosion Protection by Organic Coatings: Electrochemical Mechanism and Novel Methods of Investigation. ELECTROCHIMICA ACTA, v. 45, pp. 2515-2533, 2000.
48. SAKAE, F.; HIROSHI, K.; CHIAKI, K. - Assessment and Application Technologies for Automotive Materials (Perforation) - techniques for Corrosion Resistance and Perforation Feedback for Automotive Steel Materials. JFE TECHNICAL REPORT, n. 4, pp. 9-16, Nov./2004.
49. LEIDHEISER JR, H. - Towards a Better Understanding of Corrosion beneath Organic Coatings. CORROSION, v. 39, n. 5, May/1983.
50. FÜRBEETH, W.; STRATMANN, M. - Scanning Kelvin Probe Investigations on the Delamination of Polymeric Coatings from Metallic Surfaces. PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, v. 39, n. 1, pp. 23-29, 2000.
51. 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, n. 2, pp. 207-227, Feb./2001.
52. FÜRBEETH, 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, pp. 229-241, 2001.
53. FÜRBEETH, W.; STRATMANN, M. - The Delamination of Polymeric Coatings from Electrogalvanised Steel - A Mechanistic Approach. Part 3: Delamination Kinetics and Influence of CO₂. CORROSION SCIENCE, v. 43, pp. 243-254, 2001.
54. REKNERS, U.; KALNINS, M. - Evaluation of the Protective Properties of Organic Coatings by Using Tape and Blistering Tests. PROGRESS IN ORGANIC COATING, vol. 38, pp. 35-42, 2000.
55. TADA, E.; SUGAWARA, K.; KANEKO, H. - Distribution of pH during Galvanic Corrosion of a Zn/Steel Couple. ELECTROCHIMICA ACTA, v. 49, pp. 1019-1026, 2004.
56. HAYASHI, K. - The Cosmetic Corrosion Mechanism and Corrosion Resistance of Zinc Alloy Coated Steel Sheet. JOURNAL OF MATERIALS AND PRODUCT TECHNOLOGY, vol. 6, n. 1, pp. 9-25, 1991.
57. NORMA NBR 10.443 - Tintas - Determinação da Espessura da Película Seca - Método de Teste. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, agosto/1988.
58. NORMA NBR 11.003 - Tintas - Determinação da Aderência. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, abril/1990.

59. NORMA NBR 8754 - Corpos-de-prova Revestidos e Expostos a Ambientes Corrosivos. Método de Avaliação. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, fevereiro, 1985.
60. NORMA ISO 9223:1992 (E) - Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of Atmospheres - Classification. ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. 1992.
61. Standard GM 9540P - Method B - General Motors Engineering Standards Materials and Processes Procedures Accelerated Corrosion Test - Method B. July 1991.
62. NORMA ISO 11474 - Corrosion of metals and Alloys - Corrosion Tests in Artificial Atmosphere - Accelerated Outdoor Test by Intermittent Spraying of Salt Solution. ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Sept./1993.
63. NORMA NBR 7011 - Materiais Metálicos Revestidos por Pintura - Teste Não-acelerado de Corrosão - Método de Teste. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, dezembro/1981.
64. COSTA NETO, P. L. O. - Estatística. EDITORA EDGARD BLÜCHER LTDA. São Paulo, 1992.
65. MIYOSHI, Y. - Evaluation Technology of Corrosion Behavior for Automotive Steel Sheet. ISIJ INTERNATIONAL, vol. 31, n. 2, pp. 122-133, 1991.
66. ALVARENGA, E. A.; CARNEIRO, R. A.; LOPES, P.; PARANHOS, R. M. V.; LINS, V. F. C. - Mecanismo do Processo Corrosivo em Aços com Revestimentos Metálico e por Pintura submetidos a Testes de Corrosão. In: 7º COTEC - CONFERENCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS e XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO - COBRASCORR. Florianópolis, setembro/2003.
67. MORCILO, M.; ALMEIRA, E.; ROSALES, B.; URUCHURTU, J.; MARROCOS, M. - Corrosion y Proteccion de Metales em lãs Atmosferas de Iberoamerica. Parte I - Mapas de Iberoamerica de Corrosividad Atmosférica (Proyecto MICAT, XV, 1/CYTED). Madrid, 1999.
68. VAN OOIJ, W. J.; JOSSIC, T. - Mechanism of Automotive Steel Corrosion in Salt Spray, Scab, Filiform and Atmospheric Conditions. SAE - SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS, n. 870647, pp. 1-15. Detroit, Michigan, Feb./1987.
69. SHORT, M.; R.; ZHOU, S.; DENNIS, J. K. - Electrochemical Studies on the Corrosion of a range of Zinc Alloy Coated Steel in Alkaline Solutions. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, vol. 79, pp. 218-224, 1996.
70. YADAV, A. P.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. - Electrochemical Impedance Study on Galvanized Steel Corrosion under Cyclic Wet-dry Conditions - Influence of Time of Wetness. CORROSION SCIENCE, v. 46, pp. 169-181, 2004.
71. ALVARENGA, E. A.; MOREIRA, J. G.; BUONO, V. T. L. - INFLUÊNCIA DA MASSA DA CAMADA DE ZINCO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS ELETROGALVANIZADOS FOSFATIZADOS E PINTADOS. In: Contribuição Técnica ao 61º Congresso Anual da ABM - Rio de Janeiro, RJ, 24 a 27 de Julho de 2006.

ANEXOS

1. Resultados de determinação de fases e orientação cristalográfica da camada de zinco de aços eletro galvanizados por difratometria de raios-X;
2. Resultados de determinação de fases na camada de fosfato de aços eletro galvanizados por difratometria de raios-X;
3. Monitoramento ambiental da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG;
4. Monitoramento ambiental da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG;
5. Monitoramento ambiental da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ

A.1 - RESULTADOS DE DETERMINAÇÃO DE FASES E ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA DA CAMADA DE ZINCO DE AÇOS ELETROGALVANIZADOS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

TABELA A.I - Textura Cristalográfica da camada de zinco dos aços Usigalve e Usigalve/Plus

TEXTURA CRISTALOGRÁFICA DA CAMADA DE ZINCO					
ÍNDICE (hkl – Zn)	USIGALVE 35/35 g/m ²	USIGALVE 60/60 g/m ²	USIGALVE/ PLUS 20/20 g/m ²	USIGALVE/ PLUS 30/30 g/m ²	USIGALVE/ PLUS 40/40 g/m ²
002 – basal	3,265	1,041	0,549	1,824	1,057
105 - PBA	1,753	1,853	0,811	1,683	1,338
104 - PBA	3,699	4,201	2,202	3,938	3,858
103 - PBA	1,786	4,278	5,324	4,921	4,990
114 - PBA	1,488	2,585	4,124	2,512	3,788
102 - PAA	1,309	2,118	2,949	1,297	1,575
112 - PAA	0,308	0,140	0,587	0,425	0,523
101 - PAA	0,320	0,282	1,101	0,446	0,499
110 - PRI	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
100 - PRI	0,016	0,008	0,072	0,025	0,028
OBS.: PBA = piramidal de baixo ângulo; PAA = piramidal de alto ângulo; PRI = prismático					

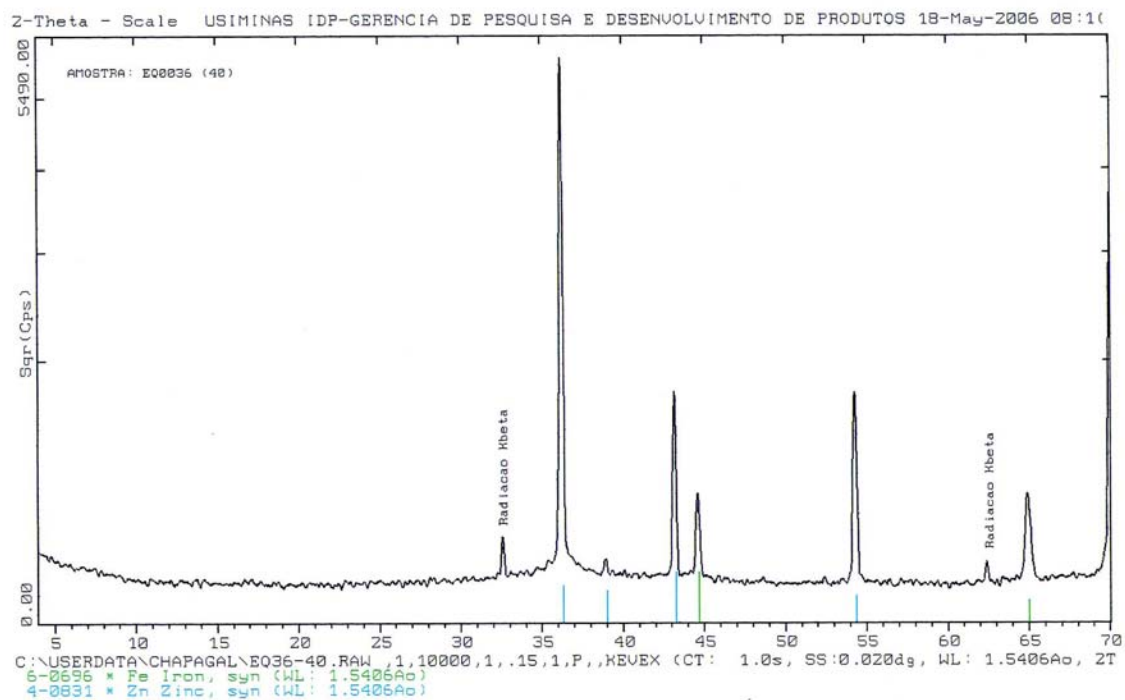


FIGURA A.1 - Resultado de determinação de fases na camada de zinco do aço Usigalve 35/35 g/m² por difratometria de raios-X.

