

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química

Dissertação de Mestrado

**CARACTERIZAÇÃO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO
ATMOSFÉRICA DE CHAPAS PLANAS DE AÇO
GALVANIZADO COM REVESTIMENTO ORGANOMETÁLICO
USADAS NA FABRICAÇÃO DE TANQUES DE
COMBUSTÍVEL AUTOMOTIVOS**

Autora: Patrícia Alves Saliba

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Vanessa de Freitas Cunha Lins

Belo Horizonte

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química

Patrícia Alves Saliba

**CARACTERIZAÇÃO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO
ATMOSFÉRICA DE CHAPAS PLANAS DE AÇO
GALVANIZADO COM REVESTIMENTO ORGANOMETÁLICO
USADAS NA FABRICAÇÃO DE TANQUES DE
COMBUSTÍVEL AUTOMOTIVOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientadora: Prof.a Dr.a Vanessa de Freitas Cunha Lins

Belo Horizonte

2013

À minha avó Maria, aos meus pais,
e ao meu namorado João Paulo.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a todos que me apoiaram durante o Mestrado, principalmente a minha orientadora, Vanessa de Freitas Cunha Lins. Agradeço também a todos que estiveram envolvidos com o projeto. Cada um de vocês contribuiu para que eu alcançasse o meu objetivo. Em relação ao apoio familiar, quero dizer que meus pais e meu namorado (João Paulo) foram o meu “porto seguro” nesta caminhada, e que me sinto uma pessoa de muita sorte por tê-los em minha vida. Por fim, agradeço a Deus e a Santo Expedito pela graça alcançada.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	V
SUMÁRIO.....	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1. Tanque de Combustível em Aço.....	6
3.2. Corrosão Atmosférica.....	11
3.3. Testes Acelerados de Corrosão Atmosférica.....	18
3.4. Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento.....	22
3.5. Corrosão de Tanques Combustíveis em Aço.....	22
4. METODOLOGIA.....	26
4.1. Materiais Utilizados.....	26
4.2. Caracterização das Amostras Antes dos Testes de Corrosão.....	28
4.3. Preparação dos Corpos de Prova para os Testes de Corrosão.....	29
4.4. Testes Acelerados de Corrosão.....	30
4.4.1. Teste Acelerado Cíclico de Corrosão SAE J2334.....	31
4.4.2. Teste Acelerado Cíclico de Corrosão GMW 14872.....	32
4.4.3. Teste Acelerado de Corrosão em Névoa Salina.....	33
4.5. Avaliação dos Corpos de Prova Após os Testes Acelerados.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1. Avaliação dos corpos de prova antes dos testes.....	37
5.1.1. Caracterização da Camada de Zinco.....	37
5.1.2. Caracterização da Camada de Organometálico.....	39
5.2. Resultados e Discussão dos Testes Acelerados de Corrosão.....	44
5.2.1. Teste Acelerado Cíclico de Corrosão SAE J2334.....	44
5.2.2. Teste Acelerado Cíclico de Corrosão GMW 14872.....	52
5.2.3. Teste Acelerado de Corrosão em Névoa Salina.....	59

6. CONCLUSÃO.....	65
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
ANEXO I.....	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Microestrutura da camada de revestimento do aço galvannealed, com indicação das fases intermetálicas: (1) fase gama (Γ), (2) fase delta (δ), (3) fase zeta (ζ) (Marder, 2000).....	7
Figura 2 – Linha de Galvanização por Imersão a Quente (Suzuki, 2007).....	8
Figura 3 – Componentes básicos do tanque combustível (Suzuki, 2007).....	11
Figura 4 – Representação esquemática da proteção por barreira oferecida pelos revestimentos à base de zinco.....	15
Figura 5 – Representação esquemática da proteção por anodo de sacrifício oferecida pelos revestimentos à base de zinco (Sørensen, et al., 2009).....	15
Figura 6 – Esquema das reações de formação da maioria dos produtos de corrosão à base de zinco em condições atmosféricas (Tang e Liu, 2010; Chen et al.,2006).....	16
Figura 7 – Estrutura química de uma resina epóxi.....	17
Figura 8 – Diagrama esquemático do avanço e da penetração da corrosão.....	20
Figura 9 – Esquema de funcionamento de uma câmara para teste de corrosão acelera cíclico (Roberge, 1999).....	21
Figura 10 – Representação esquemática da vista transversal da parede do tanque organometálico.....	27
Figura 11 – Aspecto do corpo de prova com risco antes do teste de corrosão.....	30
Figura 12 – Imagens das câmaras utilizadas no teste SAE J2334.....	32
Figura 13 - Câmara Q-Fog fabricado pela The Q-Panel Company.....	33
Figura 14 - Câmara de Névoa Salina da marca Bass Equipamentos LTDA, modelo USC-ISO-PLUS-02.....	34
Figura 15 – Representação da determinação de avanço e de penetração da corrosão, após testes acelerados de corrosão (Alvarenga, 2007).....	35
Figura 16 – Equipamento desenvolvido para determinação do avanço da corrosão (Alvarenga, 2007).....	35
Figura 17 – Perfil de composição química da amostra A.....	38
Figura 18 – Perfil de composição química da amostra B.....	38
Figura 19 – Resultados de análise de superfície do revestimento organometálico por MEV/EDS da amostra A — Face superior.....	40

Figura 20 – Resultados de análise de superfície do revestimento organometálico por MEV/EDS da amostra A — Face inferior.....	40
Figura 21 – Resultados de análise de superfície do revestimento organometálico por MEV/EDS da amostra B — Face superior.....	41
Figura 22 – Resultados de análise de superfície do revestimento organometálico por MEV/EDS da amostra B — Face inferior.....	41
Figura 23 – Resultados de mapeamento de elemento químico por EDS em revestimento organometálico das amostras A e B. As regiões claras indicam a presença do elemento químico analisado.....	42
Figura 24 – Resultados de análise de seção por MEV da amostra A, com revestimento organometálico.....	43
Figura 25 – Resultados de análise de seção por MEV/EDS da amostra B, com revestimento organometálico.....	44
Figura 26 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA não riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 60 ciclos do teste acelerado de corrosão SAE J2334.....	44
Figura 26 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA não riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 60 ciclos do teste acelerado de corrosão SAE J2334 (continuação – parte 1).....	45
Figura 26 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA não riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 60 ciclos do teste acelerado de corrosão SAE J2334 (continuação – parte 2).....	46
Figura 27 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 60 ciclos do teste acelerado de corrosão SAE J2334.....	46
Figura 27 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 60 ciclos do teste acelerado de corrosão SAE J2334 (continuação – parte 1).....	47
Figura 27 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 60 ciclos do teste acelerado de corrosão SAE J2334 (continuação – parte 2).....	48
Figura 28 – Representação esquemática do mecanismo de formação da corrosão branca nas amostras organometálicas sem incisão.....	50

Figura 29 – Representação esquemática do mecanismo de formação da corrosão branca e vermelha nas amostras organometálicas com incisão.....	51
Figura 30 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA não riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 80 ciclos do teste acelerado de corrosão GMW 14872.....	52
Figura 30 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA não riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 80 ciclos do teste acelerado de corrosão GMW 14872 (continuação – parte 1).....	53
Figura 30 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA não riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 80 ciclos do teste acelerado de corrosão GMW 14872 (continuação – parte 2).....	54
Figura 31 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 80 ciclos do teste acelerado de corrosão GMW 14872.....	54
Figura 31 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 80 ciclos do teste acelerado de corrosão GMW 14872 (continuação – parte 1).....	55
Figura 31 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 80 ciclos do teste acelerado de corrosão GMW 14872 (continuação – parte 2).....	56
Figura 32 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 5200 horas de teste acelerado de corrosão em névoa salina.....	60
Figura 32 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 5200 horas de teste acelerado de corrosão em névoa salina (continuação).....	61
Figura 33 – Resultados de mapeamento de elemento químico por EDS em revestimento organometálico da amostra A. Regiões claras indicam a presença do elemento químico analisado.....	73
Figura 34 – Resultados de mapeamento de elemento químico por EDS em revestimento organometálico da amostra B. Regiões claras indicam a presença do elemento químico analisado.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplo de Sistemas Destinados à Fabricação de Tanques Combustíveis Metálicos (SASFT, 2004).....	3
Tabela 2 – Características das fases intermetálicas Fe-Zn de aço galvannealed (Kato et al., 1993).....	7
Tabela 3 – Categoria de Corrosividade e correspondente impacto ambiental (Sørensen, et al., 2009).....	13
Tabela 4 – Composição química de aços para estampagem extra profunda (NBR 5915).....	26
Tabela 5 – Composição química, espessura e massa de revestimento organometálico.....	37
Tabela 6 – Espessura e massa de revestimento organometálico.....	39
Tabela 7 – Resultados da avaliação dos revestimentos das amostras estudadas, pelo teste SAE J2334.....	51
Tabela 8 – Resultados da avaliação dos revestimentos das amostras estudadas pelo teste GMW 14872.....	58
Tabela 9 – Característica do ciclo de exposição para cada teste acelerado cíclico de corrosão.....	59
Tabela 10 – Concentração e tempo de aspensão da névoa nos testes acelerados.....	62
Tabela 11 – Resultados da avaliação dos revestimentos das amostras estudadas, pelo teste de Névoa Salina.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM = American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de Testes e Materiais)

CARB = California Air Resources Board

CCD = Couple Charge Device (Dispositivo de Carga Dupla)

CONAMA = Conselho Nacional do Meio Ambiente

ECE = Economic Commission for Europe (Comissão Econômica da Europa)

ECS = Eletrodo de calomelano saturado

EDS ou EDX = Energy dispersive X-ray Spectroscopy (Espectroscopia de Energia dispersiva de raios-X)

EEP = Estampagem Extra Profunda

EG = Electro Galvanized (Eletro galvanizado)

EPA = Environmental Protection Agency (Agência de proteção ambiental)

GDOES = Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento)

HD = Hot Dipped (imersão a quente)

HDG-GA = Hot Dipped Galvannealed

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

PEAD = Polietileno de Alta Densidade

RBS = Rutherford Backscattering Spectrometry (Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford)

SASFT = Strategic Alliance for Steel Fuel Tanks (Aliança Estratégica para Tanques de combustível de Aço)

SIMS = Secondary Ion Mass Spectroscopy (Espectroscopia de Massa de Íon Secundário)

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar e avaliar a resistência à corrosão de amostras de tanques de combustível automotivos em aço galvanizado e com revestimento organometálico. Amostras planas de aço galvanizado com revestimento organometálico de tanque combustível, provenientes de dois tipos de fabricantes, foram estudadas; e amostras de aço galvanizado foram utilizadas como referência. O estudo focou mais especificamente na corrosão da parte externa do tanque, que se encontra exposta ao ambiente atmosférico. Os testes cíclicos acelerados SAE J2334 e GMW 14872, que fornecem boa simulação do ambiente atmosférico marinho, foram utilizados no estudo e o teste acelerado de Névoa Salina foi utilizado para comparação da qualidade dos revestimentos dos aços e comparação com os outros testes. Além disso, foi feita a caracterização dos revestimentos antes dos testes de avaliação da resistência à corrosão. As amostras de aços galvanizados com revestimentos organometálicos apresentaram comportamento similar frente à corrosão, quando submetidas aos testes SAE J2334 e GMW 14872, e comportamento diferente frente à corrosão quando analisadas usando-se o teste de Névoa Salina. Os aços galvanizados apresentaram uma resistência à corrosão inferior a dos aços galvanizados com revestimento organometálico.

PALAVRAS CHAVES: Corrosão atmosférica, Testes acelerados de corrosão, Tanques de combustível organometálicos.

ABSTRACT

This study aimed to characterize and to evaluate the corrosion resistance of automotive fuel tanks made of galvanized steel and galvanized steel with organometallic coating. Flat plates of galvanized steel with organometallic coating of the fuel tank, provided by two manufacturers, were studied; and galvanized samples were used as reference. The study focused specifically on the corrosion of external side of tank, which is exposed to atmospheric environment. The cyclic accelerated corrosion tests SAE J2334 and GMW 14872, which provide good simulation of atmospheric marine environment, were used in the study and accelerated Salt Spray test was used to compare the quality of steel coatings and to compare with the other tests. Furthermore, the characterization of the steel coatings was performed before testing for evaluation of corrosion resistance. Samples of galvanized steel with coatings organometallic showed similar behavior against corrosion when subjected to the SAE J2334 testing and GMW 14872, and different behaviors against corrosion when analyzed using the Salt Spray test. The galvanized steel exhibited lower corrosion resistance than the galvanized steel with organometallic coating.

KEY WORDS: Atmospheric corrosion, Accelerated corrosion tests, Organometallic fuel tanks.

1. INTRODUÇÃO

A indústria automobilística é um dos setores da economia no qual a competição é mais acirrada e enfrenta mais desafios. Atualmente, a habilidade em fornecer respostas rápidas às demandas do mercado, a partir do desenvolvimento e introdução de novos produtos, tem sido considerada como fator estratégico entre as empresas do ramo. Os fornecedores e as montadoras são assim, continuamente desafiados a suprir a demanda por melhor qualidade, menor custo e melhor eficiência, para as linhas de montagem automotivas (Cangüe, 2002; Suzuki, 2007).

O custo é o principal fator que deve ser levado em conta, visto que exerce maior impacto na competitividade. A China, por exemplo, produz peças e automóveis a preços extremamente baixos, em comparação aos praticados no Brasil e no mundo, e vem ganhando espaço cada vez maior nas importações brasileiras. Em relação à competitividade interna no Brasil, os fornecedores são constantemente pressionados pelas montadoras a terem seus preços diminuídos.

Além disso, questões ambientais têm se tornado cada vez mais importantes, não só no que diz respeito à poluição causada pelas emissões dos gases provenientes da combustão, mas também, em relação à reciclagem, tempo de vida, emissões evaporativas e uso de metais pesados na fabricação de veículos.

As emissões evaporativas são criadas quando vapores de hidrocarbonetos são liberados na atmosfera, e a maior fonte desses vapores é o sistema de combustível. Esse tipo de emissão é regulamentado por legislações, sendo que, umas das mais conhecidas mundialmente são as legislações dos Estados Unidos, desenvolvidas pelo órgão federal *Environmental Protection Agency* (EPA) e pelo órgão estadual *California Air Resources Board* (CARB). Outro órgão reconhecido mundialmente é a *Economic Commission for Europe* (ECE) ou (ECC), que regulamenta as legislações na Europa. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece valores limites de emissões de evaporativos, que são menos exigentes que os aplicados pela EPA e CARB. Contudo, a tendência do Brasil é ser tão exigente quanto os Estados Unidos (Suzuki, 2007).

Segundo estudo realizado pela *Strategic Alliance for Steel Fuel Tanks – SASFT* (2004), no que diz respeito ao tempo de vida dos automóveis, o órgão estadual americano, CARB, estipula que veículos leves devem durar no mínimo 15 anos ou rodar 150.000 milhas. Em relação aos veículos em fim de vida, também existem

regulamentações que responsabilizam os produtores pela reciclagem das partes constituintes do automóvel. A Diretiva 2000/53/EC do Parlamento Europeu surge nesse cenário com grande reconhecimento internacional, inspirando outros países a adotarem suas práticas (Smink, 2006). No Brasil, a resolução do CONAMA N°. 416/2009 - que dispõe sobre a prevenção da degradação ambiental causada por pneus inservíveis e sua destinação ambientalmente adequada, e dá outras providências - é a prática que mais se aproxima da Diretiva 2000/53/EC.

Outro desafio é a obtenção de veículos cada vez mais leves, visto que ajuda o automóvel a desenvolver velocidades mais altas, a diminuir o consumo de combustível e, conseqüentemente, a reduzir a emissão de poluentes gasosos na atmosfera. Sabe-se que a redução do peso dos veículos oferece a vantagem de economia de combustível de 3 a 7%, para cada 10% de redução de peso e, conseqüentemente, ocorre a redução da emissão de poluentes (Suzuki, 2007; Cangüe *et al.*, 2004).

Na tentativa de produzir automóveis com maior qualidade, visto que as montadoras são muito exigentes em relação aos fabricantes de peças, a resistência à corrosão é uma importante propriedade a ser avaliada nos materiais usados na fabricação de automóveis. Isso é particularmente verdadeiro para veículos que operam em estradas tratadas com sal no inverno. Assim, materiais automotivos têm sido testados e avaliados em relação à resistência à corrosão. O caminho mais confiável para isso tem sido realizar vários testes, incluindo exposições estacionárias e móveis às condições de serviço, o que demanda tempo e dinheiro. Outra opção é realizar testes acelerados de corrosão em um tempo razoável e custo relativamente baixo, enquanto tentam fornecer uma comparação entre os materiais e simular condições naturais do ambiente, só que de forma bem mais agressiva (LeBozec *et al.*, 2008).

Segundo estudo realizado pela SASFT (2004), em relação ao tanque combustível, o aço de baixo carbono foi a escolha global pela maioria dos fabricantes no século 20. Chapas de aço revestidas com 90% chumbo e 10% estanho, chamadas de *terne coated steel*, foram largamente utilizadas, devido ao baixo custo e efetiva proteção contra a corrosão causada pelo ambiente externo (umidade, pedras, salinidade) e interno (gasolina e diesel). Apesar do sucesso histórico do *terne coated steel* para tanques automotivos, as seguintes questões

causaram uma significativa mudança no material usado para esse tipo de aplicação e no tipo de revestimento aplicado no aço:

- Pressões legislativas para reduzir o uso de metais pesados na fabricação e reciclagem de tanques;
- Requerimento de aumentar a durabilidade, como resultado de ambientes corrosivos cada vez mais severos, tal como o uso de sal nas estradas e utilização de tanques *flex*;
- Emergência e crescimento de tanques combustíveis plásticos, altamente duráveis (PEAD).

Atualmente, os tanques de combustível automotivos são feitos de aço ou plástico. Os requisitos de desempenho desses materiais continuam aumentando. Ambos tiveram boas razões para serem desenvolvidos, mas a escolha pelo plástico começa a ser questionada, em virtude das exigências de reciclabilidade, emissões de hidrocarbonetos e aumento do custo de matéria prima. O aço, por outro lado, não apresenta esses problemas, mas precisa provar sua capacidade de atender aos crescentes requisitos de desempenho, conforme as diretrizes da CARB. Em resposta a essa demanda, vários aços e revestimentos foram desenvolvidos para aplicação em tanques de combustível, conforme ilustrado na Tabela 1. Estes aços podem ser pré-pintados, pós-pintados ou sem pintura, em relação ao processo de manufatura dos tanques.

Tabela 1 – Exemplo de Sistemas Destinados à Fabricação de Tanques Combustíveis Metálicos (SASFT, 2004).

CATEGORIA	SUBSTRATO DE AÇO	REVESTIMENTO METÁLICO	PINTURA
Aços pré-pintados	Aço baixo carbono	EG Zn-Ni	Epóxi
	Aço baixo carbono	HDG-GA Zn-Fe	Epóxi
	Aço baixo carbono	HD <i>Aluminized</i> Al-Si	Epóxi
	Aço inoxidável austenítico 304L	Nenhum	Inorgânica
	Aço baixo carbono	HD Pb-Sn	Resina Acrílica
Aços pós-pintados	Aço baixo carbono	HD Sn-Zn	Resina Acrílica
	Aço baixo carbono	HD <i>Aluminized</i> Al-Si	Resina polimérica
	Aço inoxidável ferrítico 436L	Nenhum	Pintura rica em Zn
Aços sem pintura	Aço inoxidável austenítico 304L	Nenhum	Nenhum

No presente trabalho, foram estudadas amostras planas de tanques de combustível automotivos, disponíveis comercialmente, em aço baixo carbono, pré-pintados, galvanizados por imersão a quente e posterior tratamento térmico (hot dipped galvanized – HDG-GA), e com pintura epóxi organometálica rica em alumínio. Esses são a mais nova geração de tanques metálicos, que atendem às rigorosas normas ambientais americanas e europeias, estão sendo desenvolvidos com tecnologia brasileira, e já estão sendo exportados para a América do Sul e Europa.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Caracterizar e avaliar a resistência à corrosão atmosférica de amostras planas, em aço galvanizado e com revestimento organometálico, de tanques de combustível automotivos.

Objetivos Específicos

- Avaliar e comparar a resistência à corrosão atmosférica de amostras provenientes de chapas planas de aço carbono para estampagem extra profunda (EEP), utilizadas na fabricação industrial de tanques de combustíveis automotivos, e com os seguintes recobrimentos:

1. Galvanizado;
2. Galvanizado e com revestimento organometálico.

- Estudar o processo de corrosão atmosférica da parte externa do tanque, com e sem defeito no revestimento, utilizando-se testes acelerados cíclicos de corrosão, que simulam um tempo de vida de exposição à atmosfera de 7,5 anos e 10 anos.

- Caracterizar a camada galvanizada das amostras com revestimento organometálico, utilizando-se a técnica de *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy* (GDOES).

- Caracterizar a camada organometálica das amostras com revestimento organometálico, utilizando-se técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Tanque de Combustível em Aço

As propriedades cruciais para um material ser usado na fabricação do tanque de combustível automotivo, mais especificamente na fabricação do reservatório de combustível, são propriedades mecânicas adequadas a esse uso, resistência à corrosão e preço competitivo.

Em relação às propriedades mecânicas, o material deve possuir boa soldabilidade e deformabilidade. No que diz respeito à resistência à corrosão, a superfície interna do reservatório do tanque deve resistir ao meio combustível, como por exemplo, gasolina, etanol, diesel e biodiesel. A superfície externa deve resistir ao meio atmosférico e a eventuais defeitos na superfície, como arranhões provocados por batidas de pedras (Alvarado, 1996).

No caso do tanque metálico, o substrato feito de aço baixo carbono possui baixa resistência à corrosão e, para melhorá-la, deve-se empregar revestimentos protetores, tanto na superfície interna como na superfície externa. A galvanização por imersão a quente nesse tipo de aço tem surgido como uma poderosa técnica de proteção contra a corrosão, e, conseqüentemente, contra falhas devido à corrosão. O processo é realizado por meio da imersão de chapas de aço recozido em reservatórios de zinco líquido (banho ou pote de zinco), sendo este processo, o mais eficiente do ponto de vista de custo. Para a indústria automotiva, os aços recobertos são frequentemente do tipo *galvannealed* (GA) que consiste de várias fases intermetálicas Fe-Zn obtidas por meio de tratamento térmico, após o processo de galvanização. As fases intermediárias Fe-Zn mais importantes e as características dessas fases estão presentes na Tabela 2. Tendências atuais incluem também vários pós-tratamentos para melhorar a resistência à corrosão tais como a aplicação de revestimentos organometálicos.

Tabela 2 – Características das fases intermetálicas Fe-Zn de aço *galvannealed* (Kato *et al.*, 1993).

FASE	FÓRMULA	ESTRUTURA	TEOR DE FERRO (% m/m)	CARACTERÍSTICAS	POTENCIAL ELETROQUÍMICO (mV _{ECS})
Zeta ζ	FeZn ₁₃	monoclínica	5,8 ~ 6,5	dúctil	- 830 ~ - 850
Delta δ	FeZn ₁₀	hexagonal	7,3 ~ 11,7	frágil	- 835 ~ - 858
Gama Γ	Fe ₃ Zn ₁₀	cúbica corpo centrado	22,2 ~ 28,2	frágil	- 775 ~ - 780
Gama 1 $\Gamma 1$	Fe ₅ Zn ₂₁	cúbica face centrada	16,3 ~ 18,5	dura e frágil	- 775 ~ - 780

Na Figura 1 é mostrada a microestrutura do revestimento do aço galvanizado por imersão a quente do tipo *galvannealed*, com indicação das fases intermetálicas gama (Γ), delta (δ) e zeta (ζ).

