VICTOR ERNESTO PEREZ HERNANDEZ

COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DE CAMADAS ISENTAS DE CROMO HEXAVALENTE E SEM ENXÁGUE APLICADAS SOBRE SUPERFÍCIES ELETROZINCADAS PRODUZIDAS EM LINHAS CONTÍNUAS

São Paulo 2015

VICTOR ERNESTO PEREZ HERNANDEZ

COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DE CAMADAS ISENTAS DE CROMO HEXAVALENTE E SEM ENXÁGUE APLICADAS SOBRE SUPERFÍCIES ELETROZINCADAS PRODUZIDAS EM LINHAS CONTÍNUAS

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo.

São Paulo 2015

Este	exemplar	foi	revisado	е	corrigido	em	relação	à	versão	original,	sob
responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.											

São Paulo, de fevereiro de 2015.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

Perez Hernandez, Victor Ernesto Comportamento de corrosão de camadas isentas de cromo hexavalente e sem enxágue aplicadas sobre superfícies eletrozincadas produzidas em linhas contínuas / V.E. Perez Hernandez. -- versão corr. -- São Paulo, 2015. 151 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Corrosão I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a minha avó, Consuelo Lara, que me ensinou valores de perseverança; dedicação e sobretudo ética, na obtenção dos meus objetivos e que, hoje no plano espiritual, tenho certeza ainda me guia, por intermédio da gloria de Deus. A minha querida mãe Elsa Hernandez que sempre me orientou afirmando que: "em nossas vidas precisamos terminar tudo o que começarmos". A meu pai Victor Perez, pelo seu esforço permanente no trabalho para nos brindar, com uma boa educação e ter carinho pelo estudo; e finalmente a minha amada esposa, Edinea Perez, por reunir todas essas qualidades, sempre, com muito amor, apoio incondicional e, ter sido importante desde o começo, até o final desta dissertação. Te amo muito.

Victor Ernesto Perez Hernandez

AGRADECIMENTOS

Aos professores doutores Tah Wun Song, Reinaldo Giudici, Pedro Alcântara Filho, Zehbour Panossian, Gil Anderi da Silva, Pedro Mauricio Buchler, Augusto Câmara Neiva e Isabel Correia Guedes que em suas aulas contribuíram e ampliaram meus conhecimentos na área de engenharia química, adquirindo grande embasamento científico e tecnológico.

A Prof^a Dr^a Idalina Vieira Aoki, coordenadora da área de corrosão de metais, por me permitir dar continuidade ao curso de mestrado e me ensinar que podemos ser melhores profissionais com muita responsabilidade e dedicação para concretizar nossos objetivos.

À Dr^a Célia Regina Tomachuk que com sua importante experiência no conhecimento das camadas de proteção, através dos artigos científicos publicados, me permitiram reunir o material bibliográfico necessário, os quais foram importantes na discussão de nossos resultados.

Ao Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari pelas valiosas recomendações no aperfeiçoamento da presente pesquisa.

À Teresa pela cooperação e preocupação expressada ao me motivar a dar continuidade na minha pesquisa, principalmente nos momentos mais difíceis e conturbados. Meu eterno e sincero agradecimento.

Aos meus colegas:

Ernesto, Jesus, Thiago, Maritza, Milton, Vera, Rocio, Fernando, Marco, Adriana, Kike e Elton, todo meu reconhecimento pelo apoio no desenvolvimento desta dissertação.

De maneira, muito especial, agradeço a meu orientador e Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo pelo profissionalismo demonstrado ao me guiar na aprendizagem das técnicas e metodologias que precisei adquirir na área de corrosão de metais, que foram fundamentais para me afirmar como engenheiro químico e no desenvolvimento e conclusão desta dissertação.

RESUMO

A preocupação com o desenvolvimento sustentável tem levado a indústria e os órgãos controladores do meio ambiente a reavaliarem o emprego em larga escala de procedimentos industriais que, embora eficientes, são prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Em concordância com estas novas tendências, as indústrias de tratamento de superfícies de metais e instituições de pesquisa têm empregado grandes esforços no sentido de encontrar substitutos eficientes para procedimentos de proteção contra a corrosão que contenham íons de cromo hexavalente, os quais são muito eficientes, mas apresentam o inconveniente de não serem ambientalmente corretos devido ao caráter cancerígeno e poluente do íon Cr(VI) já reconhecido por diversas agências de proteção ambiental.

Com a finalidade de aumentar a proteção contra a corrosão, em linhas industriais contínuas de eletrogalvanização por eletrodeposição, as peças produzidas são protegidas por uma camada de passivação obtida em banho de conversão contendo sais de Cr(VI) e, na maioria dos casos, não passa pelo processo de enxágue após sua produção.

Neste trabalho o comportamento de corrosão do aço eletrogalvanizado protegido com camadas de passivação obtidas a partir de banhos de conversão contendo sais de Cr(III) e Co(II) ou uma emulsão de um copolímero de etileno, sem enxágue, foi avaliado por técnicas eletroquímicas, especificamente, acompanhamento do potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica anódicas e catódicas, e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), em soluções com diferentes concentrações de NaCI. Adicionalmente foi avaliado o comportamento de corrosão por ensaios em câmara de névoa salina, realizados de acordo com a norma ASTM B117-11. Como referência, os resultados foram comparados com aqueles apresentados por amostras protegidas por camada de passivação produzida a partir de banho contendo íons de Cr(VI).

Para melhor compreender a influência da microestrutura sobre o mecanismo de corrosão, as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura antes e após imersão nos diferentes eletrólitos. A análise microestrutural foi complementada por ensaios de difração de raios-X.

Os resultados dos ensaios eletroquímicos realizados após tempos curtos de imersão mostraram melhor desempenho para as amostras protegidas com a camada de passivação produzida a partir de banho contendo íons Cr(VI). Entretanto os ensaios de EIS após tempos mais longos de imersão nos diferentes eletrólitos ensaio, bem como os ensaios de névoa, evidenciaram que as amostras protegidas com a camada passiva obtida a partir do banho contendo íons de Cr(III) e Co(II) podem apresentar desempenho semelhante àquelas protegidas com camada de conversão de Cr(VI). Para esta condição, a análise microestrutural e o ajuste dos diagramas de EIS com circuitos equivalentes indicaram um papel importante dos produtos de corrosão no comportamento anticorrosivo das amostras protegidas com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II).

Em nenhuma das condições estudadas as amostras protegidas com o copolímero de etileno apresentaram desempenhos comparáveis aos das outras duas camadas de passivação estudadas.

Palavras Chaves: Corrosão, tratamentos isentos de Cr(VI), aço eletrogalvanizado, EIS, passivação.

ABSTRACT

Recent concerns with sustainable development have led industries and environment regulatory agencies to reassess the use at large scale of industrial procedures that, although efficient, are harmful to human health and the environment. In accordance with these new tendencies, surface treatment industries and research institutes have expended great efforts to find efficient substitutes for corrosion protection procedures that employ hexavalent chromium ions (Cr(VI)). They are very effective but have the drawback of not being environmentally friendly due to the carcinogenic and pollutant properties of Cr(VI) ions, already recognized by several environmental protection agencies.

Aiming to increase the corrosion protection, in industrial continuous lines of galvanizing by electroplating, the parts produced are protected with a passivation layer obtained from a conversion bath containing Cr(VI). These parts are not rinsed after the final production step.

In this work the corrosion behavior of electroplated galvanized steel protected with passivation layers from conversion baths containing Cr(III) and Co(II) ions or an ethylene copolymer emulsion was evaluated by means of electrochemical techniques, specifically, open circuit potential measurements, anodic and cathodic potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The tests were performed in sodium chloride solutions of different concentrations. Additionally, the corrosion behavior was evaluated by salt spray tests performed according the ASTM B117-11 standard. For reference, the results were compared with those presented by samples protected by passivation layers produced from conversion baths containing Cr (VI) ions.

Aiming to better understand the influence of microstructure on the corrosion mechanism, the samples were characterized by scanning electron microscopy before and after immersion in the different electrolytes. Microstructure analysis was complemented by X-ray diffraction.

The results of electrochemical tests performed after short immersion times showed better corrosion performance for samples protected with the passivation layer produced from conversion baths containing Cr(VI) ions. However, the EIS tests performed after longer immersion times in the different electrolytes, as well as the

salt spray tests, showed that samples protected with the passive layer obtained from the bath containing Cr (III) and Co (II) ions may present similar performance to those protected with the Cr (VI) conversion layer. The microstructural analysis and fitting of the EIS diagrams with equivalent circuits indicated an important role of corrosion products in the anti-corrosive performance of the samples protected with the passivation layer of Cr (III) and Co (II).

In the studied conditions, the samples protected with the ethylene copolymer did not showed comparable performance to the other two passivation layers investigated in the present study.

Keywords: corrosion, Cr(VI) free treatments, electrogalvanized steel, EIS, passivation.

SL	IM.	ÁRIO .							i
ÍNI	ÍNDICE DE FIGURAS iii								
LIS	ST/	A DE T	ABELAS						xi
1.	I	NTRO	DUÇÃO E OBJE [.]	τινο					1
2.	F	REVIS	ÃO DE LITERATI	JRA					4
	2.1	AC	O CARBONO						4
2	2.2		ACO ELETROGA						4
-	2	2.2.1	ELETROGALVA	NIZAÇÃ	O POR	ELETRODEF	POSIÇÃ	0	6
	2	2.2.1.1	CLASSIFICA	ÇÃO	DOS	BANHOS	DE	ZINCO	PARA
	E	ELETR	ODEPOSIÇÃO	-					8
/	۹.	Ba	nhos de Zinco Ád	;ido:					9
E	3.	Ba	nhos de Zinco al	calino:					9
(С.	Ba	nhos de Zinco Ne	eutros:					11
	2	2.2.2 E	LETROGALVAN	ZAÇÃO	OU ZIN	CAGEM POF	RIMERS	SÃO A QUEI	NTE 11
2	2.3	. COR	ROSÃO DO AÇO	ELETR	OGALV	ANIZADO			12
	2.4	PF	OTEÇÃO DAS C	AMADA	S DE ZI	NCO CONTF	RA A CC	RROSÃO	19
	2	2.4.1 C	ROMATIZAÇÃO						20
	2	2.4.2	ESTUDOS	PARA	SUBS	STITUIÇÃO	DAS	CAMADAS	S DE
	(CROM	ATIZAÇÃO						24
3.	Ν	MATEF	RIAIS E MÉTODO)S					
3	3.1	MA	ATERIAIS E REA	GENTES	S				
3	3.2	CC	ONDIÇÕES DE O	PERAÇÂ	ÁO NOS	TRATAMEN	ITOS DE	E PASSIVAQ	ÇÃO 40
3	3.3	CA	RACTERIZAÇÃ	D MICRC	DESTRU	TURAL E M	ORFOL	ÓGICA	41
	3	3.3.1	MICROSCOPIA	ELETRĈ	NICA D	E VARREDU	JRA (ME	EV)	41
	3	3.3.2	MICROSCOPIA	ÓPTICA					42
	3	3.3.3	Difração de Raio	os X (DR)	X)				42
3	3.4	CÉLI	JLA ELETROQU	ÍMICA E	ELETRO	DDOS			43
3	3.5	EN	ISAIOS ELETRO	QUÍMICO	DS				44
	3	3.5.1. F	POTENCIAL DE O	CIRCUIT	O ABER	TO (PCA)			44
	3	3.5.2.	ESPECTROSCO	OPIA DE	IMPED	ÄNCIA ELET	ROQUÍI	MICA (EIS).	44

SUMÁRIO

3.5.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICAS	E
	5
3.0 ENSAIO DE EXPOSIÇÃO EM CAMARA DE NEVOA SALINA	.5 IA
	.0
4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E MICROESTRUTURAL4	6
4.1.1. AÇO ELETROGALVANIZADO PROTEGIDO COM CAMADA D	E
PASSIVAÇÃO DE Cr(III) E Co(II)4	6
4.1.2. AÇO ELETROGALVANIZADO PROTEGIDO COM CAMADA D	E
COPOLÍMERO DE ETILENO5	0
4.1.3. AÇO ELETROGALVANIZADO PROTEGIDO COM CAMADA D	E
PASSIVAÇÃO DE Cr(VI)5	2
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)5	5
4.3 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (PCA)	9
4.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICAS	E
CATÓDICAS6	4
4.5 MICROSCOPIA ÓPTICA7	2
4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)7	6
4.6.1 RESULTADOS DE EIS PARA O AÇO ELETROGALVANIZADO NÃ	0
PROTEGIDO7	6
4.6.2 RESULTADOS DE EIS PARA O AÇO ELETROGALVANIZADO	0
PROTEGIDO COM CAMADA DE COPOLÍMERO DE ETILENO8	4
4.6.3 RESULTADOS DE EIS PARA O AÇO ELETROGALVANIZADO	0
PROTEGIDO COM CAMADA DE PASSIVAÇÃO DE Cr(III) E Co(II)9	0
4.6.4 RESULTADOS DE EIS PARA O AÇO ELETROGALVANIZADO	0
PROTEGIDO COM CAMADA DE PASSIVAÇÃO DE Cr(VI)10	5
4.6.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE EIS PARA O AÇO	0
ELETROGALVANIZADO PROTEGIDO COM AS CAMADAS DE PASSIVAÇÃ	0
DE Cr(III) E Co(II) OU Cr(VI)11	7
4.7 ENSAIOS DE EXPOSIÇÃO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA12	24
5. CONCLUSÕES	28
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	0
7. REFERÊNCIAS	31

ii

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL (MEV-FEG) modelo (JSM-7401F)......41 Figura 3.2 - Microscópio Óptico da marca Olympus modelo (BX 60M). Laboratório de eletroquímica e corrosão (LEC).....42 Figura 4.1 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida em banho contendo sais de Cr(III) e Co(II) como recebido: (a) 1000 X, (b) 5000 X e (c) detalhes das fissuras com suas dimensões. .47 Figura 4.2 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida em banho contendo íons de Cr(III) e Co (II), após 24 h Figura 4.3 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida em banho contendo íons de Cr(III) e Co(II) após 24 h Figura 4.4 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno: (a) 1000 X e (b) 10000 X. Figura 4.5 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno após imersão durante 24 h em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹: (a) 500 X, (b) 1500 X.51 Figura 4.6 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida em banho contendo sais de Cr(VI) como recebido: (a) Figura 4.7 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida em banho contendo sais de Cr(VI) após imersão durante 24 h em solução de NaCl 0,05 mol.L⁻¹: (a) 1000 X e (b) 20000 X......54 Figura 4.8 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida em banho contendo sais de Cr(VI) após imersão durante 24 h em solução de NaCl 0,05 mol.L⁻¹: (a) 1000 X e (b) 20000 X......54

Figura 4.26 - Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ (azul); 0,05 mol L⁻¹ (vermelho) e 0,1 mol L⁻¹ (preto) para o aço eletrogalvanizado (a); aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II) (b); aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno (c); aço Figura 4.27 - Curvas de polarização catódica em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ (azul); 0,05 mol L⁻¹ (vermelho) e 0,1 mol L⁻¹ (preto) para o aço eletrogalvanizado (a); aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação de Cr(III) e Co (II) (b); aço eletrogalvanizado protegido com copolímero de etileno (c) ; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) (d).72 Figura 4.28 – Imagens obtidas por microscopia óptica da superfície de amostras de aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II): como recebido (a); e após polarização anódica em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ (b) e 0,1 mol L⁻¹ (c). Todas as imagens obtidas com 10 X de aumento......73 Figura 4.29 – Imagens obtidas por microscopia óptica da superfície de amostras de aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno: como recebido (a); e após polarização anódica em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ (b) e 0,1 Figura 4.30 – Imagens obtidas por microscopia óptica da superfície de amostras de aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI): como recebido (a); e após polarização anódica em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ (b) e 0,1 mol L⁻¹ (c). Todas as imagens obtidas com 20 X de aumento......75