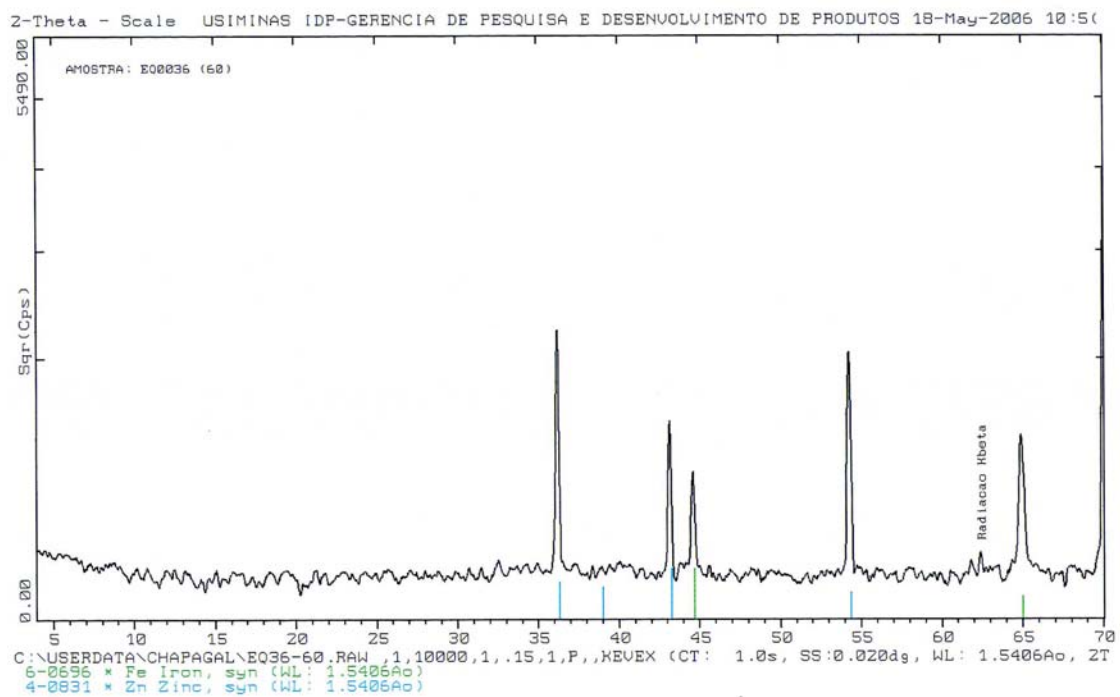


FIGURA A.2 - Resultado de determinação de fases na camada de zinco do aço Usigalve 60/60 g/m² por difratometria de raios-X.

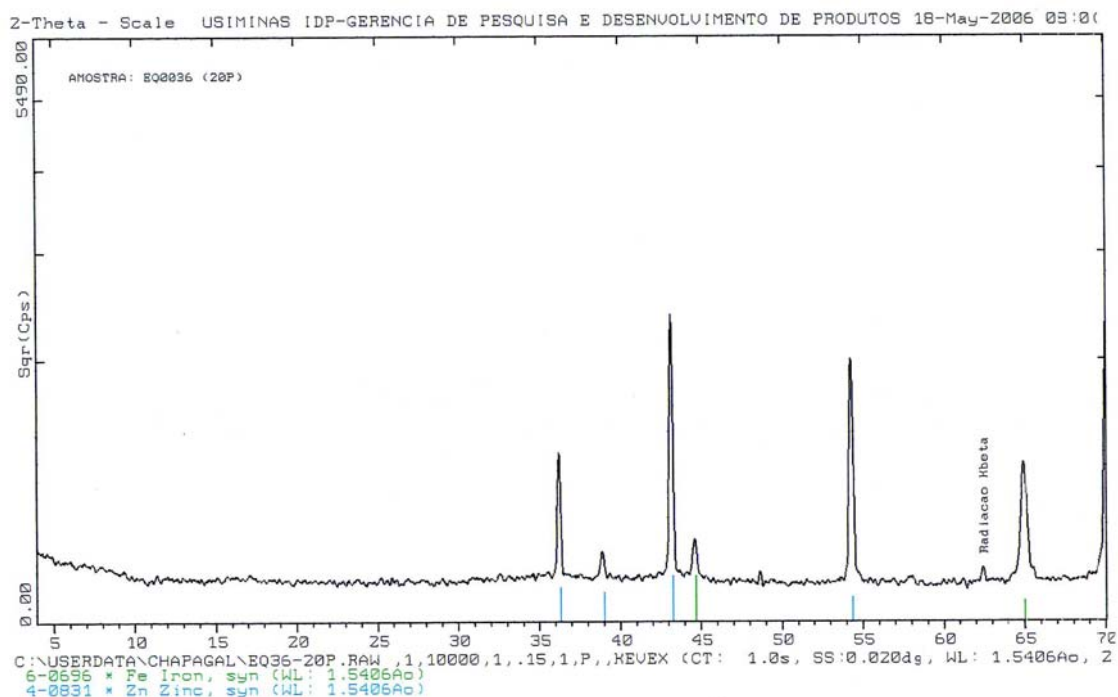


FIGURA A.3 - Resultado de determinação de fases na camada de zinco do aço Usigalve/Plus 20/20 g/m^2 por difratometria de raios-X.

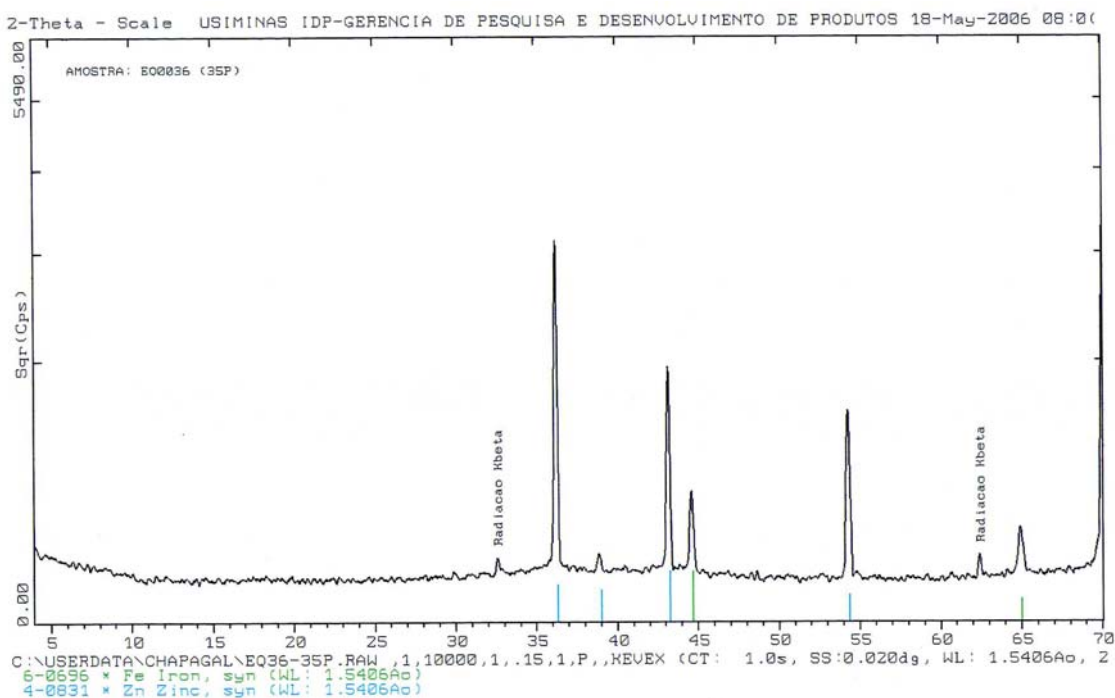


FIGURA A.4 - Resultado de determinação de fases na camada de zinco do aço Usigalve/Plus 30/30 g/m^2 por difratometria de raios-X.

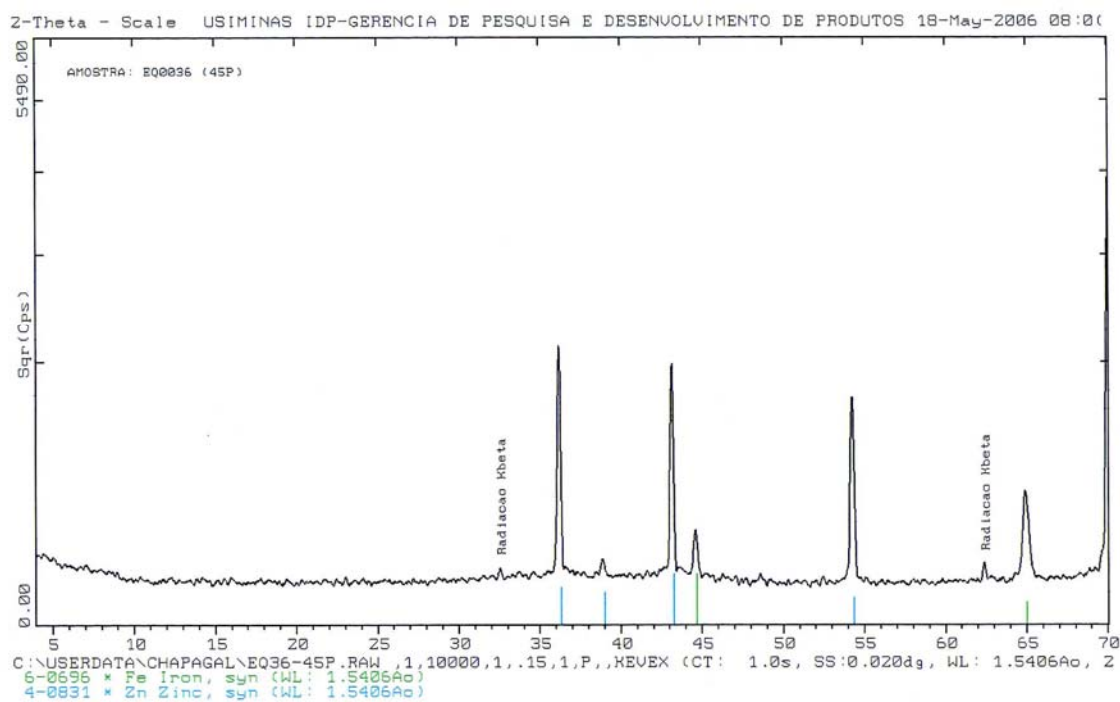


FIGURA A.5 - Resultado de determinação de fases na camada de zinco do aço Usigalve/Plus 40/40 g/m² por difratometria de raios-X.

A.2 - RESULTADOS DE DETERMINAÇÃO DE FASES NA CAMADA DE FOSFATO DE AÇOS ELETROGALVANIZADOS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

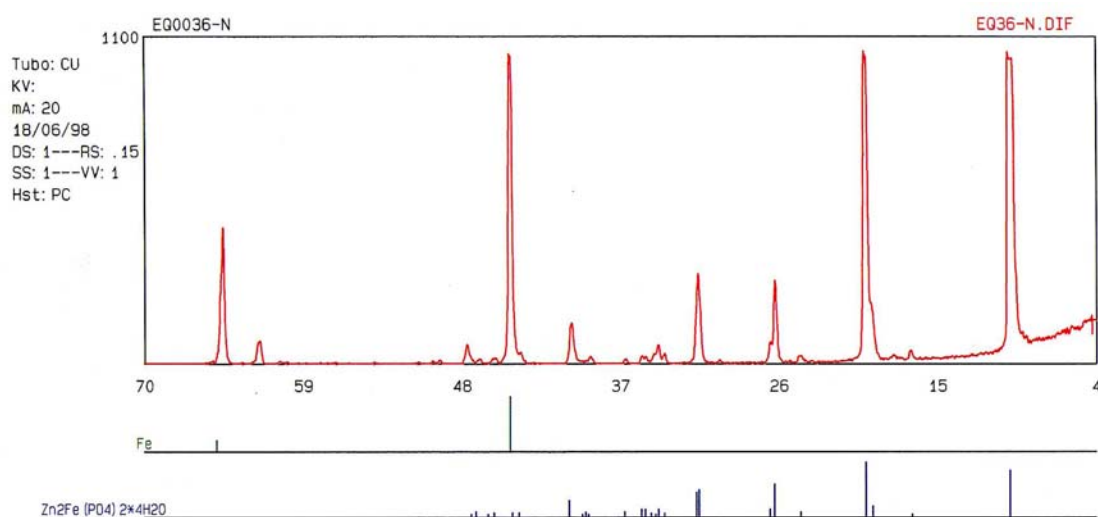


FIGURA A.6 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço carbono para estampagem por difratometria de raios-X.