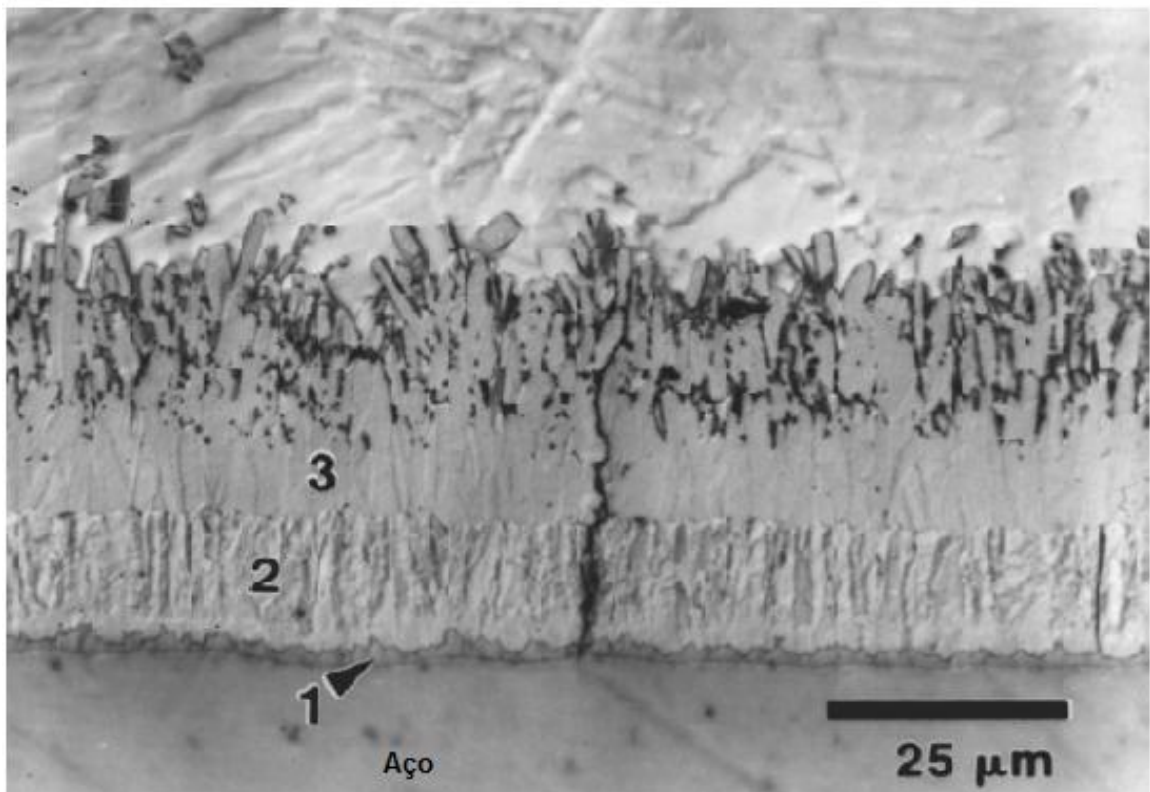


Figura 1 – Microestrutura da camada de revestimento do aço *galvannealed*, com indicação das fases intermetálicas: (1) fase gama (Γ), (2) fase delta (δ), (3) fase zeta (ζ) (Marder, 2000).

Pela análise da Figura 1, percebe-se que a fase gama é a fase que se encontra na interface entre o revestimento de zinco e o aço; a fase zeta é a fase que se encontra na superfície do revestimento galvanizado; e a fase delta, é a fase localizada entre as duas outras. Pela análise da Tabela 2, percebe-se que a concentração de ferro vai aumentando ao longo da profundidade do revestimento e a concentração de zinco, obtida por balanço, vai diminuindo ao longo da profundidade do revestimento. Essas observações indicam que os átomos de ferro provenientes do aço difundem-se através do revestimento, quando ocorre tratamento térmico após o processo de galvanização, como é o caso dos aços recobertos do tipo *galvannealed*. Além disso, quanto mais distante da interface revestimento-aço, mais difícil é a difusão dos átomos de ferro, diminuindo a concentração deste.

Na Figura 2 é apresentado o processo industrial típico de galvanização por imersão a quente.

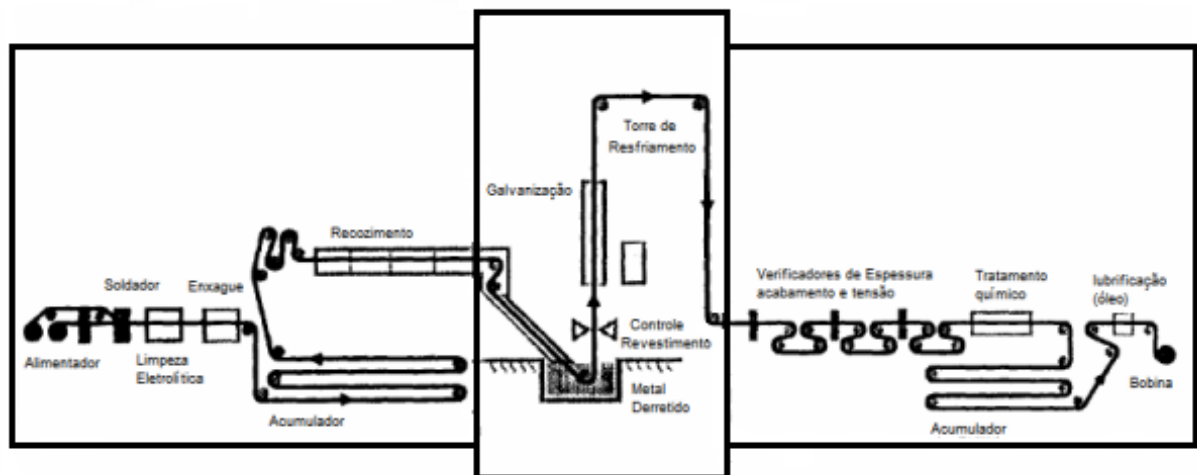


Figura 2 – Linha de Galvanização por Imersão a Quente (Suzuki, 2007).

Na seção de pré-tratamento, que inclui a limpeza química e eletrolítica, são realizadas operações para eliminar quaisquer resíduos provenientes da laminação a frio. No forno de recozimento, o tratamento térmico é responsável pelo alívio de tensões e pela recristalização. Nesta etapa, o controle de temperatura deve ser rigoroso. Na seção do reservatório de zinco, ocorre a imersão da chapa em zinco fundido. A adição de alumínio no banho de zinco, bem como a temperatura do banho, são os principais parâmetros de controle nessa etapa, sendo que a adição de alumínio é realizada para controlar a extensão da reação entre o ferro e zinco (Dionne, 2006). O controle da espessura da camada de zinco na saída do

reservatório de zinco é realizado por bicos de aspersão de N_2 ou ar, conhecidos como navalhas de corte. Tais navalhas utilizam gás à elevada pressão, que removem o excesso de zinco da superfície da chapa. Na sequência, o material pode ser tratado termicamente com o objetivo de controlar o tamanho dos cristais de zinco, e também, para a obtenção de revestimentos à base de ligas Fe-Zn (*galvannealed*). Na seção de saída, é realizada a inspeção e bobinamento da chapa.

As chapas galvanizadas são dúcteis e podem ser estampadas, enroladas e conformadas, sendo por isso, altamente utilizadas em componentes do automóvel. Podem também ser soldadas pelas mais diversas formas, como por resistência elétrica, por arco de solda, laser e solda ponto, contudo, o processo de solda deve ser ajustado conforme as peculiaridades do metal (Suzuki, 2007).

Nos tanques combustíveis com revestimento organometálico, este é aplicado após o processo de galvanização a quente. Nessa etapa, o material é revestido em ambas as faces pela passagem da chapa em uma esteira rolante, onde há rolos acoplados que deslizam sobre a superfície do material, pintando-o. O revestimento organometálico é basicamente formado por resina à base de epóxi enriquecida com alumínio.

Os tanques de combustível metálicos são fabricados a partir de chapas planas de aço baixo carbono, laminadas a frio e que podem ser pré-pintados, como no caso dos tanques organometálicos. O processo para a fabricação pode ser resumido em seis etapas distintas: Repuxo ou embutimento, estampagem e corte, soldagem das partes superiores e inferiores, soldagem dos componentes do tanque de combustível, pintura, montagem dos componentes e testes de verificação contra vazamentos (Suzuki, 2007).

O repuxo ou embutimento é um processo de fabricação de peças, pelo qual a chapa metálica adquire forma volumétrica previamente definida. Esta operação pode ser realizada em tipos diferentes de prensa, dependendo da força necessária, das dimensões da peça e da produção desejada (Suzuki, 2007).

Em seguida, a peça segue para a operação de estampagem e corte, onde são realizados os furos e demais operações de estampagem necessárias para a montagem dos diversos componentes do tanque de combustível (módulo de alimentação, válvulas de ventilação, etc.) (Suzuki, 2007).

Posteriormente, as peças são limpas de qualquer oleosidade e impureza proveniente das operações anteriores, preparando-as para o processo de soldagem

das duas metades do tanque (parte inferior e superior). A operação de solda das duas metades é realizada através de solda por rolos, ou conhecida como costura. Este é o processo no qual o calor gerado pela resistência do fluxo de corrente elétrica no metal é combinada com a pressão, para produzir a costura soldada. O tanque então segue para a soldagem dos componentes, como tubo de enchimento, tubo de ventilação e elementos de fixação. Este processo consiste na junção de metais por meio do uso de aquecimento e fusão de um metal de enchimento. Importante ponto sobre esse processo é que não há a fusão do metal base, e conseqüentemente, as temperaturas utilizadas no processo são bem abaixo das temperaturas de fusão dos metais base (Suzuki, 2007).

O processo de pintura é alternativo, visto que as chapas de aço podem possuir pré-pintura, e geralmente, tem a função de acabamento ou aparência. O processo de pintura pode ser manual ou automatizado, dependendo do volume de produção. Existem ainda tanques de combustível metálicos que não recebem nenhum tipo de pintura durante seu processo de fabricação (Suzuki, 2007).

Finalmente os demais componentes, como módulo de alimentação (bomba de combustível), cintas de fixação, válvulas de controle de ventilação e, em alguns casos, o gargalo de enchimento, são montados no tanque de combustível. Esta operação normalmente é realizada manualmente por operadores que têm auxílio de equipamentos de ajuste de torques e travamento das fixações aplicadas em cada componente (Suzuki, 2007).

Por último, mas não menos importante, tem-se a verificação de todos os componentes montados no tanque de combustível. Nessa fase é realizado também o teste contra vazamentos do conjunto. O teste consiste em mergulhar por completo o conjunto tanque de combustível em uma banheira com água, e então, o tanque é pressurizado a uma pressão de 6,0 a 6,5 psi e inspecionado, em média, por 30 segundos, verificando se não há vazamentos por qualquer região do tanque de combustível (Suzuki, 2007).

A Figura 3 representa o esquema geral do tanque de combustível em aço após o processo de fabricação:

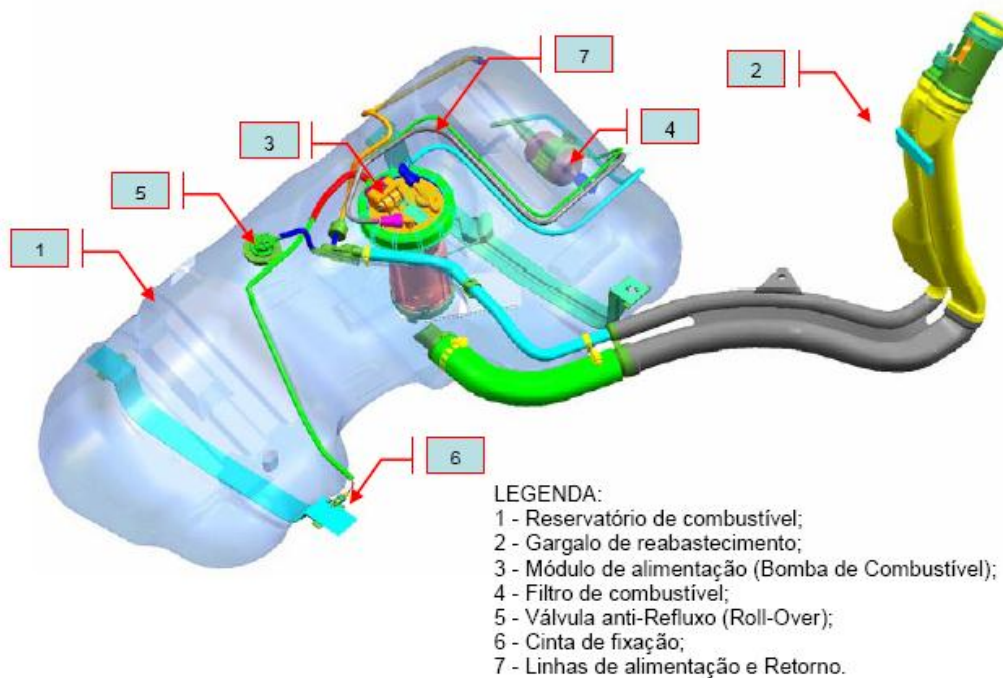


Figura 3 – Componentes básicos do tanque combustível (Suzuki, 2007).

Durante o processo de fabricação do tanque, testes de desempenho são realizados em cada lote do material para verificar a conformidade do produto em relação aos padrões de qualidade do fabricante e das montadoras. Esses incluem testes de resistência à abrasão, resistência à umidade, resistência à água, resistência à gasolina, testes de aderência e testes de corrosão acelerados. Geralmente, esses testes tentam simular e quantificar possíveis danos ao tanque durante sua vida útil. Além disso, eles são realizados e avaliados conforme normas especificadas pelos fabricantes, montadoras ou instituições que se destinam a esse fim, como a *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

3.2. Corrosão Atmosférica

Os custos anuais relacionados à corrosão e sua prevenção constitui uma parte significativa do produto nacional bruto dos países. Embora o valor de tais números seja sempre discutível, problemas de corrosão são claramente de grande importância nas sociedades modernas. Além do custo e atrasos tecnológicos, a corrosão pode levar a falhas estruturais que têm consequências dramáticas para os seres humanos e o meio ambiente, como por exemplo, falhas em pontes, edifícios, aviões, automóveis e gasodutos (Sørensen *et al.*, 2009).

Segundo a norma ISO 8044 (1999), corrosão de metais é definida como uma interação físico química entre o metal e o meio ambiente, que resulta em mudanças nas propriedades do metal, e que pode conduzir a uma significativa deterioração da função do metal, do ambiente, ou do sistema, do qual esses fazem parte.

A importância da atmosfera, como meio corrosivo, pode ser confirmada pelo grande número de publicações científicas, relacionadas ao comportamento de materiais metálicos frente à corrosão atmosférica e estudo da agressividade de diversos ambientes, nos mais variados países. Tidblad (2012) estudou parâmetros climáticos e dados sobre poluição na Europa, para prever a corrosão atmosférica de metais entre os anos 2010 a 2039 e 2070 a 2099. Chen *et al.* (2006) estudaram a corrosividade de diversos locais de Taiwan, utilizando amostras galvanizadas. Jönsson *et al.* (2008) investigaram o comportamento corrosivo de ligas de magnésio, em estações de corrosão atmosférica, com diferentes tipos de ambiente: rural, marinho e industrial. Outro fato relevante são os custos e as elevadas perdas por corrosão atmosférica nos mais variados setores da economia, como o automobilístico, construção, civil, petrolífero, etc.

Basicamente o ambiente atmosférico pode ser classificado como marinho, industrial e rural. A ação corrosiva da atmosfera depende fundamentalmente dos fatores (Gentil, 2003):

- umidade relativa;
- substâncias poluentes – particulados e gases;
- temperatura;
- tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica.

Além desses fatores deve ser considerada a distância em relação ao mar e fatores climáticos, como: intensidade e direção dos ventos, variações cíclicas de temperatura e umidade, chuvas e insolação (radiações ultravioletas).

A corrosividade da atmosfera pode ser classificada de várias maneiras, dentre elas, a descrita pela norma ISO 12944-2. De acordo com esta norma, o ambiente atmosférico pode ser classificado em seis categorias de agressividade, desde muito baixa (C1) até muito elevada (C5), tal como descrito na Tabela 3. Tal categorização é naturalmente sujeita a debate porque, muitas vezes, é difícil especificar categorias de corrosividade para um determinado local (por exemplo, estradas que são fortemente salgadas durante o inverno em áreas rurais, onde o local pode, em princípio, ser categorizado como C3 ou C5); ou a ordem de corrosividade de

diferentes atmosferas pode variar de acordo com o metal que está sujeito a tais exposições. No entanto, elas proporcionam um quadro de referência útil para condições típicas encontradas pelos materiais durante o serviço. A agressividade de ambientes rurais é baixa em comparação à agressividade dos ambientes industrial e marinho. Ambientes industriais são caracterizados por elevado teor de dióxido de enxofre que, na presença de chuva, pode resultar em chuva ácida que, conseqüentemente, expõe o material a um ambiente ácido. Ambientes marinhos são caracterizados por um teor elevado de cloreto, que é muito agressivo para metais (Sørensen *et al.*, 2009).

Tabela 3 – Categoria de corrosividade e correspondente impacto ambiental (Sørensen *et al.*, 2009).

CATEGORIA DE CORROSIVIDADE	IMPACTO AMBIENTAL	EXEMPLOS DE AMBIENTES
C1	Muito baixo	Interior de ambientes secos (umidade relativa menor que 60%).
C2	Baixo	Interior de ambientes não aquecidos e ventilados.
C3	Médio	Interior de ambientes com alta umidade e poluição (áreas de produção). Ambientes rurais longe de áreas industriais.
C4	Forte	Áreas urbanas ou industriais.
C5-I	Industrial muito forte	Áreas industriais com alta umidade relativa.
C5-M	Marinho muito forte	Áreas litorâneas e offshore.

Os revestimentos, como métodos de controle de corrosão, são aplicados sobre a superfície a ser protegida e são constituídos de substâncias capazes de formar uma película, dificultando ou até impedindo o contato material e elétrico da superfície metálica com o meio corrosivo, objetivando minimizar, ou até mesmo cessar a degradação do substrato pela ação do meio. O principal mecanismo envolvendo esse tipo de proteção se dá por barreira onde, dependendo de sua natureza e/ou composição, pode também atuar como proteção catódica por anodo de sacrifício. Na

proteção por barreira, a função do revestimento é impedir o transporte de espécies agressivas para a superfície do substrato; na proteção catódica por anodo de sacrifício, o revestimento contém espécies que são eletroquimicamente mais ativas que o material a ser protegido e estão em contato elétrico com o substrato, havendo a formação de pilhas galvânicas e corrosão preferencial destas espécies (Sørensen *et al.*, 2009). Para um sistema que atua apenas como barreira, o substrato estará desprotegido assim que o eletrólito alcançar a superfície metálica. Por outro lado, se além da proteção por barreira houver proteção catódica, a vida útil do revestimento se prolongará e, conseqüentemente, a velocidade de corrosão do metal será diminuída (Souza, 2010). Em ambos os casos, a boa aderência na interface substrato/revestimento e baixa permeabilidade do eletrólito através da película ajudam a retardar o processo corrosivo.

O zinco possui várias características que o tornam largamente utilizado como revestimento para proteção de aços contra a corrosão, em diversos tipos de ambientes. No caso do aço baixo carbono exposto à atmosfera rural sem recobrimento, por exemplo, o mecanismo de corrosão se baseia na formação de diversos óxidos sobre a superfície do material, sendo estes volumosos e porosos, e assim, não proporcionando uma proteção por barreira do substrato metálico contra a corrosão. A aplicação de revestimentos de zinco se deve ao excelente desempenho, que resulta da habilidade desses em formar densos e aderentes filmes de produtos de corrosão, eletricamente não condutores, impedindo o contato do metal com o eletrólito (proteção por barreira). Outro fator que deve ser considerado é a proteção galvânica conferida pelo zinco, que é um metal menos nobre que o ferro em condições ambientes, atuando como metal de sacrifício e protegendo o aço (Alvarenga, 2007). Durante os estágios iniciais de operação do material com defeito no revestimento, a proteção por metal de sacrifício é mais importante. Nos estágios subsequentes, a natureza alcalina e a baixa solubilidade dos produtos de corrosão promovem uma proteção adicional por barreira (Shreepathi *et al.*, 2010).

As Figuras 4 e 5 ilustram esquematicamente a proteção por barreira e por proteção catódica (ou por anodo de sacrifício), oferecida por revestimentos à base de zinco.

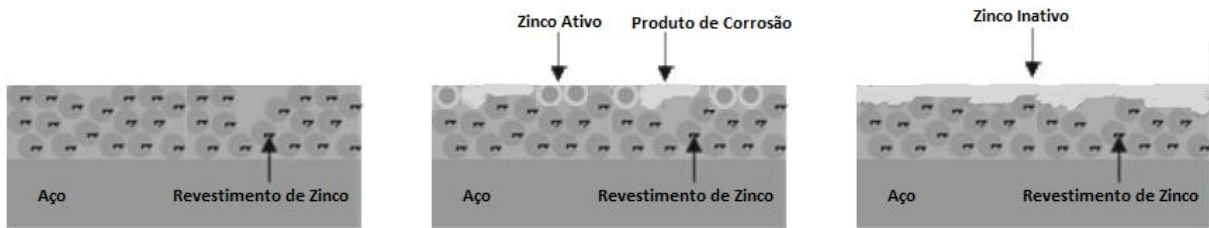


Figura 4 – Representação esquemática da proteção por barreira oferecida pelos revestimentos à base de zinco.

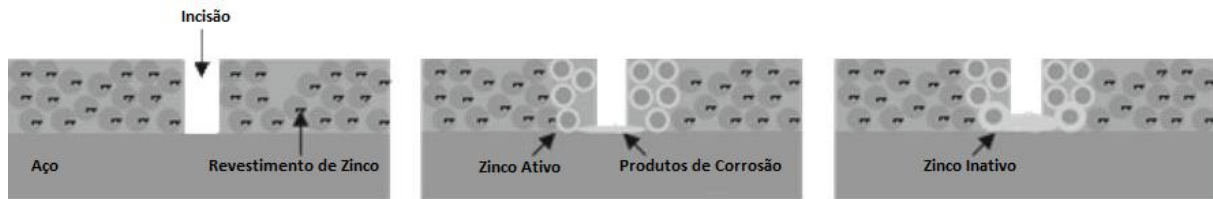


Figura 5 – Representação esquemática da proteção por anodo de sacrifício, oferecida pelos revestimentos à base de zinco (Sørensen *et al.*, 2009).

Antes do processo corrosivo se iniciar, toda a superfície do material contém zinco ativo, ou seja, átomos de zinco que ainda não foram oxidados. Durante o processo corrosivo, esses átomos de zinco vão oxidando-se, formando-se produtos de corrosão e tornando-se inativos, ou seja, não passíveis de oxidação (Sørensen *et al.*, 2009).

Conforme observado na Figura 4, para aços revestidos com zinco, não pintados e sem a exposição do substrato metálico, o mecanismo de proteção por barreira da camada é o mais importante. Por outro lado, como mostrado na Figura 5, para essa mesma condição, mas com danificação da camada de zinco e a consequente exposição do substrato metálico, o mecanismo de proteção galvânica do metal base, devido à 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 (Alvarenga, 2007).

Embora o uso de revestimento à base de zinco seja vantajoso, eles não oferecem proteção catódica em todos os tipos de atmosferas naturais. Assim, a taxa de corrosão é maior em áreas industriais, intermediária em ambientes marinho, e

menor em localidades rurais. A corrosão é grandemente aumentada por presença de orvalho e de nevoeiro, particularmente se a exposição for tal que a evaporação seja lenta. Pelo fato da corrosão ser mais acelerada em locais industriais e marítimos, peças revestidas com zinco, que devem perdurar por muitos anos, são geralmente protegidas por revestimentos complementares como, por exemplo, revestimentos organometálicos (Bandyopadhyay *et al.*, 2006).

A Figura 6 mostra o esquema de reação para a formação dos principais produtos de corrosão, formados em aços galvanizados, em diferentes ambientes. Em uma atmosfera não poluída e distante do mar, ZnO e $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ são os produtos de corrosão mais abundantes. Em ambientes industriais, onde o contaminante mais agressivo é o dióxido de enxofre (SO_2), o produto de corrosão inicialmente formado é reportado como sendo o zinco hidroxissulfato, com $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$ e $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4 \cdot 5H_2O$ subsequentemente formado, como produto final de corrosão. Quando o zinco é exposto à atmosfera marinha, onde o agente mais agressivo presente na maresia é o Cl^- , três diferentes produtos de corrosão, denominados $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ e $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$ são encontrados após longos períodos de exposição (Chen *et al.*, 2006).