Figura 4.31 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado sem proteção. Diagramas Figura 4.32 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado sem proteção. Diagramas Figura 4.33 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado sem proteção. Diagramas Figura 4.34 - Circuitos equivalentes (CEs) empregados para o ajuste dos diagramas de impedância de chapa de aço eletrogalvanizado sem proteção e imersa em solução de NaCl com diferentes concentrações.81 Figura 4.35 - Resultados experimentais (
) e ajustes (X) dos diagramas de EIS com os circuitos equivalentes da Figura 4.34 para o aço eletrogalvanizado imerso em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ (a); NaCl 0,05 mol L⁻¹ (b); NaCl 0,1 mol L⁻¹ (c). Na Figura 4.36 – Comparação entre os diagramas de impedância para amostras de aço eletrogalvanizado sem proteção e imersas em solução de NaCI com diferentes concentrações durante 6 h......84 Figura 4.37 - Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCI 0,01 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno. Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância (b), Figura 4.38 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCI 0,05 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno. Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância (b), Figura 4.39 - Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para o aco eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno. Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância (b), ângulo Figura 4.40 - Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II). Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância (b) e ângulo de fases (c).91 Figura 4.41 – Circuitos equivalentes (CEs) empregados para o ajuste dos diagramas de impedância do aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co (II) e imerso em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹. CE utilizado para ajustar Figura 4.42 – Modelos físicos para o aço eletrogalvanizado protegido por camada de passivação de Cr(III) e Co(II) e imerso em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ associados aos circuitos equivalentes empregados para ajustar os diagramas de impedância: Figura 4.43 – Resultados experimentais em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ e ajustes com os circuitos equivalentes da Figura 4.41 para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co (II). Diagrama obtido após 1h (a), 24 h (b) e 48 h (c) de ensaio......94 Figura 4.44 - Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II). Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância Figura 4.45 – Circuitos equivalentes (CEs) empregados para o ajuste dos diagramas de impedância do eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co (II) e imerso em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹. CE utilizado para ajustar o diagrama de 1h (a), até 24 h (b) até 72 h de ensaio. (c)99 Figura 4.46 – Resultados experimentais em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ e ajustes com os circuitos equivalentes da Figura 4.45 para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co (II). Diagrama obtido após 1h (a), 24 h (b) e 52 h (c) de ensaio......100 Figura 4.47 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II). Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância (b) e ângulo de fases (c)......103 Figura 4.48 – Comparação entre os comportamentos de impedância nas diferentes concentrações de cloreto para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II). Diagramas obtidos após 1h (a), 24 h (b) e 72 h (c) de imersão......104

Figura 4.55 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI). Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância (b), ângulo de fases (c). 114

Figura 4.56 – Comparação entre os comportamentos de impedância nas diferentes concentrações de cloreto para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI). Diagramas obtidos após 1 (a), 24 (b) e 48 (c) h de imersão.

Figura 4.58 – Evolução com o tempo de imersão dos parâmetros determinados através dos ajustes com CEs dos diagramas de impedância para o aço eletrogalvanizado imerso em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹. Símbolos cheios resistências, símbolos abertos elementos de fase constante (CPE). Fonte Tabelas 4.2 e 4.4.

Figura 4.60 – Evolução com o tempo de imersão dos parâmetros determinados através dos ajustes com CEs dos diagramas de impedância do aço eletrogalvanizado imerso em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹. Símbolos cheios resistências, símbolos abertos elementos de fase constante (CPE). Fonte Tabelas 4.3 e 4.5.

Figura 4.61 – Comparação entre os comportamentos de impedância para o aço eletrogalvanizado protegido com camadas de passivação de Cr(III) e Co(II) ou Cr(VI) em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Diagramas obtidos após 1 (a), 24 (b), 48(c) e 72 h (d) de imersão.

de névoa salina......126

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.4 – Valores dos elementos passivos obtidos através do ajuste com o circuito equivalente da Figura 4.50 dos diagramas de impedância para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) durante imersão em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹......110

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A corrosão afeta os metais em geral, dentre os quais podemos mencionar o aço carbono, que é a liga metálica mais utilizada na indústria, com diversas aplicações, entre as quais se destacam: construção civil, indústria química, automobilística, manufatura para o transporte de petróleo, etc. Isso devido à sua disponibilidade, facilidade de fabricação, baixo custo e resistência mecânica (VALOR ECONÔMICO, 2012; RIO INOX, 2012).

Entretanto os aços carbonos apresentam o inconveniente de terem baixa resistência à corrosão em meios de agressividade média, formando produtos de corrosão pouco protetores. A aplicação de uma camada de zinco sobre substratos de aço, processo denominado eletrogalvanização, é uma das metodologias de proteção mais empregadas para aumentar a resistência à corrosão atmosférica deste último metal. O Zn, além de possuir bom desempenho na maioria das condições atmosféricas e de moderada agressividade, formando produtos de corrosão com baixo produto de solubilidade (DE LIMA-NETO et al, 2007) que contribuem para diminuir a intensidade do ataque corrosivo, oferece proteção galvânica ao aço nas descontinuidades do revestimento, sendo também um material barato, se comparado com outros protetores metálicos (RAMANATHAN, 1979; GENTIL, 1996; FURTADO, 1981).

Entretanto, sob algumas condições de exposição, as camadas de zinco não são Por suficientemente eficientes. exemplo, em atmosferas muito úmidas. especialmente aquelas com condensação periódica, o zinco vai se deteriorando gradualmente ficando recoberto com produtos de corrosão na forma de hidróxidos e carbonatos de zinco (HIGASHI et al., 1981) o que é um inconveniente durante o armazenamento e transporte. Portanto, é desejável que sua resistência à corrosão seja melhorada. Isto tem sido atingido por meio da aplicação de um pós-tratamento chamado cromatização, passivação ou camada de conversão (PANOSSIAN, 1997) que tem como objetivo reduzir a rápida formação dos produtos de corrosão branca oriundos da deterioração do zinco (TOWNSEND, 1991).

Particularmente, quando se trata de bobinas de aço eletrogalvanizado, a aplicação da camada de passivação tem como objetivo evitar a incidência da corrosão durante o transporte e estocagem, ou então servir de ancoragem para sistemas de pintura a serem aplicados posteriormente. Comercialmente, este procedimento é realizado a

partir de banhos contendo sais de cromo hexavalente. As camadas de passivação obtidas, além de proporcionarem as propriedades desejadas, não necessitam da etapa de enxágue antes da secagem, o que se constitui em mais uma vantagem em termos comerciais.

Apesar de sua extrema eficiência, os processos de passivação utilizando banhos contendo sais de Cr(VI) são tóxicos e carcinogênicos (GIGANDET *et al.*, 1997; EPA, 2012; OSHA, 2012), podendo também provocar danos ao DNA humano. Por estas razões, devem ser banidos de uso industrial. Atualmente, a utilização destes sais em banhos de passivação ainda é permitida em alguns países, como o Brasil, mas diretrizes europeias, sempre mais atentas aos aspectos ecológicos, têm restringido fortemente o seu uso levando ao desenvolvimento de novas metodologias de proteção. (ZANDI; LANGROUDY; RAHIMI, 2005; RoHS, 2002; SCHNEIDER *et al.*, 2003).

Neste contexto de desenvolver tecnologias que proporcionem um desenvolvimento sustentável, atualmente, industriais e pesquisadores têm realizado grandes esforços no sentido de substituir os pré-tratamentos a base de sais de Cr(VI) utilizados como metodologia de proteção nos processos de tratamento de superfícies metálicas.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é caracterizar a microestrutura e o comportamento eletroquímico do aço eletrogalvanizado protegido com dois tratamentos de passivação diferentes obtidos em banho contendo sais de Cr(III) e Co(II) ou a emulsão de um copolímero de etileno, com a finalidade de utilizá-los como substitutos das camadas de passivação obtidas a partir de banhos contendo sais de Cr(VI), as quais serão utilizadas como referência.

Como objetivos específicos pretendem-se:

 compreender o mecanismo físico de corrosão das diferentes camadas nos eletrólitos ensaios;

 avaliar a influência da concentração de cloretos na resistência à corrosão das diferentes camadas; Por meio do ajuste com circuitos equivalentes dos diagramas de impedância, compreender as diferentes etapas que levam à deterioração das camadas protetoras, propondo um modelo físico para a interface.

Os revestimentos estudados, assim como o processo de eletrogalvanização, são industriais e foram produzidos por uma indústria de tratamento de superfície da região metropolitana de São Paulo. Sob o ponto de vista prático, a utilização da eletrogalvanização como metodologia para a produção de aço eletrogalvanizado se justifica principalmente pelas boas características exibidas por tais camadas quando submetidas a processos de conformação e deformação, pois têm menor tendência a apresentar rachaduras devidas ao processamento mecânico que outros aços galvanizados por outros procedimentos (MIZUNO; MULKI, 1996).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 AÇO CARBONO

Shreir (1963) explica que se consideram os aços como ligas maleáveis que têm como principal componente o ferro, o qual está ligado a outros elementos, tais como carbono, silício, manganês, cromo, níquel, etc. Estes elementos de liga podem estar presentes no ferro-gusa sob a forma de impurezas ou podem ser adicionados para que o material adquira propriedades especiais. A sua composição deve ter uma compatibilidade com a utilização, garantindo um bom desempenho.

O aço, segundo Mz usinagem (2013), é uma liga metálica formada basicamente por ferro e porcentagens de carbono compreendidas entre 0,008 e 2,11%. Podendo ser diferenciado do ferro fundido que também é uma liga de ferro e carbono, mas com um teor de carbono entre 2,11 e 6,67%.

Osório e Spinelli (2006) afirmam que 95% do ferro primário produzido no mundo usa o alto forno a coque. No Brasil, cerca de 75% do aço bruto é produzido em Usinas Siderúrgicas Integradas que utilizam este tipo de procedimento. Como resultado dos métodos de produção, os elementos que se seguem estão quase sempre presentes no aço: carbono, manganês, fósforo e enxofre. Além do mais, elementos de liga são frequentemente adicionados, tais como níquel, cromo, cobre, molibdênio e vanádio. (SHWEITZER,1963).

O aço-carbono é o material mais empregado em diversas áreas da engenharia. Este elevado consumo deve-se à alta demanda na construção civil, em transportes, processos químicos, produção de petróleo, mineração, etc. Esta diversidade de aplicações resulta na exposição da liga a diferentes condições, diminuindo o tempo de vida útil e acelerando a velocidade de corrosão do metal, sendo necessário, em diversas aplicações, o uso de proteção adicional (VALOR ECONÔMICO, 2012).

2.2. O AÇO ELETROGALVANIZADO

O zinco é um metal bastante empregado como revestimento anticorrosivo, pois, além de seu baixo custo, apresenta bom desempenho protetor quando comparado a outros revestimentos. Quando utilizado para a proteção do aço, revestimentos de Zn apresentam as seguintes vantagens:

- São resistentes e aderentes, atuando como barreira para o metal subjacente protegendo-o do contato com o ambiente corrosivo;
- Apresentam taxas de corrosão menores que o ferro;
- Se o revestimento for danificado e o aço exposto ao meio, o zinco protege o substrato por ação sacrificial (proteção catódica);
- Depósitos com maior resistência à corrosão e com bons resultados em ensaios de exposição em câmara de névoa salina e ensaios cíclicos.

Nos aços galvanizados, a atuação do zinco como anodo de sacrifício permite que o mesmo seja corroído preferencialmente em relação ao metal base, precipitando hidróxidos, óxidos e cloretos de zinco, que são mais estáveis. Isto forma uma barreira protetora bastante efetiva em termos de resistência à corrosão, ainda mais porque os produtos da corrosão do zinco tendem a selar as áreas danificadas, aumentando, consequentemente, a vida útil do revestimento e do substrato metálico.

Verlag (1973) afirma que a propriedade técnica mais importante das camadas de zinco é a sua resistência à corrosão, o que pode ser conferido pela camada protetora que se forma em contato com a atmosfera, por isso é utilizado como revestimento protetor do aço.

Gentil (1996) explica que uma vantagem na utilização do processo de eletrogalvanização é que, quando se expõe o zinco a condições atmosféricas, há a formação de uma fina película de cor cinza, devida aos produtos de corrosão. Por exemplo, em atmosferas secas forma-se uma película de óxido de zinco, devido ao oxigênio do ar. Esta camada depois é convertida em carbonato básico de zinco (ZnCO₃.3Zn(OH)₂) devido à presença de água e de dióxido de carbono na atmosfera. O autor explica que dependendo da presença de outras substâncias na atmosfera, podem ser obtidos outros sais básicos de zinco não tão protetores quanto o carbonato. Afirma que o carbonato básico de zinco formado em atmosferas secas, não poluídas e cobrindo completamente a superfície metálica faz com que a corrosão ocorra em velocidades bem reduzidas, devido ao fato de que, nestas condições, a sua estabilidade é acentuada, além do que a camada de ZnO subjacente também é aderente, não porosa e protetora. Segundo o autor, a proteção catódica e a formação de carbonato básico explicam a razão do emprego de aço eletrogalvanizado. Entretanto assegura que em presença de água e de áreas

confinadas há um aumento acentuado da taxa de corrosão. Por exemplo, quando o zinco é exposto a uma atmosfera úmida e confinada, a condensação da umidade atmosférica saturada forma H₂CO₃ e ataca o metal com formação de produtos de corrosão de pó branco. As regiões atacadas, de cor branco-cinza, não são protetoras por não serem aderentes, apresentando-se também bastante porosas. Este processo é denominado de oxidação ou corrosão branca, e ocorre de maneira frequente em peças recentemente galvanizadas, mal armazenadas ou embaladas.

As camadas de zinco depositadas sobre aço, denominadas tecnicamente de camadas de eletrogalvanização, podem ser obtidas pelos processos de eletrodeposição, imersão a quente, deposição mecânica, aspersão térmica e sherardização.

2.2.1 ELETROGALVANIZAÇÃO POR ELETRODEPOSIÇÃO

Na eletrodeposição o substrato de aço, após processo de decapagem, desengraxe, enxágue e ativação, é imerso em uma célula eletrolítica onde o mesmo será o catodo. Ao se passar corrente, íons Zn²⁺, adicionados como sal solúvel ao eletrólito, se reduzem no catodo formando um revestimento aderente que recobre de maneira uniforme toda a superfície do material.

Na Tabela 2.1 estão apresentadas as condições típicas do banho de eletroeletrogalvanização da empresa SURTEC, denominado SurTec 704. O mesmo refere-se ao processo de Zinco alcalino sem cianeto. O boletim técnico menciona que este procedimento é adequado para banhos parados ou rotativos. As camadas produzidas são dúcteis, sem bolhas, com alta receptividade a cromatos e com ótima penetração, mesmo em peças com geometria complicada. A composição do banho também é adequada para o uso de altas densidades de corrente "sem queima".

	Composição Ideal	Condições de trabalho	Composição permitida
Zinco Metal	10 - 12 g L ⁻¹		8 - 17 g L ⁻¹
Óxido de zinco (pureza 99,8%)	12,5 – 15 g L ⁻¹		10 - 21 g L ⁻¹
Soda cáustica (QP)	130 - 140 g L ⁻¹		110 - 150 g L⁻¹
Carbonato de Sódio	50 g L ⁻¹		< 80 g L ⁻¹
SurTec 704 I Aditivo	10 mL L ⁻¹		5 - 15 mL L ⁻¹
Sur Tec 704 II Abrilhantador	2 mL L ⁻¹		1 - 3 mL L ⁻¹
Sur Tec 701 Condicionador	10 mL L ⁻¹		5 - 15 mL L ⁻¹
Sur Tec 701 Purificador	Se necessário		0 - 4 mL L ⁻¹
Temperatura	26 - 30 °C		22 - 40 °C
Densidade de Corrente catódica		0,5 - 6 A dm ⁻²	
Eficiência Catódica		50 - 75 %	
Camada depositada		0,2 µm min ⁻¹ – 1 A dm ⁻²	
Agitação (Recomendada)		Catódica 3 - 5 m min ⁻¹	

Tabela 2.1 - Condições gerais para um banho eletroquímico, denominadoSurTec 704, referido ao processo de Zinco Alcalino sem Cianeto.