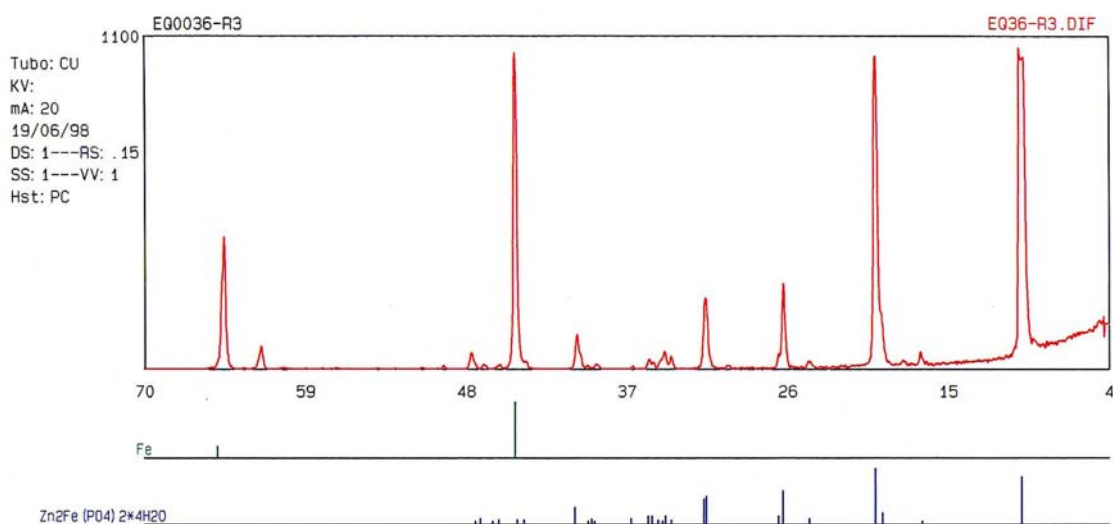


FIGURA A.7 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço USI-R-COR-III por difratometria de raios-X.

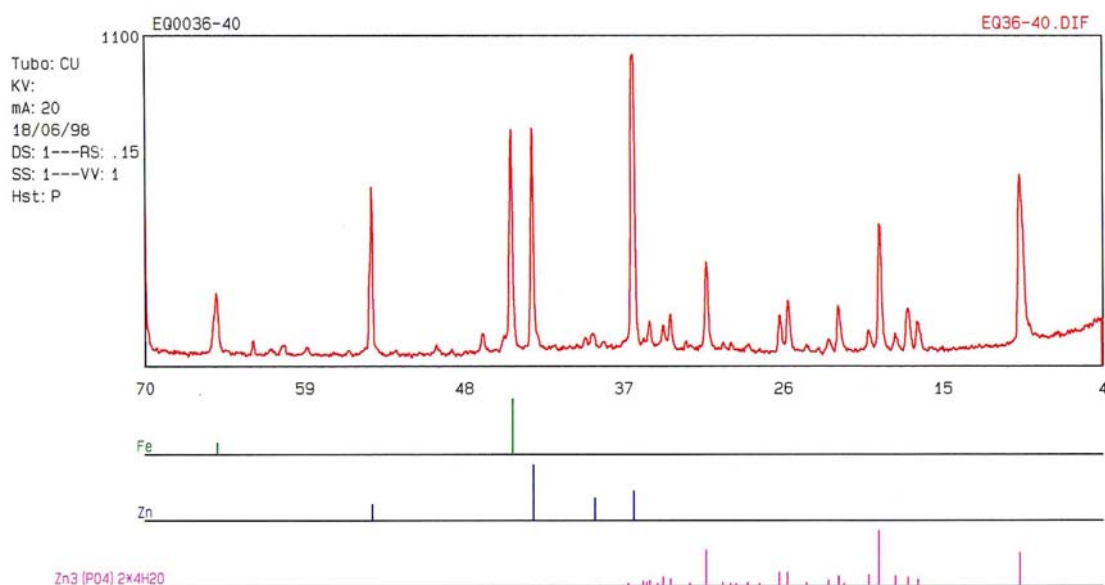


FIGURA A.8 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço Usigalve 35/35 g/m² por difratometria de raios-X.

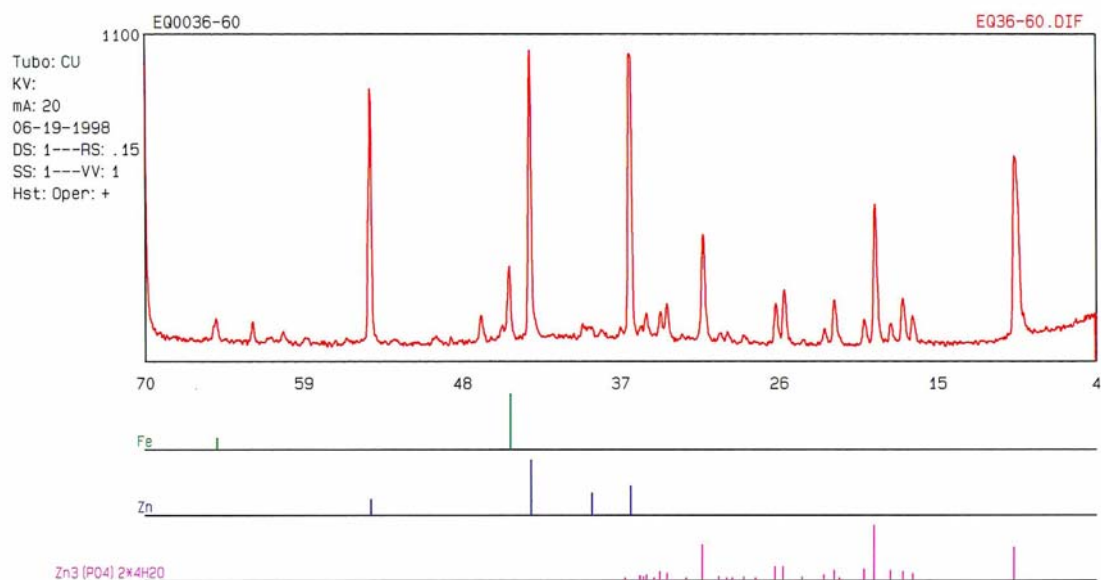


FIGURA A.9 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço Usigalve 60/60 g/m² por difratometria de raios-X.

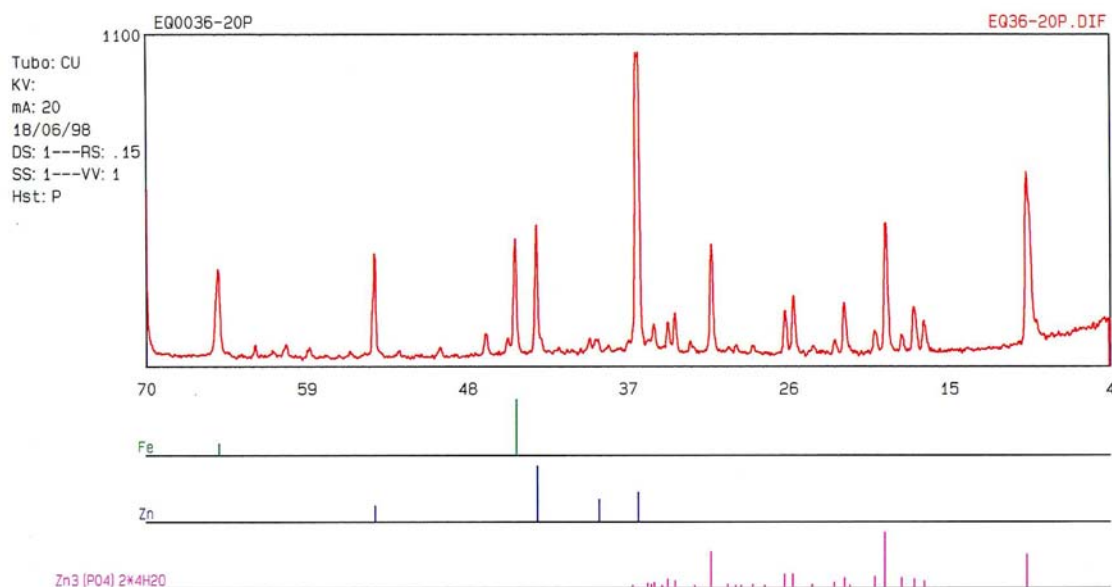


FIGURA A.10 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço Usigalve/Plus 20/20 g/m² por difratometria de raios-X.

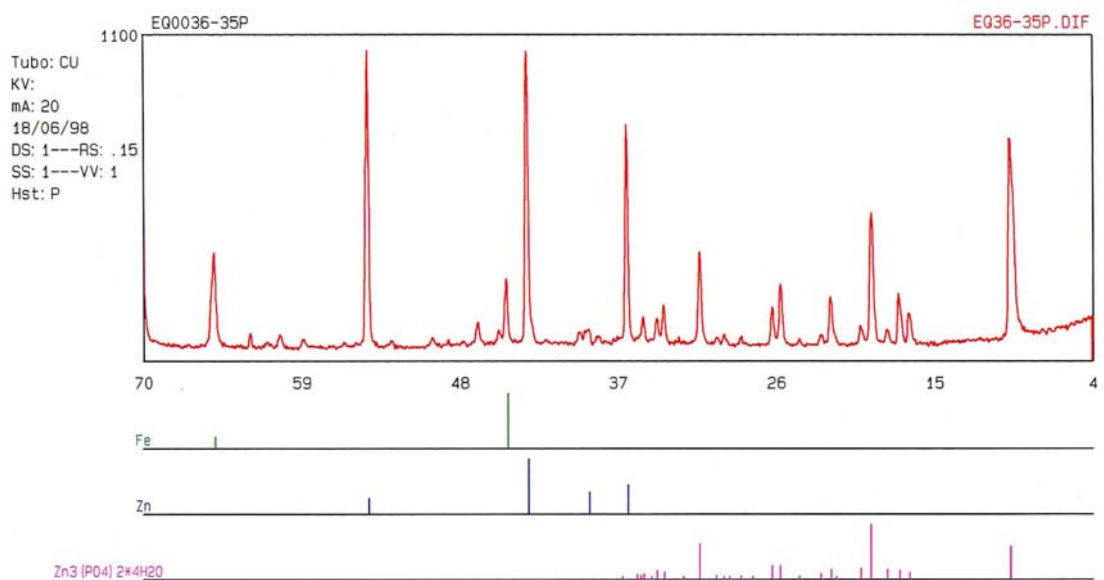


FIGURA A.11 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço Usigalve/Plus 30/30 g/m² por difratometria de raios-X.