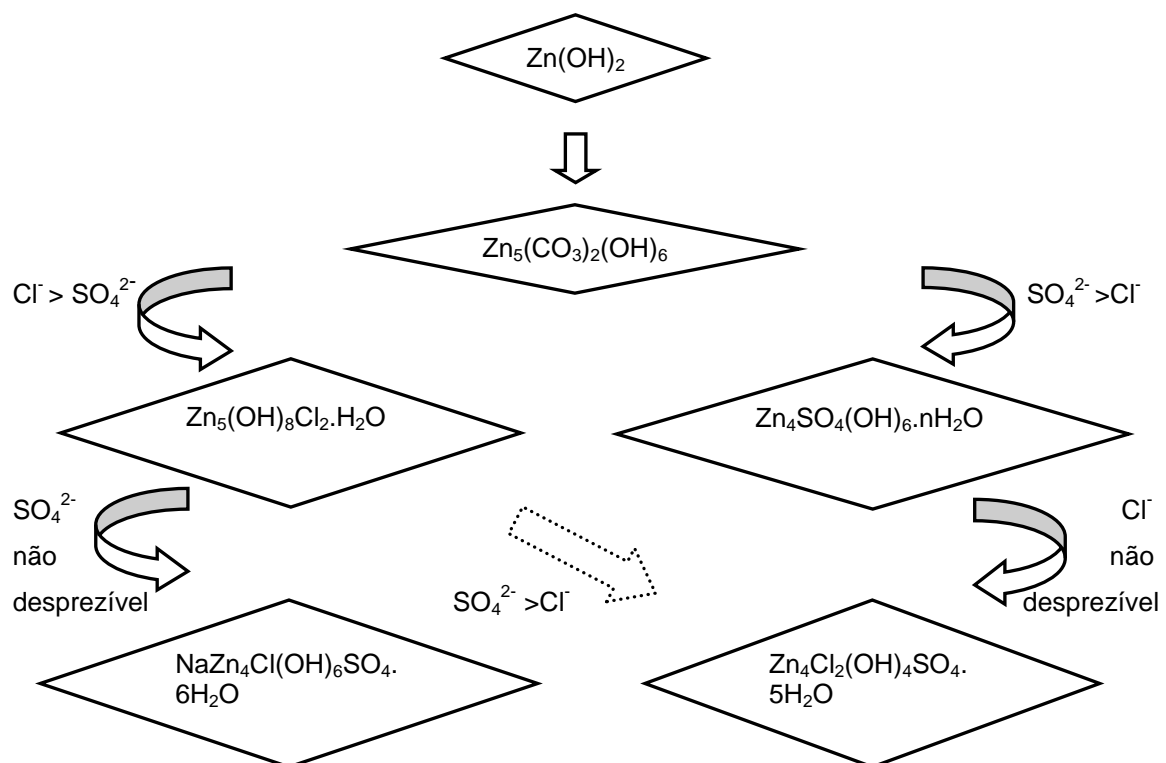


Figura 6 – Esquema das reações de formação da maioria dos produtos de corrosão à base de zinco em condições atmosféricas (Tang e Liu, 2010; Chen *et al.*, 2006).

O alumínio também é largamente utilizado em revestimentos e pinturas anticorrosivas, principalmente devido a suas propriedades passivantes quando exposto ao ambiente atmosférico, contendo baixa concentração de íons cloreto. Essas propriedades estão relacionadas à formação de produtos de corrosão inertes, que funcionam como um filme protetor para o substrato e, se for danificado, recupera-se rapidamente. Porém, se a atmosfera contiver uma alta concentração de íons cloreto, o caráter de passividade dos produtos de corrosão é perdido, e o alumínio passa a atuar como proteção catódica para substrato formado por aço baixo carbono (Tang e Liu, 2010; Panossian *et al.*, 2005).

Revestimentos orgânicos também desempenham um papel importante na prevenção da corrosão de estruturas metálicas, porque podem ser facilmente aplicados a um custo razoável. A resina epóxi, especialmente, é conhecida por ser um revestimento orgânico que possui excelente adesão, resistência térmica, estabilidade química, boas a excelentes propriedades mecânicas e de isolamento elétrico. A boa estabilidade química deve-se à presença de ligações carbono-carbono estáveis e pontes entre esses átomos por meio de ligações com átomo de oxigênio, característico de molécula de epóxi (Sørensen *et al.*, 2009). A Figura 7 ilustra a configuração de uma típica molécula com grupo epóxi.

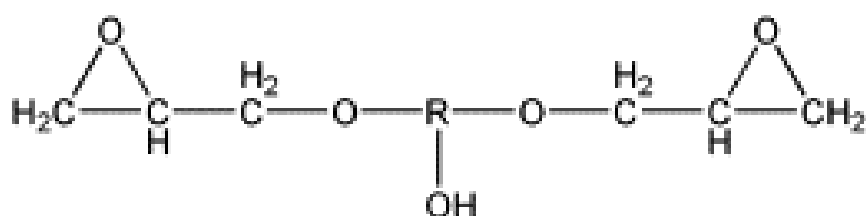


Figura 7 – Estrutura química de uma resina epóxi.

Além disso, a adição de compostos orgânicos ou inorgânicos, como no caso de revestimentos organometálicos, é de grande interesse, considerando a larga escala de aplicações e melhorias na proteção contra a corrosão (Ahmetli *et al.*, 2012). No caso de adição de alumínio metálico no revestimento organometálico dos tanques de combustível em estudo, sugere-se que, caso ocorra permeação de agentes agressivos através deste revestimento, os átomos de alumínio sejam oxidados, fornecendo uma proteção extra às camadas subsequentes (Skale *et al.*, 2008; Panossian *et al.*, 2005; Tang e Liu, 2010).

Estudos em laboratório da corrosão atmosférica tem sido feitos sob várias condições controladas, como no caso dos testes acelerados de corrosão. No passado, a corrosão atmosférica de metais era investigada utilizando-se técnicas gravimétricas. Contudo, os dados obtidos não forneciam informação a respeito dos produtos de corrosão. Além disso, mudanças na massa devido à corrosão atmosférica em ambientes secos eram tão pequenas de serem medidas gravimetricamente, principalmente nos estágios iniciais (Chen *et al.*, 2006).

Recentemente, algumas técnicas eletroquímicas (potenciometria com *Scanning Kelvin Probe* e espectroscopia de impedância eletroquímica) foram aplicadas *in situ* para estudar os estágios iniciais da corrosão atmosférica. Vale ressaltar que essas técnicas são restritas a ambientes com alto índice de umidade (Chen *et al.*, 2006).

3.3. Testes Acelerados de Corrosão Atmosférica

Uma metodologia adequada para avaliação da resistência à corrosão atmosférica, utilizando testes acelerados, deve simular o mais fielmente possível a condição ambiental real a que o material será exposto, de modo a reproduzir o mecanismo pelo qual o processo corrosivo se inicia e desenvolve. Dessa forma, os resultados forneceriam o desempenho relativo dos materiais que corresponderia, a princípio, ao intemperismo natural (Marques, 2008).

Com o propósito mencionado anteriormente, foram desenvolvidas diversas metodologias para acelerar o processo corrosivo em corpos de prova pintados ou revestidos. Basicamente, a maioria dessas metodologias consiste em submeter os corpos de prova a diferentes ciclos de exposição, em etapas que contemplam os principais parâmetros envolvidos em um processo corrosivo, como a umidade relativa, a temperatura, os agentes corrosivos Cl^- e SO_2 . Por outro lado, a radiação ultravioleta, que também é um parâmetro importante na degradação de revestimentos orgânicos, é pouco utilizada nesses testes (Marques, 2008).

Atualmente, os testes acelerados são padronizados e constantemente usados por fornecedores e fabricantes de automóveis, a fim de desenvolver e qualificar novos produtos contra a corrosão. A *Volvo Car Corporation* usa o teste padronizado VCS1027, 149, a *Renault* utiliza o teste ECC1 D172028, produtores americanos usam o teste padronizado SAE J2334, etc (Marques, 2008; LeBozec *et al.*, 2008).

Entretanto, nenhum desses testes simula fielmente o mecanismo de corrosão atmosférica, mas alguns apresentam uma simulação melhor do que outros. Os testes acelerados cíclicos, por exemplo, são melhores que os acelerados não cíclicos, pois a temperatura e a umidade dos primeiros são variadas, o que não ocorre com os segundos. Esta variação está em acordo com as condições atmosféricas, pois em todos os tipos de atmosfera percebe-se a variação da temperatura ao longo de 24 horas, devido à alternância de dias e noites, por exemplo; e a umidade relativa também pode variar por causa de chuvas que eventualmente possam ocorrer. Além disso, o teste simula adequadamente a atmosfera marítima, quando apresenta baixa carga de sais na névoa. A névoa salina ajuda a simular o ambiente marinho, onde as ondas do mar liberam gotículas de água salobra para o meio ambiente, de forma intermitente (LeBozec *et al.*, 2008; Roberge *et al.*, 2002).

Dependendo do objetivo proposto, o teste de corrosão não necessariamente acelerará o processo corrosivo, podendo ser projetado para se ter uma ou todas das seguintes propostas (Marques, 2008):

- a) Simular a corrosão num ambiente real;
- b) Acelerar o processo de corrosão;
- c) Ser reprodutível;
- d) Fornecer uma estimativa da corrosão em serviço.

Entretanto, é usualmente muito difícil projetar um teste de corrosão que reúna todas essas propriedades. Praticamente, os testes de corrosão podem ser divididos em dois grupos: aqueles conduzidos em ambientes nos quais as condições tais como temperatura, umidade relativa, névoa salina, concentração de solução de aspersão, etc., podem ser controlados, como é o caso dos testes acelerados; e aqueles conduzidos em ambientes reais, nos quais essas condições não podem ser controladas, como é o caso dos testes de campo. Usualmente, o primeiro grupo de testes fornece a maior velocidade e reprodutibilidade, enquanto o segundo grupo fornece melhor simulação e estimativa de vida mais confiável (Marques, 2008).

Independente de o teste simular bem ou mal o mecanismo corrosivo, eles podem ser utilizados para correlacionar a corrosão de corpos de prova, no meio agressivo usado no teste e no meio de trabalho, fornecendo uma previsão da durabilidade do material nas condições de serviço. O teste SAE J2334 de 160 ciclos, por exemplo, simula um tempo de serviço de aproximadamente 20 anos (SASFT, 2004).

No desenvolvimento de produtos pode também ser necessário saber o *ranking* ou comparação de qualidade dos materiais disponíveis para aquele tipo de aplicação. Contudo este ranking não é o mesmo para diferentes tipos de testes, visto que as condições e a duração de cada etapa variam de teste para teste, podendo os resultados apresentar diferenças qualitativas e/ou quantitativas, em termos de agressividade.

Ao realizarem-se os testes acelerados de corrosão, geralmente, faz-se uma incisão nos corpos de prova revestidos, para avaliar a resistência desses ao meio corrosivo em questão. Essa avaliação é feita medindo-se o avanço da corrosão, longitudinalmente e transversalmente (penetração), a partir do risco intencional. A representação esquemática desses parâmetros encontra-se na Figura 8.

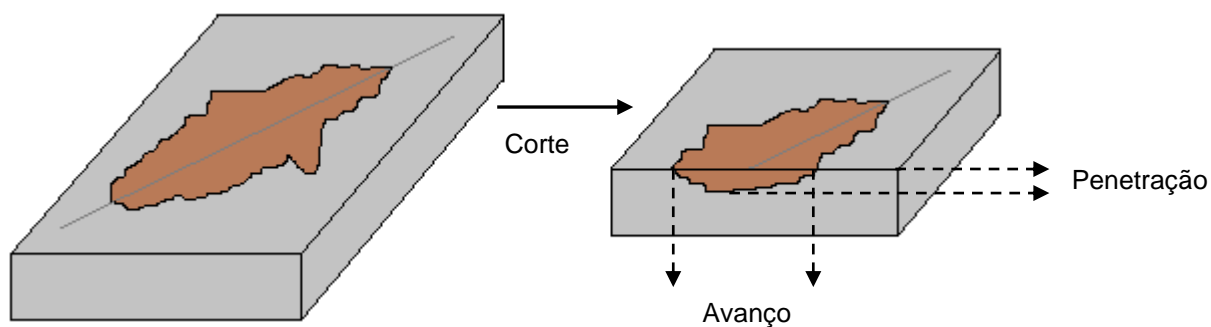


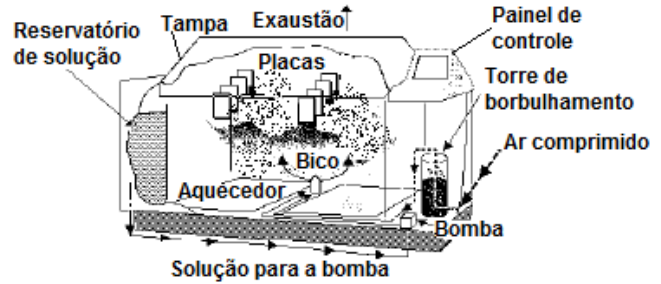
Figura 8 – Diagrama esquemático do avanço e da penetração da corrosão.

Além do avanço, pode-se avaliar a porcentagem de área oxidada, o ganho ou perda de massa e a aderência do revestimento. Deve-se ressaltar que medidas eletroquímicas também podem ser utilizadas para estudar o mecanismo da corrosão.

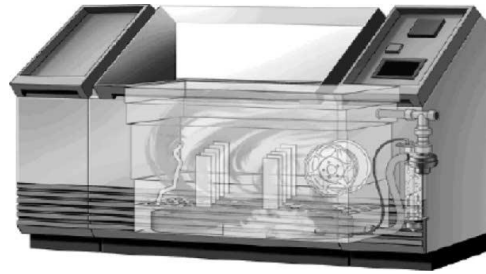
O ambiente utilizado nos testes são cabines ou câmaras, onde todos os parâmetros são controlados. A Figura 9 ilustra o modo de funcionamento das câmaras de corrosão acelerada e cíclica, como é o caso do teste SAE J2334 e GMW 14872, onde as funções névoa, umidade e secagem estão presentes. No caso das câmaras que funcionam de forma acelerada e contínua, ou seja, não cíclica, como é o caso do teste de Névoa Salina, apenas a função névoa está presente.



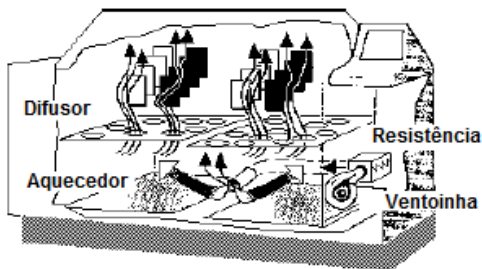
a) Controle da névoa salina.



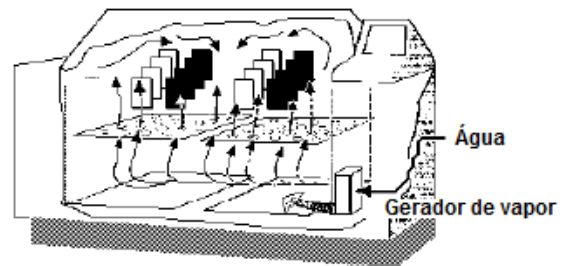
b) Função névoa.



c) Controle da umidade.



d) Função secagem.



e) Função umidade.

Figura 9 – Esquema de funcionamento da câmara de corrosão acelerada e cíclica (Roberge, 1999).

As amostras geralmente são colocadas, espaçadas umas das outras e com uma inclinação de 15° em relação à vertical, dentro das cabines. No interior das câmaras há um reservatório de solução salina, que é bombeada para uma torre de borbulhamento, onde ar comprimido é umidificado com a solução e, posteriormente, é aspergido em forma de névoa na superfície das amostras, de modo contínuo ou intermitente, através de um bico ou válvula. Durante o teste também pode haver variações de umidade e temperatura dentro das câmaras. Na condição de baixa umidade ou secagem, uma ventoinha força a entrada na câmara de ar ambiente, através de resistências que controlam a temperatura do ar. Na condição de elevada umidade, a câmara é mantida com 100% de umidade graças ao vapor de água aquecido produzido por um gerador de vapor. O gerador também mantém a temperatura da câmara programada.

3.4. Espectroscopia de Emissão Óptica por Centelhamento

Na Espectroscopia de emissão óptica por centelhamento (GDOES – *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*), o bombardeamento da amostra (*sputtering*) e a emissão atômica de fótons por espécies no estado excitado são combinados para gerar uma técnica extremamente rápida para análise química elementar de materiais sólidos, recobrimentos e interfaces. Essa técnica permite a determinação do perfil de concentração de um elemento químico ao longo da profundidade, a partir da superfície. A correlação entre a quantidade de material removido e o tempo de bombardeamento permite a determinação do perfil de composição, isto é, da curva concentração versus distância da superfície original (Pisonero, 2006).

O GDOES permite a avaliação de materiais condutores e não condutores, sendo a grande vantagem desse método. Atualmente, a importância da GDOES para a determinação de perfis de profundidade elementar de revestimentos e películas finas tem aumentado rapidamente, o que pode ser visto nas várias centenas de publicações científicas relacionados com este assunto.

Wilke *et al.*(2011), por exemplo, estudaram as capacidades analíticas do GDOES na análise de revestimentos metálicos e filmes finos, em sistemas multicamadas. Concluiu-se que a técnica fornece boa resolução ao longo da profundidade do revestimento, confirma a estequiometria deste, detecta de elementos leves e a presença contaminação na superfície e interfaces.

Galindo *et al.* (2009) comparou as análises de perfis de profundidade de complexos sistemas multicamadas, realizadas por meio de *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS), *Secondary Ion Mass Spectroscopy* (SIMS) e *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy* (GDOES). Concluiu-se que cada técnica contém vantagens e desvantagens e, o GDOES, em particular, fornece perfil de profundidade acurada e rapidamente, embora a resolução diminua linearmente com a profundidade.

3.5. Corrosão de Tanques Combustíveis em Aço

O estudo da corrosão de tanques de combustível automotivos em aço tem sido de extrema importância, uma vez que os tanques plásticos, que são seus maiores

concorrentes e vêm ganhando espaço no mercado, são bastante resistentes. Assim, faz-se necessário a comprovação de que o tanque metálico oferece boa resistência à corrosão em diversos meios, para continuar sendo competitivo em relação aos tanques plásticos, no futuro. Além disso, a bibliografia disponível sobre tanques combustíveis automotivos não é extensa, principalmente, em relação aos tanques organometálicos, o que torna mais importante ainda o estudo desses materiais.

Lee *et al.* (2011) estudaram a corrosão, associada ao biodiesel, dos tanques em aço revestidos interna e externamente por Zn-Ni e resina de silano-silicato. As amostras dos tanques, em formato de painéis e contendo combustível em seus interiores, foram inseridas em uma câmara que fornece uma simulação mais fiel o possível das condições de operação do veículo. As amostras foram submetidas a ciclos de 24 horas, sendo que cada ciclo foi dividido em 8 horas de agitação e 16 horas de paralisação. A agitação foi realizada 60 vezes por minuto e a temperatura dentro da câmara durante a agitação foi também ajustada para 80 °C, que é próxima da temperatura real do combustível do veículo durante o seu funcionamento. O resto do ciclo foi definido para temperatura ambiente sem aquecimento. Para cada amostra, o combustível foi substituído a cada 14 ciclos (2 semanas) e, antes do combustível ser substituído por um novo, cada espécie foi limpa. Várias misturas de biodiesel, diesel e aditivos (metanol, água, ácido fórmico e peróxido de hidrogênio) foram utilizadas nesse estudo. Fotos também foram tiradas para comparar o grau de corrosividade por meio de inspeção visual a cada 14 ciclos e os testes foram realizados durante 56 ciclos (8 semanas). Também foi realizado detalhamento da área corroída utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e foram analisados os possíveis produtos de corrosão dissolvidos na solução combustível e na superfície corroída, por meio da técnica de *Electron Probe Micro Analyzer*. O estudo concluiu que o aditivo peróxido de hidrogênio provocou a maior deterioração nas amostras. Em relação ao metanol, houve redução na área corroída pela redução da concentração de aditivo. O ácido fórmico provocou a menor deterioração nas amostras. Como a água não se mistura bem com combustível, ela não exerceu impacto sobre a corrosão de forma significativa. No entanto, a água é facilmente misturada com outros aditivos sendo considerada uma facilitadora da corrosão provocada pelos outros aditivos.

A SASFT (2004) realizou um estudo para avaliar a corrosão associada ao meio ambiente (externa) e a corrosão associada a combustíveis (interna) de vários tipos

de tanques de combustível metálicos. A simulação da corrosão externa foi realizada por meio do teste acelerado de corrosão ASTM B117 e do teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334, em amostras cujo formato era composto de regiões planas, regiões curvas e regiões soldadas, com presença de incisão. O teste ASTM B117 foi conduzido em triplicata até 2000 horas, e testes de impacto de pedras foram realizados, conforme a norma SAE J400, no início e após 500, 1000 e 1500 horas de exposição ao teste acelerado. O teste SAE J2334 foi realizado em duplicata durante 80, 120 e 160 ciclos de exposição de diferentes conjuntos de amostras, e testes de impacto de pedras foram realizados, conforme a norma SAE J400, após intervalos de 20 ciclos. Também foram utilizados aços não revestidos e aços apenas galvanizados nos testes SAE J2334 e ASTM B117, para efeito de validação desses. Nos testes acelerados de corrosão, a avaliação qualitativa foi feita por meio de observação visual e fotográfica; e a avaliação quantitativa foi realizada por meio de perda de massa, medidas de profundidade de pite, avaliação do revestimento na região do risco e descamação após impacto de pedras. A simulação da corrosão interna foi realizada conforme a norma SAE J1747, em amostras em formato de copos e tampas unidos entre si, onde foram colocadas soluções agressivas de combustível contendo álcool, durante 39 semanas. De quatro em quatro semanas o combustível foi removido do conjunto e novo combustível foi colocado. O combustível removido foi observado em relação a qualquer descoloração e as amostras foram pesadas a cada troca de combustível. A avaliação após o teste SAE J1747 foi feita observando a extensão da corrosão, variação de massa e profundidade de pites. Nos testes ASTM B117 e SAE J2334, os resultados indicaram que a corrosão variou ao longo das diferentes regiões de todas as amostras, mas não foi o suficiente para causar perfuração da superfície. Após 39 semanas do teste SAE J1747, alguma corrosão foi detectada em todas as amostras, mas os produtos de corrosão foram insuficientes para a análise ser conduzida, e também não houve perfuração da superfície das amostras.

Suzuki (2007) realizou um estudo comparativo, por meio de modelo de decisão, entre tanques combustíveis metálicos e plásticos, visando escolher o material mais adequado para a utilização em projetos de tanque de combustível para veículos automotivos. Atualmente existem duas alternativas básicas em matérias primas na fabricação dos tanques de combustível, sendo eles: chapas de aços carbono e plásticos de alta densidade. Nesse estudo, foram levados em consideração vários

parâmetros de desempenho como: processo de produção, forma, desenho industrial, massa, segurança, proteção contra a corrosão, emissões evaporativas e reciclagem. O estudo concluiu que não há alternativa de material superior simultaneamente em todos os atributos de desempenho, logo, qualquer das alternativas - material metálico ou plástico - deve ser considerada.

4. METODOLOGIA

Este capítulo apresenta a metodologia empregada para caracterização morfológica e química da superfície das amostras de tanque de combustível, antes dos testes acelerados de corrosão; o procedimento utilizado para a preparação dos corpos de prova para os testes; como foi a execução dos testes; e de que maneira foram avaliadas as amostras, após os testes.

4.1. Materiais Utilizados

Para esse estudo foram utilizadas amostras planas e retangulares de 10 mm x 15 mm de dimensão, de aço EEP, conforme a norma NBR 5915. De acordo com esta norma, este aço é destinado à fabricação de chapas finas de aço carbono laminadas a frio, para a estampagem extra profunda (EEP). A Tabela 4 apresenta a composição química nominal do aço em estudo.

Tabela 4 – Composição química de aços destinados à estampagem extra profunda, segundo a norma NBR 5915.

ELEMENTO	C	Mn	P	S	Al
% m/m	0,08	0,45	0,03	0,03	0,02
LIMITE	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.	Mín.

Pela observação da composição química do aço conclui-se que é um aço baixo carbono, pois a porcentagem de carbono de 0,08% é inferior ao limite de carbono que deve estar presente em um aço, para ele ser classificado como baixo carbono (aproximadamente 0,25%) (Callister, 2007). Devido ao fato de ser um aço com baixo teor de carbono, ele não apresenta elevada resistência à corrosão em ambientes atmosféricos naturais, necessitando de proteção contra a corrosão, como por exemplo, revestimentos protetores (Ma e Wang, 2009).

As amostras que foram analisadas, além do substrato citado anteriormente, dividiram-se em dois grupos, segundo o revestimento:

1. Amostras de aço *hot dipped galvanized* (HDG-GA), que foram utilizadas como referência;

2. Amostras de aço HDG-GA com revestimento organometálico, provenientes do reservatório do tanque de combustível.

As amostras organometálicas foram retiradas de chapas planas ou *blanks* fabricados e revestidos industrialmente, e que se encontram disponíveis comercialmente para a produção de tanques de combustível. Dois tipos de fabricantes, denominados A e B, forneceram as chapas, que foram escolhidas de modo a serem as mais representativas o possível da população de *blanks* dos fabricantes, e de forma que possuíssem homogeneidade e ausência de defeitos a olho nu. O processo industrial de revestimento do substrato de aço dos *blanks* foi realizado, primeiramente, por galvanização por imersão a quente de ambas as faces do material e posterior tratamento térmico. Em seguida foi aplicado o revestimento organometálico, em ambas as faces dos *blanks*, utilizando-se rolos.