Fonte: CMRS Sur Tec do Brasil, 2010.

A Figura 2.1 apresenta um esquema de uma instalação de eletrodeposição;



Figura 2.1 - Esquema de uma célula para eletrodeposição.

Fonte: Furtado (1981)

A célula é constituída pelos seguintes elementos:

- O catodo, eletrodo negativo, que é o objeto a ser recoberto;
- O banho condutor, constituído de sais fundidos ou de soluções, aquosas ou orgânicas, de sais do metal ou liga a ser depositada;
- O anodo, eletrodo positivo, que pode ser inerte ou solúvel, constituído pelo metal ou liga que está sendo depositada;
- A fonte de corrente contínua, que pode ser um grupo gerador que forneça corrente de baixa voltagem.

Bradaschia (1971) afirma que o zinco metálico se dissolve facilmente em ácidos e álcalis. Em contato com a atmosfera forma-se na sua superfície uma camada passiva que consiste principalmente em carbonato, hidróxido e óxidos de zinco, transmitindo ao metal uma resistência contra a ação atmosférica. Como o zinco tem um potencial negativo (-0.76V(EPH)), este age, em camadas eletrodepositadas sobre ferros e aços, como anodo, no caso de formação de células galvânicas em lugares onde há interrupção da camada de zinco.

2.2.1.1 CLASSIFICAÇÃO DOS BANHOS DE ZINCO PARA ELETRODEPOSIÇÃO

Bradaschia (1971) classifica os banhos de zinco usados na indústria como:

A. Banhos de Zinco Ácido:

O autor explica que a eletrodeposição do zinco é possível por ter o hidrogênio uma sobretensão elevada na superfície desse metal, o que gera a deposição com pouca evolução de hidrogênio. Entretanto, se o eletrólito for contaminado com outros metais nos quais o hidrogênio não tem alto sobrepotencial, deposita-se pouco zinco e ocorre grande evolução de hidrogênio, causando depósitos esponjosos. Por isso é importante manter a pureza do eletrólito de zinco para conseguir um ótimo processo de deposição. A adição de sulfato de sódio, cloreto de sódio, cloreto de amônio e de sais de alumínio é usada para aumentar a condutividade da solução. O ácido bórico serve como tampão para manter o pH dentro das normas técnicas. O banho de zinco ácido segundo Bradaschia (1971) pode ser classificado em:

A1. Banhos de Sulfato de Zinco com baixa acidez - o pH destes banhos, em geral, é de 3,8 a 4,5. É aplicado para fins técnicos com uma aparência da camada depositada fosca de cor branca-cinza. Pode ser aplicado em zincagem de ferro e chapas de ferro onde o hidrogênio pode causar dificuldades.

A2. Banhos de Sulfato de Zinco com alta acidez - este banho é usado na zincagem eletrolítica de arames em instalações automáticas, pela grande densidade de corrente catódica que pode ser atingida, que, dependendo da fórmula do banho, pode variar de 80 a 200 A dm⁻².

O líquido em que o arame é zincado tem um teor baixo de zinco e um teor alto de ácido sulfúrico. Este líquido é recirculado sempre sobre o minério de zinco calcinado, processo denominado "Tainton", mantendo o teor de zinco dentro da solução.

A3. Banhos de Fluorborato de Zinco - É possível aplicar densidade de corrente catódica alta. A camada depositada é de fina cristalização e boa aparência. O pH deste banho é controlado pela adição de hidróxido de amônia, óxido ou carbonato de zinco ou, se for preciso reduzir o pH, com ácido fluorbórico.

B. Banhos de Zinco alcalino:

B1. Banho de Zincato e de Cianeto de Zinco de alta concentração de cianeto de sódio - São usados para fins técnicos e decorativos. Este tipo de banho transmite uma ótima proteção à camada de zinco eletrodepositada e algumas características adicionais como: alto poder de penetração, baixo custo do processo, processo

controlável, eletrólito não corrosivo. Na composição destes banhos, afirma Bradaschia (1971), existem o zincato de zinco e o cianeto duplo de zinco e de sódio em equilíbrio. Explica que de 75% a 90% do zinco metálico apresenta-se na solução em forma de íon zincato, e o resto é o íon complexo de cianeto duplo. O equilíbrio expressa-se na seguinte equação:

$$Na_2Zn(CN)_4 + 4Na(OH) \implies Na_2ZnO_2 + 4NaCN + 2H_2O$$
 (1)

Os íons de zinco são resultantes da dissociação na solução do zincato e do complexo segundo a equação:

$$Na_2ZnO_2 \quad \clubsuit \quad 2Na^+ + ZnO_2^- \tag{2}$$

$$ZnO_2^{--} + 2H_2O \implies Zn^{++} + 4(OH)^{--}$$
 (3)

 $Na_2Zn(CN)_4 \quad \clubsuit \quad 2Na^+ + Zn(CN)_4^{--} \tag{4}$

$$Zn(CN)_4 \implies Zn^{++} + 4(CN)^{--}$$
 (5)

O autor explica que é necessário estabelecer em quais proporções devem ser obtidos depósitos de aparência boa, considerando outros fatores como: penetração e eficiência catódica para cumprir os requisitos desejados dependendo do tipo de processo, que pode ser parado, tambor ou automático.

Explica que também se deve levar em conta a proporção de Na, CN e Zn como, por exemplo: baixo teor de cianeto de sódio significa alta eficiência catódica, porém baixa penetração, aumento do teor de cianeto de sódio aumenta a penetração, porém a eficiência catódica lentamente se reduz. Com uma proporção baixa de Na; CN e Zn, o campo de brilho está mais nas densidades catódicas altas. Existe também um efeito da soda cáustica, necessária para a formação de depósitos brilhantes e para a condutividade do banho.

Segundo explica Bradaschia (1971) esses banhos trabalham normalmente com temperaturas entre 25 e 35 °C, e podem ser parados ou rotativos. Nesta faixa de temperatura o brilho atinge o máximo e o seu campo mais amplo. A velocidade de eletrodeposição varia de acordo com a agitação do banho: onde os banhos parados de zinco em geral trabalham entre 3 e 6 A dm ⁻², e os banhos rotativos entre 0,5 e

1,0 A dm⁻². A pureza dos anodos representa outro fator importante na qualidade do banho, se obtendo um depósito brilhante quando o anodo de zinco tem alta pureza, por exemplo, de 99,99 %. O anodo com 99,6 % de pureza, que se encontra no mercado, tem a desvantagem de contaminar as soluções lentamente com chumbo, o que resulta em camadas de zinco queimadas e escuras nas altas densidades de corrente, gerando necessidade de limpezas constantes do banho.

C. Banhos de Zinco Neutros:

É um tipo de processo onde o pH de operação está entre 6 e 8. Este processo tem algumas aplicações:

- Forma camadas de zinco aderentes diretamente sobre ferros fundidos, igual ou superior ao do cádmio, característica que os banhos de zinco cianídricos não possuem;
- Estando livre de cianetos, não existe necessidade de um descarte com altos custos de cianetos nas águas efluentes.

Não existem muitas informações acerca da composição deste tipo de banho na literatura, mas Bradaschia (1971) afirma que são compostos de cloreto de zinco, sais condutores, sequestrantes e sais para a manutenção do pH. O teor de zinco metálico está entre 25 e 35 g L⁻¹.

2.2.2 ELETROGALVANIZAÇÃO OU ZINCAGEM POR IMERSÃO A QUENTE

Gentil (1996), afirma que outro processo muito utilizado na indústria é a denominada imersão a quente. Neste processo o revestimento metálico é obtido por imersão do material em um banho de metal fundido. É um processo muito usado para revestimento de aço com estanho, cobre, alumínio ou zinco.

Explica que no caso do zinco a operação de revestimento é chamada de eletrogalvanização ou zincagem por imersão a quente, obtendo-se então o aço eletrogalvanizado. Quando uma peça de aço é imersa em um banho de zinco, existe um período inicial de tempo, que é função das dimensões da peça, em que o aço é levado até a temperatura do banho. Quando esta temperatura se aproxima forma-se uma camada aderente de liga ferro-zinco na superfície do aço e, quando a peça é retirada do banho, observa-se sobre a camada da liga zinco-ferro outra de zinco

puro. As duas camadas mencionadas aumentam a capacidade de resistência à corrosão e a vida útil do revestimento aplicado.

Furtado (1981), assegura que a camada de liga zinco e ferro, de estrutura complexa, tem espessura que depende da temperatura do banho e do tempo de imersão. A sua formação é tanto mais rápida quanto mais alta for a temperatura do banho, e sua espessura cresce com o tempo de permanência neste.

Nas condições normais de zincagem, o revestimento é constituído das seguintes fases intermetálicas: uma fase $\boldsymbol{\epsilon}$ (epsilon)-Fe₅Zn₂₁, contendo de 21 a 28 % de Fe, seguida de duas camadas consecutivas e mais espessas de fase $\boldsymbol{\zeta}$ (delta)-FeZn₇, contendo de 7 a 12 % de Fe, a fase \boldsymbol{z} (zeta)-FeZn₁₃, contendo cerca de 6 % de Fe, e finalmente a camada externa, $\boldsymbol{\eta}$ (eta) de zinco puro.

As temperaturas nos banhos de eletrogalvanização estão entre 440 - 460°C, e seu aumento excessivo pode provocar alguns inconvenientes como: forte ataque do zinco às paredes do aço na cuba de eletrogalvanização, maior consumo de energia para aquecimento do banho, além de originar um revestimento constituído principalmente da liga Zn-Fe. Este fenômeno dará como resultado um revestimento com pouca aderência.

As peças a serem protegidas precisam ter uma excelente aderência e uma melhor resistência contra corrosão, por isso é necessário que o substrato seja submetido a um tratamento posterior de proteção adicional.

2.3. CORROSÃO DO AÇO ELETROGALVANIZADO

Está documentado na literatura que os principais produtos de corrosão quando da exposição do Zn a meios contendo cloretos são a simoncoleita ($Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$) e a zincita (ZnO) (QU, et al, 2005; MOUANGA; BERÇOT; RAUCH, 2010; VERA et al., 2013; ALVARADO; HERNANDEZ; REYNA, 2012), sendo também reportada a existência de hidróxidos (hidrozincita - Zn(OH)₂) (QU. et al, 2005) e de carbonatos de Zn, este último na presença de CO₂ em excesso (MOUANGA; BERÇOT; RAUCH, 2010; CHEN; PERSSON; LEYGRAF, 2008).

De acordo com Qu *et al.* (2005) durante a corrosão do Zn em meios contendo cloretos a zincita se forma primordialmente nas regiões catódicas, onde o pH é alto e a concentração de cloretos baixa (presumivelmente devido à elevada presença de

íons OH⁻), enquanto a simoncoleita precipitaria nos sítios anódicos (ricas em Zn²⁺) e seus arredores, quando ocorre aumento do pH devido à migração de íons cloreto e OH⁻ para estas regiões. Segundo estes autores (QU, et al 2005), este mecanismo de precipitação em regiões separadas leva à formação de uma camada não homogênea de produtos de corrosão. Além do mais, a precipitação da simoncoleita, devido à sua insolubilidade e propriedades isolantes, bloqueia as regiões ativas e dificulta a difusão do oxigênio reduzindo a corrosão do Zn (QU, et al 2005). Como o aço eletrogalvanizado é constituído por uma camada compacta de Zn, o mecanismo de corrosão inicial (antes do estabelecimento da proteção galvânica) é idêntico ao do Zn. Como particularidade, alguns autores reportam que a resistência à corrosão do revestimento galvanizado pode variar em função de sua textura, a qual é dependente tanto da textura do substrato como da densidade de corrente utilizada durante o processo de eletrodeposição (HONG; KIM; LEE, 2002). Ressalta-se também que, em meios neutros, a principal reação catódica é a redução do oxigênio (EI-FEKI; WALTER, 2000).

Como o aço eletrogalvanizado geralmente é utilizado protegido por algum tipo de camada, a literatura científica não é muito abundante em estudos onde apenas a corrosão deste material foi investigada. Na maioria das vezes as pesquisas comparam o desempenho do aço eletrogalvanizado com o de um substrato protegido, com ênfase maior para a análise dos resultados deste último sistema. Neste item são discutidos alguns trabalhos onde resultados relevantes apenas sobre o comportamento de corrosão do aço eletrogalvanizado foram apresentadas, mesmo quando o artigo trata também de sistemas protegidos.

Fedrizzi *et al.* (1992) empregaram a EIS para estudar o comportamento de corrosão do Zn eletrogalvanizado em soluções aeradas e desaeradas de NaCI e de sulfato de amônio. Os resultados mostraram que a desaeração das soluções melhora a resposta de impedância do aço eletrogalvanizado, particularmente no meio contendo amônio, o que foi atribuído à cinética lenta das reações envolvendo NH₄⁺ sobre o Zn. Por sua vez, nas soluções aeradas, a resposta de impedância do aço eletrogalvanizado, com a diferença de que esta aumenta ligeiramente com o tempo de imersão na solução de cloretos e diminui na solução contendo NH₄⁺, provavelmente devido ao efeito da acidificação local da solução que impediria a formação de óxidos de Zn protetores. Nas soluções

contendo cloretos, relevantes para o presente estudo, os diagramas de Nyquist são compostos por apenas um arco capacitivo ligeiramente achatado, com uma cauda difusiva em baixas frequências (BF) na solução desaerada.

Fayomi e Popoola (2012) investigaram o efeito da voltagem empregada durante a deposição sobre a resistência à corrosão em NaCl 3,65% do aço doce eletrogalvanizado. Para as condições de estudo, foi verificado que a camada de eletrogalvanizado produzida com a maior voltagem apresentou melhores propriedades eletroquímicas, traduzidas em menor densidade de corrente de corrosão, maior resistência de polarização e potencial de corrosão mais elevado. A caracterização microestrutural mostrou que o eletrodepósito formado sob estas condições apresentava estrutura de grãos mais finos e cobertura mais completa do substrato de aço, além de exibir maior valor de dureza. Estes resultados estão em concordância com os que foram reportados por Hong, Kim e Lee, (2002), que verificaram que a velocidade de corrosão do aço eletrogalvanizado varia com a textura, a qual, por sua vez, é dependente da corrente empregada na produção.

Dattilo (1985) avaliou a resistência à corrosão de eletrodepósitos de Zn obtidos a partir de eletrólitos de descarte (após purificação para remoção do excesso de cobre), comparando-a com o comportamento de amostras obtidas a partir de eletrólitos industriais. Os ensaios foram realizados em soluções desaeradas de NH₄Cl ou de (NH₄)₂SO₄ 1M. Os resultados das curvas de polarização e dos ensaios de perda de massa mostraram que a velocidade de corrosão do aço eletrogalvanizado obtido a partir do eletrólito industrial, o que foi atribuído ao maior refinamento dos grãos no primeiro tipo de amostra. Outros aspectos investigados foram: o efeito da deformação - amostras trefiladas apresentaram maior velocidade de corrosão que chapas; e da temperatura de eletrogalvanização (40 a 60° C) – aumento da temperatura diminui a velocidade de corrosão. Através dos resultados das curvas de polarização, o autor verificou também que a dissolução anódica do Zn nos aços eletrogalvanizados era inferior ao do Zn puro, o que foi atribuído ao efeito dos aditivos adicionados nos banhos de eletrogalvanização.