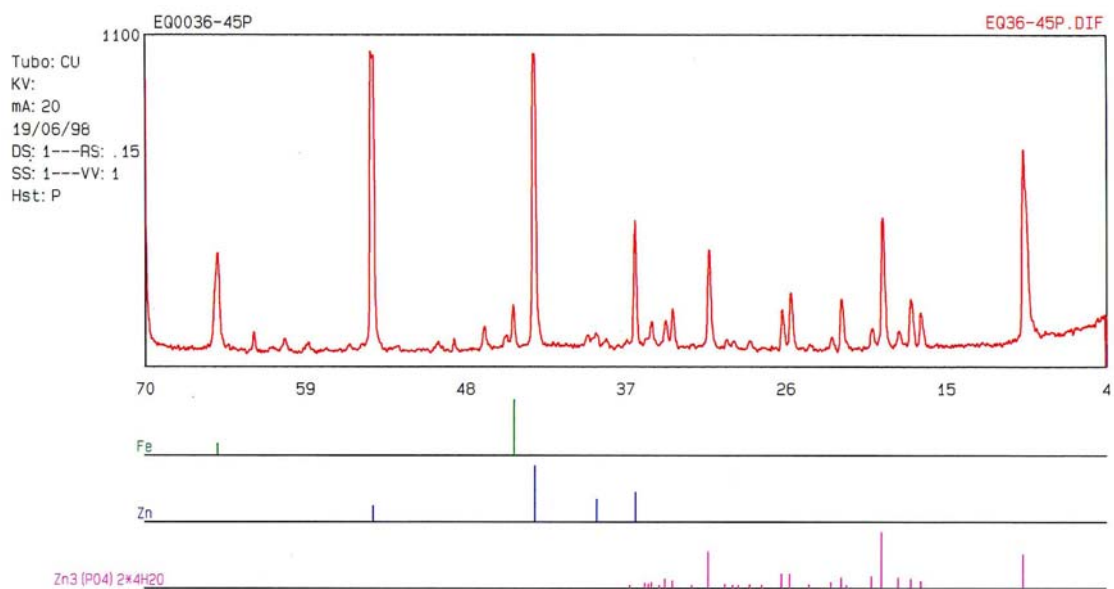


FIGURA A.12 - Resultado de determinação de fases na camada de fosfato do aço Usigalve/Plus 40/40 g/m² por difratometria de raios-X.

A.3 - MONITORAMENTO AMBIENTAL DA MINIESTAÇÃO DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA INDUSTRIAL DE IPATINGA-MG

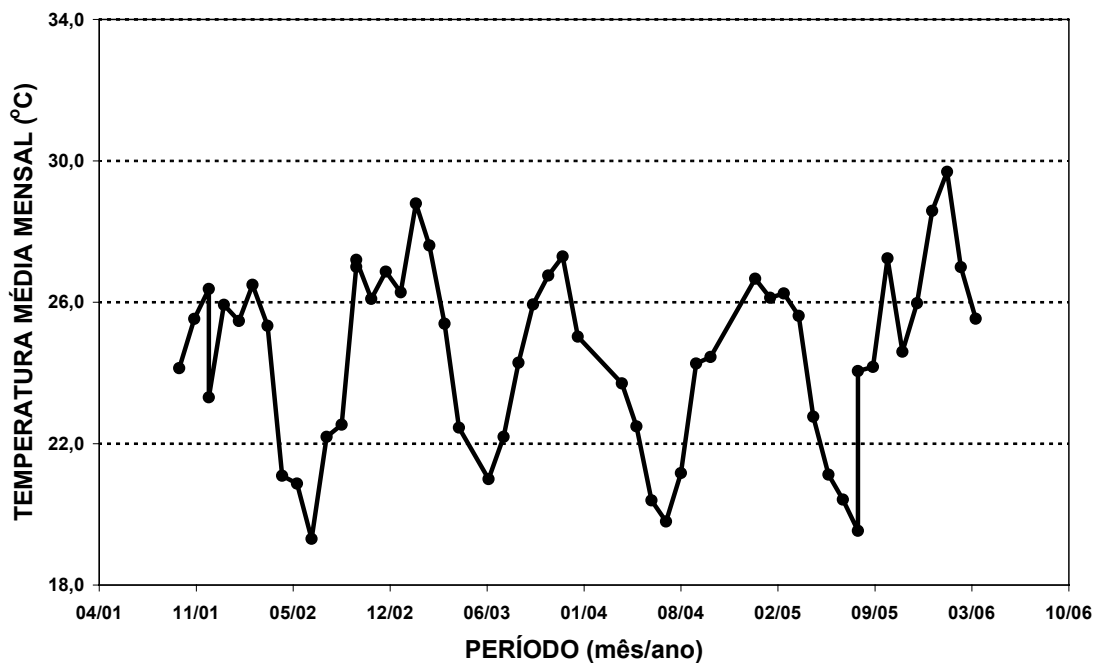


FIGURA A.13 - Temperatura média mensal da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.

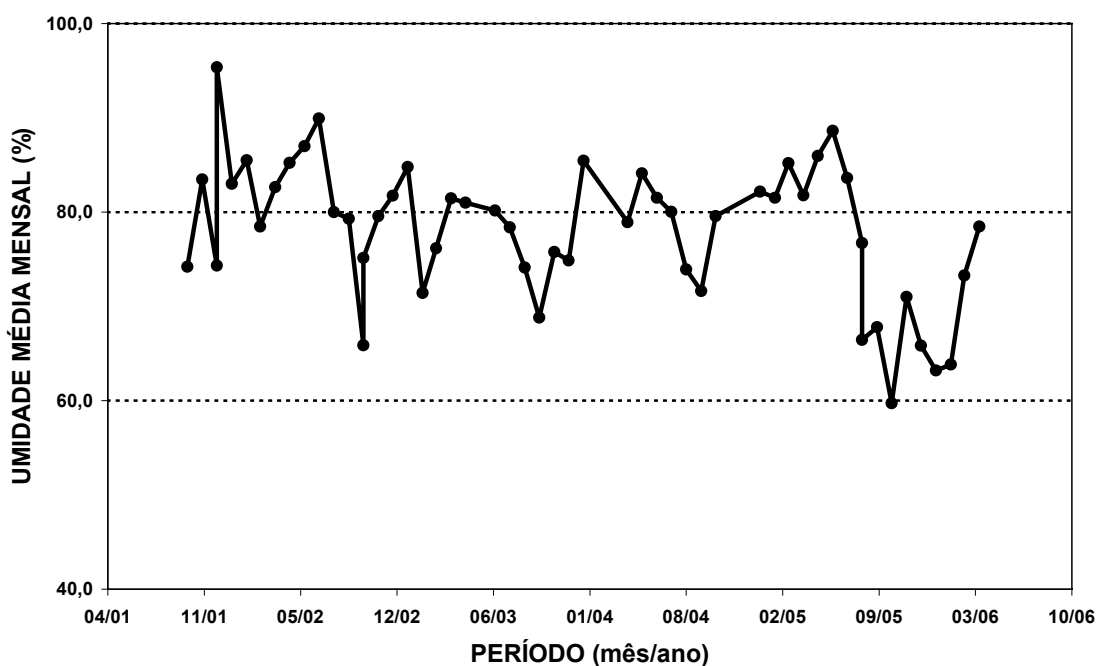


FIGURA A.14 - Umidade média mensal da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.

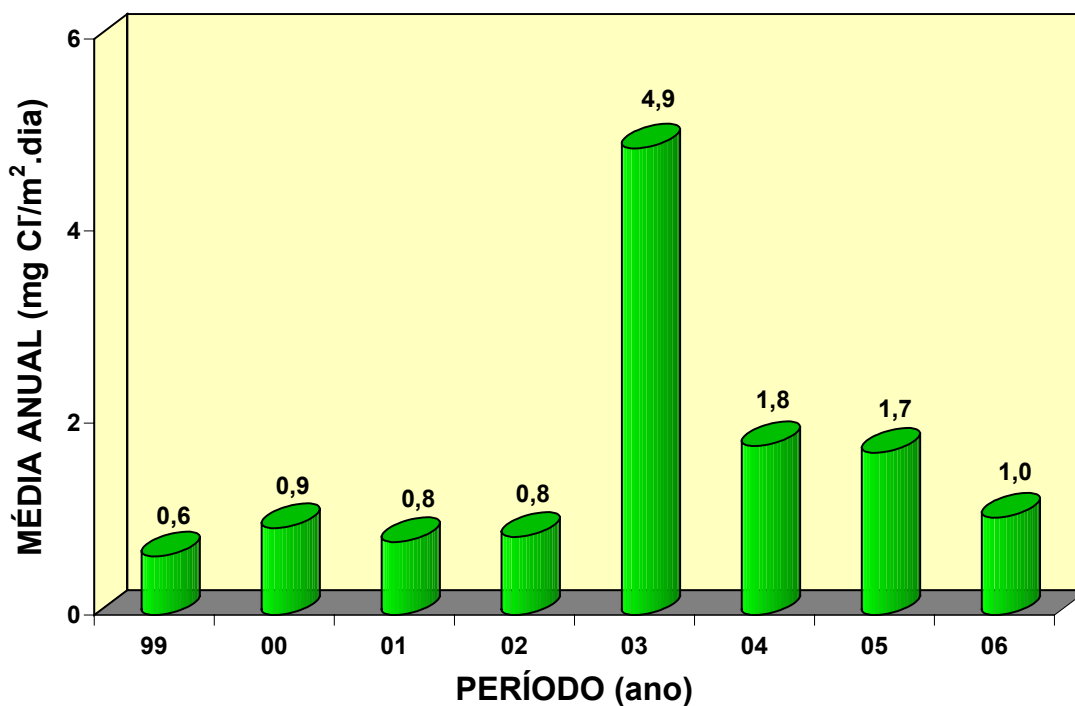


FIGURA A.15 - Teor de cloreto médio anual da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.