O corte transversal da parede do reservatório do tanque de combustível organometálico, no qual as amostras organometálicas em estudo são aplicadas, é apresentado na Figura 10.

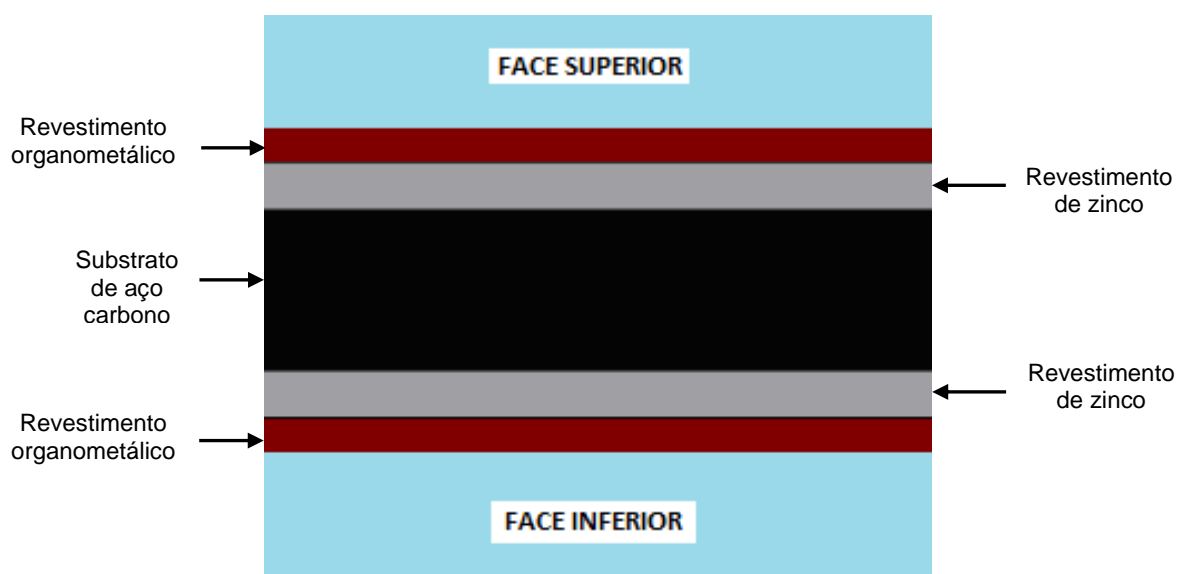


Figura 10 – Representação esquemática do corte transversal da parede do tanque organometálico.

A face superior refere-se à face voltada para o ambiente atmosférico, já a face inferior, refere-se à face voltada para o interior do tanque de combustível. Como o presente trabalho teve a intenção de estudar a deterioração da parte externa do tanque, apenas a face superior das amostras organometálicas foi exposta aos testes de corrosão.

4.2. Caracterização das Amostras Antes dos Testes de Corrosão

Apenas as amostras organometálicas foram caracterizadas, sendo que, foi informado pelo fabricante que as amostras de aço HDG-GA, utilizadas como referência, possuíam massa de camada de revestimento metálico nominal de 35g/m². A caracterização das amostras organometálicas foi feita segundo a massa e espessura de camada de revestimento organometálico e de zinco, composição química e morfologia superficial. Além disso, a documentação fotográfica de todas as amostras foi realizada antes dos testes.

A determinação da massa de camada do revestimento Zn/Fe das amostras organometálicas foi realizada em quintuplicata, removendo-se primeiramente o revestimento organometálico de ambas as faces do material. Esse revestimento foi removido com acetona e, após sua remoção, as amostras foram pesadas em balança analítica. Posteriormente, essas amostras foram imersas em solução própria para remoção de camada de zinco, constituída de HCl 1:1 (v/v) com adição de inibidor de corrosão hexametilenotetramina (3,5g/L), até que cessasse a evolução de hidrogênio, caracterizada pela geração de bolhas. A adição de inibidor de corrosão foi realizada com o intuito de evitar a corrosão do substrato de aço carbono que é conhecido por possuir baixa resistência à corrosão. Em seguida, os corpos de prova sem a camada de zinco foram lavados com água destilada, secos com nitrogênio e pesados novamente. A massa de camada de zinco foi, então, calculada utilizando-se a equação 1:

$$M_{Zn} = (M_1 - M_2) / A \quad (1)$$

onde:

M_{Zn} = massa de camada de zinco (g/m²);

M_1 = massa inicial do corpo de prova (g);

M_2 = massa final do corpo de prova (g);

A = área do corpo de prova (m²).

A determinação da massa de camada do revestimento organometálico das amostras organometálicas foi realizada em quintuplicata, pesando-se as amostras e, posteriormente, removendo-se o revestimento organometálico, de ambas as faces do material. Esse revestimento foi removido com acetona e, após sua remoção, as amostras foram pesadas em balança analítica.

A massa de camada de organometálico foi, então, calculada utilizando-se a equação 2:

$$M_{\text{org.}} = (M_1 - M_2) / A \quad (2)$$

onde:

$M_{\text{org.}}$ = massa de camada de revestimento organometálico (g/m^2);

M_1 = massa inicial do corpo de prova (g);

M_2 = massa final do corpo de prova (g);

A = área do corpo de prova (m^2).

A medição da espessura da camada dos revestimentos das amostras organometálicas foi feita em quintuplicata por meio de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal das amostras. Houve também a determinação da espessura e do perfil de composição química da camada de zinco, via *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy* (GDOES), visto que esse revestimento é do tipo *hot dipped galvanized*, que é conhecido por conter várias fases Zn-Fe. A morfologia da superfície das amostras organometálicas, mais especificamente da camada organometálica que se encontra na superfície, foi determinada via MEV acoplada à Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), o que proporcionou a caracterização química dessa camada.

4.3. Preparação dos Corpos de Prova para os Testes de Corrosão

Parte das amostras dos dois grupos, A e B, foi submetida à incisão na face superior do revestimento, sendo que essa incisão teve como objetivo simular a parte externa do tanque de combustível automotivo organometálico com defeito, e avaliar o avanço e a penetração da corrosão. As amostras que tiveram seus revestimentos riscados foram danificadas mecanicamente com ferramenta de usinagem, com ponta de carbeto de tungstênio, até atingir o metal base. Assim, houve também exposição do substrato ao meio corrosivo e escorrimento de qualquer condensado, formado sobre a superfície, ao longo do comprimento do risco.

A incisão foi feita na diagonal, observando-se uma distância da extremidade do risco até as suas bordas de, aproximadamente, 20 mm, conforme indicado na norma NBR 8754, e como ilustrado na Figura 11.



Figura 11 – Aspecto do corpo de prova com risco antes do teste de corrosão.

Os corpos de prova, utilizados como referência, não foram riscados, e todas as amostras utilizadas no estudo, tiveram suas bordas revestidas com uma demão de tinta resistente aos meios em questão. Ao serem riscadas, as amostras foram testadas o mais rapidamente possível.

Antes dos testes, os corpos de prova foram devidamente desengraxados e limpos. O desengraxamento foi uma importante etapa no processo de preparação das amostras organometálicas, pois foi identificada na superfície destas amostras a presença de um lubrificante seco, chamado de *dry lub*, que poderia influenciar o resultado. Este tipo de lubrificante é largamente utilizado na fabricação de tanques pré-pintados, pois evita a danificação do revestimento durante o processo de estampagem.

4.4. Testes Acelerados de Corrosão

Os corpos de prova foram expostos a três tipos de testes acelerados de corrosão comumente utilizados na indústria automobilística e centros de pesquisa. Basicamente estes testes diferem entre si pela composição, concentração e pH da solução salina; duração, temperatura e umidade relativa do teste. Conseqüentemente, esses testes apresentam agressividades diferentes. Todos os testes foram realizados em triplicata e foi feita a documentação fotográfica das amostras ao longo dos testes.

4.4.1. Teste Acelerado Cíclico de Corrosão SAE J2334

O teste SAE J2334 foi escolhido devido ao fato de ser conhecido por simular de forma adequada o mecanismo corrosivo do ambiente atmosférico, e por ser um teste desenvolvido pela Sociedade de Engenheiros da Mobilidade (SAE), que é uma associação de alcance mundial, sendo o teste bastante difundido entre as empresas automotivas. Tal teste consistiu em colocar os corpos de prova de aço galvanizado e os galvanizado e com revestimento organometálico, com e sem incisão, espaçados uns dos outros com uma inclinação de 15° da vertical, e submetê-los a repetidos ciclos de 24 horas. Cada ciclo teve o seguinte procedimento de execução:

1ª. Etapa - 6 horas de exposição em câmara úmida com 100% de umidade relativa e à temperatura de $50\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$;

2ª. Etapa - 15 minutos de aplicação de solução salina (solução 0,5% m/v de NaCl + 0,1% m/v de CaCl₂ + 0,075% m/v de NaHCO₃) à temperatura de ambiente e;

3ª. Etapa - 17 horas e 45 minutos de secagem a 50% de umidade relativa e à temperatura de $60\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$.

A duração do teste SAE J2334 foi de 60 ciclos, sendo que, o teste conteve amostras com e sem incisão. Sabe-se que quando o teste acelerado possui duração de 80 ciclos isso equivale à simulação de um tempo de vida de aproximadamente 10 anos (SASFT, 2004). Assim, considerando-se uma relação linear entre o número de ciclos e equivalência de tempo de vida, 60 ciclos devem representar um tempo de vida de aproximadamente 7,5 anos.

Nesse teste foram empregadas duas câmaras: ATLAS, modelo CCX (umidade saturada e pulverização de solução salina); e SATAKE (umidade não saturada e temperatura controlada); conforme ilustradas na Figura 12. Durante os fins de semana e feriados as amostras permaneceram na câmara SATAKE.



a) Atlas



b) Satake

Figura 12 – Imagens das câmaras utilizadas no teste SAE J2334.

4.4.2. Teste Acelerado Cíclico de Corrosão GMW 14872

O teste GMW 14872 foi escolhido devido ao fato de também ser conhecido por simular de forma adequada o mecanismo corrosivo do ambiente atmosférico e por ser um pouco mais agressivo que o teste SAE J2334; porém foi desenvolvido pela *General Motors*, não sendo um teste bastante difundido entre as empresas automotivas. O teste GMW 14872, e, genericamente, possui um ciclo de 24 horas, que é subdividido nas seguintes etapas:

1ª. Etapa – aplicação de névoa salina mista (solução a 0,9% m/v de NaCl, 0,1% m/v de CaCl₂, 0,075% m/v de NaHCO₃, pH de 6,0 a 8,0) durante 15 minutos, seguida de intervalo de 75 minutos a 25 °C ± 2 °C sem aplicação de névoa salina. Essa etapa foi repetida quatro vezes antes de passar para a segunda etapa;

2ª. Etapa – 120 minutos em câmara seca, com umidade relativa menor do que 30% e temperatura de 25 °C ± 2 °C;

3ª. Etapa – 8 horas em câmara úmida, com umidade relativa entre 95% e 100% e temperatura de 49 °C ± 2 °C;

4ª. Etapa – 7 horas de câmara seca, com umidade relativa menor do que 30% e temperatura de 60 °C ± 2 °C.

A duração do teste GMW 14872 foi de 80 ciclos e foi realizado em amostras de aço galvanizado e galvanizado e com revestimento organometálico, com e sem incisão, sendo as amostras espaçadas umas das outras e com uma inclinação de

15° da vertical. Para este teste também se considera uma duração de 80 ciclos equivalente à simulação de um tempo de vida de aproximadamente 10 anos (SASFT, 2004).

O teste foi realizado em equipamento para testes cíclicos de corrosão Q-Fog da *Q-Panel Company*, conforme ilustrado na Figura 13.



Figura 13 – Câmara Q-Fog fabricado pela *The Q-Panel Company*.

4.4.3. Teste Acelerado de Corrosão em Névoa Salina

O teste foi baseado na norma ASTM B-117 e foi escolhido por ser um teste bastante difundido entre as empresas automotivas, como ferramenta para verificação da conformidade de seus produtos. Porém, o teste de Névoa Salina é conhecido por não simular de forma adequada o mecanismo corrosivo do ambiente atmosférico. O teste consistiu basicamente em colocar as amostras de aço galvanizado, com revestimento organometálico e com incisão, espaçadas umas das outras e com uma inclinação de 15° da vertical, em uma câmara fechada a 35 °C, com uma névoa de solução de NaCl a 5% m/v e umidade relativa de aproximadamente 97%.

Os fabricantes de tanques geralmente utilizam um tempo de exposição de 1000 a 2000 horas, e não há correlação entre a duração do teste e o tempo de vida do

tanque. No presente estudo, o teste foi conduzido até 5200 horas, um tempo bem maior que o praticado, com o intuito de observar fenômenos corrosivos que possam ocorrer após longos tempos de exposição ao teste.

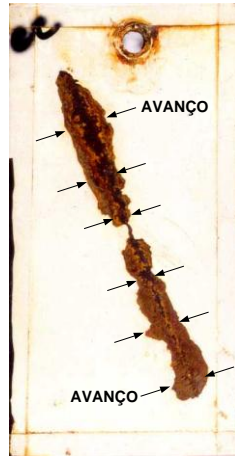
O equipamento utilizado para tal foi a câmara de névoa salina (*Salt Spray*) da marca Bass Equipamentos LTDA, modelo USC-ISO-PLUS-02, conforme ilustrado na Figura 14.



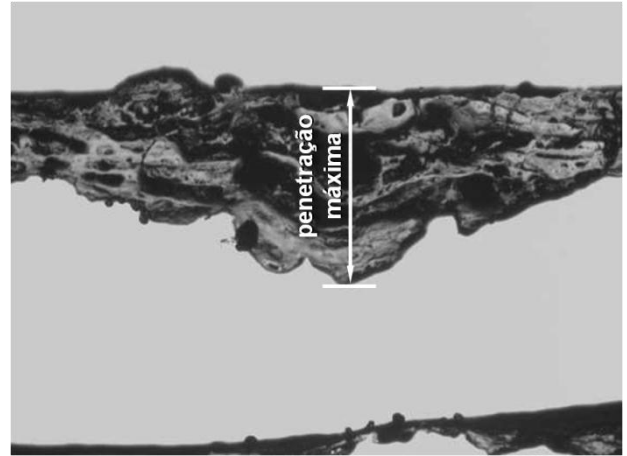
Figura 14 - Câmara de Névoa Salina da marca Bass Equipamentos LTDA, modelo USC-ISO-PLUS-02.

4.5. Avaliação dos Corpos de Prova Após os Testes Acelerados

A superfície das amostras sem incisão foi avaliada em relação à presença de bolhas, destacamento do revestimento, corrosão branca e corrosão vermelha. A avaliação dos corpos de prova com incisão foi realizada conforme a norma NBR 8754, que inclui a medição do avanço médio e da penetração máxima da corrosão sob a película de revestimento, a partir da incisão, conforme esquematizado na Figura 15. De acordo com esta norma, deve-se também observar a formação de bolhas e o destacamento do revestimento, na região adjacente ao corte intencionalmente provocado. Além disso, foi observado se houve a presença de corrosão branca e vermelha na superfície das amostras.



a) Avanço médio de corrosão



b) Penetração máxima de corrosão

Figura 15 – Representação da determinação de avanço e de penetração da corrosão, após testes acelerados de corrosão (Alvarenga, 2007).

Para medir o avanço médio de corrosão, foi utilizado o seguinte procedimento:

1ª. Etapa: remoção com espátula da película seca de tinta não aderente na região riscada;

2ª. Etapa: medição do avanço da corrosão empregando-se técnica de análise de imagem. Essa técnica consiste de uma câmara CCD (*Couple Charge Device*) monocromática, uma placa para aquisição de imagem, modelo PCI 1407, e *software* de aquisição e processamento, fazendo-se uso da linguagem de programação Labview 6.1, da *National Instrument*, Figura 16.



Figura 16 – Equipamento desenvolvido para determinação do avanço da corrosão (Alvarenga, 2007).

A penetração máxima de corrosão, ao longo do risco e no sentido da espessura, foi medida utilizando-se técnica metalográfica e analisador de imagens Quantimet 600 HR, da marca Leica Cambridge LTDA. Para cada corpo de prova, foram feitos cinco embutimentos de seções transversais. Em cada uma dessas seções transversais, foram realizados quatro lixamentos/polimentos, iniciando com lixa #100 e, na sequência, com as lixas #320, #800 e #1200 e, por último, polimento com pasta de diamante. Para cada lixamento/polimento foi medida a penetração máxima de corrosão. Dessa forma, foram obtidos vinte resultados de penetração máxima de corrosão para cada corpo de prova. Para análise final, foi considerado o maior valor entre esses vinte resultados de penetração de corrosão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação dos corpos de prova antes dos testes

Apresenta-se a seguir a caracterização química e morfológica dos corpos de prova organometálicos antes dos testes de corrosão.

5.1.1. Caracterização da Camada de Zinco

Os resultados da determinação de espessura, massa de camada e composição química do revestimento galvanizado do aço em estudo, encontram-se na Tabela 5. Os perfis de composição química dessa camada podem ser visto nas Figuras 17 e 18.

Tabela 5 – Composição química, espessura e massa de revestimento metálico.

AMOSTRA	FACE	CAMADA DE ZINCO		COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% p/p) via GDOES		
		ESPESSURA DO REVESTIMENTO METÁLICO (μm) via MEV	MASSA DE REVESTIMENTO METÁLICO (g/m^2)	Zn	Fe	Al
A	Superior	$7,7 \pm 1,2$	$55,1 \pm 1,7$	89,72	10,05	0,226
	Inferior	$7,8 \pm 1,0$	$49,9 \pm 2,7$	90,00	9,76	0,237
B	Superior	$5,8 \pm 1,3$	$44,6 \pm 3,4$	89,93	9,83	0,242
	Inferior	$5,8 \pm 1,5$	$34,1 \pm 2,7$	86,86	12,85	0,287

Analisando-se a Tabela 5, conclui-se que a espessura e a massa de revestimento metálico, de ambas as faces, são maiores para as amostras do tipo A. A análise de GDOES na camada de zinco de ambas as amostras detectou a presença dos elementos ferro, zinco e alumínio, como era esperado, visto que o processo de galvanização por imersão a quente e com tratamento térmico da camada de zinco - *galvannealed* favorece a formação de fases Fe-Zn, e o uso do alumínio é característico, para controlar a extensão dessas fases. Além disso,

verificou-se que a composição química do revestimento metálico é bastante semelhante entre as amostras A e B.

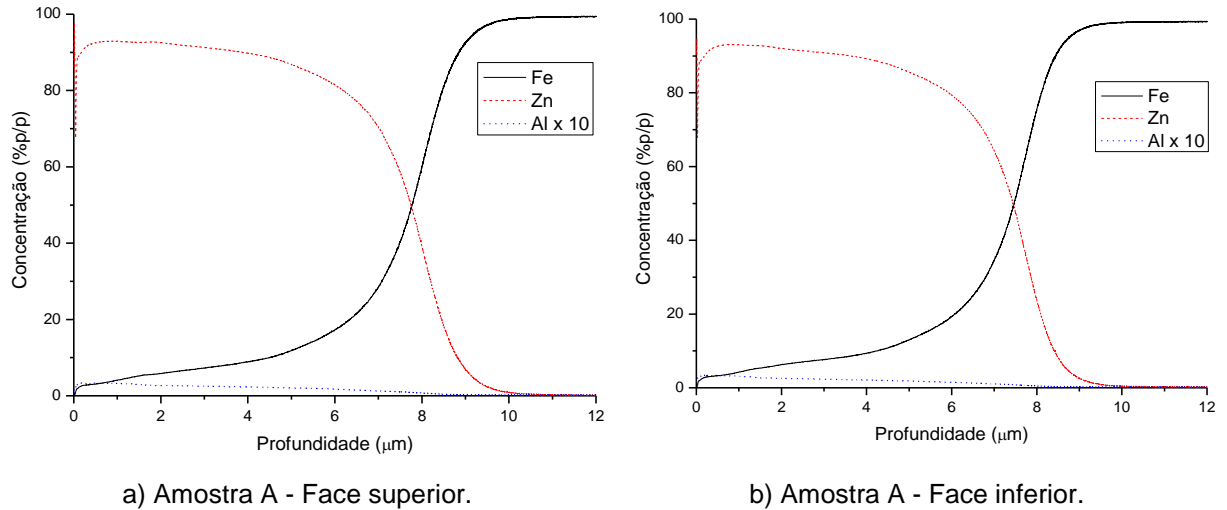


Figura 17 – Perfil de composição química da amostra A, via GDOES.

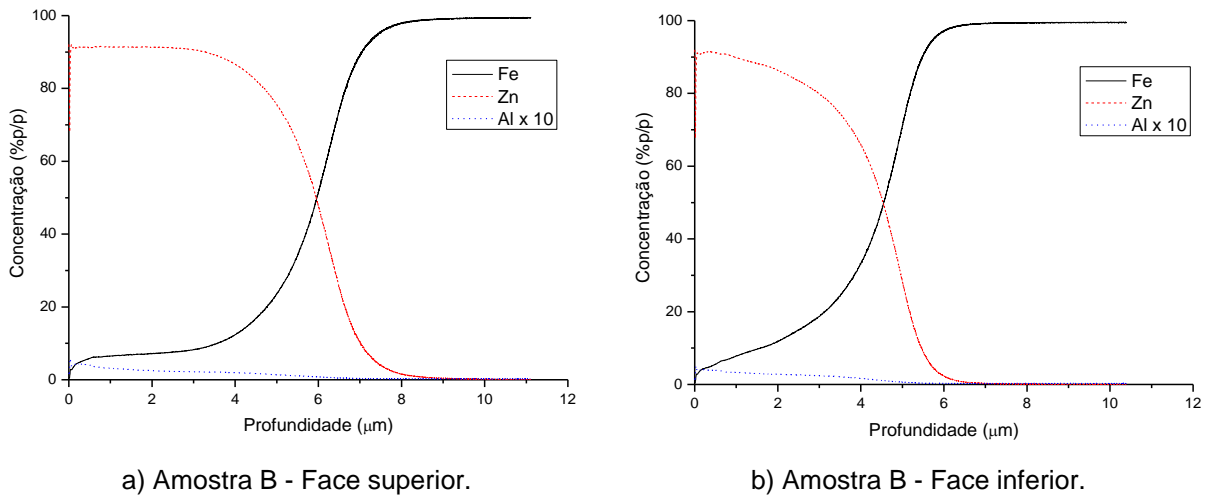


Figura 18 – Perfil de composição química da amostra B, via GDOES.

Outra informação fornecida pela análise de GDOES das amostras foi a espessura da camada de zinco. Tal espessura foi obtida por meio da projeção do cruzamento das curvas características de zinco e ferro, no eixo das abscissas. A espessura da camada de zinco obtida pela análise de GDOES foi de $7,8 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ (face superior) e $7,4 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ (face inferior) para a amostra A; e $5,9 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ (face superior) e $4,4 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ (face inferior) para a amostra B. Esses valores estão próximos dos valores da Tabela 4, obtidos por MEV. Pode-se perceber também, pela análise das figuras 17 e 18, que a concentração de Zn é grande no início da camada galvanizada e vai diminuindo ao longo da profundidade desta

camada; e que a concentração Fe é pequena no início da camada galvanizada e vai aumentando ao longo da profundidade desta camada. Isso pode ser explicado devido à presença no revestimento de fases Fe-Zn, denominadas gama, delta e zeta, características de revestimentos galvanizados do tipo *galvannealed*, aonde a concentração de Zn vai diminuindo ao longo da profundidade do revestimento e a concentração do Fe vai aumentando ao longo da profundidade do revestimento. Além disso, percebe-se que os átomos de alumínio estão mais concentrados na camada de zinco.

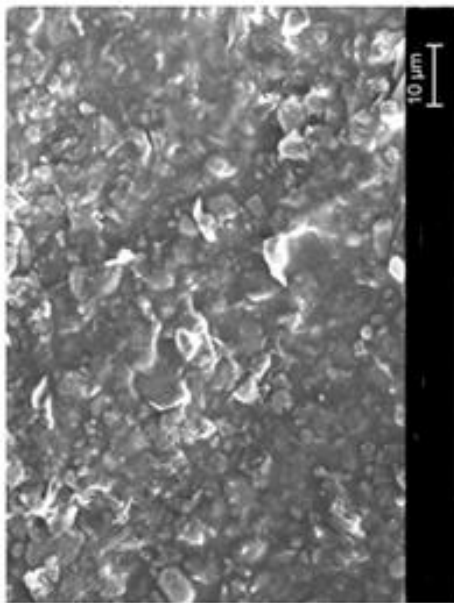
5.1.2. Caracterização da Camada de Organometálico

Os resultados da determinação de massa de camada e espessura de camada organometálica encontram-se na Tabela 6. A morfologia dessa camada pode ser vista nas Figuras 19, 20, 21 e 22.