Visando entender o processo corrosivo que ocorre sob as camadas de ferrugem produzidas quando o aço eletrogalvanizado se encontra deteriorado, Liu *et al.* (2012) estudaram a corrosão do aço eletrogalvanizado em uma solução simulada e

concentrada de ferrugem (SSCF), constituída de Zn₅(OH)₈Cl₂H₂O. Efeitos da concentração de cloreto e do pH sobre o comportamento de corrosão do material foram investigados por EIS, ensaios de perda de massa e curvas de polarização. Verificou-se que, para todas as soluções, os diagramas de impedância eram compostos por dois arcos capacitivos, e que, na ausência de cloretos, a resposta de impedância não variou com o tempo de imersão (21 d), demonstrando, segundo os autores, que a camada de eletrogalvanização possui excelentes propriedades de passivação na SSCF. Os resultados mostraram também que, em pH neutro, o aumento da concentração de cloretos na SSCF diminui a resposta de EIS do sistema, a qual passou também a diminuir com o tempo de imersão, demonstrando que a camada de ferrugem torna-se mais fina e permeável na presença da espécie agressiva, tornando o substrato mais suscetível ao ataque pelo oxigênio. No que se refere ao efeito do pH (variação entre 7 e 13 na presença de cloretos), os autores verificaram um aumento da resistência à corrosão quando o pH se tornou mais alcalino, e que o metal passou a apresentar comportamento passivo. Observou-se também um aumento na quantidade de ZnO e da cristalinidade dos produtos de corrosão com o aumento do pH, melhorando a capacidade protetora destes. A ocorrência de corrosão por pites no substrato imerso em solução neutra na presença de cloretos foi evidenciada por MEV, após remoção dos produtos de corrosão, o que não se verificou na solução alcalina. Deve-se destacar que os diagramas de impedância do trabalho não foram apresentados sob a forma isotrópica.

Levando em conta que o aço eletrogalvanizado é frequentemente deformado antes de seu uso final. Bastos, Ferreira e Simões (2013) investigaram por EIS e pela técnica do eletrodo vibratório de varredura (*Scanning Vibrating Electrode Technique* – SVET) o comportamento de corrosão em 0,1 M do aço eletrogalvanizado antes e após ser submetido a um ensaio de tração uniaxial. A caracterização microestrutural das amostras com deformação (sem ruptura) mostraram que, para todos os percentuais de alongamento empregados, o substrato de aço permanecia recoberto com a camada de Zn. Desta maneira, as respostas de impedância e de SVET com e sem deformação foram semelhantes, apresentando aumento de atividade eletroquímica com o tempo de imersão. Os diagramas de impedância foram ajustados com um circuito equivalente constituído pela capacitância da dupla camada elétrica em paralelo com a resistência de transferência de cargas e um

elemento de transporte de massa (nem sempre presente), tudo isto em série com a resistência do eletrólito. Através do ajuste, os autores verificaram que, com o tempo de imersão, a capacitância atingia valores muitas vezes superiores àqueles normalmente atribuídos à dupla camada elétrica, o que, segundo os mesmos, denota uma forte influência dos produtos de corrosão precipitados sobre as propriedades superficiais. Embora através de todo o artigo os autores continuem a associar esta capacitância à dupla camada elétrica, é sugerido que esta representa mais adequadamente uma capacitância da superfície. O artigo também apresenta os resultados do estudo do comportamento de corrosão do aço eletrogalvanizado recoberto com uma camada de fosfato e mostra que, para esta condição, a imposição da deformação influi fortemente na resposta eletroquímica do sistema, pois quanto maior a deformação maior a quantidade de Zn diretamente exposta ao eletrólito.

Nos últimos anos, buscando aumentar a resistência à corrosão, aços eletrogalvanizados têm sido produzidos ligando o Zn a metais do grupo do Fe (Fe, Ni e Co). A comparação entre os comportamentos de corrosão dos eletrodepósitos ligados e não ligados tem sido abundante.

Ramanauskas e diversos colaboradores (RAMANAUSKAS (1999); RAMANAUSKAS, et al. (1997); RAMANAUSKAS, et al. (1998) publicou uma série de artigos onde a corrosão de eletrodepósitos de Zn-Co, Zn-Fe e Zn-Ni foi comparada com aquela apresentada por eletrodepósitos de Zn. Os resumos dos trabalhos que foram consultados serão apresentados a seguir, porém, de uma maneira geral, verificou-se que a codeposição de Co e de Ni melhora a resistência à corrosão do aço eletrogalvanizado enquanto o Fe não provoca efeitos positivos. Nos trabalhos consultados, deste e de outros autores, destaca-se que nas ligas eletrogalvanizadas o teor de cada um dos elementos difere consideravelmente, assim, para o Ni o teor normalmente se encontra entre 10 e 14 %, enquanto para os outros dois elementos a quantidade é inferior a 1%.

Ramanauskas *et al.* (1997) investigaram a corrosão de eletrodepósitos de Zn e de ligas de Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe em soluções de cloreto e por ensaios em câmara de névoa salina, correlacionando os resultados obtidos com as características cristalográficas dos depósitos. Quatro tipos de eletrodepósitos com aproximadamente 10 µm de espessura foram produzidos: Zn, Zn-Fe(0,4%), Zn-
Co(0,6%) e Zn-Ni(12%). Os resultados dos ensaios de polarização revelaram que a corrente anódica era inferior para os eletrodepósitos de Zn-Co e de Zn-Ni e que estes mesmos revestimentos apresentavam menor atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio que os revestimentos de Zn e de Zn-Fe. Estes resultados foram consolidados com os ensaios em câmara de névoa salina que mostraram que eram necessárias, respectivamente, 240 e 300 h de exposição para o desenvolvimento da corrosão vermelha nos eletrodepósitos de Zn-Co e de Zn-Ni, contra 175 h para os eletrodepósitos de Zn e Zn-Fe, apresentando também menor perda de massa. Usando a DRX, os autores determinaram a textura e calcularam os parâmetros de rede das células unitárias. A partir dos resultados encontrados foi sugerido que para o eletrodepósitos de Zn-Ni a maior resistência à corrosão deve-se à presença predominante de planos cristalográficos com maior densidade de empacotamento na superfície, já para a liga Zn-Co a melhor resposta anticorrosiva se deveria aos menores valores dos parâmetros de rede, induzindo um reticulado menos distorcido.

A resistência à corrosão atmosférica de eletrodepósitos de Zn, Zn-Fe(0,4%), Zn-Co(0,6%) e Zn-Ni(12%) foi avaliada por Ramanauskas et al. (1998) por meio de ensaios acelerados e de exposição atmosférica. Estes últimos ensaios foram conduzidos de acordo com a norma ISO 8565, enquanto os ensaios acelerados em câmara névoa salina e de SO₂ foram realizados de acordo com as normas ISO 9227 e ASTM G85-11 e ASTM G84-89(2012), respectivamente. Os ensaios de exposição atmosférica, avaliados por perda de massa, revelaram taxas de corrosão inferiores para os eletrodepósitos de Zn-Ni e Zn-Co nas atmosferas contendo cloretos, e que estes também levavam mais tempo até o aparecimento da corrosão branca. Estes resultados foram confirmados pelos ensaios em câmara de névoa salina, onde verificou-se menor perda de massa para estes revestimentos e maior tempo de exposição até aparecimento da corrosão vermelha. Nas atmosferas contendo altos teores de SO₂, apenas o eletrodepósito de Zn-Ni exibiu menores velocidades de corrosão, entretanto no ensaio acelerado na câmera de SO₂ não foi possível diferenciar a resistência à corrosão entre os diferentes eletrodepósitos, que apresentaram perdas de massas similares e tempos semelhantes para aparecimento de corrosão vermelha, o que foi atribuído pelos autores ao baixo pH desenvolvido na superfície das amostras. O tratamento estatístico dos resultados mostrou que as perdas de massas das amostras podem ser descritas por uma lei exponencial e que existe uma maior influência do SO₂ que do Cl⁻ no comportamento de corrosão dos diferentes revestimentos.

Em outro trabalho, Ramanauskas (1999) investigou a relação entre fatores estruturais e a corrosão de eletrodepósitos de Zn e de suas ligas utilizando diversas técnicas de caracterização (AFM, XPS, DRX com geometria de incidência de ângulo rasante). Os ensaios de corrosão foram realizados em diferentes eletrólitos, permitindo a avaliação da resposta eletroquímica das amostras em diferentes condições superficiais. Os resultados dos ensaios eletroquímicos obtidos neste estudo também demonstraram que os eletrodepósitos de Zn-Ni e de Zn-Co apresentam velocidades de corrosão inferiores aos demais (Zn e Zn-Fe). Baseado nos resultados obtidos com as diferentes técnicas de caracterização, o autor propõe que os eletrodepósitos de Zn-Ni e de Zn-Co possuem maior quantidade de imperfeições em suas redes cristalinas, sendo mais reativos para a formação do óxido a partir da superfície nua. Este processo dá origem a um óxido de Zn com estrutura amorfa e com alto teor de hidróxido, o qual, por ter menor condutividade, possui maior resistência à corrosão. De acordo com o autor, a presença de um maior número de cristalitos com planos de orientação de baixo índice pode se constituir em uma razão adicional para a maior resistência à corrosão destes dois eletrodepósitos.

Um aspecto importante que tem sido destacado na maioria dos trabalhos que estuda a corrosão das ligas de Zn eletrodepositadas é que o teor de elemento de liga introduzido não pode alterar o eletrodepósito de modo a comprometer a proteção galvânica oferecida ao substrato de aço. Assim, este deve contribuir para aumentar levemente o potencial de corrosão, tornando o eletrodepósito levemente mais nobre e melhorando sua resistência intrínseca à corrosão (CHANDRASEKAR; SRINIVASAN e PUSHPAVANAM, 2009), bem como aumentar a proteção barreira sem, no entanto, prejudicar as características de proteção sacrificial (CONDE; ARENAS; DAMBORENEA, 2011). No que concerne ao mecanismo de proteção fica claro que o enriquecimento superficial em Ni, devido à corrosão seletiva do Zn, parece ser o principal responsável pela melhoria da resistência à corrosão de zn-Ni. Fedrizzi *et al.* (1992) apresentam resultados de impedância onde tais eletrodepósitos mostraram desempenho inferior ao de Zn em solução de (NH₄)₂SO₄, o que foi atribuído à baixa sobretensão para a reação do

hidrogênio sobre o Ni, que, nesta solução não se encontraria protegido pela camada de óxido. Já para os eletrodepósitos de Zn-Co a principal razão para o melhor desempenho parece ser proveniente de mudanças no retículo cristalino como sugerido por Ramanauskas, et al (1997).

2.4 PROTEÇÃO DAS CAMADAS DE ZINCO CONTRA A CORROSÃO

Como já exposto anteriormente, as camadas de Zn são aplicadas sobre o aço para melhorar a resistência à corrosão deste quando exposto a atmosferas não agressivas. Além de oferecer proteção catódica galvânica, quando em contato com o oxigênio do ar e umidade, a corrosão do metal leva à formação de íons Zn²⁺. Esses se combinam com a hidroxila formando Zn(OH)₂, que, por seu baixo produto de solubilidade, precipita sob a forma de uma camada de hidróxidos, que, posteriormente, evolui para uma composição mista de óxidos e hidróxidos de Zn dependente da composição do meio (LONG; ZHOU; XIAO, 2003; D'ALKAINE; BOUCHERIT, 1997). A combinação desses três processos: barreira primária, ação barreira secundária dos produtos de corrosão e proteção catódica nas regiões falhas do revestimento se constitui no tripé do bom desempenho protetor dos revestimentos de zinco nos aços galvanizados (EL-MAHDI; NISHIKATA; TSURU, 2000).

Os produtos de corrosão do Zn são mais estáveis que os óxidos e hidróxidos de ferro formados a partir da corrosão do aço, proporcionando maior vida útil para o componente. Entretanto, existem condições agressivas que não permitem que o Zn forme camadas de produtos de corrosão protetoras, como, por exemplo, quando o material é posto em contato com cloretos alcalinos. Estes prejudicam a formação das camadas protetoras, podendo, inclusive, atacá-las progressivamente com o tempo (FURTADO, 1981). Além do mais, em aplicações industriais, esforços devem ser sempre realizados no sentido de aumentar a vida útil dos diferentes equipamentos.

Todt (1959) assegura que na superfície de zinco quando exposta na água do mar formam-se carbonatos, óxidos, hidróxidos e cloretos básicos, cujo valor protetor é maior que aquele dos produtos formados em soluções contendo cloretos alcalinos puros, porém, não se pode evitar a corrosão, e é necessário um tratamento superficial por cromo ou fosfato. Gonçalves (2007) afirma que além dos problemas mencionados, as camadas de zinco podem sofrer desgaste, manchas, descoloração ou desenvolver marcas de impressão digital, que ocorrem durante o manuseio, no qual vestígios de suor humano contendo produtos agressivos podem atacar o metal. Por estes motivos é necessário que essas recebam um pós-tratamento com o objetivo de retardar a formação de produtos de corrosão. Normalmente o póstratamento se constitui na aplicação de uma camada de conversão que, além de conferir melhores propriedades anticorrosivas ao material, pode servir de base para a aplicação posterior de tintas sobre os substratos metálicos.

As camadas de conversão são finas e formadas sobre o material quando o mesmo é convertido em um íon metálico, o qual se combina com as espécies presentes no meio, formando produtos insolúveis que se depositam sobre a superfície metálica. Furtado (1981) define a camada de conversão como uma modificação química ou eletroquímica da superfície metálica, de maneira que o revestimento formado seja parte integrante do metal que o originou. As camadas de conversão são muito importantes pelas excelentes propriedades protetoras que transmitem às superfícies onde são aplicadas, e também pela melhora da aderência para camadas de pintura, sendo estes os principais fatores que justificam o aumento considerável nos últimos anos do uso deste processo na indústria em geral.

Sob o ponto de vista industrial, o tipo de camada de conversão mais frequentemente aplicado para a proteção da superfície do Zn é a cromatização obtida a partir de banhos contendo íons de Cr(VI), a qual será brevemente descrita a seguir.

2.4.1 CROMATIZAÇÃO

Segundo Furtado (1981) usa-se o termo cromatização para definir os revestimentos de conversão química/eletroquímica obtidos como resultado da corrosão de uma peça imersa em um banho de cromatos e ácido crômico. Este é composto basicamente por sais, óxidos e íons de Cr(VI), que podem ser introduzidos sob a forma de ácido crômico (óxido de cromo), bicromato de sódio ou de potássio ou cromato de sódio, os quais são utilizados em banhos contendo ácidos orgânicos e/ou inorgânicos cujos mais comuns são os ácidos sulfúrico e clorídrico (BERTORELLE, 1977).

Nos banhos, também estão presentes íons de cromo trivalente, seja pela adição proposital, seja devido à formação durante o processo, como consequência da

redução do Cr(VI). O ataque da superfície provoca a dissolução das camadas mais externas e a formação de um filme protetor que contém cromo em diferentes valências (HAGANS, 1994).

Gonçalves (2007) explica que no processo de cromatização são utilizadas também substâncias ativadoras, tais como os íons fluoreto, sulfato, nitrato, cloreto, acetato e formiato, para diminuir o tempo do processo, sendo estes aditivos importantes para a obtenção de camadas de conversão em escala industrial. Segundo este autor, se fizeram estudos para avaliar o efeito da adição de sulfatos como ativadores nos banhos de cromatização, tendo sido concluído que para concentrações inferiores a 0,03 mol L⁻¹ estes íons facilitam a formação da camada de conversão, e que para concentrações superiores a este valor a velocidade de dissolução do zinco apresenta tendência constante, e a camada de cromatização fica menos espessa, o que se deve, provavelmente, à complexação do sulfato com o cromo trivalente em solução. Este autor afirma também que o pH dos banhos de cromatização influencia na coloração, na espessura e na cinética de formação das camadas cromatizadas, sendo importante também outros parâmetros como a temperatura e a agitação do banho. Com relação ao primeiro parâmetro, a massa da camada formada aumenta quando se eleva a temperatura do banho. Já a agitação da solução durante a cromatização provoca uma ativação na reação de dissolução do zinco e permite a formação de uma camada mais uniforme.