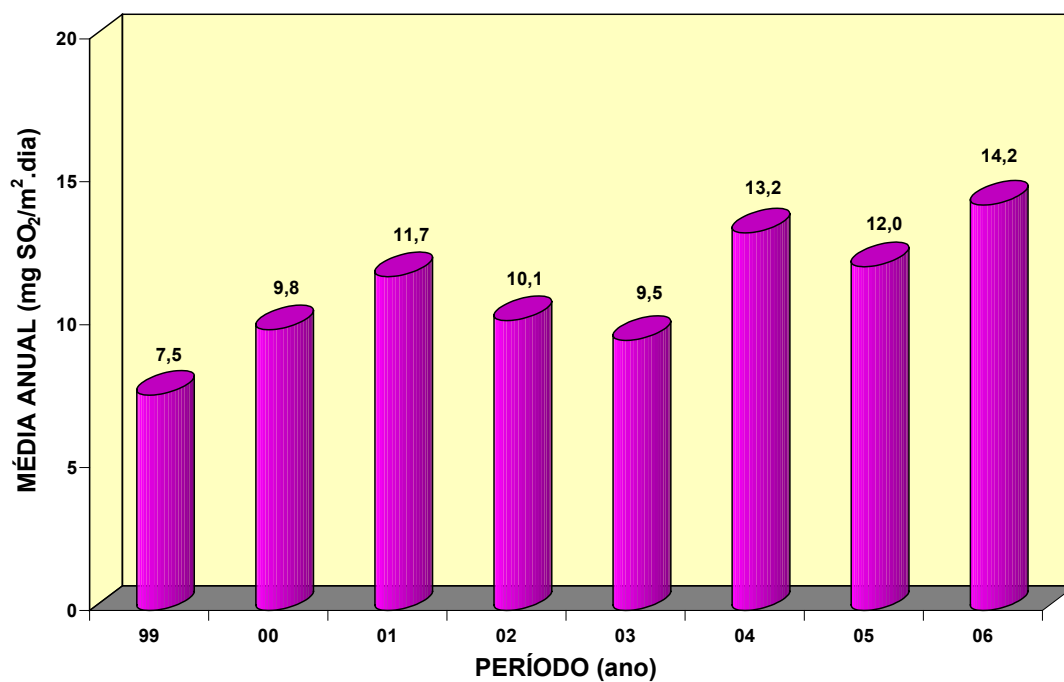


FIGURA A.16 - Teor de sulfato médio anual da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.

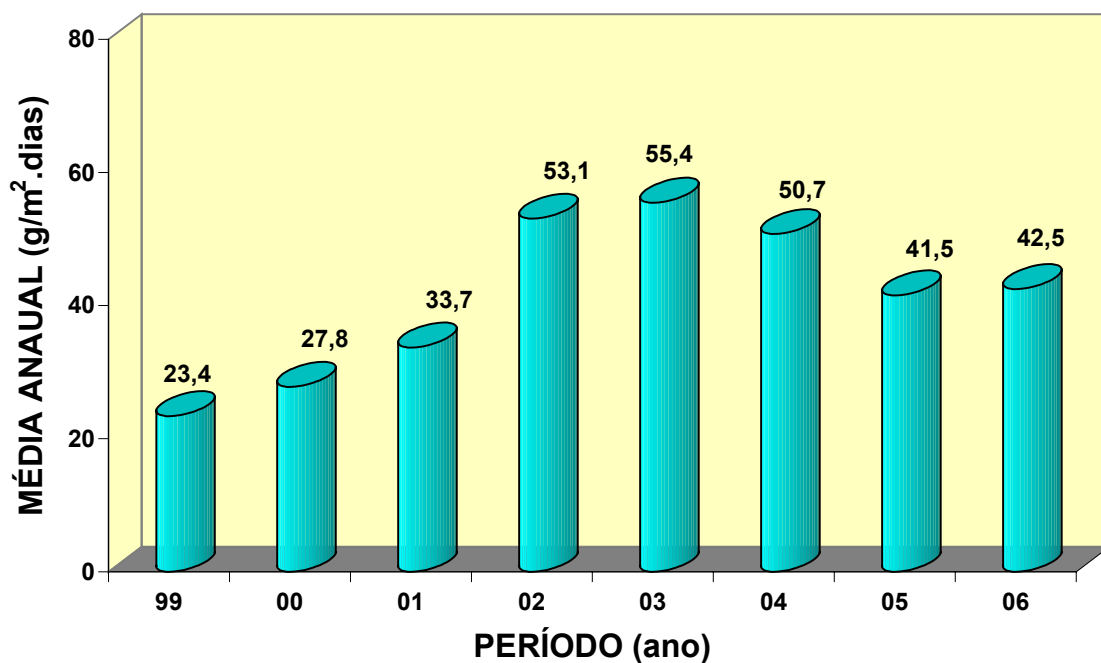


FIGURA A.17 - Teor de partículas sedimentáveis média anual da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.

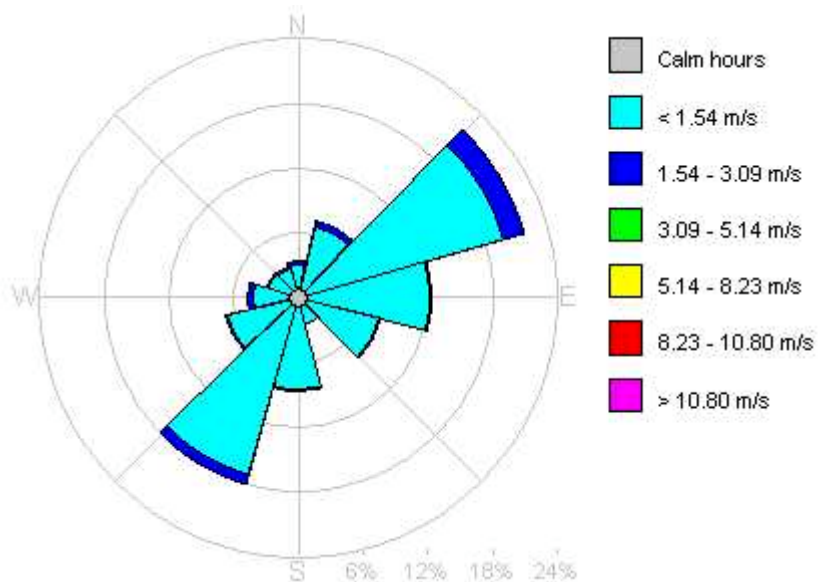


FIGURA A.18 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG em 2004.

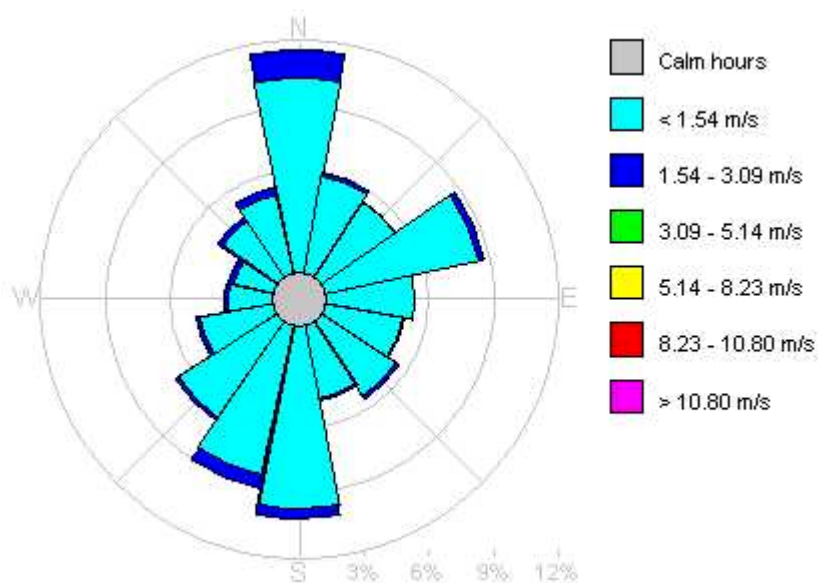


FIGURA A.19 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG em 2005.

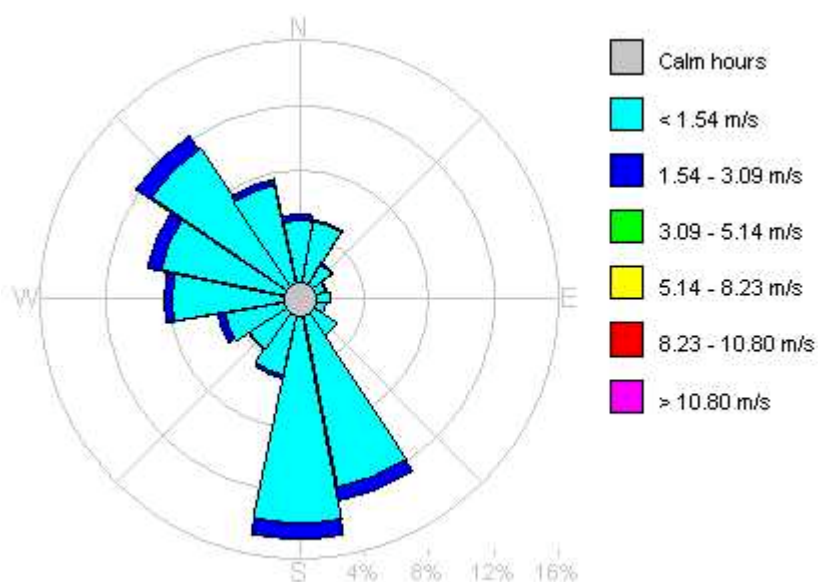


FIGURA A.20 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Miniestação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG em 2006.