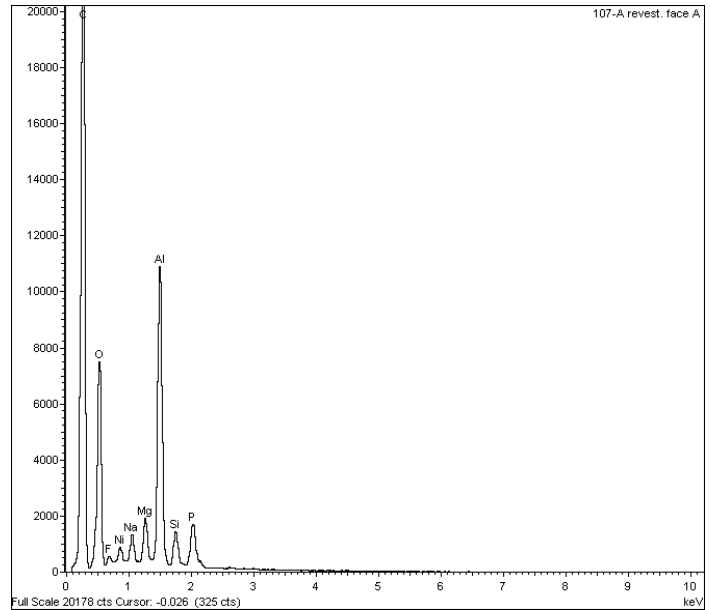
Tabela 6 – Espessura e massa de revestimento organometálico.

AMOSTRA	FACE	ESPESSURA DO REVESTIMENTO ORGANOMETÁLICO (μm) via MEV	MASSA DE REVESTIMENTO ORGANOMETÁLICO (g/m^2)
A	Superior	$15,4 \pm 1,5$	21,0
	Inferior	$14,5 \pm 4,1$	24,3
B	Superior	$11,9 \pm 4,0$	17,3
	Inferior	$11,8 \pm 3,1$	19,8

Pela análise dos resultados da Tabela 6, percebe-se que a espessura e massa de revestimento organometálico, de ambas as faces, são maiores para a amostra A.

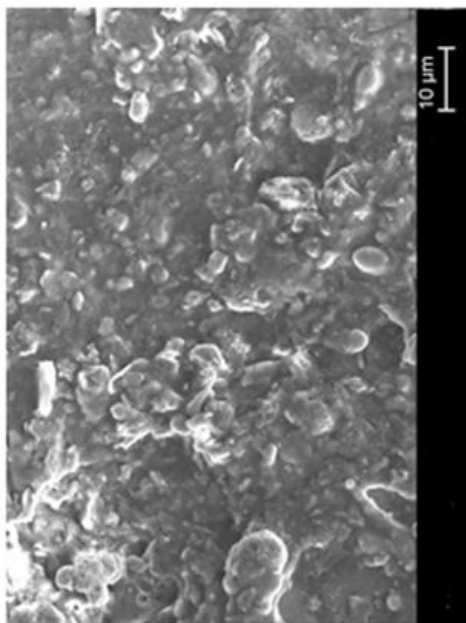


a) Aspecto geral 3000X

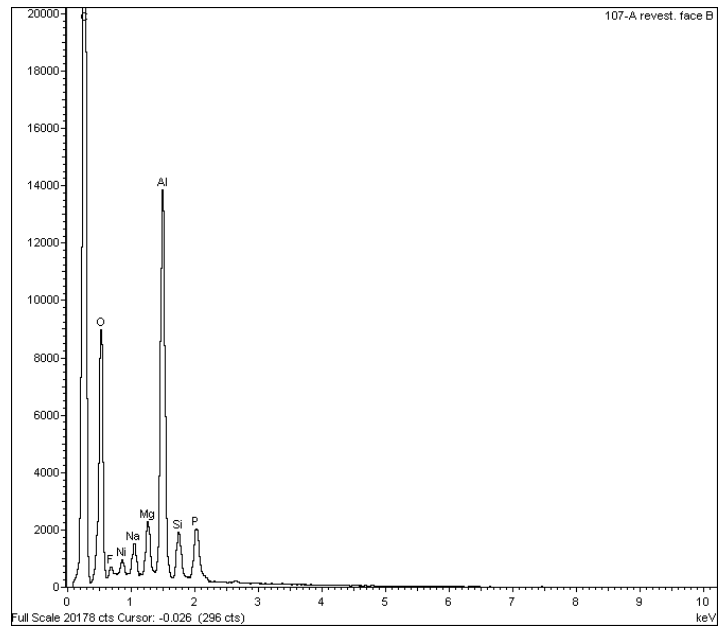


b) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia

Figura 19 – Resultados de análise de superfície do revestimento organometálico por MEV/EDS da amostra A — Face superior.

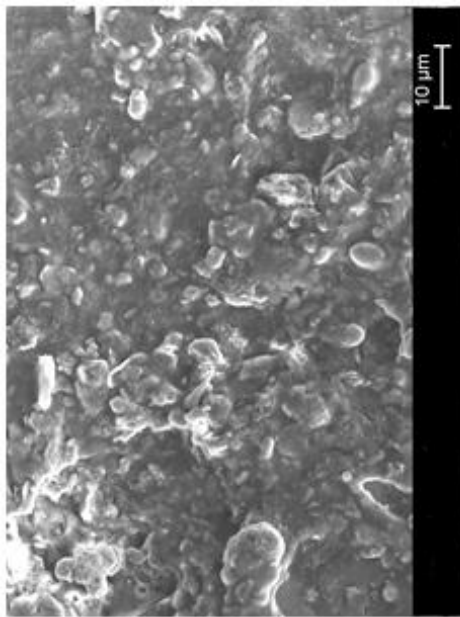


a) Aspecto geral 3000x

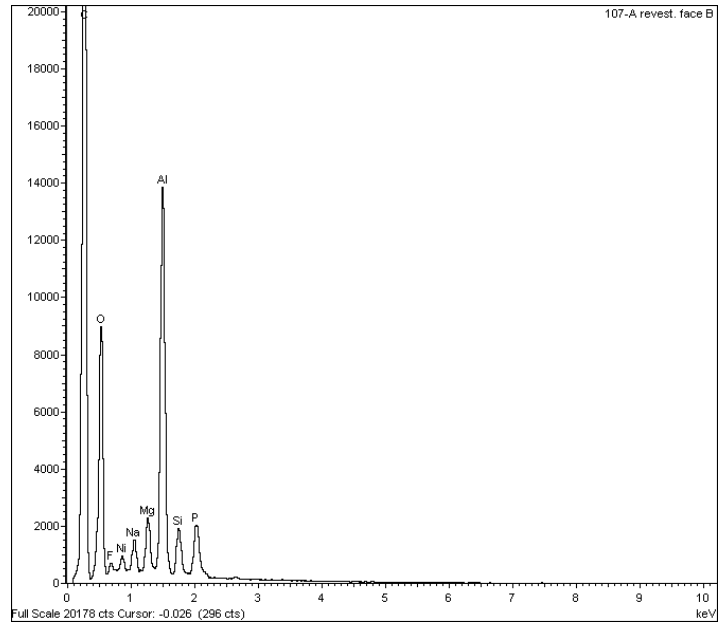


b) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia

Figura 20 – Resultados de análise de superfície do revestimento organometálico por MEV/EDS da amostra A — Face inferior.

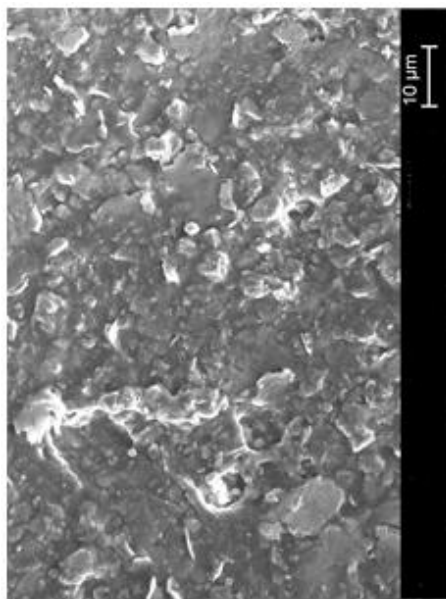


a) Aspecto geral 3000x

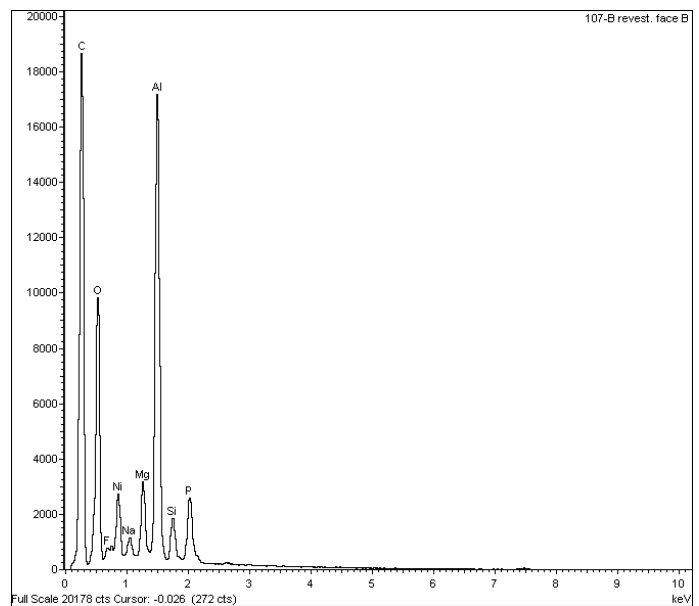


b) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia

Figura 21 – Resultados de análise de superfície do revestimento organometálico por MEV/EDS da amostra B — Face superior.



a) Aspecto geral 3000x



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

Figura 22 – Resultados de análise de superfície do revestimento organometálico por MEV/EDS da amostra B — Face inferior.

De acordo com as análises de MEV, o revestimento não apresentou defeitos não intencionais, como trincas ou descontinuidades visíveis. Os espectros de EDS

confirmaram a presença significativa de alumínio nos revestimentos organometálicos sendo que, a amostra A apresentou menor quantidade de Al do que em B, o que pode ser confirmado pela intensidade do pico de Al. O mapeamento químico de alumínio, disponível na Figura 23, também confirmou a presença de uma maior quantidade de Al na amostra B em relação à amostra A. Além disso, os átomos de alumínio, em ambas as amostras, encontraram-se dispersos sobre a matriz orgânica, como pode ser observado na Figura 23, que mostra o mapeamento químico de alumínio e carbono feito por EDS. Sugere-se que os átomos de alumínio encontram-se no estado metálico e, caso ocorra a difusão de oxigênio e água através do revestimento organometálico, esses átomos sejam oxidados, fornecendo proteção catódica ou por passivação às camadas subsequentes, sendo que o mecanismo de proteção vai depender se o meio agressivo contém elevado ou baixo teor de íons cloreto. Para meios agressivos contendo elevado teor de cloreto, a proteção catódica prevalece. Já em meios contendo baixo teor de íons cloreto, a proteção por passivação prevalece (Skale *et al.*, 2008; Panossian *et al.* 2005; Tang e Liu, 2010).

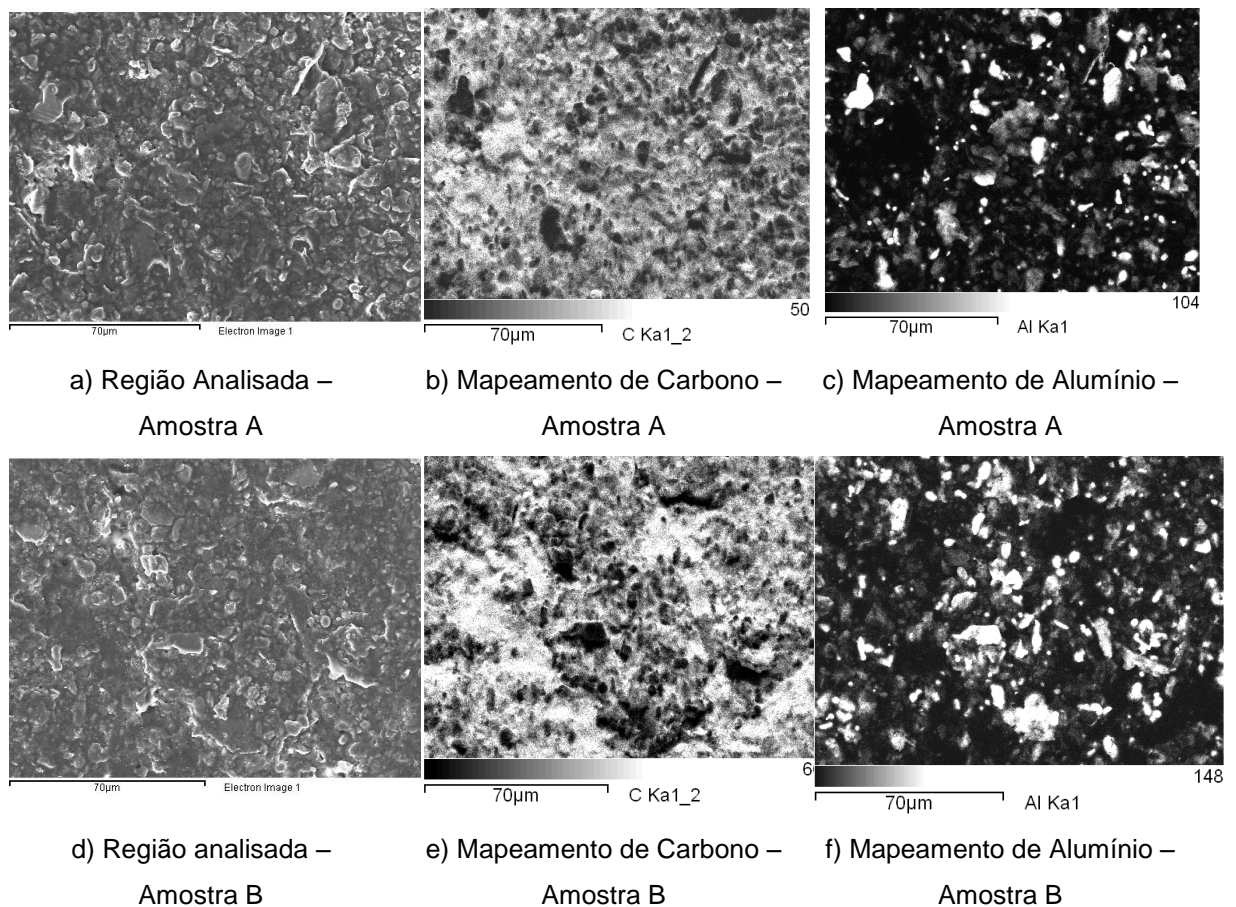
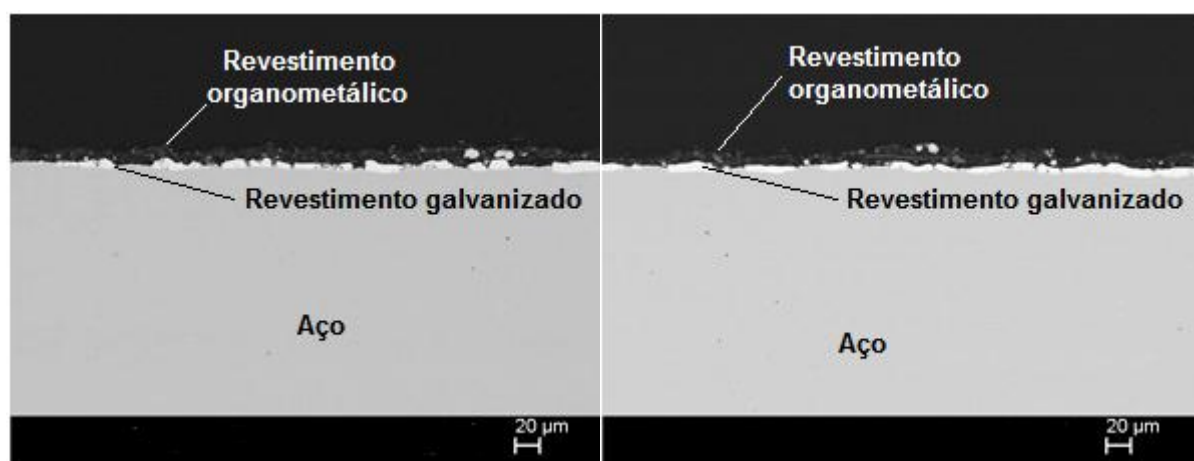


Figura 23 – Mapeamento de elemento químico por EDS em revestimento organometálico das amostras A e B. As regiões claras indicam a presença do elemento químico analisado.

Verificou-se também, conforme apresentado no nas Figuras 19, 20, 21 e 22 e nas Figuras 33 e 34 do Anexo 1, que o revestimento organometálico contém, além de alumínio e carbono, os elementos magnésio, fósforo, silício, sódio, níquel, oxigênio e flúor, de acordo com a análise semi-quantitativa de composição por EDS.

Uma observação importante é que o revestimento organometálico não apresentou cromo em sua composição. Este resultado atesta que o tanque combustível com revestimento organometálico atende a uma das normas vigentes, não só na Europa e nos Estados Unidos, mas também no Brasil, de exclusão do cromo do processo de fabricação de componentes automotivos. Este elemento, apesar de aumentar a resistência à corrosão, é considerado metal pesado e é extremamente nocivo ao homem (Kozhukharov *et al*, 2011).

Observando-se os resultados das Tabelas 5 e 6, que fornecem a medida da espessura dos dois tipos de revestimento, percebe-se que o revestimento organometálico é mais espesso do que o revestimento galvanizado, em ambas as faces e amostras de tanque. Isso também pode ser observado visualmente nas Figuras 24 e 25 que mostra a seção transversal de MEV das amostras organometálicas.



a) Aspecto geral da face superior – Aumento

original: 600x

b) Aspecto geral da face inferior – Aumento

original: 600x

Figura 24 – Resultados de análise de seção por MEV da amostra A, com revestimento organometálico.

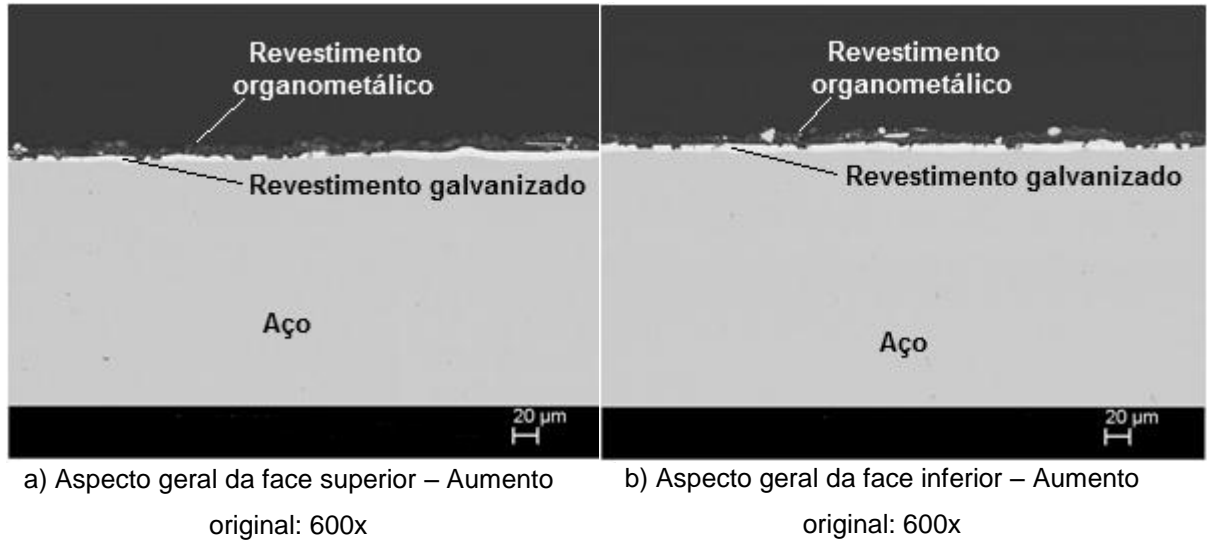


Figura 25 – Resultados de análise de seção por MEV/EDS da amostra B, com revestimento organometálico.

5.2. Resultados e Discussão dos Testes Acelerados de Corrosão

5.2.1. Teste Acelerado Cíclico de Corrosão SAE J2334

O aspecto dos corpos de prova galvanizados, e galvanizados e com revestimento organometálico, riscados e não riscados, durante e após o teste de corrosão SAE J2334, encontra-se nas Figuras 26 e 27.

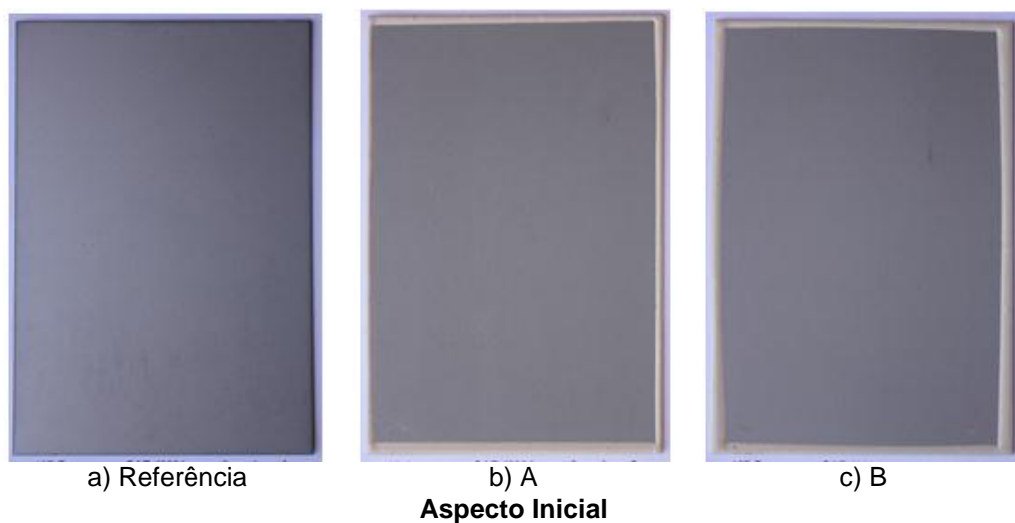


Figura 26 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA não riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 60 ciclos do teste acelerado de corrosão SAE J2334.