A partir da composição da solução de cromatização camadas com diferentes colorações podem ser produzidas. De acordo com Martyak (1996) camadas de conversão de cromo com coloração azul podem ser produzidas pela introdução de bifluoreto de sódio e ácido nítrico à solução de cromatização, camadas com coloração amarelo iridescente podem ser produzidas adicionando ácido clorídrico e cloreto de sódio, camadas cor de bronze são obtidas introduzindo o ácido acético e de cor verde pela adição de ácido fórmico. Já as camadas de cor preta podem ser obtidas adicionando, além do ácido fórmico, cátions metálicos como a prata. Long, Zhou e Xiao (2003) relatam a formação de uma camada de cromatização de cor preta devido à incorporação de pequenas quantidades de Ag, Cu e Fe na camada de cromatização.

Explica Furtado (1981) que os cromatos são utilizados para revestir vários metais não ferrosos, como o zinco, ou então como tratamento de passivação sobre peças já

revestidas por óxidos (anodizadas) ou fosfatizadas. Podem ser usados como proteção e acabamento final ou como base para a pintura, melhorando a aderência.

No processo de eletrodeposição do zinco, a camada de passivação (conversão) à base de sais de cromo hexavalente (Cr (VI)) é aplicada na etapa final, e tem como objetivo anular o crescimento de camadas de óxidos e conferir estabilidade superficial ao material. Esta camada também aumenta a resistência à oxidação atmosférica, retarda a dissolução do zinco e influi na aderência de filmes poliméricos aplicados posteriormente (BIBBER, 2002).

Existem muitas controvérsias na literatura sobre a composição da camada de cromatização formada sobre o Zn, a qual parece ser bastante dependente da composição do eletrólito, assim como das condições experimentais empregadas para sua obtenção. Gabrielli et al. (2003) sugerem que o filme de passivação é formado basicamente por hidróxidos de cromo trivalente, embora existam trabalhos que indiquem que a mesma é formada por uma mistura de óxidos de Zn (II) e de Cr(III) (TOWNSEND; HART, 1984). Já Zhang et al. (2004), através de medidas de XPS, mostraram que a camada é formada por uma mistura de Cr(VI) e Cr(III) com um percentual de 40 % do estado mais oxidado. Esses autores apontam também que o Zn não está presente na camada (ZHANG et al., 2004). Long, Zhou e Xiao (2003) indicam a formação de uma estrutura em bicamada, com a camada mais externa, principal componente da estrutura, sendo composta de Cr(OH)₃, Cr₂O₃ e de $CrO_4^{2^-}$, sob a forma de Cr(OH)CrO_4 e Zn₂(OH)₂CrO₄, enquanto Almeida et al. (1998) apontam para uma camada de conversão composta por Cr(OH)₃, CrO(OH) e ZnCr₂O₄, com possível incorporação de CrO₃. A maioria dos trabalhos indica também a incorporação de pequenas quantidades de espécies provenientes do eletrólito.

De acordo com a literatura o mecanismo de formação da camada de conversão de cromo sobre o zinco ocorre em três etapas:

- 1) oxidação do zinco;
- sobre a superfície metálica ocorre um aumento de pH propiciando a precipitação de um filme gelatinoso por meio de reação de redução nas regiões catódicas;
- 3) precipitação do filme gelatinoso.

De fato, quando o zinco é imerso no banho de cromatização, o metal oxida, e, ao mesmo tempo, um filme gelatinoso se forma em sua superfície. Após um determinado intervalo, a camada de conversão atinge a espessura limite devido ao mecanismo de dissolução-precipitação do gel formado (EPPENSTEINER; JENKINS, 1999).

Gabrielli et al. (2003) sugerem a seguinte sequência de reações para a precipitação da camada de conversão, sendo que a precipitação da camada de cromo propriamente dita (reação 4) ocorre por via química devido ao aumento local do pH na interface do Zn com a solução.

Reação 1:	$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^{-}$	(6)	
Reação 2:	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	(7)	
Reação 3:	$Cr_2O_7^{} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr_3^+ + 7H_2O$		
Reação 4:	Cr^{3+} + 3 OH^{-} → camada.	(9)	

A literatura documenta que o filme precipitado tem aparência de lama ou de leito de rio seco (ZHANG et al., 2004; LONG; ZHOU; XIAO, 2003; CRESPO et al., 2009; BELLEZZE; ROVENTI; FRATESI, 2002), resultante do processo de contração durante a secagem do filme de gel e que gera tensões internas (LONG; ZHOU; XIAO, 2003; CRESPO et al 2009), sendo que a formação de fissuras é tão mais intensa quanto maior a espessura do filme formado (CRESPO et al, 2009; ZHANG et al., 2004; MARTYAK,1996.). Essa característica microestrutural favorece a aderência de revestimentos orgânicos à superfície do metal tratado, mas também pode se constituir em pontos preferenciais para o início do processo corrosivo.

De acordo com Martyak (1996), a largura, comprimento, e profundidade das fissuras aumentam com o aumento das tensões na camada de conversão. Essas, por sua vez, são dependentes da espessura do filme e também da composição do banho de cromatização. Medidas de tensões internas realizadas por esse autor em camadas de conversão de cromo obtidas a partir de banhos com diferentes composições mostraram que variam da seguinte maneira: cromato preto > cromato amarelo > cromato azul.

Outra propriedade importante das camadas de conversão de cromato é a sua capacidade de autorregeneração (METROKE; PARKHILL; KNOBBE, 2001). Essa

propriedade consiste na reparação de regiões defeituosas a partir da lixiviação de íons cromato contidos no próprio revestimento que são reduzidos a Cr(III) nessas regiões formando óxido e reparando a camada. As camadas possuem também a capacidade de inibir a ocorrência da reação catódica, evitando a formação de bolhas sob os revestimentos orgânicos (GABRIELLI et al., 2003). Estes fatores são determinantes para o bom desempenho exibido por este sistema de proteção.

Como já ressaltado na introdução do presente trabalho, apesar de sua extrema eficiência, os processos de passivação utilizando banhos de Cr(VI) são tóxicos e carcinogênicos (OSHA, 2012; EICHINGER; OSBORNE; CLEAVE, 1997), podendo também provocar danos ao DNA humano. (OSHA, 2012; LEFEBVRE; PEZERAT. 1992), e por estas razões, devem ser banidos de uso industrial.

2.4.2 ESTUDOS PARA SUBSTITUIÇÃO DAS CAMADAS DE CROMATIZAÇÃO

A revisão de literatura mostra que, embora muitos esforços estejam sendo despendidos para encontrar substitutos ambientalmente amigáveis para a passivação à base de cromo hexavalente, as formulações alternativas disponíveis ainda não apresentam desempenho anticorrosivo semelhante, não só para a proteção de aços galvanizados como também de outros metais. Isto ocorre porque as camadas de cromatização, além da proteção por efeito barreira, também oferecem proteção ativa ao substrato (autorregeneração (*self-healing*)).

Vários trabalhos voltados à eliminação de sais de cromo hexavalente como agente passivante têm utilizado "metais oxiânions", análogos aos cromatos, tais como molibdatos (KONG, et al., 2010; DA SILVA et al., 2009; ALMEIDA, et al., 1998), vanadatos, tungstatos (TSAI et al., 2011; DA SILVA et al., 2005) e permanganatos, provavelmente por se esperar que, pelas similaridades químicas, estes ânions apresentem o tipo de proteção ativa oferecido pelos cromatos. Outros sistemas bastante investigados são os silicatos (KONG, LU e WU, 2009), os silanos (MONTEMOR; FERREIRA, 2008), metais terras raras (YUAN; LU; KONG 2010), sistemas com titânio (TSAI, 2010) e o cromo trivalente (TOMACHUK et al., 2009;TOMACHUK et al, 2010; TOMACHUK et al, 2012; TOMACHUK, 2014).

A formação de camadas de conversão a partir de metais terras-raras é um processo que vem sendo muito estudado. Dentre eles podem-se citar o cério, o neodímio e o praseodímio. Porém, o mais estudado até o presente é o cério. Os filmes produzidos

possuem boa resistência à corrosão, sua natureza é atóxica, portanto seu processo de produção é ecologicamente correto, e pode ser depositado em todo tipo de superfície (PHANI et al., 2005; PALOMINO; AOKI; DE MELO 2006; MOTTE, 2005).

A resistência à corrosão produzida pelo cério é atribuída à formação de uma camada de óxidos ou hidróxidos de cério nos sítios catódicos do substrato metálico. De forma similar ao que ocorre com os cromatos, a precipitação da camada acontece devido à mudança local do pH da solução, na interface entre o metal e a solução, que aumenta em consequência da ocorrência da reação catódica de evolução do hidrogênio, alimentada pelos elétrons provenientes da oxidação do substrato metálico (MOTTE et al., 2005).

Os filmes de cério podem ser gerados por imersão do substrato em soluções de sais de cério (MOTTE et al., 2005), por incorporação de sais de cério no banho de zinco (SHIBLI; CHACKO 2008; ARENAS; DAMBORENEA, 2004), por eletrodeposição em soluções de seus íons (CREUS et al., 2006; HAMLAOUI et al., 2010), e pelo processo sol-gel (CASTRO et al., 2004; SALAZAR-BANDA et al., 2009).

Na literatura existem controvérsias sobre a composição dos filmes de conversão de Ce formados sobre os diferentes substratos, principalmente no que concerne ao estado de oxidação dos íons Ce e às suas proporções. Em filmes de conversão produzidos sobre o aço eletrogalvanizado por imersão, a quente. Montemor, Simões e Ferreira (2002) propõem que a camada de conversão é composta por Ce³⁺ e Ce⁴⁺, sendo que esta última espécie seria formada nas regiões catódicas próximas aos defeitos dos revestimentos, devido à oxidação do Ce³⁺ pelo oxigênio, levando à precipitação de CeO₂ nestas regiões. Ainda segundo os autores, (MONTEMOR; SIMÕES; FERREIRA, 2002) a proporção de Ce⁴⁺ na composição do filme aumenta com a espessura. Os resultados publicados indicam que a camada de conversão de Ce atua principalmente na inibição da reação catódica (HOSSEINI; SORRKHABI; GHIASVAND 2007) ou então polarizando os dois ramos das curvas de polarização (MONTEMOR; SIMÕES; FERREIRA 2002).

Existem diversas pesquisas na área de tratamento de superfícies voltadas à passivação de zinco e suas ligas em banhos contendo sais de cério. Estudos recentes mostram inovações como aplicação de filme de cério nanoparticulado ou adição de materiais compósitos como silanos, silicatos ou zirconatos ao filme de

cério, tudo com o objetivo de aumentar ainda mais suas propriedades de resistência à corrosão tornando-as comparáveis às dos filmes de cromato.

Bikulcius et al. (2009) estudaram camadas de conversão de cério-permanganato sobre revestimento de liga de ZnCo (0,6%) aplicado sobre substrato de aço carbono. Nos ensaios de polarização potenciodinâmica e imersão em solução de cloreto de sódio os autores verificaram que a camada de cério-permanganato, produzida a partir de um banho contendo 0,05 mol L⁻¹ de Ce(NO₃)₃ e 0,1 mol L⁻¹ de KMnO₄, possuía resistência à corrosão comparável à da camada de cromato. Os ensaios de XPS provaram a presença de óxidos de cério e de manganês que permaneceram aderidos ao substrato. O íon cério está presente nas formas trivalente e tetravalente, sendo o Ce³⁺ dominante.

Kong, Lu e Wu (2009) estudaram um pós-tratamento com cério seguido de um tratamento com silano como alternativa à cromatização para aplicação em aço eletrogalvanizado. Para o desenvolvimento dos estudos uma parte das chapas de aço zincada foi tratada apenas em uma solução de 20 g/L de Ce₃(NO₃)₃ por um período de 30 min. outra parte foi imersa por 2 min. apenas em uma solução de viniltrimetoxisilano hidrolisado, enquanto outra parte das amostras foi inicialmente tratada com Ce seguida por imersão na solução de silano. Ensaios de polarização anódica, catódica e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) mostraram que todos os tratamentos são efetivos em reduzir a corrosão do substrato, porém apenas o tratamento Ce-silano apresentou resultados compatíveis com aqueles exibidos pelo tratamento com cromato utilizado como referência. Sendo que no ensaio em câmara de névoa salina os autores relatam que o tratamento Ce-silano mostrou comportamento um pouco superior ao do cromato. As análises da composição do filme por XPS e por Auger do filme de Ce mostraram que esse era formado por Ce(III), Ce(IV) e Zn(II), e que no filme de Ce-silano havia alguma interação entre a camada de conversão de Ce e o silano.

Alguns trabalhos têm indicado que o uso de íons Ce como modificantes em prétratamentos à base de silanos pode conferir ao sistema a desejável propriedade de autorregeneração. Trabelsi et al. (2005) estudaram o comportamento eletroquímico do aço eletrogalvanizado pré-tratado com um revestimento de silano (bis[trietoxisililpropil]-tetrasulfeto) dopado com íons Ce. Utilizando a EIS e ajuste com circuitos equivalentes (CEs), os autores verificaram que a modificação do filme de

silano com Ce melhorou as propriedades anticorrosivas em relação ao filme não dopado, aumentando suas propriedades barreiras e melhorando seu comportamento capacitivo, e que esta melhora era dependente da concentração de dopante adicionada, sendo a concentração ótima de 0,001 mol L⁻¹. Para avaliar o efeito de autorregeneração, foi realizado um defeito artificial no revestimento e a evolução da corrente sobre o mesmo (concentrador das reações anódicas) e nas regiões vizinhas (onde devem ocorrer as reações catódicas) foi acompanhada pela técnica do eletrodo vibratório de varredura (SVET). Os autores verificaram que quando o defeito é formado uma atividade catódica se desenvolve em torno deste para compensar a corrente anódica. Para explicar a diminuição da atividade eletroquímica verificada com o aumento do tempo de imersão, foi proposto que os íons Ce presentes no revestimento na região próxima do defeito poderiam ser liberados migrando para estas regiões e bloqueando-as por precipitação. Este processo se repetiria, com a precipitação de hidróxidos e óxidos de Ce ocorrendo em novas regiões catódicas que se desenvolvem em torno do defeito, até que toda a área em torno deste figue recoberta com precipitados de Ce, impedindo o fluxo de elétrons das áreas anódicas, com a conseguente cessação da atividade corrosiva. Efeitos semelhantes têm sido reportados para outros metais revestidos com camadas de silano modificadas com a adição de íons Ce (PALOMINO et al., 2009).

Koszegi e Dénes (2008) investigaram a corrosão do aço eletrogalvanizado protegido com camada de conversão de Ce e posteriormente pintado com tinta epóxi. Os autores relatam que o comportamento de corrosão das amostras pré-tratadas com Ce e pintadas, avaliado por ensaio em câmara de névoa salina e por EIS, foi semelhante ao exibido pelo substrato pré-tratado com Cr(VI) e pintado, sendo que a aderência da tinta à camada de conversão de Ce foi ligeiramente superior em relação ao cromato. Trabalho anterior desenvolvido por Koszegi et al. (2005) sobre a proteção temporária do aço eletrogalvanizado com camadas de conversão, obtidas a partir da imersão do substrato em soluções de sais de terras raras, havia mostrado que, embora promissora, a proteção contra a corrosão fornecida por essas camadas era inferior à da camada de conversão tradicional (obtida a partir de um banho contendo cromato). Os resultados obtidos nestes dois trabalhos mostram que, ao comporem um sistema de proteção completo, pré-tratamentos menos eficientes quando utilizados sozinhos podem vir a desempenhar um papel satisfatório.