A.4 - MONITORAMENTO AMBIENTAL DA ESTAÇÃO DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA INDUSTRIAL DE IPATINGA-MG

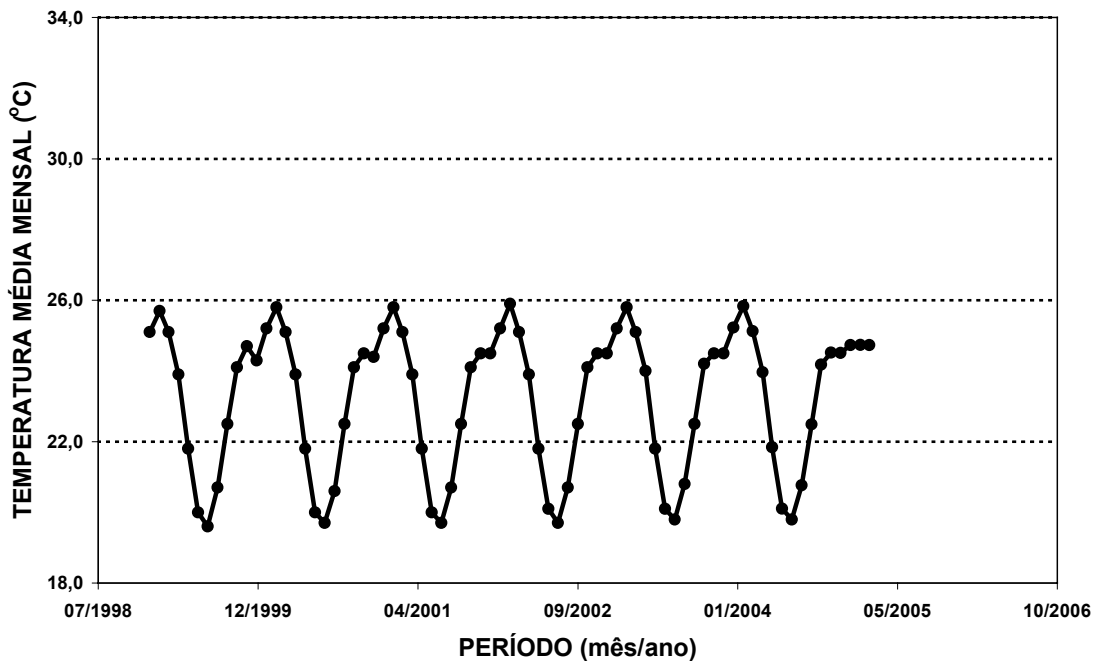


FIGURA A.21 - Temperatura média anual da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.

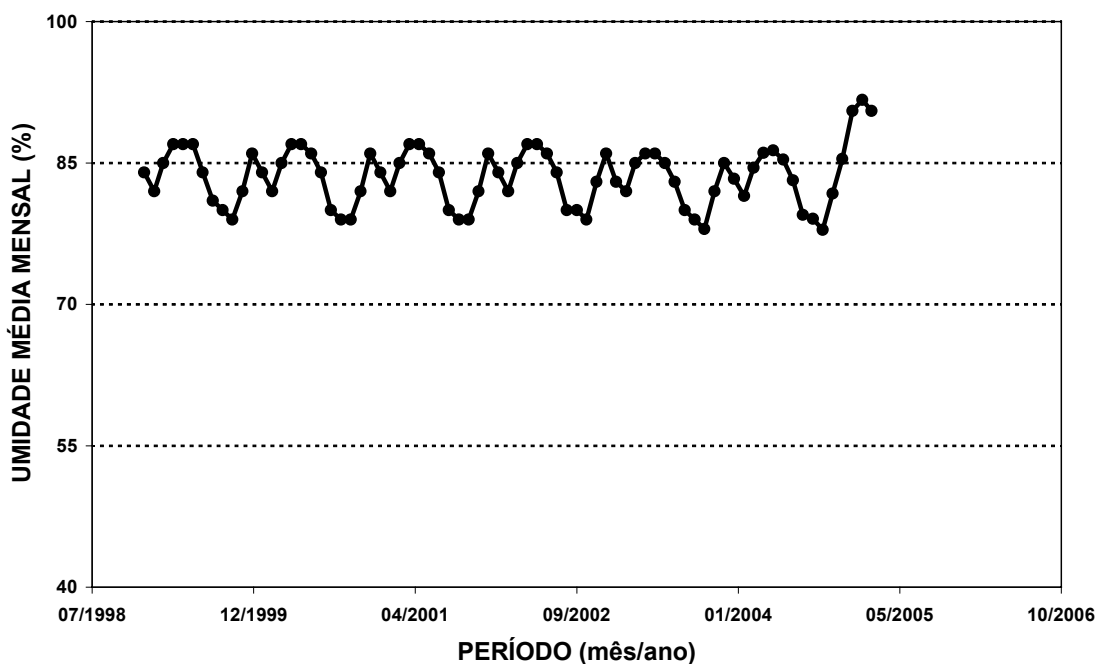


FIGURA A.22 - Umidade média anual da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.

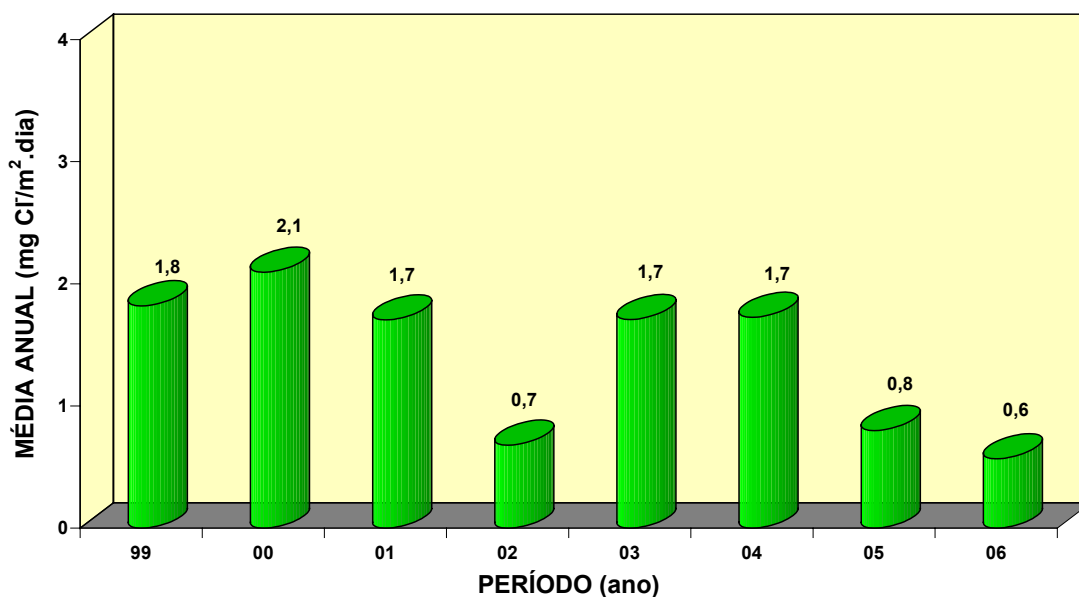


FIGURA A.23 - Teor de cloreto médio anual da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.

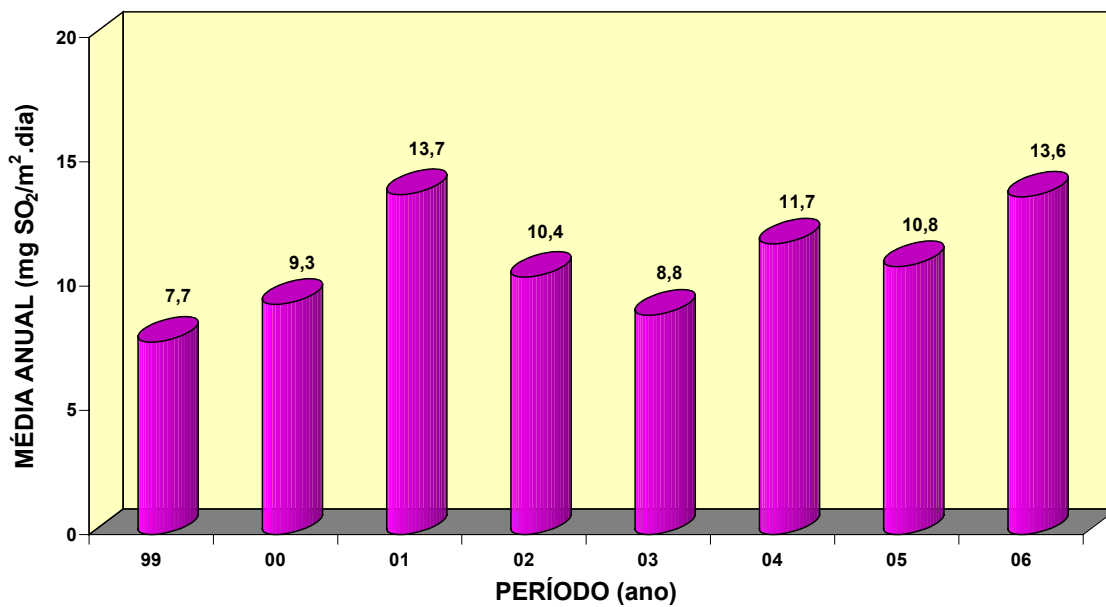


FIGURA A.24 - Teor de sulfato médio anual da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.

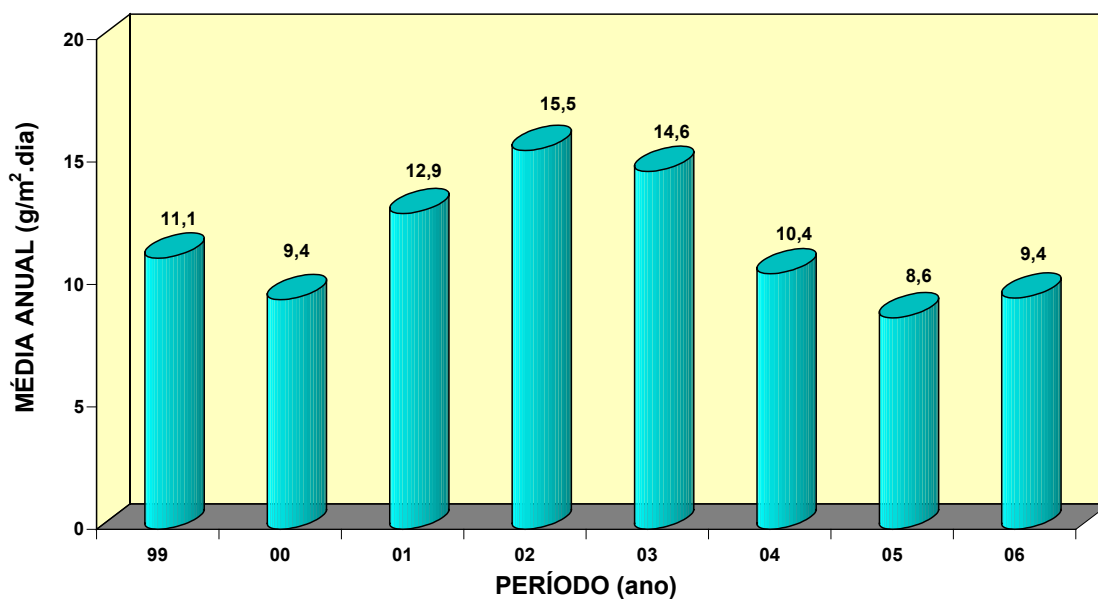


FIGURA A.25 - Teor de partículas sedimentáveis média anual da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG.