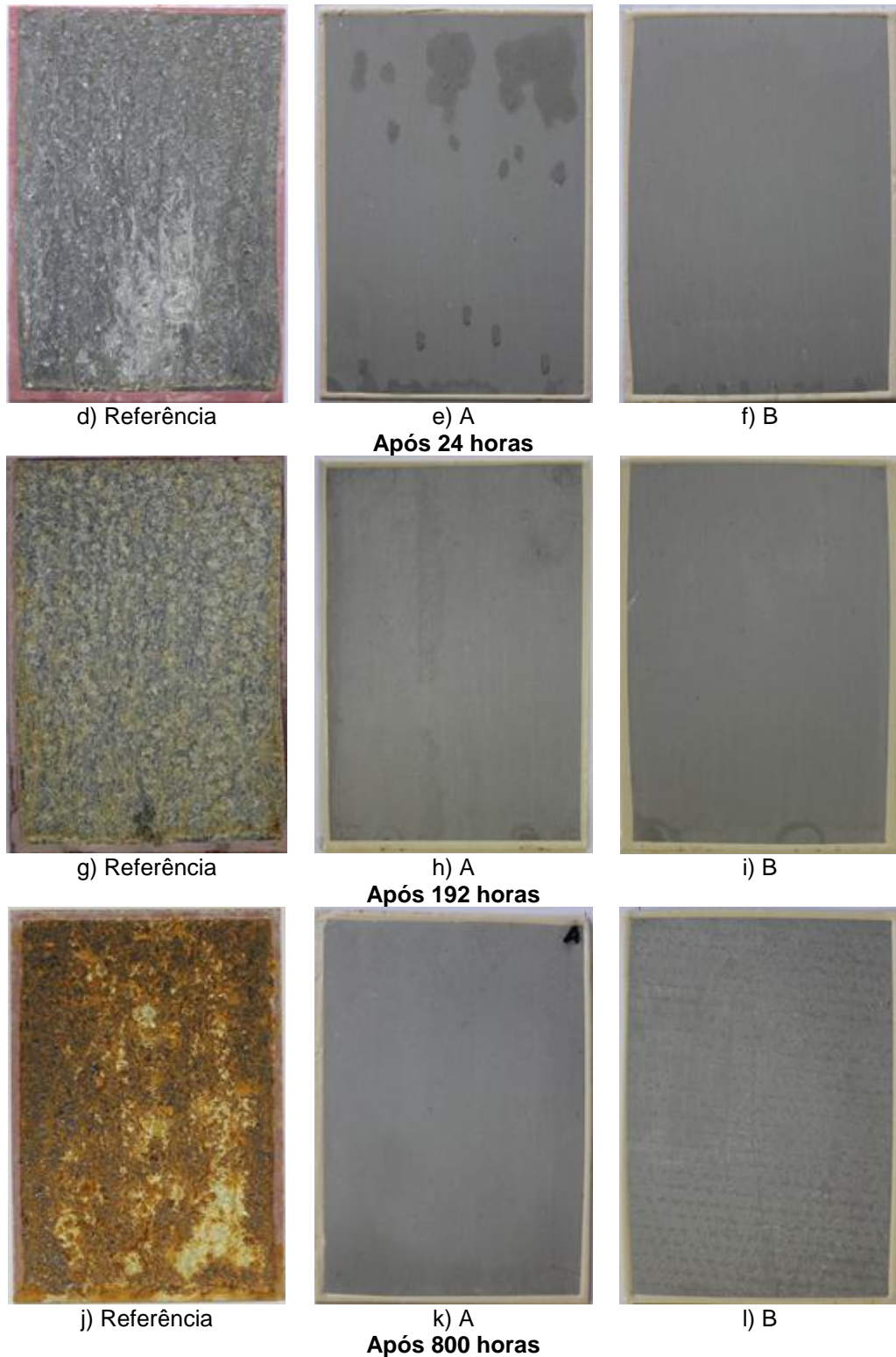


Figura 26 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA não riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 60 ciclos do teste acelerado de corrosão SAE J2334 (continuação – parte 1).

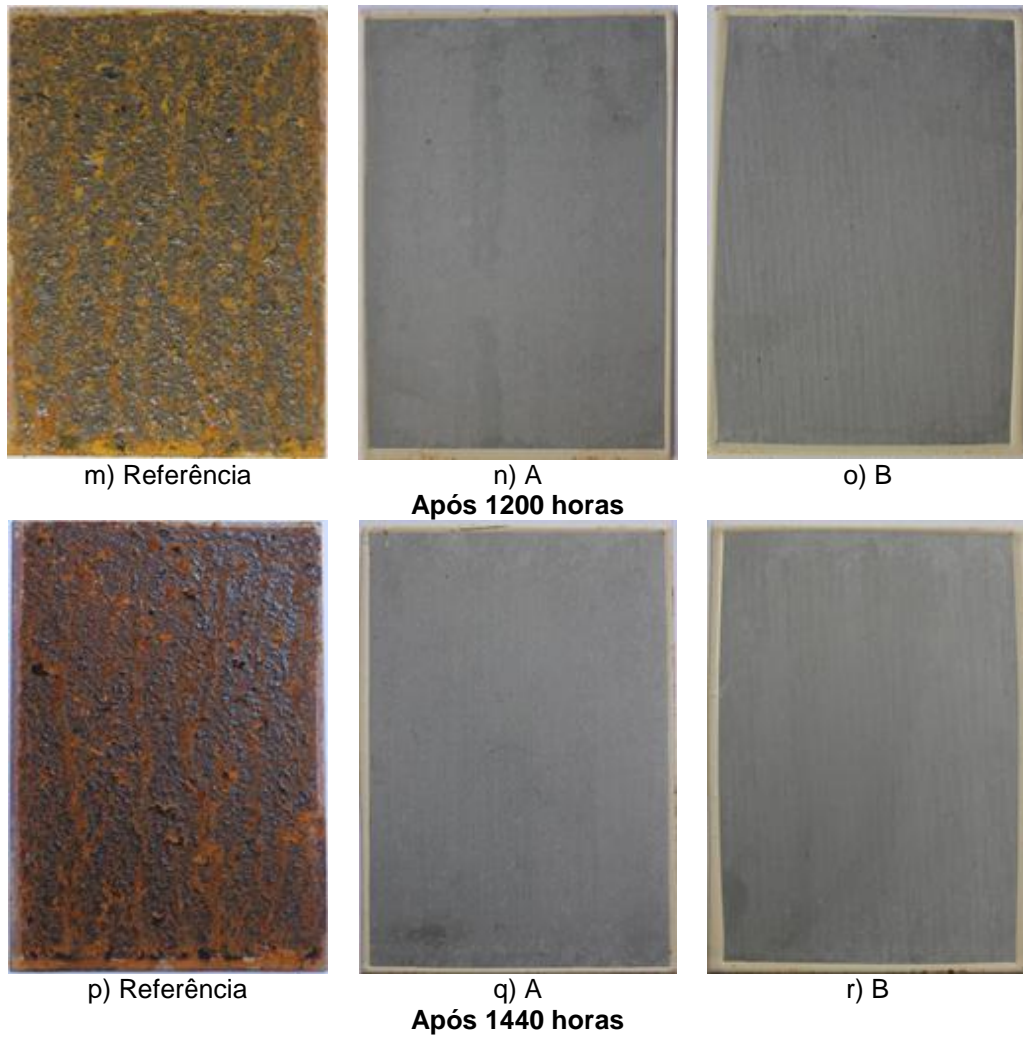


Figura 26 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA não riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 60 ciclos do teste acelerado de corrosão SAE J2334 (continuação – parte 2).

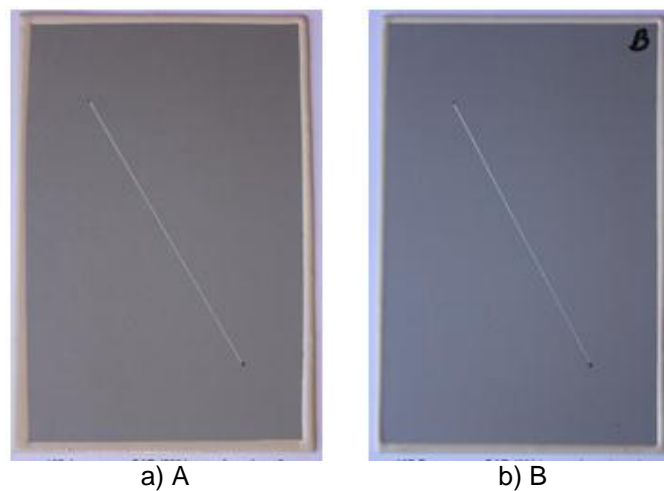


Figura 27 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 60 ciclos do teste acelerado de corrosão SAE J2334.

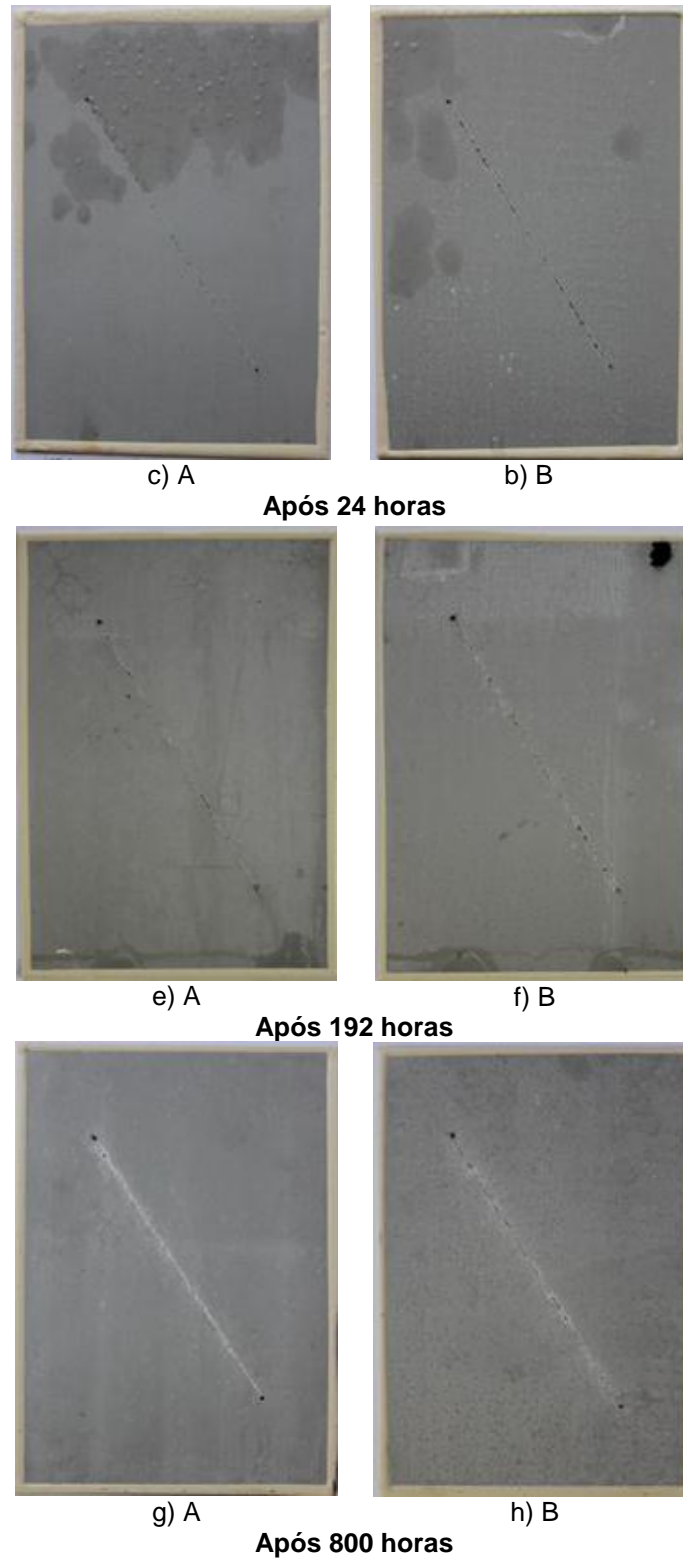


Figura 27 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 60 ciclos do teste acelerado de corrosão SAE J2334 (continuação – parte 1).

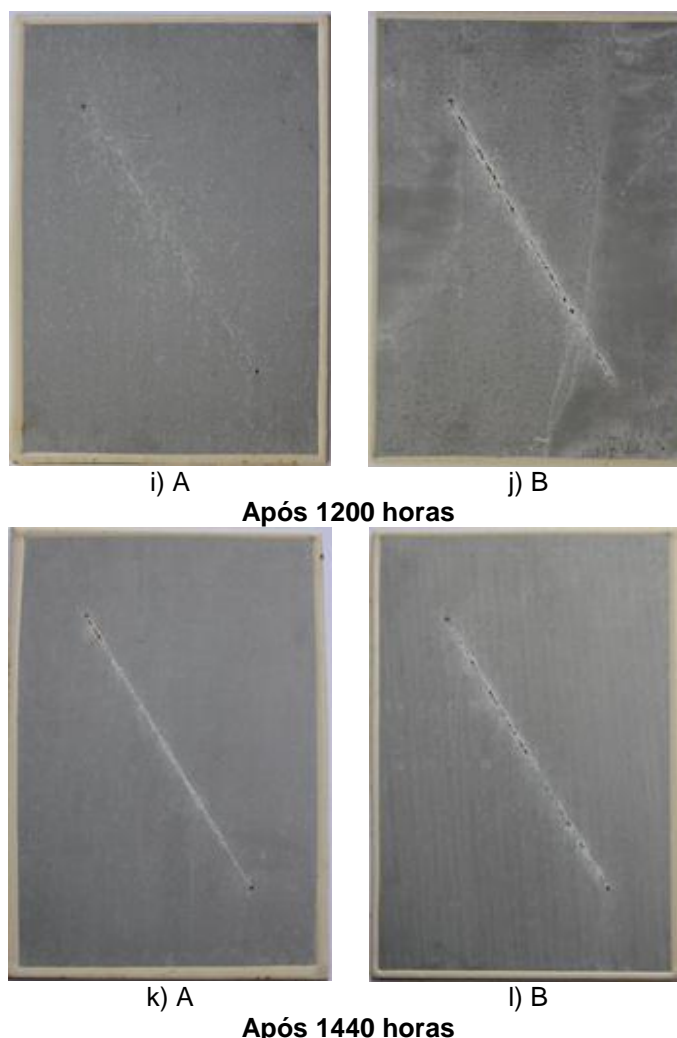


Figura 27 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 60 ciclos do teste acelerado de corrosão SAE J2334 (continuação – parte 2).

O teste SAE J2334 apresenta uma boa simulação do mecanismo corrosivo da atmosfera, especialmente, da atmosfera marinha, uma das mais agressivas, devido à alternância da temperatura e umidade ao longo de 24 horas, e à presença de baixa carga de sais na névoa, especialmente, o NaCl (LeBozec *et al.*, 2010; LeBozec *et al.*, 2008; Sørensen *et al.*, 2009).

As amostras de aço HDG-GA sem incisão, utilizadas como referência apresentaram, após 24 horas de exposição (primeiro ciclo), a superfície coberta por oxidação branca e alguns pontos de oxidação vermelha. No final do teste, ou seja, após 1440 horas (60 ciclos), a superfície já estava coberta por oxidação vermelha, com destacamento dos produtos de corrosão da superfície do material e sem oxidação branca. Sugere-se que o desaparecimento dos produtos de corrosão

branca foi causado pela dissolução desses, expondo o ferro do metal base, tornando-se propícia a sua oxidação, com posterior formação de produtos de oxidação vermelha (Sørensen *et al.*, 2009).

As amostras de aço HDG-GA com revestimento organometálico e sem incisão, A e B, obtiveram resultados semelhantes entre si, frente ao teste. Após 24 horas surgiram os primeiros pontos de oxidação branca e, posteriormente, essa corrosão branca não avançou significativamente. Não foi observada corrosão vermelha ao longo do teste, nem formação de bolhas, nem destacamento do revestimento.

Sabe-se que a corrosão branca é formada por meio do processo corrosivo atmosférico de revestimentos à base de zinco, sendo o ZnO e o $Zn(CO)_3(OH)_6 \cdot H_2O$, os compostos mais representativos do produto de corrosão (Pimenta e Alvarenga, 2010). Como o teste cíclico acelerado SAE J2334 simula um ambiente atmosférico, sugere-se que estas espécies também foram formadas durante o teste. Porém, segundo Chen *et al.* (2006), quando o zinco foi exposto à atmosfera marinha, três diferentes produtos de corrosão, denominados $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ e $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$, foram encontrados após longos períodos de exposição. Como as condições da câmara tentam simular um ambiente atmosférico marítimo e os 60 ciclos do teste correspondem a um tempo de vida equivalente de 7,5 anos, que é considerado um longo período de exposição, é mais provável que as espécies $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ e $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ estejam presentes no produto de corrosão branca formado nas amostras. Já a espécie $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$ deve ser desconsiderada pois, no caso do teste acelerado SAE J2334, os íons SO_4^- , que favorecem a formação do composto, não estão presentes na névoa.

No caso das amostras organometálicas, o revestimento galvanizado situa-se abaixo do revestimento organometálico. Como é necessário o contato material e elétrico dos agentes agressivos (água, de íons e de oxigênio) com a camada de zinco, para a formação de produtos de corrosão branca, sugere-se que ocorreu difusão desses agentes agressivos, provavelmente, através das heterogeneidades presentes na camada organometálica. Essas heterogeneidades são geralmente constituídas de poros, contaminantes, solventes retidos e pigmentos/resinas, que podem facilitar o transporte destas espécies presentes no meio até a interface organometálico/zinco (Alvarenga, 2007; Jiang *et al.*, 2012). A Figura 28 ilustra tal fato.

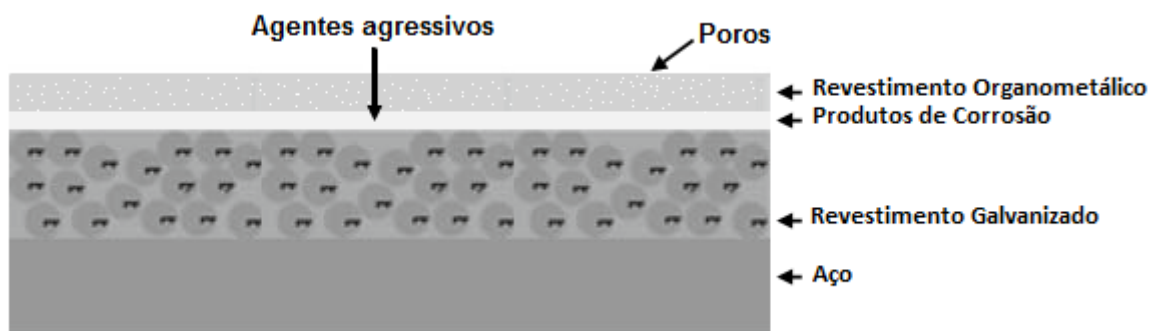


Figura 28 – Representação esquemática do mecanismo de formação da corrosão branca nas amostras organometálicas sem incisão.

Apesar da presença da oxidação branca, a resistência à corrosão das amostras de aço HDG-GA com revestimento organometálico e sem incisão foi bem maior em comparação à resistência das amostras de aço HDG-GA sem incisão, o que é devido, primariamente, à presença do revestimento extra nas amostras organometálicas (Bandyopadhyay *et al.*, 2006). Além disso, o zinco sofre corrosão em ambiente úmido, enquanto que o revestimento organometálico é mais resistente à corrosão.

As amostras de aço HDG-GA com revestimento organometálico e com incisão, A e B, também obtiveram resultados semelhantes entre si, frente ao teste. Após 24 horas de teste, surgiram, fora da região da incisão, os primeiros pontos de oxidação branca e, posteriormente, esta corrosão branca avançou pouco. Não houve, na região fora da incisão, formação de produtos de corrosão vermelha ao longo do teste, nem formação de bolhas, nem destacamento do revestimento.

Na região da incisão em relação à região fora da incisão das amostras de aço HDG-GA com revestimento organometálico, percebe-se que houve um maior acúmulo de produtos de corrosão branca ao final do teste. O maior grau de corrosão branca se deve ao fato da camada de zinco estar diretamente exposta na região do risco, facilitando a oxidação desta; e ao fato da camada de zinco corroer preferencialmente em relação ao substrato metálico exposto na região da incisão (proteção catódica). Em relação à corrosão vermelha, foi observada, na região da incisão, a formação de alguns pontos de corrosão vermelha. Sugere-se que os produtos de corrosão branca, inicialmente formados na região da incisão, se dissolveram ou perderam a aderência, com o passar do tempo, devido aos repetidos ciclos de secagem e umidificação, expondo o substrato metálico ao meio corrosivo

(Jiang *et al.*, 2012). Ao ser exposto, os átomos de ferro presentes no aço foram oxidados, caracterizando uma corrosão de cor avermelhada, sendo o $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, o composto mais característico (Sørensen *et al.*, 2009). A Figura 29 ilustra o que foi dito. Porém, não houve avanço nem penetração da corrosão vermelha, a partir da incisão.

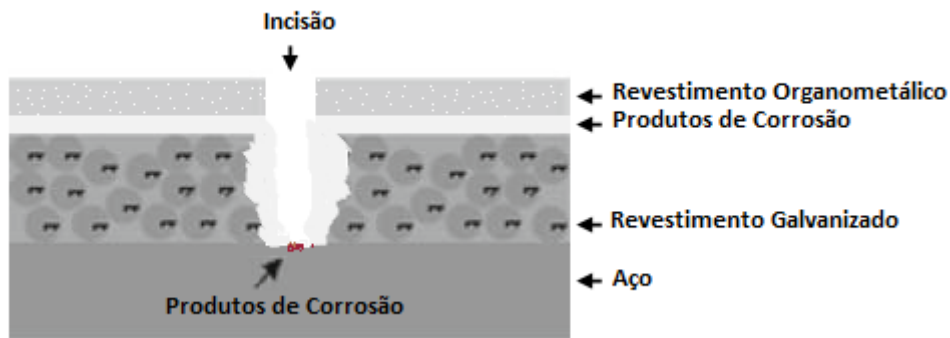


Figura 29 – Representação esquemática do mecanismo de formação da corrosão branca e vermelha nas amostras organometálicas com incisão.

Os resultados obtidos encontram-se esquematizados na Tabela 7:

Tabela 7 – Resultados da avaliação dos revestimentos das amostras estudadas, pelo teste SAE J2334.

PARÂMETRO \ AMOSTRA	Aço HDG-GA	Aço HDG-GA com revestimento organometálico			
		A		B	
		Sem incisão	Com incisão	Sem incisão	Com incisão
Corrosão branca	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Corrosão vermelha	Sim	Não	Sim (na incisão)	Não	Sim (na incisão)
Avanço da corrosão vermelha a partir da incisão	-	-	Não	-	Não
Penetração da corrosão a partir da incisão	-	-	Não	-	Não
Destacamento do revestimento	Sim	Não	Não	Não	Não
Bolhas	Sim	Não	Não	Não	Não

Desse modo, mesmo com a presença de defeito no revestimento, as amostras organometálicas com incisão apresentaram maior resistência à corrosão do que as amostras apenas galvanizadas. Assim, o alto grau de deterioração das amostras de aço HDG-GA confirma a severidade do teste e a boa resistência das amostras organometálicas, com ou sem incisão.

5.2.2. Teste Acelerado Cíclico de Corrosão GMW 14872

O aspecto dos corpos de prova galvanizados, e galvanizados e com revestimento organometálico, riscados e não riscados, durante e após o teste de corrosão GMW 14872, encontram-se nas Figuras 30 e 31.

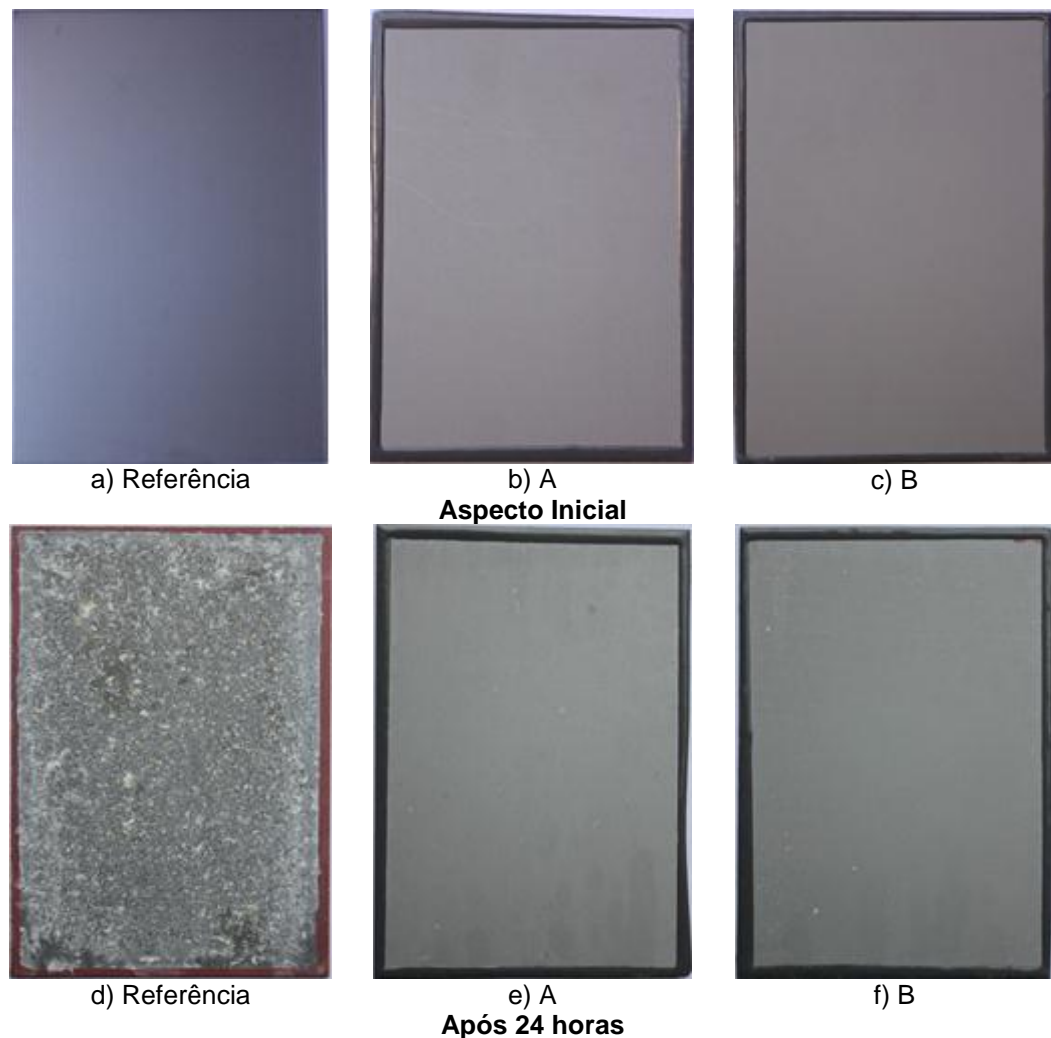


Figura 30 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA não riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 80 ciclos do teste acelerado de corrosão GMW 14872.