Neste mesmo sentido, Duarte et. al. (2005) realizaram um estudo comparativo do desempenho de filmes passivos à base de fosfatos ou com Cr(VI) utilizados para a proteção de aços galvanizados por imersão a quente. Os autores verificaram que as camadas preparadas com Cr(VI), utilizados tanto no pré-tratamento como no primer, apresentaram melhor desempenho, o que foi atribuído à possível formação de uma camada passiva pela ação do cromato. Por sua vez, quando um revestimento orgânico foi aplicado sobre o metal pré-tratado, verificou-se um melhor comportamento para o sistema à base de fosfato, o que foi atribuído pelos autores à maior aderência da camada orgânica ao substrato.

Outro tipo de pré-tratamento que vem sendo estudado para substituir os tratamentos à base de cromo hexavalente são aqueles cujos banhos possuem titânio em sua composição. O estudo desenvolvido por Tsai et al.(2010), utilizando um banho de tricloreto de titânio(TiCl₃) teve por objetivo substituir os tratamentos de cromato aplicados em aços eletrogalvanizados. A influência do tempo de imersão na morfologia e na resistência à corrosão dos revestimentos de conversão de titânio foi investigada. Segundo os resultados obtidos nesse estudo, o revestimento preparado com tempo de imersão de 300 s possui estrutura uniforme e excelente desempenho anticorrosivo. Além disso, o revestimento compreende uma camada externa solta e uma camada interior com estrutura mais densa e espessura de 150 nm. Análises de DRX e de XPS mostraram que o revestimento é constituído de Zn e de óxidos e/ou hidróxidos de Ti.

Szczygieł, Winiarski e Tylus (2011) avaliaram uma camada de conversão contendo Ti aplicada sobre aço eletrogalvanizado. A influência do tempo de deposição sobre a morfologia dos revestimentos, a composição química, a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas foi estudada. Observou-se que a composição química dos revestimentos depende fortemente do tempo de deposição. À medida que o tempo aumenta de 5 s a 300 s, o teor de Ti diminui e aumenta o teor de silício. Para o tempo de deposição de 5 s a razão atômica Si:Ti no revestimento de conversão é de 0,32 e depois de 300 s, aumenta para 9,1, o que é acompanhado por redução da resistência à corrosão. Com o aumento do tempo de deposição, a microdureza do revestimento e a sua resistência ao desgaste também diminuem. Os resultados dos ensaios de corrosão demonstraram que os revestimentos podem ser aplicados para proteger o zinco contra a corrosão. Camada de conversão à base de tungstato também foi investigada por Tsai et al. (2011) para a proteção de revestimento de zinco obtido por imersão a quente. O efeito da adição de ânions (fosfato e nitrato) à solução de tungstato na microestrutura e resistência à corrosão do filme passivo foi avaliado, assim como a morfologia da superfície. Um corte transversal observado por microscopia eletrônica de transmissão revelou que o filme passivo preparado pela solução de tungstato/ácido fosfórico era constituído por uma fina camada compacta, ao passo que a camada preparada na solução com tungstato/ácido nítrico era relativamente espessa e porosa. A redução do ânion tungstato para óxido de tungstênio de baixavalência e tungstênio metálico foi observada. Comparada com o ânion nitrato, a presença de ânions fosfato na solução resultaram em fosfato de zinco, menor quantidade de tungstênio metálico, e mais espécies de tungstênio hexavalente no filme passivo. Como resultado, o filme passivo preparado pela solução de tungstato/ácido fosfórico exibiu melhor resistência à corrosão do que o filme preparado na solução de tungstato/ácido nítrico, como avaliado pelas medidas de polarização e ensaios de exposição em câmara de névoa salina.

Camadas de conversão à base de silicatos também são uma alternativa para substituir as camadas de conversão à base de cromo hexavalente, e foram estudadas no trabalho de Jiang et al. (2012). Nesse estudo o efeito na passivação e dissolução do zinco de um revestimento de conversão de silicato aplicado sobre aços eletrogalvanizados e galvanizados por imersão a quente foi investigado por espectroeletroquímica de emissão atômica utilizando ciclos anódicos e catódicos em uma solução tampão neutra de borato. Assim, foi possível encontrar a taxa de oxidação total do zinco solúvel (de dissolução) e insolúvel (de passivação). Verificouse que o revestimento de conversão de silicato reduz o componente solúvel, sem qualquer efeito mensurável sobre o componente insolúvel. Os resultados implicam que a formação da película de zinco passiva ocorre sem impedimentos por baixo do filme, mas o filme de silicato efetivamente bloqueia a dissolução de zinco.

Como já descrito anteriormente as camadas de passivação obtidas a partir de banhos contendo Cr(VI) possuem um grande percentual de Cr(III) em sua composição (GABRIELLI et al., 2003; TOWNSEND; HART, 1984; ZHANG et al., 2004). Por isto, para substituir as eficientes camadas de conversão de Cr(VI), camadas de passivação obtidas a partir de banhos contendo Cr(III) também têm sido

investigadas para a proteção contra a corrosão de aços galvanizados. De acordo com a literatura, como nos banhos de passivação não existem espécies fortemente oxidantes, a força motriz para a formação da camada de conversão de Cr(III) é o aumento de pH na interface metal/solução provocado pela reação catódica de evolução do hidrogênio (ROSALBINO et al., 2011), levando à precipitação de óxidos e hidróxidos de Cr(III), de acordo com as reações 10 e 11.

$$Cr^{+3} + 3OH^{-} \rightarrow Cr(OH)_3$$
 (10)
 $2Cr^{+3} + 6OH^{-} \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2O$ (11)

Wen et al. (2008a) investigaram a microestrutura e o comportamento eletroquímico de revestimentos de conversão de Cr(III) produzidos sobre o aço eletrogalvanizado a partir de eletrólitos contendo CrCl₃, Cr(NO₃)₃ e Cr₂(SO₄)₃. Inicialmente, a partir da análise da variação do potencial de circuito aberto do substrato durante imersão nos diferentes banhos, os autores sugeriram que a força motriz para formação da camada de conversão diminuía na seguinte ordem NO3 > Cl > SO42. A caracterização microestrutural mostrou que a morfologia superficial das camadas variava com os diferentes ânions, e que estas mudavam ligeiramente após tratamento térmico. Entretanto, em nenhuma das condições estudadas, a presença da rede de fissuras foi reportada, o que, segundo os autores, indica que as tensões internas dos revestimentos produzidos são relativamente pequenas. A resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5 % das amostras protegidas com as diferentes camadas foi avaliada por EIS. Os diagramas obtidos apresentaram formatos diferentes, mas, em todos eles, foi evidenciada a resposta capacitiva-resistiva do revestimento e a existência de um componente de difusão, além da resistência de transferência de cargas e capacitância da dupla camada elétrica. Modelos físicos para os diferentes sistemas foram propostos a partir do ajuste dos diagramas com circuitos equivalentes, juntamente com a caracterização superficial. Nestes, a camada formada na solução de Cl⁻ é constituída por uma monocamada porosa; na solução de NO3⁻ por duas camadas porosas; e na solução de SO4²⁻ por uma monocamada fina e compacta. Em termos de valores absolutos, a camada de conversão obtida a partir do banho contendo NO₃⁻ apresentou a maior impedância, enquanto o menor valor foi exibido pela camada obtida em banho contendo Cl⁻. Já o aquecimento das amostras revestidas provocou redução na impedância da camada de conversão obtida em solução de NO₃⁻ e aumentou às demais.

A microestrutura de uma camada de passivação de Cr(III) produzida a partir da imersão do aço eletrogalvanizado em uma solução de Cr(NO₃)₃ 0,1 mol L⁻¹ + 0,1 mol L^{-1} de ácido oxálico + 0,007 mol L^{-1} de Co(NO₃)₂ foi investigada por Wen *et al.* (2008). Por meio das análises por difração de raios-X, XPS e espectroscopia de massa por íons secundários (Secondary Ions Mass Spectrometry – SIMS) os autores concluíram que a camada é formada por óxido de cromo cristalino, hidróxido de cromo amorfo e óxidos/hidróxidos de Zn amorfo. A morfologia da camada (determinada por TEM) é composta por três camadas: a primeira, em contato com o metal, se forma devido a um ataque não muito intenso do Zn pela solução de passivação e é porosa, deixando acesso para a solução de conversão até a superfície do Zn; a camada intermediária, 2/3 da espessura total, é formada através de um mecanismo de dissolução e precipitação, cuja força motriz são mudanças no pH interfacial camada-solução; e a camada de topo, que é fina e mais densa, e, segundo os autores, é formada pela precipitação do revestimento sob uma fina camada de eletrólito quando da retirada do aço eletrogalvanizado da solução de passivação. Os autores investigaram também o efeito do aquecimento sobre a microestrutura da camada, e sugeriram que, após a cura, os hidróxidos de Zn tendem a segregar na interface camada/Zn. Porém as mudanças mais intensas ocorreram na estrutura da camada, onde a camada superficial se tornou mais densa e espessa, enquanto a camada intermediária se tornou altamente porosa, provavelmente, devido a introdução de tensões de tração devido à desidratação que ocorre durante o aquecimento.

Chang et al. (2008) estudaram o efeito do tempo de imersão de amostras de aço eletrogalvanizado em uma solução de passivação contendo íons Cr(III) sobre a morfologia e as propriedades eletroquímicas da camada. Na análise da variação do potencial de circuito aberto durante a formação da camada, os pesquisadores explicam que o aumento de potencial observado nos primeiros 30 s de imersão deve-se à ativação da superfície, onde a oxidação do Zn ocorre simultaneamente com a redução do H⁺. O aumento de pH provocado por este processo resulta na precipitação de hidróxidos de Cr e de Zn. Após este período foi verificada uma queda contínua do PCA, que foi atribuída à dissolução dos óxidos até a exposição do Zn à solução, quando o PCA passou a ficar constante. Por sua vez, os ensaios eletroquímicos (curvas de polarização e EIS) realizados em solução de NaCI 3,5%

mostraram uma melhora progressiva das propriedades anticorrosivas da camada de conversão quando o tempo de imersão das amostras na solução de Cr(III) era inferior a 100 s. Segundo os autores a permanência excessiva do aço eletrogalvanizado na solução de conversão provoca o aparecimento de fissuras e a dissolução da camada de óxido, diminuindo as propriedades protetoras da mesma. Finalmente os autores concluem que uma camada compacta de Cr(III) pode ser obtida em tempos de imersão entre 30 e 60s em solução de conversão, funcionando como uma barreira que dificulta o transporte de oxigênio até o substrato de zinco.

Zhang et al. (2004) realizaram a caracterização microestrutural e compararam o comportamento eletroquímico de camadas de passivação obtidas a partir de banhos contendo íons Cr(III) ou Cr(VI). No que se refere à composição, os autores verificaram a ausência de Cr(VI) nas camadas obtidas a partir das soluções de íons Cr(III). Já no que diz respeito à resistência à corrosão, foi constatado que as camadas produzidas a partir da solução contendo Cr(III) exibiam pior desempenho quando comparadas às de Cr(VI), o que foi atribuído à capacidade de autorregeneração (*self-healing*) destas últimas. Por sua vez, verificou-se que o aumento da espessura da camada de óxido melhora o desempenho das camadas de Cr(III) que ofereceriam, basicamente, uma proteção do tipo barreira.

Em trabalho desenvolvido por Berger et al. (2007) foram comparados os desempenhos de camadas de passivação formadas a partir de banhos contendo Cr(III) ou sem cromo (a base de fosfatos) com aquele apresentado por camadas contendo Cr(VI), para a proteção do aço eletrogalvanizado por imersão a quente. Os autores reportam que as camadas alternativas apresentam desempenho inferior ao da camada contendo cromato podendo substituí-la apenas em condições menos agressivas. Entretanto, mesmo nestas condições, foi ressaltado que cuidados adicionais devem ser tomados, pois as mesmas não apresentam capacidade de autorregeneração. É importante mencionar que, apesar de mais protetoras, as camadas de cromato investigadas apresentavam espessuras bem inferiores aos demais sistemas estudados, o que enfatiza as excelentes propriedades anticorrosivas apresentadas pelas mesmas.

Tomachuk et al. (2010a) investigaram o comportamento eletroquímico de diferentes tratamentos à base de Cr(III) para a proteção de zinco eletrogalvanizado sobre aço. Os autores utilizaram um enfoque industrial, já que os diferentes tratamentos de

passivação foram aplicados sob condições de operação. Foi observada uma estreita correlação entre a resposta eletroquímica dos sistemas e a sua morfologia. Desta maneira, os revestimentos mais compactos apresentaram melhor resistência à corrosão. Os autores verificaram que o emprego de selantes juntamente com o tratamento de passivação melhora o desempenho anticorrosivo dos sistemas estudados. Os autores ressaltam que, sob o ponto de vista industrial, as camadas de passivação obtidas a partir de banhos de Cr(III) são promissoras para substituir as camadas obtidas a partir de banhos contendo Cr(VI), porém frisam a necessidade de realização de ensaios adicionais.

Em outro trabalho desenvolvido pelo mesmo grupo, Tomachuk et al. (2010b) utilizaram curvas de polarização e EIS para investigar a resistência à corrosão em NaCl 0,5 mol L⁻¹ de três tratamentos industriais de conversão com Cr(III) aplicados sobre o aço eletrogalvanizado. Os resultados dos ensaios eletroquímicos e em câmara de névoa salina mostraram que a camada de conversão que apresentou melhor desempenho não apresentava fissuras em sua morfologia e exibia maior teor de Cr, além de possuir Co na composição do banho.

Queiroz et al (2011) realizaram uma pesquisa para avaliação da proteção contra a corrosão de aço eletrogalvanizado passivado com cromo trivalente e pintado. As amostras eletrogalvanizadas foram imersas em um banho de passivação à base de Cr(III) e posteriormente pintadas com três revestimentos orgânicos diferentes. O estudo foi realizado utilizando a técnica de EIS em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ e em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, e os resultados foram comparados com os obtidos para um substrato protegido com camada de cromatização obtida em banho contendo íons de Cr(VI). Os ensaios foram realizados até um tempo de imersão de 4 dias. No que se refere ao estudo dos passivantes imersos em cloreto, sem revestimento orgânico, os resultados permitem afirmar que, para tempos maiores de imersão, o comportamento da camada de Cr(VI) seria bastante similar ao que foi observado para o Cr(III). Este resultado estaria associado, segundo os pesquisadores, à formação de produtos de corrosão que permanecem aderidos sobre a superfície do metal ou às propriedades de autorregeneração (self-healing) dos revestimentos. Os ensaios realizados com as amostras protegidas com os diferentes revestimentos não permitiram diferenciar o efeito do pré-tratamento sobre a resposta dos diferentes sistemas levando os autores a sugerir que tempos mais longos de ensaio seriam necessários.

Ferreira et al. (2012) investigaram as propriedades de proteção contra a corrosão de três tratamentos de conversão aplicados sobre zinco eletrodepositado: passivação com íons de Cr(III) e Co, passivação com íons de cromo trivalente e zircônio e passivação com íons de cromo hexavalente. Para avaliar o desempenho anticorrosivo foi empregada a EIS e ensaios em camâra de névoa salina, segundo a norma ASTM B 117. Os resultados mostraram que a proteção contra a corrosão da camada de cromo trivalente e cobalto foi superior às das demais camadas, tendo sido concluído que é possível substituir o tratamento de passivação à base de íons de cromo hexavalente.