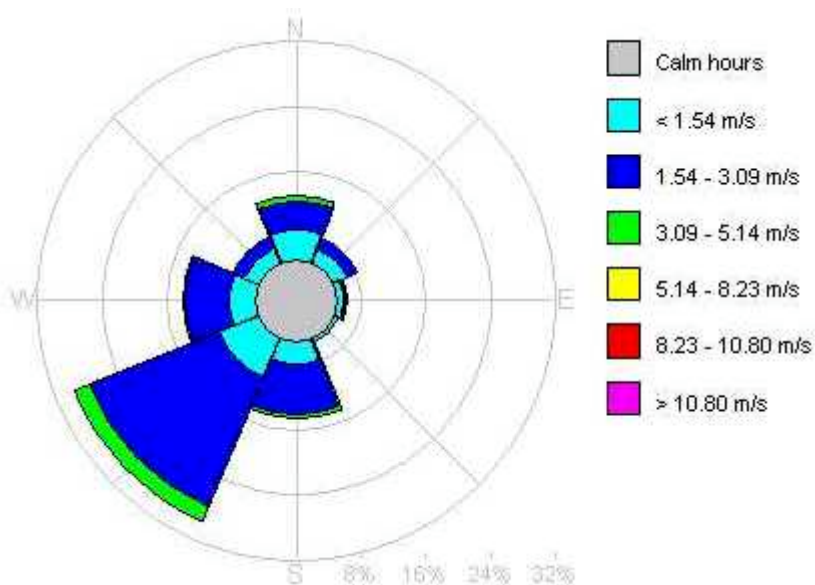


FIGURA A.26 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG em 2004.

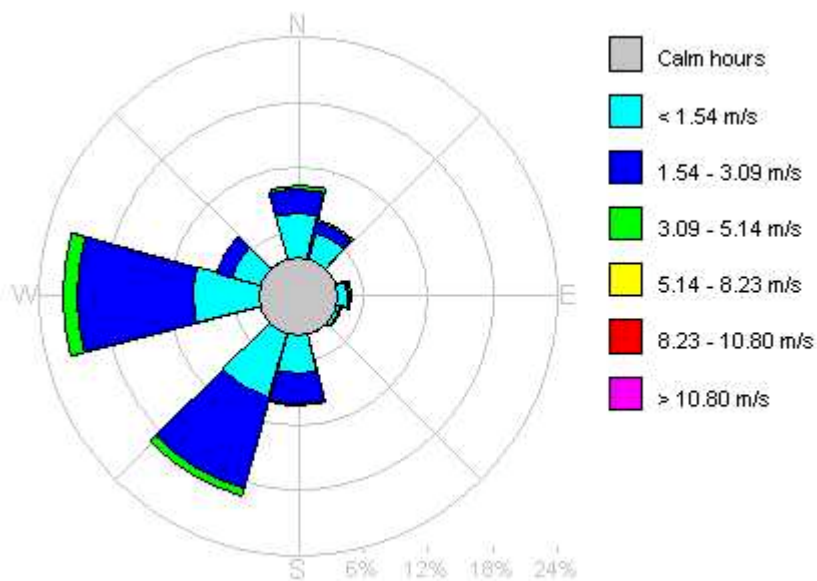


FIGURA A.27 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG em 2004.

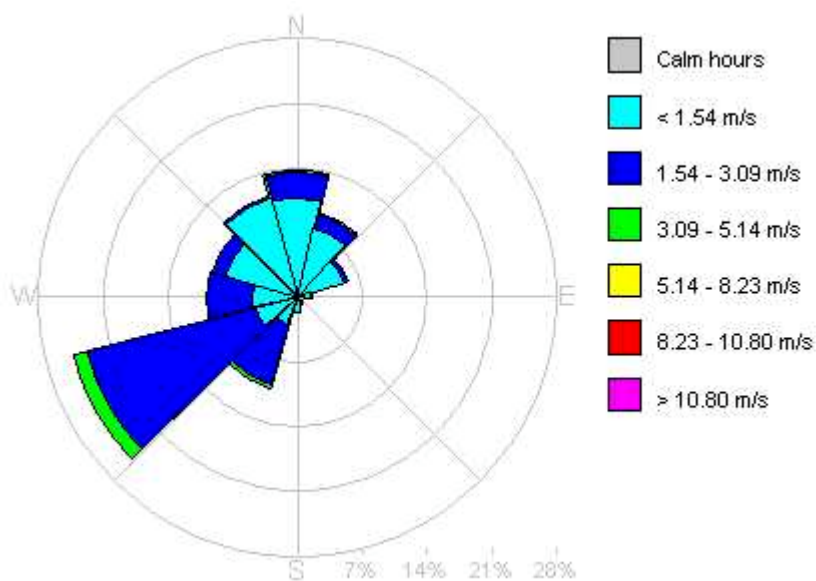


FIGURA A.28 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Estação de Corrosão Atmosférica Industrial de Ipatinga-MG em 2005.

A.5 - MONITORAMENTO AMBIENTAL DA ESTAÇÃO DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA MARINHA DE ARRAIAL DO CABO-RJ

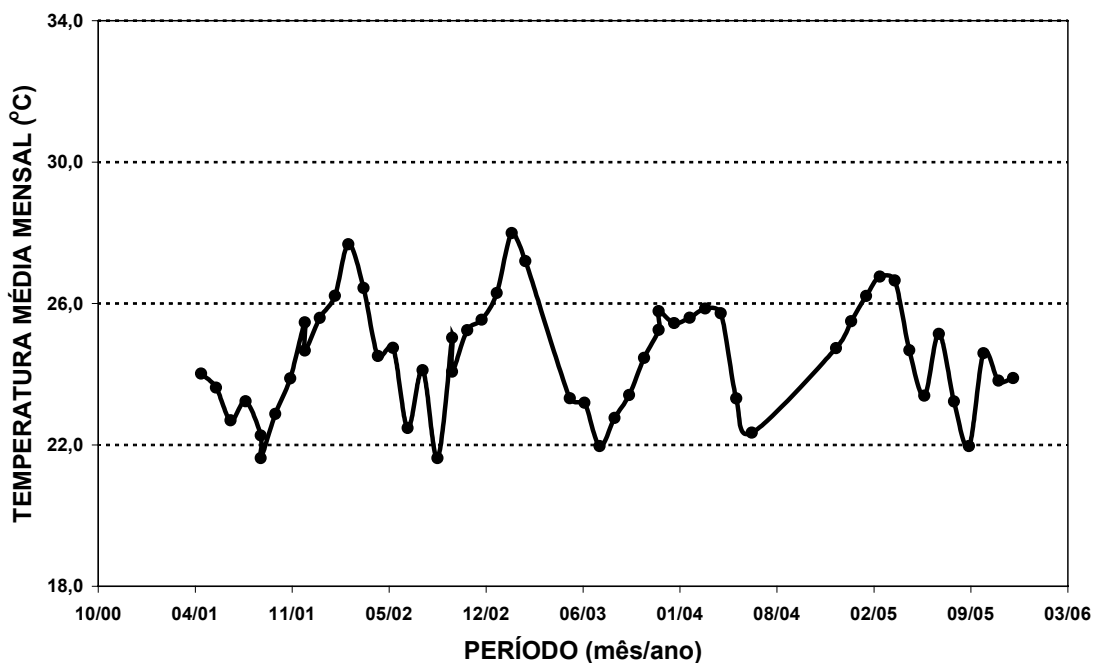


FIGURA A.29 - Temperatura média mensal da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ.

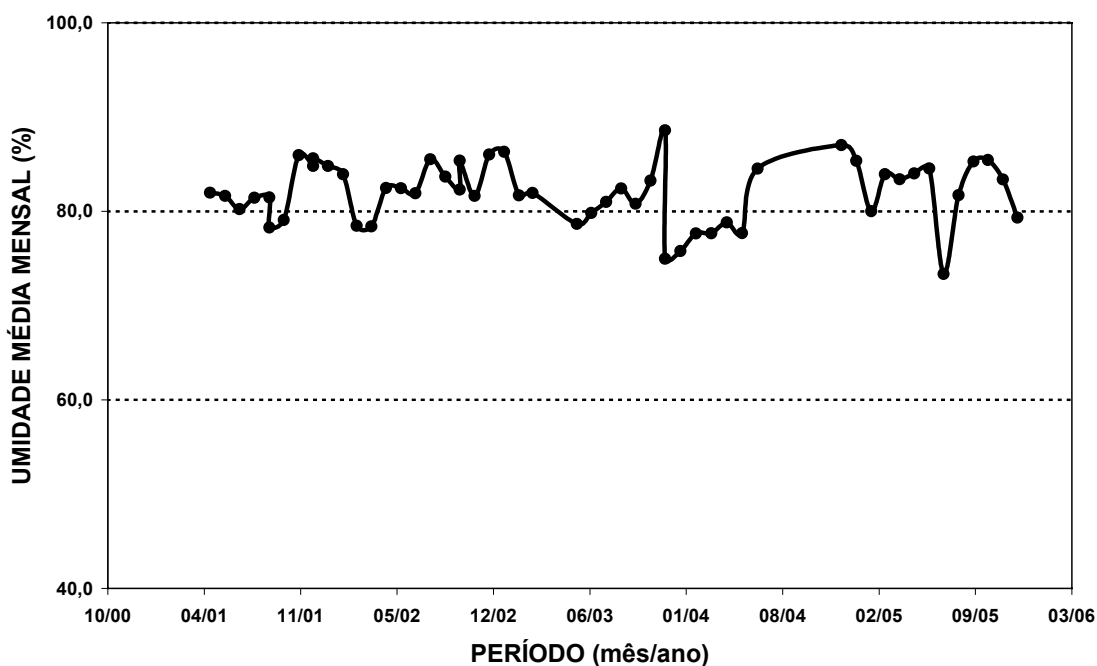


FIGURA A.30 - Umidade média mensal da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ.