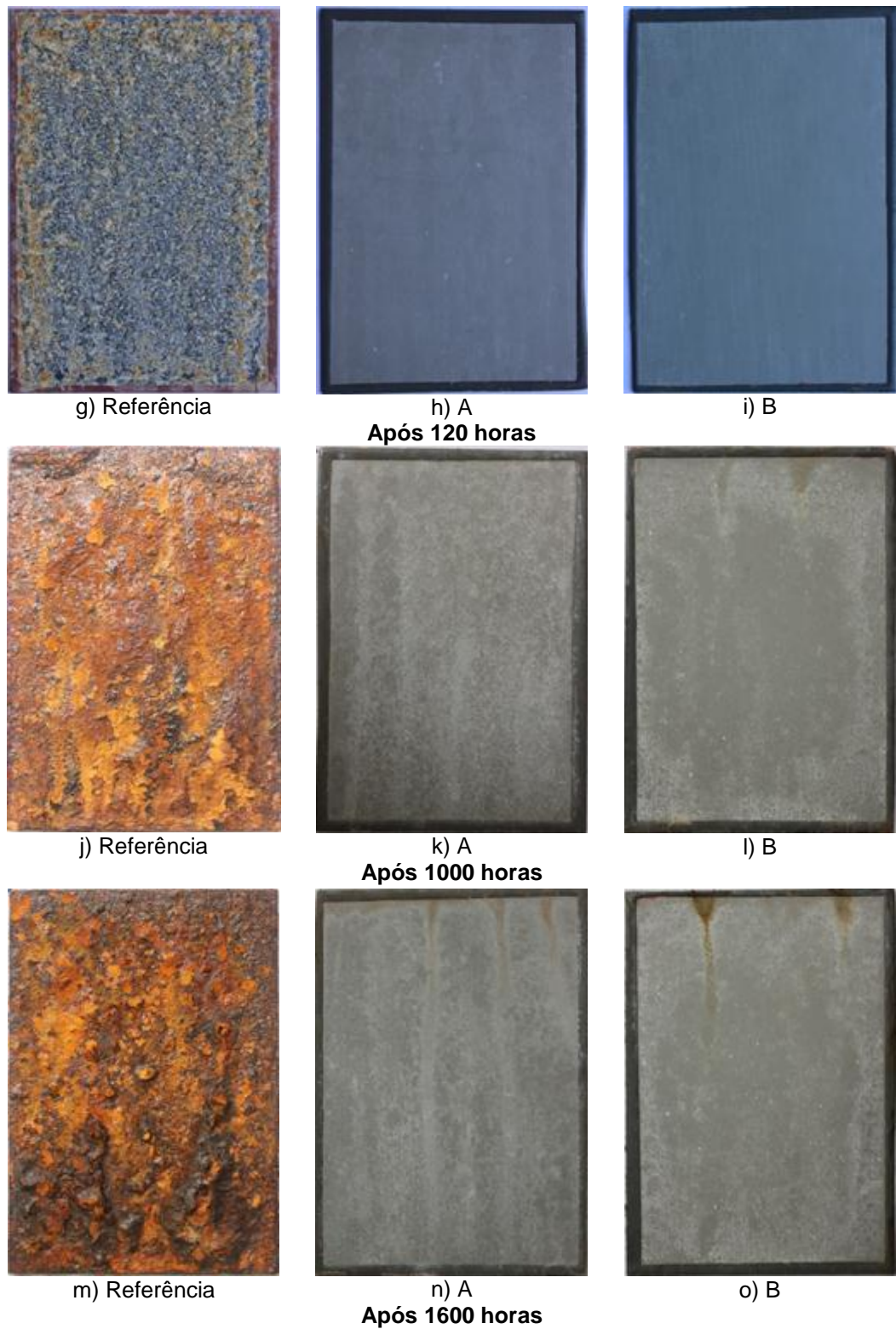


Figura 30 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA não riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 80 ciclos do teste acelerado de corrosão GMW 14872 (continuação – parte 1).

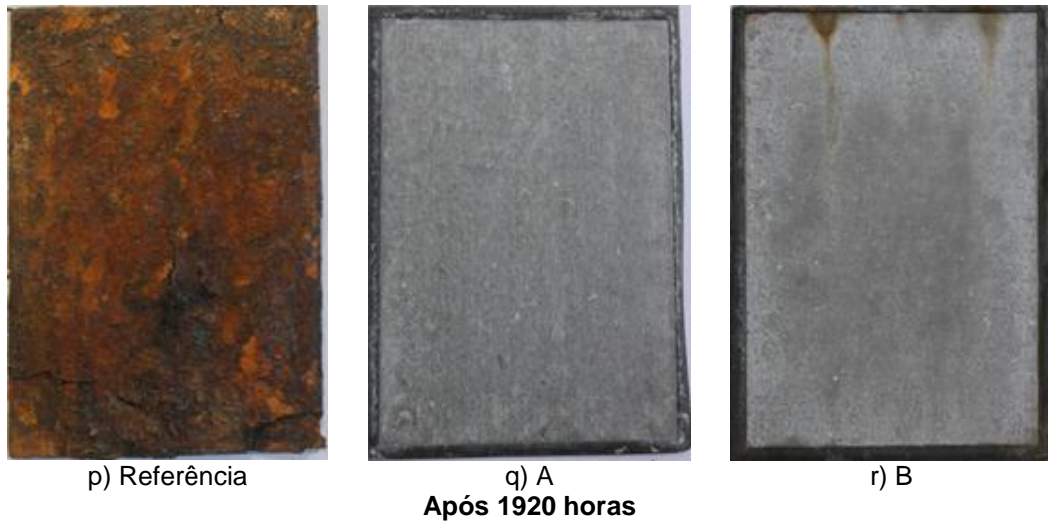


Figura 30 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA não riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 80 ciclos do teste acelerado de corrosão GMW 14872 (continuação – parte 2).

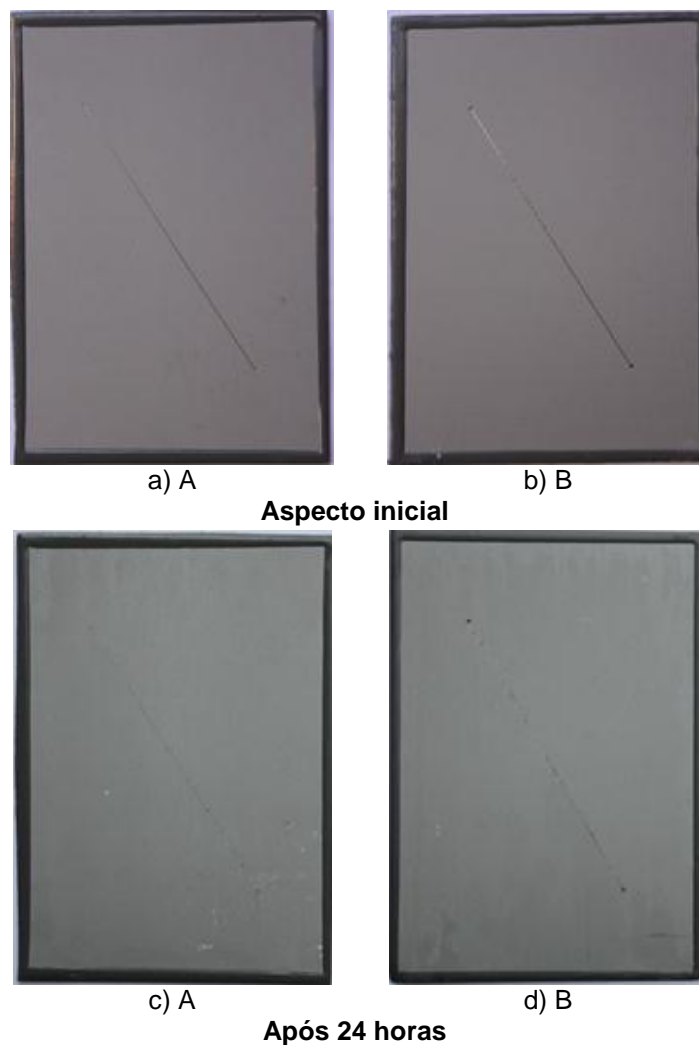


Figura 31 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 80 ciclos do teste acelerado de corrosão GMW 14872.

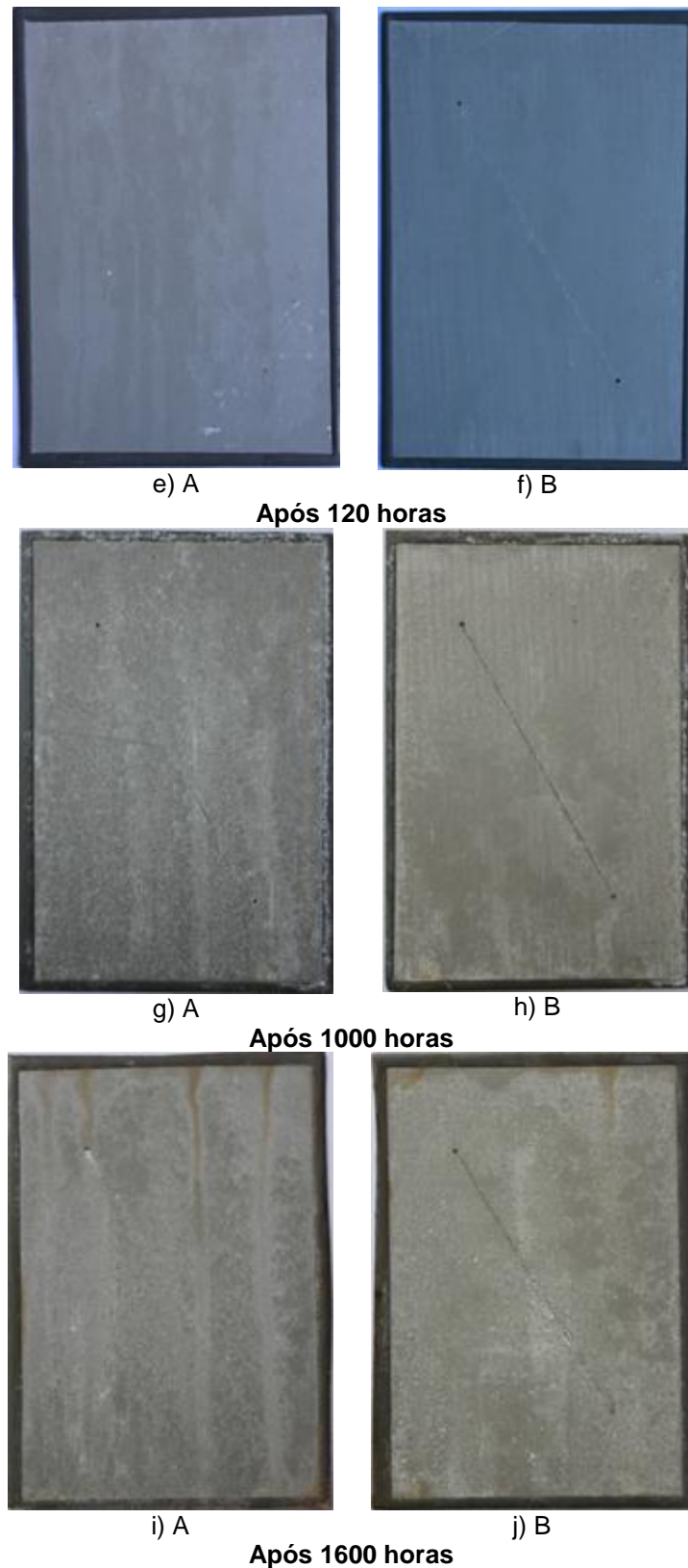


Figura 31 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 80 ciclos do teste acelerado de corrosão GMW 14872 (continuação – parte 1).

horas, surgiram, fora da região da incisão, os primeiros pontos de oxidação branca e, posteriormente, essa corrosão branca avançou pouco. Não houve, na região fora da incisão, formação de bolhas, nem destacamento do revestimento.

Na região da incisão em relação, à região fora da incisão das amostras de aço HDG-GA com revestimento organometálico, percebe-se que não houve um maior acúmulo de produtos de corrosão branca ao final do teste, como no teste SAE J2334. Sugere-se que, apesar da camada de zinco também estar diretamente exposta na região da incisão, o que facilitaria a oxidação desta, o teste GMW 14872 apresentou maior frequência de incidência da névoa salina do que no teste SAE J2334, o que provocaria maior dissolução e menor acúmulo de produtos de corrosão na região da incisão. Em relação à corrosão vermelha, foi observada, na região da incisão, a formação de alguns pontos de corrosão vermelha. Porém, não houve avanço nem penetração da corrosão vermelha, a partir da incisão.

As manchas avermelhadas que apareceram nas amostras galvanizadas e com revestimento organometálico, com e sem incisão, ao longo do teste, possivelmente, são advindas da corrosão das bordas das amostras. Essa corrosão pode ter sido causada pela concentração de tensões nas bordas, aumentando a probabilidade de ocorrência de corrosão e perda da aderência da tinta utilizada para pintar aquela região, e devido ao fato do substrato de aço encontrar-se imediatamente abaixo da camada de tinta, já que os blanks foram recortados para obtenção dos corpos de prova. Assim esses fatores favoreceram o contato dos agentes agressivos com o substrato de aço. Posteriormente, essas manchas desapareceram sugerindo-se que os produtos de corrosão foram lavados ao longo do teste. Logo, essas manchas não devem ser consideradas na avaliação da resistência à corrosão dessas amostras, pois foram causadas pelo efeito das bordas das amostras.

Os resultados obtidos encontram-se esquematizados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados da avaliação dos revestimentos das amostras estudadas, pelo teste GMW 14872.

PARÂMETRO \ AMOSTRA	Aço HDG-GA	Aço HDG-GA com revestimento organometálico			
		A		B	
		Sem incisão	Com incisão	Sem incisão	Com incisão
Corrosão branca	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Corrosão vermelha	Sim	Não	Sim (na incisão)	Não	Sim (na incisão)
Avanço da corrosão vermelha a partir da incisão	-	-	Não	-	Não
Penetração da corrosão a partir da incisão	-	-	Não	-	Não
Destacamento do revestimento	Sim	Não	Não	Não	Não
Bolhas	Sim	Não	Não	Não	Não

Apesar da presença da oxidação branca, a resistência à corrosão das amostras de aço HDG-GA com revestimento organometálico, com ou sem incisão foi bem maior em comparação à resistência das amostras de aço HDG-GA, o que é devido, primariamente, à presença do revestimento extra nas amostras organometálicas (Bandyopadhyay *et al.*, 2006). Além disso, o zinco sofre corrosão em ambiente úmido, enquanto que o revestimento organometálico é mais resistente à corrosão.

Como o teste cíclico acelerado GMW 14872 também simula um ambiente atmosférico e apresenta uma composição da névoa salina parecida com a da névoa salina do teste acelerado SAE J2334, sugere-se que as mesmas espécies foram formadas no teste GMW 14872. Também é sugerido o mesmo mecanismo de formação dos produtos de corrosão nas amostras organometálicas com e sem incisão. Porém, o grau de deterioração de todos os corpos de prova foi um pouco maior para o teste GMW 14872 em relação ao teste SAE J2334. Isso se deve ao fato da duração do teste GMW 14872 ter sido maior, ao fato da composição da névoa

salina do teste GMW 14872 ter sido um pouco mais agressiva e, ao fato da exposição à névoa no teste GMW 14872 ter sido mais frequente. A Tabela 9 mostra as principais características dos dois testes, isto é, temperatura, umidade relativa, composição da névoa e duração.

Tabela 9 – Característica do ciclo de exposição para cada teste acelerado cíclico de corrosão.

TESTE	MEIO AGRESSIVO (NÉVOA SALINA)		TEMPERATURA (°C)	UMIDADE RELATIVA (%), DURAÇÃO	DURAÇÃO DO TESTE (DIAS)
	SOLUÇÃO SALINA	FREQUÊNCIA			
SAE J2334	NaCl 0,5% m/v CaCl ₂ 0,1% m/v NaHCO ₃ 0,075% m/v	1 x 15 min/ dia	Temperatura ambiente 50 60	50%, 17 horas e 45 min 100%, 6 horas	60
GMW 14872	NaCl 0,9% m/v CaCl ₂ 0,1% m/v NaHCO ₃ 0,075% m/v	4 x 15 min/ dia	Temperatura ambiente 25 49 60	30%, 9 horas 95 – 100%, 8 horas	80

5.2.3. Teste Acelerado de Corrosão em Névoa Salina

O aspecto dos corpos de prova galvanizados e com revestimento organometálico e riscados, durante e após o teste de Névoa Salina, pode ser visto na Figura 32.

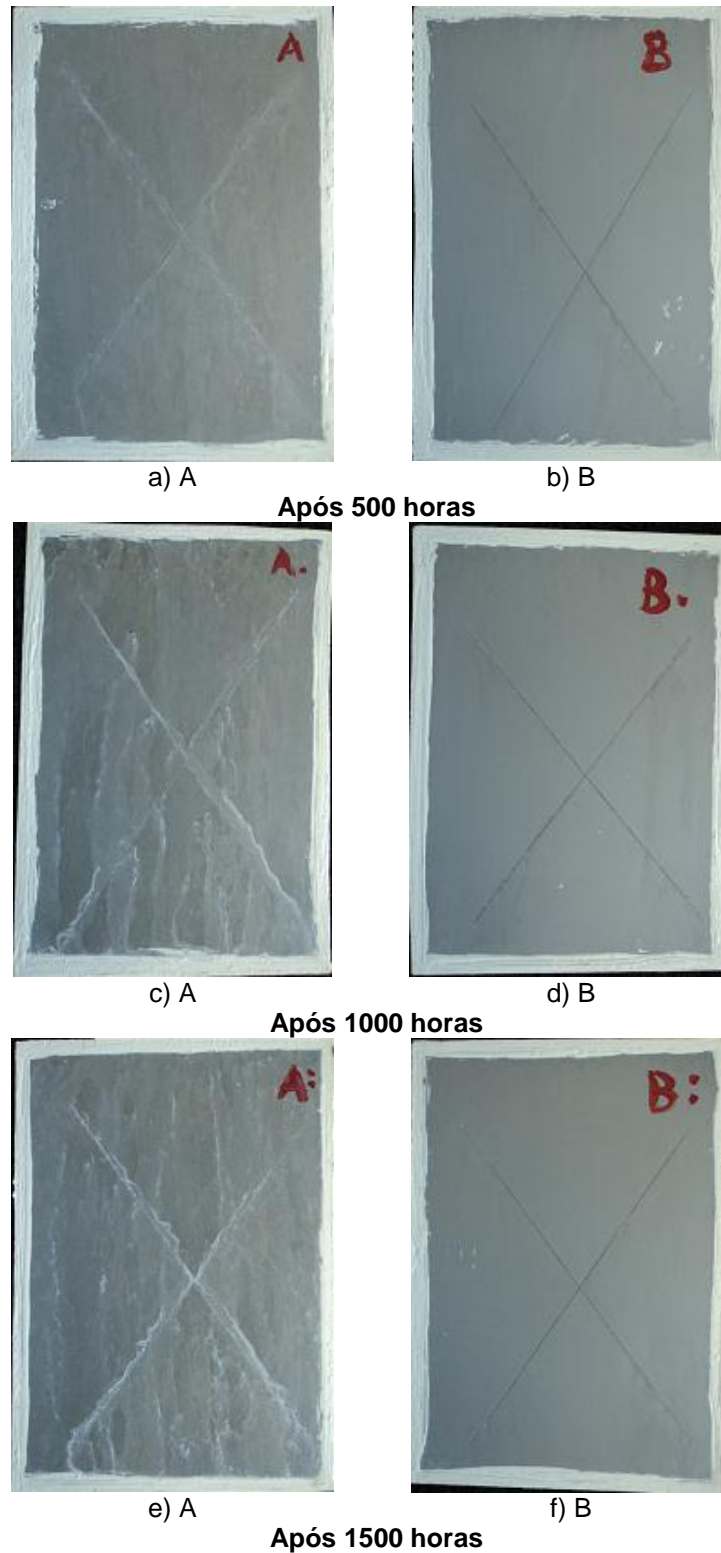


Figura 32 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 5200 horas de teste acelerado de corrosão em névoa salina.

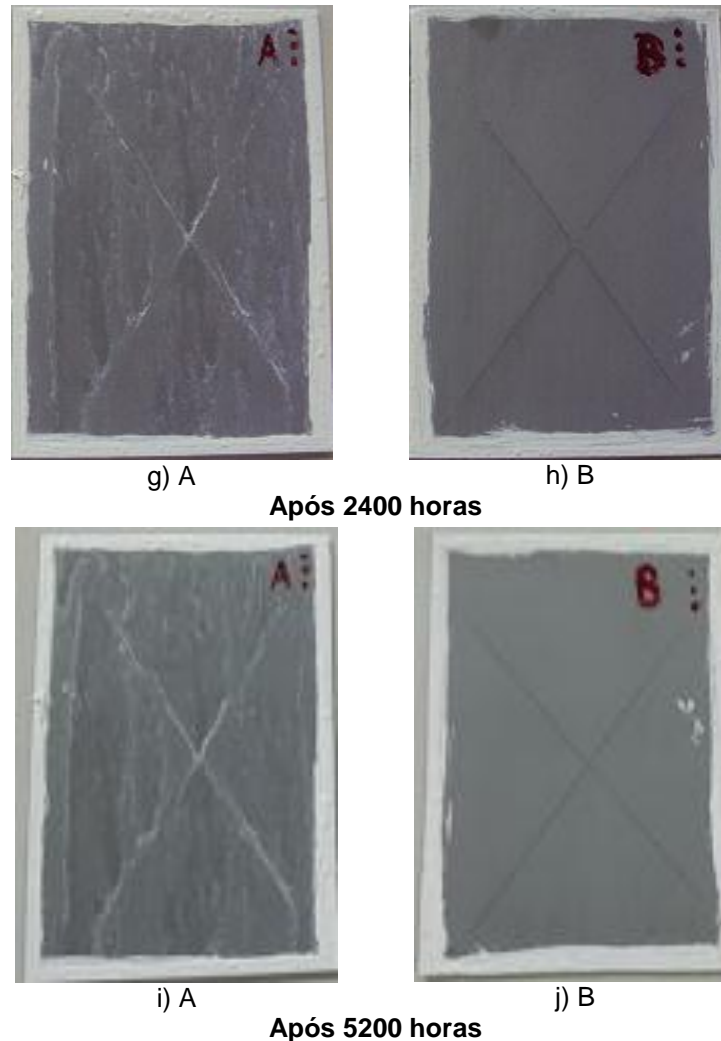


Figura 32 – Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 5200 horas de teste acelerado de corrosão em névoa salina (continuação).

Este teste foi realizado apenas para efeito de comparação com os outros testes acelerados, já que ele não reproduz fielmente o ambiente atmosférico e o tipo de degradação, não reproduzindo a corrosão e o *ranking* observado entre os diversos materiais automotivos em condições naturais de exposição, e, conseqüentemente, não sendo usual na predição da durabilidade dos produtos (LeBozec e Thierry, 2010). A deficiência do teste é devida principalmente à elevada carga de sal presente na névoa, que é bem maior do que a carga total de sais utilizadas nos testes SAE J2334 e GMW 14872, e à ausência de ciclos de umedecimento e secagem. A carga de sal pode ser considerada como o produto da concentração total (% m/v) pelo tempo de aspensão. Considerando-se 1 dia, conforme mostrado na Tabela 10, além da concentração de sais ser bem mais elevada no teste de névoa salina, o tempo de aspensão por dia também é bem maior. Além disso, a

temperatura do teste é constante e a umidade relativa não varia. Porém, este teste é muito popular entre as empresas automotivas, e o principal objetivo de seu uso entre elas é verificar se o produto encontra-se na faixa de especificação pré-definida (LeBozec *et al.*, 2008).

Tabela 10 – Concentração e tempo de aspensão da névoa nos testes acelerados.