Zhang et al. (2005) utilizaram métodos eletroquímicos e de caracterização superficial (FTIR, AES e MEV) para comparar o desempenho de camadas de conversão obtidas em banhos de sais de Cr(III) ou de Cr(VI) aplicadas sobre o aço eletrogalvanizado, sendo que para os processos de Cr(III) foram produzidas camadas com duas espessuras diferentes: Cr(III)-B > Cr(III)-A. As curvas de polarização mostraram que as correntes catódicas, próximas ao PCA, diminuem na seguinte ordem: Cr(III)-A > Cr(III)-B > Cr(VI), enquanto a impedância diminui na ordem inversa. Já as análises microestruturais mostraram que apenas as camadas de Cr(VI) possuíam fissuras assim como íons Cr(VI) em sua composição. Os autores sugerem que os processos corrosivos ocorrem nos defeitos das camadas (fissuras ou imperfeições), e concluem, como esperado, que as camadas de passivação obtidas em banho contendo Cr(III) apresentam proteção contra a corrosão apenas do tipo barreira, impedindo o acesso do oxigênio à camada de Zn, enquanto as camadas obtidas em banho de Cr(VI) exibem capacidade de autorregeneração pela presença de íons Cr(VI) em sua composição.

Bellezze, Roventi e Fratesi (2002) estudaram o comportamento de corrosão de revestimentos de zinco aplicados sobre aço eletrogalvanizado e submetidos a um tratamento de passivação à base de Cr (III), com e sem um pós-tratamento de selagem comercial à base de Si, comparando-os com o apresentado por uma camada de conversão obtida a partir de um banho contendo Cr (VI), também com e sem o pós-tratamento de selagem. Foram realizados ensaios de resistência de polarização (R_p), polarização anódica e de EIS em solução aerada de 0,85 mol L⁻¹

de NaCI. Ensaios em câmara de névoa salina e observações morfológicas antes e depois dos ensaios de corrosão também foram realizados. Os resultados da caracterização dos revestimentos mostraram que as camadas de Cr(VI) eram mais espessas e apresentavam maior teor de Cr, tendo sido verificada a presença de fissuras nos dois tipos de revestimento em algumas das condições estudadas. Por não conseguirem ajustar um circuito equivalente, os resultados de impedância foram avaliados em termos do elemento R_{ac}, representando o módulo da impedância em baixas frequências, e da evolução da admitância (Y_0) em altas frequências, para avaliar a deterioração dos revestimentos. As tendências gerais mostraram que as amostras passivadas com Cr(VI) apresentavam maiores Rac e Rp. A análise da variação de Y₀ indicou que a amostra protegida apenas com Cr(III) apresentava rápida deterioração, e que a selagem destas melhorava o desempenho em relação ao Cr(VI) sem selagem. Os autores mostram ainda que a análise da variação da admitância em altas frequências apresentou uma melhor correlação com os ensaios em câmara de névoa salina que a variação de Rac, já que este último parâmetro superestimou o desempenho das amostras protegidas apenas com Cr(VI). Os autores concluem que a selagem do aço eletrogalvanizado protegido com camada de conversão de Cr(III) pode se constituir em uma boa alternativa aos póstratamentos apenas com Cr(VI). Como pontos negativos, verifica-se que as camadas de conversão são muito diferentes nos teores de Cr (indicando uma espessura muito maior para a camada obtida em banho de Cr(VI)), o artigo não apresenta os diagramas de ângulo de fases, o que facilitaria, a avaliação da deterioração do revestimento, no entanto, apresenta uma avaliação não convencional das curvas de polarização anódica, indicando comportamento passivo mesmo com correntes próximas a 1 mA cm⁻².

Rosalbino et al. (2011) realizaram a caracterização morfológica e estudaram o comportamento eletroquímico em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ de um aço eletrogalvanizado protegido com camadas de conversão de Cr(III) e Co(II) ou Cr(VI). A caracterização físico-química mostrou espessuras equivalentes para as camadas de conversão e maior teor de Cr naquela obtida a partir do banho de Cr(III), já as imagens por SEM não mostraram a existência de microfissuras. Resultados de XPS reportados a partir de um outro trabalho dos mesmos autores (apesar de mencionado como aceito o artigo original não foi encontrado nas bases de dados eletrônicas) indicam que a camada de conversão de Cr(III) é composta de Cr₂O₃

(60%), de Cr(OH)₃ (40%) e de óxidos/hidróxidos de cobalto e de Zn, já a de Cr(VI) é composta de Cr(VI) (40%) e Cr(III) (Cr₂O₃ (30%) e Cr(OH)₃ (30%)). Os ensaios de polarização mostraram que a presença das camadas de conversão afeta de modo significativo apenas o ramo catódico das curvas, com o seguinte comportamento de polarização Cr(III) > Cr(VI) > eletrogalvanizado, o que foi atribuído a um melhor efeito barreira para a reação de redução do oxigênio. Os diagramas de ângulo de fases mostraram apenas um arco para o aço eletrogalvanizado e dois para o material protegido com as duas camadas de conversão, e os resultados foram ajustados com circuitos equivalentes (CEs) com uma e duas constantes de tempo, respectivamente, com a constante de tempo em altas frequências refletindo a resposta das camadas de conversão e a em baixas frequências da interface Zn/solução, nos defeitos. Foi verificado um aumento da impedância com o tempo de imersão, caracterizado por um aumento da resistência tanto da camada passiva como de transferência de cargas, o que foi atribuído, respectivamente, ao acúmulo de produtos de corrosão e à passivação do Zn. A camada de conversão obtida a partir do banho de Cr(III) apresentou melhor desempenho que a de Cr(VI), o que foi atribuído ao maior teor de Cr na mesma, assim como à eventual presença de elementos de transição no banho de passivação.

Guo, Wang e Sun (2012) realizaram a comparação entre os comportamentos eletroquímicos de um aço eletrogalvanizado protegido com camada de conversão de Cr(III) ou de Cr(VI). A análise por SEM não evidenciou a presença de fissuras nas camadas de conversão e a caracterização por EDS e DRX mostrou que as camadas produzidas possuíam a mesma composição química, porém com espécies diferentes. A análise por MEV evidenciou maior quantidade de Cr na camada de conversão de Cr(VI) o que levou os autores a propor que a mesma era mais espessa. Os ensaios de polarização mostraram que a presença das camadas de conversão dificulta tanto as reações anódicas como catódicas, e também melhora o desempenho de impedância do aço eletrogalvanizado. Os diagramas de impedância para os materiais com camada de conversão são caracterizados por duas constantes de tempo (alta frequência camada de conversão e baixa frequência resistência de transferência de carga). Os resultados dos ensaios eletroquímicos evidenciaram melhor desempenho da camada de conversão de Cr(VI), o que foi atribuído ao poder de autoregeneração da mesma. Como ponto negativo do artigo destaca-se a apresentação inadequada dos diagramas de Nyquist.

Cho, Rao e Kwon (2007) investigaram os efeitos do tempo de imersão e do pH do banho de conversão sobre a microestrutura e a resistência à corrosão de camadas de conversão de Cr(III) e Co(II) aplicadas sobre o Zn e imersa em solução tamponada desaerada de borato com adição de 0,01 mol L⁻¹ NaCl. Foi verificado que um tempo de imersão excessivo no banho de conversão (no caso em estudo 60 s) leva à dissolução da camada de conversão, diminuindo a espessura, a densidade de fissuras na superfície e a resistência à corrosão. No que se refere ao pH, constatouse que quando o mesmo é muito ácido (1,1 para o caso em estudo) a dissolução da camada de conversão é muito alta, e quando é muito elevado (2,3) a velocidade de dissolução do Zn é baixa, não garantindo uma boa precipitação da camada de conversão, ambos os fatores diminuem a espessura da camada e a resistência à corrosão. Os ensaios de EIS com a camada que apresentou melhor desempenho (40 s de imersão e banho com pH 1,7) mostrou diagramas de Nyquist distorcidos que foram ajustados com um circuito equivalente complexo levando em conta tanto a deposição de produtos de corrosão nos defeitos da camada como a existência de processos difusivos. Os resultados dos ajustes indicaram um papel importante dos produtos de corrosão que, inicialmente, por serem compactos, contribuem para o aumento da impedância do sistema, porém, com o aumento do tempo de exposição a corrosão no interior das fissuras da camada de conversão aumenta e estes passam a não mais funcionar como barreira efetiva para as espécies agressivas, diminuindo a impedância.

Ramezanzadeh, Attar e Farzam (2010) estudaram a corrosão de um aço eletrogalvanizado por imersão a quente tratado com revestimentos de conversão de Cr(VI) ou de Cr(III). Foi avaliado o efeito do pH e do tempo de imersão sobre a resistência à corrosão das duas camadas. Os autores verificaram que a resistência à corrosão das camadas de conversão depende tanto do pH do banho como do tempo de imersão das peças no mesmo, sendo que, para todas as condições estudadas, a corrente de corrosão da camada de conversão de Cr(VI) foi inferior. Nas melhores condições de obtenção as análises por MEV e EDS mostraram, respectivamente, a presença de microfissuras nos dois revestimentos e que o teor Cr na camada de conversão de Cr(VI) era superior. Foi verificado, por curvas de polarização e determinação de i_{corr}, que a imersão da amostra tratada com camada de conversão de Cr(III) em uma solução contendo íons Ni(II) ou Co(II) melhorava o desempenho anticorrosivo, tornando-o comparável ao das amostras tratadas com Cr(VI), o que,

segundo os autores, se deve à precipitação de hidróxidos destes metais nos defeitos da camada de conversão ou no interior das microfissuras. Os diagramas de impedância para todas as amostras, incluindo o aço eletrogalvanizado não tratado, foram caracterizados pela presença de duas constantes de tempo, que foram atribuídas às diferentes camadas de conversão e/ou a presença de produtos de corrosão (altas frequências) e à resposta da interface (R_{ct}/C_{dce}) em baixas frequências. A evolução do comportamento de impedância em função do tempo evidenciou o efeito positivo do tratamento com Co(II) ou Ni(II) sobre a camada de conversão de Cr(III) e mostrou que estas se comportam de modo mais estável que as de Cr(VI). Como pontos negativos do artigo, nota-se que os diagramas de Nyquist não estão representados corretamente, e que foram utilizadas capacitâncias no ajuste dos circuitos equivalentes, embora os diagramas de Nyquist, se observados corretamente, aparentem ser bastante achatados. Ramezanzadeh e Attar (2011) deram continuidade ao trabalho anterior avaliando a resistência à corrosão e as propriedades de adesão de uma tinta epóxi modificada com nanocompósitos de ZnO aplicada sobre o aço eletrogalvanizado por imersão a quente e tratado com as diferentes camadas de conversão (RAMEZANZADEH; ATTAR; FARZAM, 2010). Os autores verificaram que o pós-tratamento da camada de conversão de Cr(III) com Co(II) ou Ni(II) contribui positivamente para as propriedades de adesão úmida e seca e diminui de maneira mais efetiva a formação de produtos de corrosão sob o revestimento (após 120 dias de exposição), melhorando o desempenho do revestimento, que foi confirmado por meio ensaios de EIS.

Como se pode constatar a partir dos resultados apresentados nesta revisão de literatura, a proteção do aço eletrogalvanizado com camadas de conversão é um tema de máximo interesse para o mundo científico, sendo também de grande interesse tecnológico e industrial devido ao uso extensivo deste material em diversos ramos industriais. Entretanto, apesar de alguns dos trabalhos consultados terem reportado resultados bastante promissores, as camadas de conversão de cromato ainda apresentam uma eficiência global mais consolidada, sendo ainda necessário o desenvolvimento de pré-tratamentos que possam concorrer de modo mais efetivo com este processo tão bem estabelecido e eficiente, muito embora tóxico e prejudicial ao meio ambiente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

O comportamento de corrosão dos diferentes materiais foi avaliado a temperatura ambiente em solução naturalmente aerada de NaCl com concentrações: 0,01, 0,05 e 0,1 mol L⁻¹. As soluções foram preparadas usando água destilada e reagentes de grau analítico (NaCl P.A fornecido pelo Laboratório Synth).

Os corpos de prova utilizados para esta pesquisa foram fornecidos por uma empresa do ramo de galvanoplastia sediada no Estado de São Paulo, e constam de chapas de aço eletrogalvanizado protegidas com três tipos de camadas de conversão: Cr(VI), Cr(III) e Co(II) e com uma camada de copolímero de etileno. Como substrato foi utilizado o aço carbono (AISI 1010) nas dimensões de 65 mm x 100 mm x 1 mm que foram eletrogalvanizadas em laboratório (etapa desenvolvida na empresa) a partir de um eletrólito de zinco alcalino isento de íons cianetos, e contendo 12,5 g L⁻¹ de Zn, 170 g L⁻¹ de KOH, 50 g L⁻¹ de K₂CO₃, 10 mL L⁻¹ de aditivo, 1 mL L⁻¹ de agente abrilhantador e 10 mL L⁻¹ de condicionador. Obedecendo às instruções do boletim técnico do fornecedor, as condições para a eletrodeposição foram: densidade de corrente de 2 A dm⁻², temperatura 23 ± 2 °C, e tempo do processo de 45 min, visando obter uma camada de zinco com espessura de aproximadamente 10 µm.

Para o processo de eletrogalvanização das chapas de aço carbono 1010, seguiu-se o seguinte procedimento:

- Desengraxe anódico durante 5 min a 3 A dm⁻² em solução alcalina à base de silicato;
- Enxágue triplo em água corrente;
- Decapagem durante 2 min em solução de HCl 1:1 contendo 10 ml L⁻¹ de inibidor de corrosão do ferro;
- Enxágue triplo em água corrente;
- Ativação, durante 30 s, em solução contendo 5% de bifluoreto de amônio;
- Enxágue triplo em água corrente;
- Obtenção do revestimento de zinco (2 A dm⁻², 45 min, $23 \pm 2^{\circ}$ C);
- Enxágue triplo em água corrente;

- Ativação em solução de ácido nítrico pH = 1;
- Enxágue triplo em água corrente somente para a amostra a ser passivada com tratamento contendo copolímero de etileno, devido ao pH da solução de passivação;
- Imersão no banho de tratamento de conversão desejado;
- Secagem em estufa por 15 min a 80°C.

3.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO NOS TRATAMENTOS DE PASSIVAÇÃO

É importante mencionar, segundo dados do boletim técnico da empresa fornecedora dos materiais, algumas informações referentes à composição dos três tratamentos de proteção empregados:

- Cr(III)-Co(II) Contém nitrato de cromo nonahidratado (Cr(NO₃)₃·9H₂O), nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂·6H₂O), inibidor de corrosão para o Fe, sal condutor e ácido orgânico para o ajuste do pH. A concentração de cromo na solução diluída a 12,5% é de 1,2% e a concentração de cobalto de 2,5 g L⁻¹;
- Tratamento isento de cromo Emulsão aquosa contendo um copolímero de etileno – (Lugalvan DC da BASF o boletim sugere secagem a 120°C e foi realizado a 80°C para todos terem o mesmo parâmetro de secagem) e sílica coloidal. (Silica MD 98110 da NALCO Company)
- Cr(VI) dicromato de sódio bihidratado (Na₂Cr₂O₇.2H₂O), cloreto de sódio como sal condutor e HCI para ajuste de pH.

A Tabela 3.1 apresenta alguns detalhes das condições de operação dos diferentes tratamentos de conversão, segundo boletim disponibilizado pela empresa.

Parâmetros	Amostra passivada com Cr(VI)	Amostra passivada com Cr(III) e Co(II)	Amostra passivada com copolímero de etileno
Concentração	2 % v/v	12,5 % v/v	20 % v/v
Temperatura do banho (°C)	23 ± 2	23 ± 2	23 ± 2
рН	1,8	1,8	9,5
Tempo de imersão Agitação	60 s	60 s	20 s
	Mecânica	Mecânica	Mecânica

Tabela 3.1 – Condições de operação utilizadas nos banhos de passivação do aço eletrogalvanizado 1010.