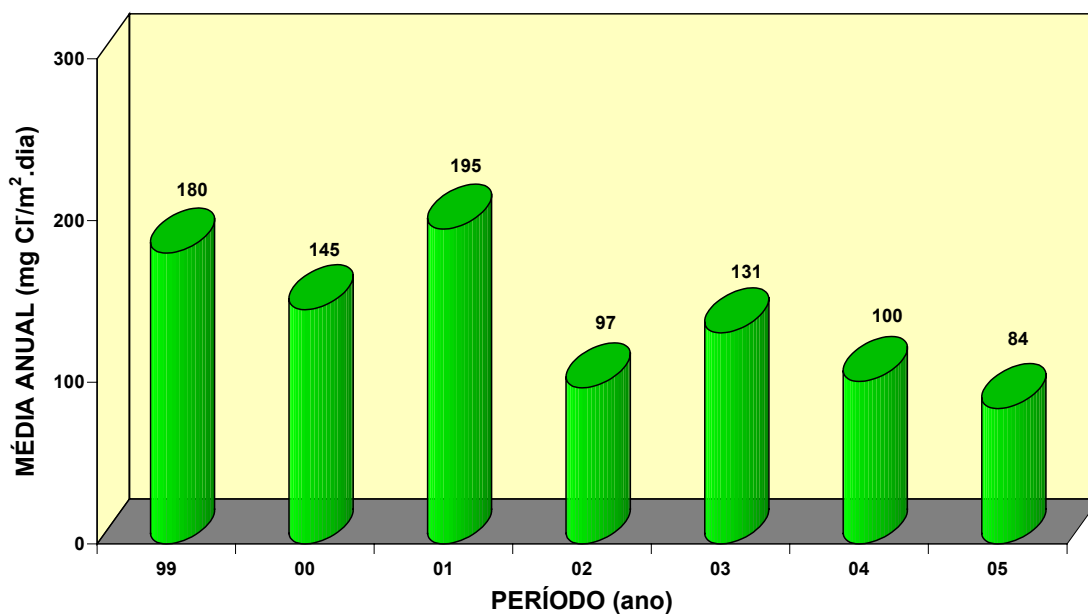


FIGURA A.31 - Teor de cloreto médio anual da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ.

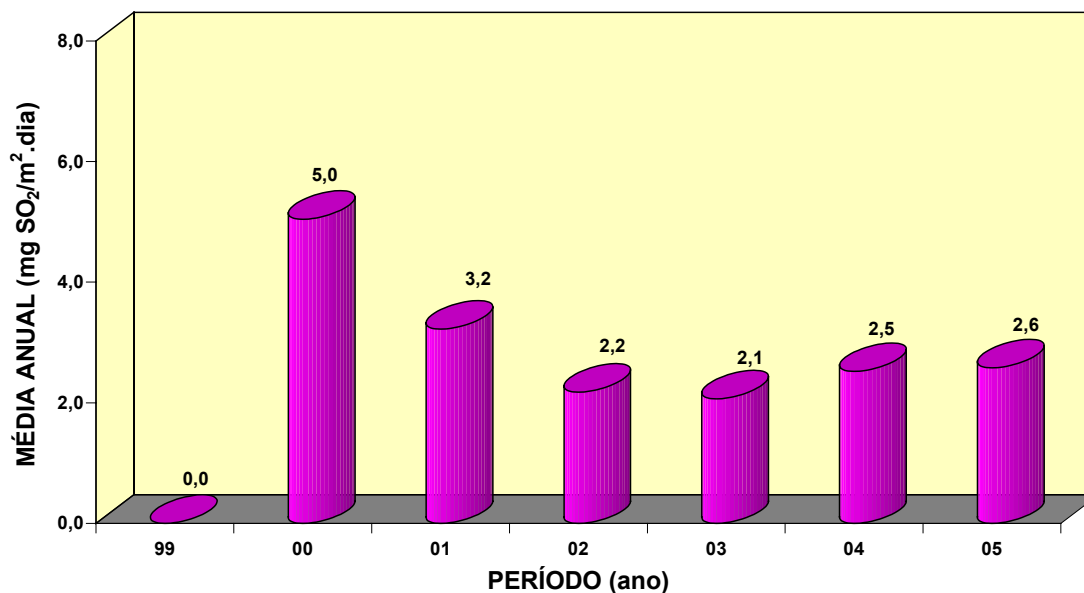


FIGURA A.32 - Teor de sulfato médio anual da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ.

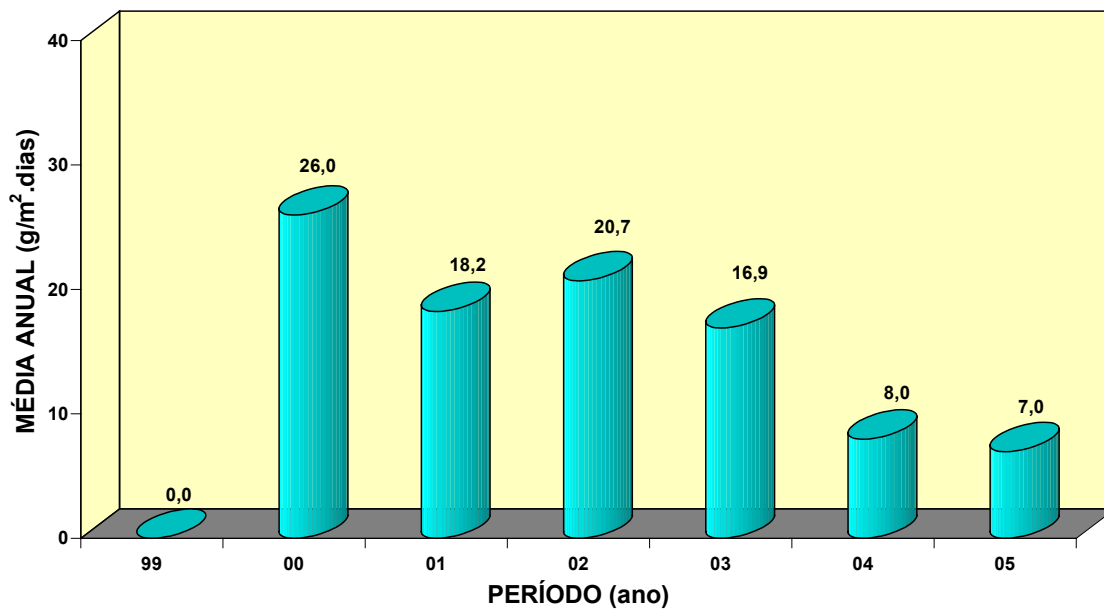


FIGURA A.33 - Teor de partículas sedimentáveis média anual da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ.

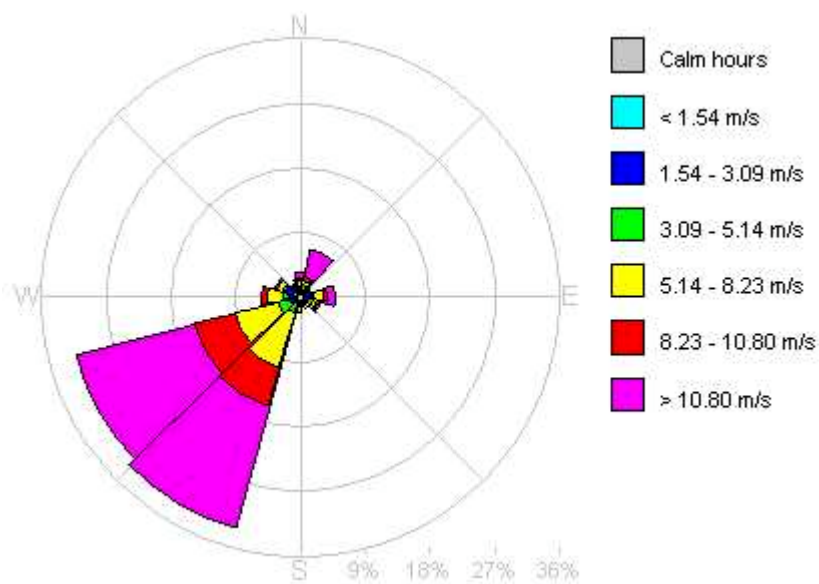


FIGURA A.34 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ em 2003.

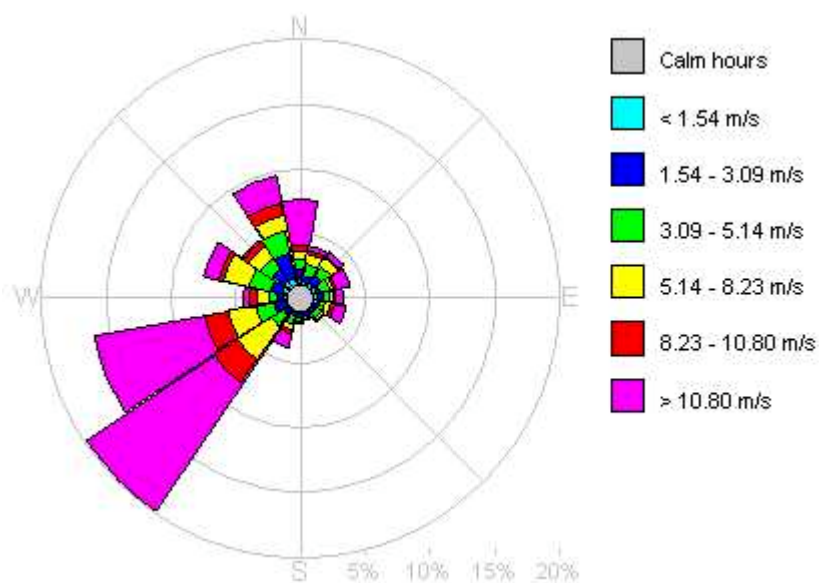


FIGURA A.35 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ em 2004.

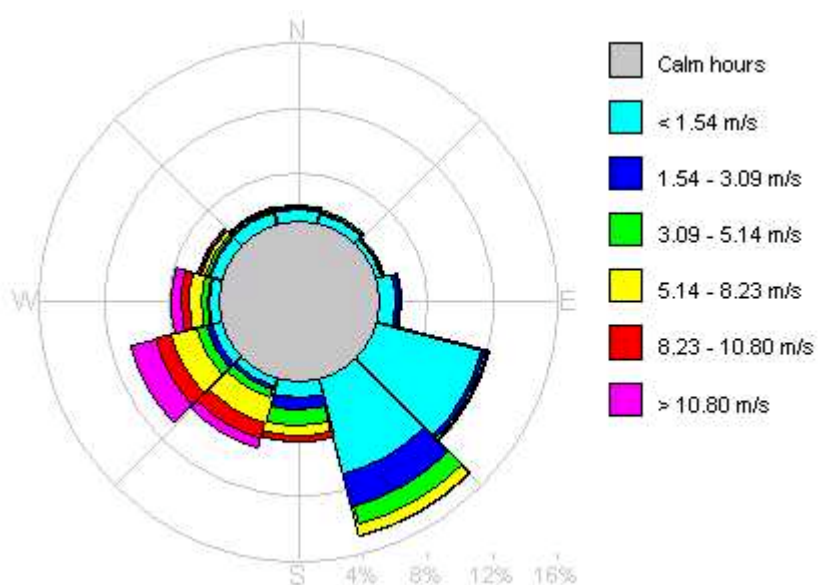


FIGURA A.36 - Direção e velocidade para onde o vento vai da Estação de Corrosão Atmosférica Marinha de Arraial do Cabo-RJ em 2005.