TESTE	MEIO AGRESSIVO (NÉVOA SALINA)	TEMPO DE ASPERSÃO POR DIA	CARGA
	SOLUÇÃO SALINA		
SAE J2334	NaCl 0,5% m/v CaCl ₂ 0,1% m/v NaHCO ₃ 0,075% m/v	15 min	0,17 %. hora/dia
GMW 14872	NaCl 0,9% m/v CaCl ₂ 0,1% m/v NaHCO ₃ 0,075% m/v	1 hora	1,075 %. hora/dia
Névoa Salina ASTM B-117	NaCl 5% m/v	24 horas	120 %. hora/dia

Percebe-se que os corpos de prova, A e B, apresentaram diferentes graus de deterioração entre si. No final do teste, as amostras do tipo A apresentaram produtos de corrosão branca, ao passo que, as amostras do tipo B quase não apresentaram este tipo de corrosão. Como as amostras galvanizadas e com revestimento organometálico tipo A apresentam maior espessura de camada de zinco que as do tipo B, sugere-se que houve uma maior disponibilidade de átomos de zinco para oxidarem nas amostras tipo A, gerando uma maior quantidade de produtos de corrosão provenientes do zinco nas amostras do tipo A do que nas amostras tipo B (Alvarenga, 2007). Além disso supõe-se que os produtos de corrosão sejam semelhantes aos dos testes anteriores. Foi observado alguns pontos de corrosão vermelha apenas na região da incisão das amostras A e B, não havendo avanço ou penetração da corrosão vermelha a partir da incisão, nem destacamento do revestimento, nem formação de bolhas.

Os resultados obtidos encontram-se esquematizados na Tabela 11:

Tabela 11 – Resultados da avaliação dos revestimentos das amostras estudadas, pelo teste de Névoa Salina.

PARÂMETRO \ AMOSTRA	Aço HDG-GA com revestimento organometálico	
	A	B
	Com incisão	Com incisão
Corrosão branca	Sim	Não (imperceptível)
Corrosão vermelha	Sim (na incisão)	Sim (na incisão)
Avanço da corrosão vermelha a partir da incisão	Não	Não
Penetração da corrosão a partir da incisão	Não	Não
Destacamento do revestimento	Não	Não
Bolhas	Não	Não

Pode-se observar que, apesar dos resultados dos testes apresentarem diferenças qualitativas para as amostras organometálicas, este revestimento organometálico demonstrou ser bastante resistente à corrosão. Isso pode ser explicado pelo fato de resinas à base de epóxi, do qual são constituídos os revestimentos organometálicos em estudo, possuírem excelente adesão, alta resistência ao calor e água, e boa estabilidade química. Além disso, este revestimento organometálico é rico em alumínio que, quando exposto a ambientes altamente contaminados com íons cloretos ($>100 \text{ mg Cl}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$), que é o caso dos testes acelerados por natureza, torna-se ativo, oferecendo proteção catódica; e quando exposto a ambientes com baixo teor de íons cloreto, o alumínio oxida formando produtos de oxidação inertes que possui propriedades passivantes de proteção (Panossian *et al.*, 2005; LeBozec *et al.* 2008; Tang e Liu, 2010). Assim, o revestimento organometálico oferece uma proteção extra por barreira, e por proteção

catódica ou por passivação ao tanque combustível, dependendo do meio em que se encontra exposto.

Considerações finais

Os tanques organometálicos, fabricados com o tipo de material estudado, provavelmente possuirão durabilidade de no mínimo 10 anos, sem perfuração no tanque, em relação à corrosão atmosférica, já que no teste GMW 14872 de 80 ciclos, que simula um tempo de vida de aproximadamente 10 anos, não houve perfuração das amostras. A perfuração do tanque é um fator importante a ser considerado, pois esse deve operar com ausência de perfuração, para que o combustível não vaze, impedindo a ocorrência de acidentes com o automóvel. Porém, faz-se necessário realizar o mesmo teste em amostras de regiões não planas do tanque de combustível organometálico, pois nestes pontos há uma maior concentração de tensões, aumentando a probabilidade de ocorrer corrosão e posterior perfuração.

Como as amostras A e B não apresentaram diferenças qualitativas nos testes SAE J2334 e GMW 14872, que apresentam boa simulação do ambiente atmosférico, faz-se necessário o prosseguimento dos testes e estudos adicionais como, por exemplo, testes eletroquímicos, para verificar se as amostras organometálicas A e B se comportarão diferentemente nesse ambiente. Além disso, como as amostras de tanques A e B são provenientes de fabricantes diferentes faz-se necessário fazer um estudo relativo ao custo e a parâmetros de fabricação como, por exemplo, soldabilidade do material, para definir qual amostra é mais vantajosa na fabricação do reservatório de tanques combustíveis.

Devido ao fato do teste de Névoa Salina não simular o mecanismo da corrosão atmosférica, no qual a parte externa do tanque de combustível encontra-se exposta, os resultados obtidos não devem ser relevantes. Porém, esse teste é muito utilizado para a avaliação qualitativa e comparativa da qualidade de revestimentos, e como critério para verificar a conformidade de tanques, de acordo com especificações das empresas. Visto que os testes SAE J2334 e GMW 14872 também são utilizados com esse mesmo fim pelas empresas automotivas, conclui-se que existe a possibilidade de que um sistema atenda à especificação de um teste acelerado e seja rejeitado em outro teste.

6. CONCLUSÃO

As caracterizações realizadas na camada galvanizada das amostras organometálicas, utilizando-se MEV e GDOES, revelaram que a espessura de revestimento metálico, em ambas as faces, é maior para as amostras tipo A. Além disso, a massa de revestimento metálico, em ambas as faces também é maior para estas amostras.

Ao caracterizar-se a camada organometálica, verificou-se que a espessura e massa de revestimento, em ambas as faces, também foram maiores para as amostras tipo A.

Os resultados da análise semi-quantitativa de composição realizada usando-se Espectroscopia de Energia Dispersiva indicaram a presença significativa de alumínio na camada organometálica, nas amostras tipo A e B, além de carbono, níquel, flúor, silício, sódio, fósforo, oxigênio e magnésio.

De acordo com os resultados dos testes de corrosão SAE J2334 e GMW 14872, que apresentam boa simulação da corrosão atmosférica a que a parte externa do tanque de combustível está sujeita, conclui-se que não é recomendado o uso de aço baixo carbono apenas galvanizado, como matéria prima para a fabricação de tanques combustíveis automotivos.

Verificou-se que o revestimento extra, do tipo organometálico, aumentou consideravelmente a resistência à corrosão do aço HDG-GA, nos testes SAE J2334 e GMW 14872, mesmo na presença de defeitos (incisão), sendo observada apenas corrosão branca e alguns pontos de corrosão vermelha na região da incisão, não havendo avanço nem penetração da corrosão a partir da incisão.

Apesar da espessura de camada de zinco e de revestimento organometálico, do peso de camada e do teor de alumínio das amostras organometálicas serem diferentes, o desempenho de ambas as amostras, entre si e frente aos testes cíclicos SAE J2334 e GMW 14872, foi praticamente o mesmo.

Finalmente, verificou-se que o desempenho das amostras A e B apresentaram diferenças qualitativas no teste de névoa salina. As amostras galvanizadas e com revestimento organometálico do tipo A apresentaram maior quantidade de produtos de corrosão branca do que as amostras tipo B, após 5200 horas de teste.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar testes eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica e potencial de circuito aberto, para avaliar e monitorar a resistência à corrosão das amostras organometálicas após tempos definidos de testes cíclicos.
- Prosseguir os testes acelerados SAE J2334 e GMW 14872, de forma a simular um tempo equivalente de vida de 15 anos, que é o tempo mínimo de vida do tanque recomendado pela SASFT.
- Realizar testes de campo para avaliar a resistência à corrosão das amostras do tanque combustível organometálico.
- Realizar teste de aderência no revestimento das amostras, antes e depois dos testes SAE J2334 e GMW 14872.
- Utilizar no estudo, além de amostras representativas das regiões planas do reservatório do tanque, amostras das regiões curvas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMETLI, G., DEVECI, H., SOYDAL, U., SEKER, A., KURBANLI, R. (2012). **Coating, mechanical and thermal properties of epoxy toluene oligomer modified epoxy resin/sepiolite composites**. Progress in Organic Coatings: 75, 97–105.

ALVARADO, P. J. (1996). **Steel vs. plastics: The competition for light-vehicle fuel tanks**. The Minerals, Metals & Materials Society, 48: 22 – 25.

ALVARENGA, E. A. (2007). **Influência do substrato metálico e da camada de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizados e pintados**. TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MINAS - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Belo Horizonte. 233p.

ASTM B117 (2011). **Standard practice for operating salt spray (Fog) apparatus**. ASTM - American Society for Testing and Materials.

BANDYOPADHYAY, N., JHA, G., SINGH, A. K., ROUT, T. K., RANI, N. (2006). **Corrosion behaviour of galvanized steel sheet**. Surface & Coatings Technology: 200, 4312– 4319.

CALLISTER, J., W., D. (2007). **Materials science and engineering - An introduction**. 7^a. edição, John Wiley & Sons, Inc. New York.

CANGÜE, F. J. R. (2002). **Propagação de trinca de fadiga em aços bifásicos para rodas automobilísticas**. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO, Ouro Preto. 177p.

CANGÜE, F. J. R.; GODEFROID, L. B.; SILVA, E. (2004). **Análise atual do setor automobilístico nacional**. Revista Científica Symposium, 2: 6 – 11.

CHEN, Y. Y., CHUNG, S. C., SHIH, H. C. (2006). **Studies on the initial stages of zinc atmospheric corrosion in the presence of chloride.** Corrosion Science, 48: 3547 – 3564.

DIONNE, S. (2006). **The characterization of continuous Hot-Dip Galvanized and Galvannealed steels.** JOM, March: 32-40.

GALINDO, R. E., GAGO, R., LOUSA, A., ALBELLA, J. M. (2009). **Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques.** Trends in Analytical Chemistry, 28: 494-505.

GENTIL, V. (2003). Corrosão. 4^a. edição, LTC. Rio de Janeiro.

GMW 14872 (2006). **Cyclic corrosion laboratory test.** GM Worldwide Engineering Standards.

ISO 12944-2 (1998). **Paints and varnishes -- Corrosion protection of steel structures by protective paint systems -- Part 2: Classification of environments.** International Organization for Standardization. Geneva.

ISO 8044 (1999). **Corrosion of metals and alloys -- Basic terms and definitions.** International Organization for Standardization. Geneva.

JIANG, L., WOLPERS, M., VOLOVITCH, P., OGLE, K. (2012). **An atomic emission spectroelectrochemical study of passive film formation and dissolution on galvanized steel treated with silicate conversion coatings.** Surface & Coatings Technology, 206: 3151–3157.

JÖNSSON, M., PERSSON, D., LEYGRAF, C. (2008). **Atmospheric corrosion of field-exposed magnesium alloy AZ91D.** Corrosion Science, 50: 1406–1413.

KATO, C.; KOUMURA, H.; UESUGI, Y.; MOCHIZUKI, K. (1993). **Influence of phase composition on formability of galvanized steel sheet. The physical metallurgy of zinc coated steel.** The Minerals, Metal & Materials Society, 241-249.

KOZHUKHAROV, S., KOZHUKHAROV, V., WITTMAR, M., SCHEM, M., ASLAN, M., CAPARROTTI, H., VEITH, M. (2011). **Protective abilities of nanocomposite coatings containing Al₂O₃ nano-particles loaded by CeCl₃**. Progress in Organic Coatings, 71 : 198–205.

LEBOZEC N.; BLANDIN N., THIERRY D. (2008). **Accelerated corrosion tests in the automotive industry: A comparison of the performance towards cosmetic corrosion**. Materials and Corrosion, 59: 889 – 894.

LEBOZEC, N., THIERRY, D. (2010). **Influence of climatic factors in cyclic accelerated corrosion test towards the development of a reliable and repeatable accelerated corrosion test for the automotive industry**. Materials and Corrosion: 61, 845 – 851.

LEE, K., YOON, D., CHOI, J., NOH, S., KIM, J. (2011). **Biodiesel resistance of thin resin Cr-free steel sheets for fuel tank**. Engineering, 3: 491-499.

MA, Y., Li, Y., WANG, F. (2009). **Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content**. Corrosion Science: 51, 997–1006.

MARDER, A. R. (2000). **The Metallurgy of zinc-coated steel**. Progress in materials science, 45: 191-271.

MARQUES, R. J. A. (2008). **Avaliação da resistência à corrosão de aços IF revestidos com zinco e ligas de zinco-ferro destinados à indústria automobilística**. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MINAS - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Belo Horizonte. 131p.

MUSTER, T.H., BRADBURY, A., TRINCHI, A., COLE, I.S., MARKLEY, T., LAU, D., DLIGATCH, S., BENDAVID, A., MARTIN, P. (2011). **The atmospheric corrosion of zinc: The effects of salt concentration, droplet size and droplet shape**. Electrochimica Acta: 56, 1866–1873.

NBR 5915 (2003). **Chapas finas a frio de aço carbono para estampagem.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro.

NBR 8754 (1985). **Corpos de prova revestidos e expostos a ambientes corrosivos – Método de avaliação.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro.

PANOSSIAN, Z., MARIACA, L., MORCILLO, M., FLORES, S., ROCHA, J., PEÑA, J. J., HERRERA, F., CORVO, F., SANCHEZ, M., RINCON, O. T., PRIDYBAILO, G., SIMANCAS, J. (2005). **Steel cathodic protection afforded by zinc, aluminium and zinc/aluminium alloy coatings in the atmosphere.** Surface & Coatings Technology, 190: 244– 248.

PESSOA, R. R. (2008). **Estudo da resistência à corrosão em juntas soldadas de aço inoxidável ferríticos uns43932.** DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS – UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro. 44p.

PIMENTA, E. P. S., ALVARENGA, E. A. (2010). **Influência de manchas na superfície da camada de zinco na fosfatização, pintura e resistência à corrosão de aços galvanizados.** Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração, 6: 245-251.

PISONERO, J., FERNÁNDEZ, B., PEREIRO, R., BORDEL, N., SANZ-MEDEL, A. (2006). **Controlled Dissolution of Surface Layers for Elemental Analysis by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry.** Trends Anal. Chem.,25: 11.

RESOLUÇÃO Nº. 416, DE 30 DE SETEMBRO DE 2009 - Publicada no DOU Nº 188, de 01/10/2009, págs. 64-65.

ROBERGE, P. R., KLASSEN, R. D., HABERECHE, P. W. (2002). **Atmospheric corrosivity modeling - a review.** Materials and Design, 23: 321-330.

ROBERGE, P., R. (1999). **Handbook of corrosion engineering**. McGraw-Hill books. New York.

SAE J2334 (2003). **Laboratory cyclic corrosion test**. SAE - Society of Automotive Engineers.

SHREEPATHI, S., BAJAJ, P., MALLIK, B.P., (2010). **Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism**. *Electrochimica Acta*, 55: 5129–5134.

SKALE, S., DOLECEK, V., SLEMNIK, M. (2008). **Electrochemical impedance studies of corrosion protected surfaces covered by epoxy polyamide coating systems**. *Progress in Organic Coatings*, 62: 387–392.

SMINK, C. K. (2006). **Vehicle recycling regulations: lessons from Denmark**. *Journal of Cleaner Production*, 15: 1135 – 1146.

SØRENSEN, P. A., KIIL, S., DAM-JOHANSEN, K., WEINELL, C. E. (2009). **Anticorrosive coatings: a review**. *Journal of Coating Technology Research*, 6: 135–176.

SOUZA, P. R. (2010). **Avaliação do desempenho de pré-tratamentos à base de bissilanos sobre aço carbono e aço galvanizado utilizados na indústria automobilística**. TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA - ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, São Paulo. 187p.

STRATEGIC ALLIANCE FOR STEEL FUEL TANKS (2004). **Evaluation of the corrosion durability of steel systems for automobile fuel tanks**. Acessado em 24 de Outubro de 2012, em www.sasft.org.

SUZUKI, C. E. T. (2007). **Estudo comparativo de alternativas para o desenvolvimento, projeto e fabricação de tanques de combustível para automóveis de passageiros dentro da General Motors do Brasil**.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA AUTOMOTIVA - ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, São Paulo. 119p.

TANG, N., LIU, Y. (2010). **Corrosion performance of aluminum-containing zinc coatings**. ISIJ International, 50: 455–462.

TIDBLAD, J. (2012). **Atmospheric corrosion of metals in 2010 - 2039 and 2070 – 2099**. Atmospheric Environment, 55: 1 - 6.

WILKE, M., TEICHERT, G., GEMMA, R., PUNDT, A., KIRCHHEIM, R., ROMANUS, H., SCHAAF, P. (2011). **Glow discharge optical emission spectroscopy for accurate and well resolved analysis of coatings and thin films**. Thin Solid Films, 520: 1660–1667.

WOLYNEC, S. (2003). **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1^a. Edição, Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo.

ANEXO 1

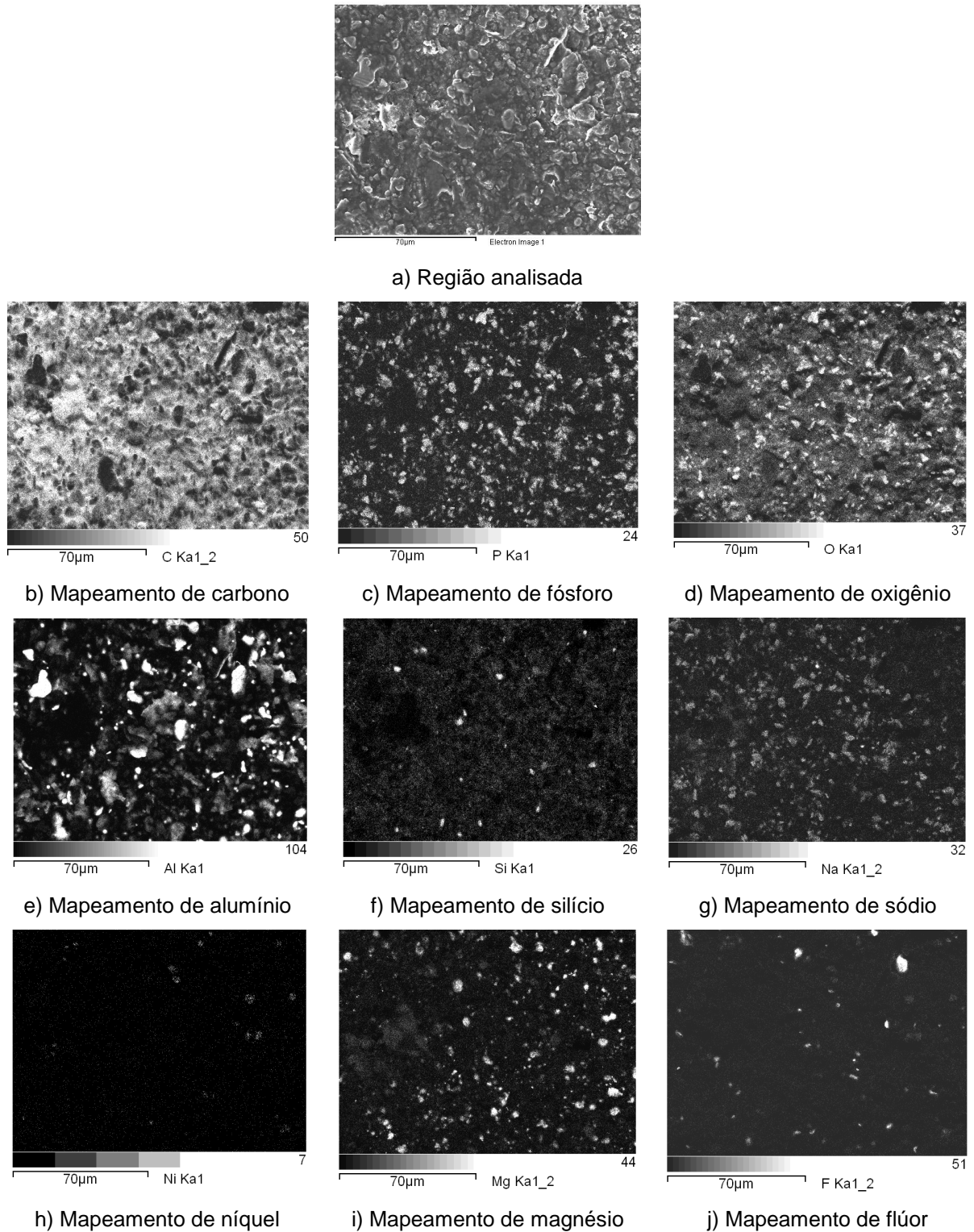


Figura 33 – Resultados de mapeamento de elemento químico por EDS em revestimento organometálico da amostra A. Regiões claras indicam a presença do elemento químico analisado.

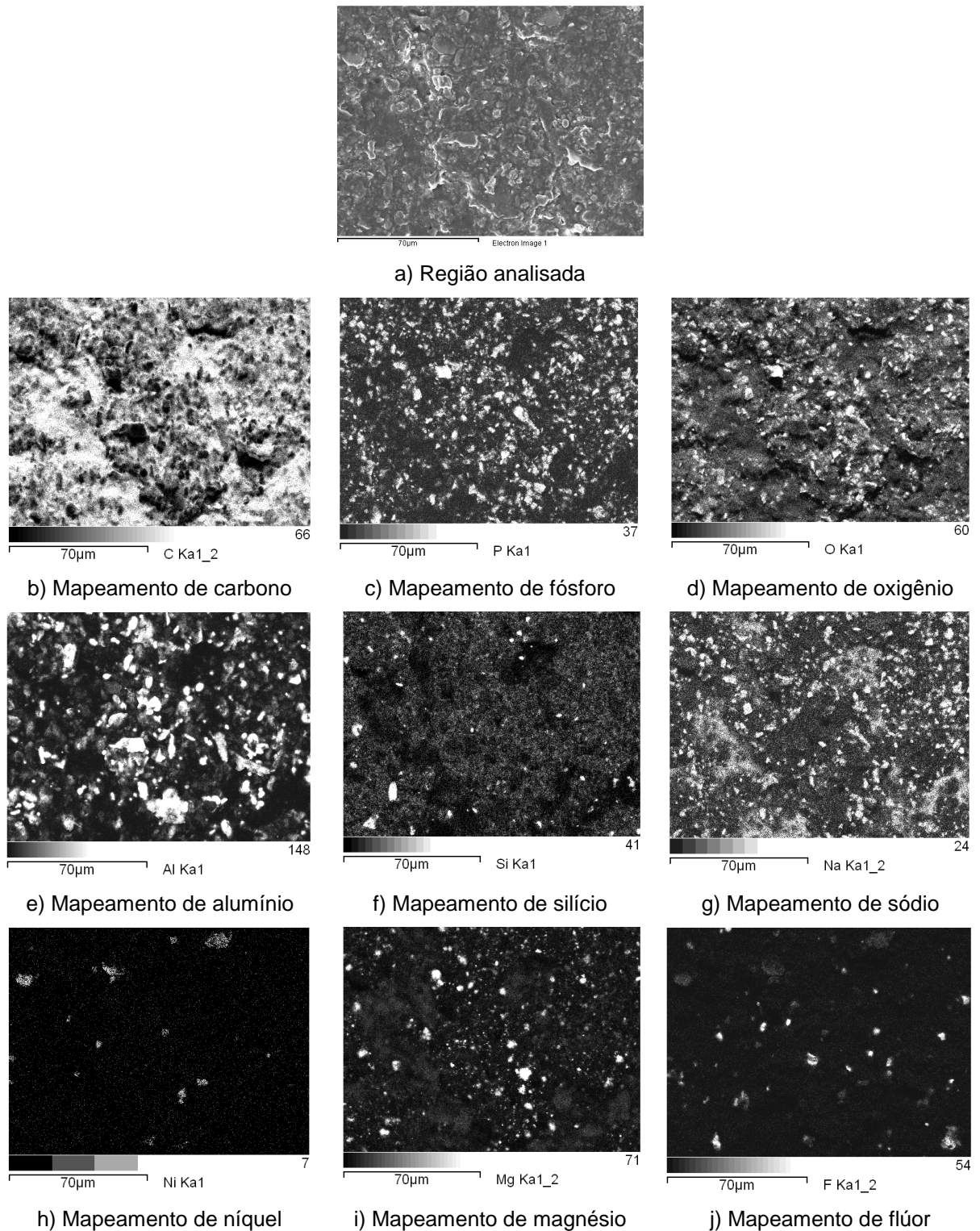


Figura 34 – Resultados de mapeamento de elemento químico por EDS em revestimento organometálico da amostra B. Regiões claras indicam a presença do elemento químico analisado.