3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

3.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Utilizou-se esta técnica para a análise da morfologia do substrato protegido com as três camadas de conversão antes e após imersão nas soluções de NaCl com as diferentes concentrações.

Os registros obtidos foram realizados no Instituto de Química da Universidade de São Paulo e no laboratório de microscopia do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. No primeiro laboratório utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG) da marca JEOL (JSM-7401F) com aceleração de 20 keV e no segundo caso foi empregado um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips modelo XL-30 com aceleração de 20 keV. Os dois microscópios dispunham de um espectrofotômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), possibilitando a determinação semiquantitativa das composições das diferentes camadas sem e com ataque nos meios agressivos. Na discussão, os resultados destas análises serão apresentados em porcentagem atômica. A Figura 3.1 apresenta uma fotografia do equipamento disponível no Instituto de Química da USP.



Figura 3.1 - Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL (MEV-FEG) modelo (JSM-7401F)

Fonte: Laboratório de Caracterização Superficial (LCE). Microscopia eletrônica de Varredura-2012. Acessado em 27/07/2013. Instituto de Química da USP (2013).

3.3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

Utilizou-se esta técnica para a análise da morfologia do substrato protegido com as duas diferentes camadas de conversão e com a camada de copolímero nas condições como recebido e após ensaio de polarização anódica. Os registros foram obtidos, no laboratório de eletroquímica e corrosão (LEC) do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Utilizou-se um microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX 60M e para aumentar a visualização nas diferentes regiões das amostras se utilizaram magnificações de 5 X, 10 X, 20 X e 50 X. Uma fotografia deste microscópio está apresentada na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Microscópio Óptico da marca Olympus modelo (BX 60M). Laboratório de eletroquímica e corrosão (LEC).



Fonte: Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2013).

3.3.3 Difração de Raios X (DRX)

Para a caracterização com esta técnica, se utilizou o método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator.

A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação dos difratogramas das amostras com os bancos de dados PDF2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003) e PAN-ICSD – PANalytical Inorganic Crystal Structure Database (2007).

As condições para análise para a obtenção dos difratogramas foram: tubo de Cu, energia 45 mA 40 kV, faixa angular 2,5° -110° (2theta), passo angular 0,02°, com tempo /passo de 25 s, totalizando 13 min de análise por amostra. As análises foram realizadas no laboratório de Caracterização Tecnológica, no Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica.

3.4 CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula de três eletrodos com eletrodo de referência de Ag/AgCl (saturado com KCl) e um contraeletrodo de Pt, sendo a área do eletrodo de trabalho de 0,94 cm². Como eletrólito foram utilizadas soluções de NaCl com concentrações (0,01, 0,05 e 0,1) mol L⁻¹ naturalmente aeradas. A Figura 3.3 apresenta uma fotografia da célula utilizada juntamente com a indicação dos diferentes eletrodos.



Figura 3.3 – Fotografia da célula utilizada para os ensaios eletroquímicos.

Fonte: Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP(2013).

3.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com o aço eletrogalvanizado protegido com as diferentes camadas de passivação nas soluções de NaCI (0,01, 0,05 e 0,5) mol L⁻¹.

Para efeito de comparação, experimentos com o aço eletrogalvanizado sem a camada de passivação também foram realizados Para remoção da camada de conversão, utilizou-se 80 ml de solução de HNO₃ com concentração entre 69% e 71%, que foi diluída com 20ml de H₂O destilada. Esta solução foi colocada em um béquer de vidro, onde a amostra passivada foi imersa durante 40 s para remoção da camada de passivação. (BRADASCHIA,1971)

3.5.1. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (PCA).

Os ensaios para a estabilização do potencial de circuito aberto tiveram duração de uma hora e foram registrados em um potenciostato Autolab, modelo PGSTAT30 controlado pelo programa GPES.

3.5.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

Após a estabilização do potencial de circuito aberto foram realizadas as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em soluções de NaCl 0,01, 0,05 e 0,1 mol.L⁻¹. As medidas foram realizadas com controle potenciostático no PCA. O intervalo de frequências foi de 10 kHz a 10 mHz, com amplitude de perturbação de potencial de 15 mv (rms) e número de pontos adquiridos por década de frequência variável: para frequências mais elevadas uma maior quantidade de pontos foi adquirida diminuindo-se o número de pontos de frequência para as frequências menores, otimizando o tempo de medida. O comportamento das amostras foi acompanhado até 72 h de imersão.

Para a realização dos experimentos utilizou-se um potenciostato AUTOLAB-PGSTAT 30, com módulo de impedância, e que foi controlado pelo programa GPES. Os dados foram tratados utilizando o programa Zview®. O software ZPlot® foi utilizado para ajustar os diagramas de impedância com circuitos equivalentes.

3.5.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICAS E CATÓDICAS

As curvas de polarização foram obtidas após estabilização do PCA por uma hora, com velocidade de varredura de 0,5 mV.s⁻¹.

Os dois ramos das curvas de polarização foram obtidos a partir de ensaios independentes. As curvas anódicas eram iniciadas após polarização do eletrodo de trabalho a 30 mV abaixo do PCA e as catódicas polarizando o eletrodo 30 mV acima do PCA. Em ambos os casos os ensaios foram terminados quando a corrente líquida total atingia o valor de 1 mA. As curvas foram obtidas em um potenciostato Solartron modelo 1287, controlado pelo programa CorrWare®.

Após os ensaios de polarização anódica imagens por microscopia óptica da superfície do eletrodo foram adquiridas com a finalidade de identificar pontos preferenciais para o início da corrosão localizada.

3.6 ENSAIO DE EXPOSIÇÃO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA

Os ensaios de exposição em câmara de névoa salina foram realizados em triplicata de acordo com a norma ASTM B117-11 (50 g L⁻¹ de NaCl, 35°C, pH da solução entre 6,5 e 7,2). Todas as amostras tiveram suas bordas protegidas com fita adesiva, de modo a evitar a ocorrência de corrosão preferencial nestas zonas. Conforme a norma as amostras foram expostas em um ângulo de 45° em relação à horizontal, e a cada período de 24 h eram retiradas da câmara para registro fotográfico e identificação dos processos de corrosão.

Foi utilizada uma câmara de névoa salina, marca BASS, modelo USC-ISO-PLUS-04/2008-CE. Os ensaios foram realizados até o aparecimento de corrosão vermelha na superfície das amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E MICROESTRUTURAL

4.1.1. AÇO ELETROGALVANIZADO PROTEGIDO COM CAMADA DE PASSIVAÇÃO DE Cr(III) E Co(II)

A Figura 4.1 apresenta micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação obtida em banho contendo sais de Cr(III) e Co(II) como recebido. Pode-se observar na Figura 4.1(a) a presença de fissuras que atingem praticamente a totalidade da superfície da amostra. Duas regiões distintas podem ser identificadas: uma com fissuras mais estreitas (espessura aproximada de 0,5 μ m) e outra com fissuras mais abertas (próximas de 1 μ m) (Figura 4.1(c)), esta última caracterizada pela presença de depósitos amorfos (ampliação na Figura 4.1(b)).

A presença de fissuras em camadas de conversão de Cr(III) tem sido observada em diversos sistemas (DA SILVA et al. 2005; ALMEIDA et al., 1998; CHO, RAO, KWON 2007; RAMEZANZADE, ATTAR; FARZAM, 2010; BELLEZE; ROVENTI; FRATESI 2002). Chang et al. (2008) avaliaram a morfologia de uma camada de conversão de Cr(III) formada sobre o aço eletrogalvanizado em função do tempo de imersão no banho de conversão. Com o aumento do tempo de imersão foi verificada a mudança de coloração da superfície e o aparecimento de fissuras cujas dimensões aumentavam. Segundo estes autores, estas seriam originadas a partir de tensões internas ou então durante o processo de secagem (CHANG et al., 2008), estando esta interpretação presente em diversos outros estudos publicados (ZAKI, 2007; RAMEZANZADEH; ATTAR; FARZAM, 2010). Já no trabalho desenvolvido por Zhang et al. (2005), a análise superficial das camadas de conversão de Cr(III) não apresentou fissuras, porém estes autores reportam que a espessura da camada investigada era de apenas 90 nm, a baixa espessura podendo explicar a ausência de fissuras nestas amostras particulares. Entretanto, vários outros trabalhos relatam a ausência de microfissuras em camadas de conversão de Cr(III) (ROSALBINO et al., 2011; GUO; WANG; SUN, 2012; WEN et al., 2008), como entre eles existem variações tanto nas condições de aplicação da camada como na composição dos banhos utilizados, é possível propor que a existência de fissuras depende tanto da

composição do eletrólito como das condições de aplicação, principalmente o tempo de imersão, que permite obter camadas mais espessas.

A análise por EDS da composição atômica da camada de passivação mostrou elevados teores de Zn e de O, indicando que a mesma apresenta baixa espessura. A percentagem de Cr foi de 3,75%, Co = 0,87% e Fe = 0,5%. Por sua vez, análises específicas realizadas nas regiões com presença do depósito amorfo mostrou teores bem superiores de Cr e Co (aproximadamente 6,0 % e 3,5 %, respectivamente).

Figura 4. 1 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida em banho contendo sais de Cr(III) e Co(II) como recebido: (a) 1000 X, (b) 5000 X e (c) detalhes das fissuras com suas dimensões.





(a)

(b)



(C)

A Figura 4.2 apresenta micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação obtida em banho contendo íons de Cr(III) e Co(II), após imersão durante 24 h em solução de NaCl 0,05 mol.L⁻¹. Pode-se observar a presença de defeitos, como manchas escuras, muitas delas alinhadas de maneira inclinada sobre a superfície (tomando como referência a direção principal das

fissuras), de maneira similar ao que foi observado na Figura 4.1(a). Ao comparar estas duas micrografias é possível supor que as regiões afetadas pela corrosão estão associadas à presença dos depósitos amorfos observados na Figura 4.1(a). As análises por EDS de regiões escurecidas e claras, como indicadas na Figura 4.2(b), mostraram que o teor de Cr nas primeiras era superior ao da segunda (aproximadamente 5,5% contra 3,5%). No que se refere ao teor de Co não houve diferença apreciável entre as duas determinações, muito embora, em quase todas as análises realizadas, o teor atômico deste elemento tenha sido ligeiramente superior nas regiões escurecidas. Além do mais, embora detectado apenas de forma residual, em todas as análises, o percentual atômico de Cl na região escura foi levemente superior ao da região clara, indicando a provável ação do cloreto nas regiões mais suscetíveis à corrosão. O teor atômico médio de Cr determinado na amostra ensaiada foi equivalente àquele encontrado na amostra como recebida, indicando que não ocorre lixiviação deste elemento devido à imersão no meio corrosivo.

Figura 4. 2 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida em banho contendo íons de Cr(III) e Co (II), após 24 h de imersão em solução de NaCl 0,05 mol.L⁻¹: (a) 1500 X, (b) 5000 X.



A Figura 4.3 apresenta micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação obtida em banho contendo íons de Cr(III) e Co(II) após 24 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Na micrografia da Figura 4.3(a) é possível visualizar a existência de duas regiões distintas: uma fissurada e aparentemente sem produtos de corrosão, e outra com fissuras e acúmulo de produtos de corrosão. A morfologia dos produtos de corrosão é semelhante à identificada por Rosalbino et al. (2011), determinada para uma camada de

conversão obtida em banho de Cr(III) e Co(II) após imersão em NaCl 0,1 mol L⁻¹, e a sua composição será discutida posteriormente. A comparação desta micrografia com aquelas apresentadas nas Figuras 4.1(a) e 4.2(a) permite supor que as regiões com produtos de corrosão são originadas a partir dos depósitos amorfos (Figura 4.1(a)), e correspondem às regiões escurecidas na micrografia da Figura 4.2(a). A análise por EDS destes produtos de corrosão mostrou, além de teores expressivos de O e Zn, a presença de Cr em teores superiores a 5% (at) e 1,9 % (at) em Cl, indicando que as regiões com produtos de corrosão são enriquecidas neste primeiro elemento, e a possível formação de hidróxicloretos de Zn, que são um dos principais produtos de corrosão formados quando o Zn é exposto a meios neutros contendo NaCl (ROSALBINO et al., 2011).

A Figura 4.3(b) apresenta uma micrografia ampliada de uma região onde não houve grande deposição de produtos de corrosão sobre a amostra imersa durante 24 h na solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Verifica-se a formação de um produto amorfo com aspecto filamentoso. A análise por EDS desta região mostrou teores relativamente elevados de O e Zn, teor de cromo semelhante ao determinado na amostra como recebida, e aproximadamente 1% de Cl. Isto confirma que não ocorre lixiviação do Cr devido à exposição ao eletrólito ensaio, e a possível formação de hidróxicloretos de Zn. É importante ressaltar que micrografias com aumentos semelhantes obtidas sobre regiões com precipitação de produtos de corrosão mais intensa, como na Figura 4.3(a), mostrou a presença de produtos com aspecto filamentoso recobrindo os depósitos, indicando ser esta morfologia precursora da formação dos produtos de corrosão mais compactos.

Figura 4.3 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida em banho contendo íons de Cr(III) e Co(II) após 24 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹: (a) 500 X e (b) 20000 X.

O papel dos produtos de corrosão no desempenho anticorrosivo de camadas de conversão à base de Cr(III) tem sido considerado importante por alguns autores. Queiróz e colaboradores (2011) sugeriram que os produtos de corrosão formados sobre a camada de conversão de Cr(III) contribuiriam para estabilizar a resistência à corrosão do sistema, tornando-a muito semelhante à exibida pelas camadas de conversão de Cr(VI) em tempos mais longos de imersão. Já Cho, Rao e Kwon (2007) indicam que a precipitação de produtos de corrosão estáveis no interior das fendas características das camadas de conversão de Cr(III) contribuiria para melhorar a resposta de impedância identificada nos ajustes dos resultados experimentais com circuitos equivalentes.

4.1.2. AÇO ELETROGALVANIZADO PROTEGIDO COM CAMADA DE COPOLÍMERO DE ETILENO

A Figura 4.4 apresenta micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com a camada de copolímero de etileno. Verifica-se que a cobertura é compacta com a presença de depósitos arredondados regularmente distribuídos, e também de precipitados em forma de agulha com dimensões menores (Figura 4.4(b)). A análise por EDS de toda a superfície mostrou teores importantes de C (aproximadamente 40%) e presença de Si (aproximadamente 3%). A análise pontual das partículas brancas por EDS não mostrou diferença significativa em relação ao restante da superfície, o que pode ser explicado pelas pequenas dimensões das mesmas.

Figura 4. 4 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno: (a) 1000 X e (b) 10000 X.

(a)

Micrografias da superfície de uma amostra protegida com o filme polimérico, e que permaneceu em contato com a solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ durante 24 h são apresentadas nas Figuras 4.5(a) e (b). A comparação entre estas imagens e aquelas apresentadas na Figura 4.4, mostra que a exposição da amostra à solução de cloretos tornou a superfície rugosa, aumentando a quantidade de precipitados brancos. A análise por EDS em grandes regiões desta amostra indicou diminuição significativa do teor de C (para valores um pouco superiores a 20%) e de Si (para valores próximos a 1,9%), e um aumento considerável no teor de Zn quando comparado à amostra não ensaiada (valores próximos a 40% atômico contra teores próximos a 23% na amostra não ensaiada). Isto é indicativo de que o revestimento não é protetor, e que o mesmo não forma uma barreira efetiva contra a penetração de espécies agressivas que provocam a corrosão do Zn. A Figura 4.5(b) apresenta uma estrutura protuberante e rugosa, presente na superfície desta amostra (diversas delas encontravam-se distribuídas). Análises por EDS de algumas destas regiões mostraram que elas são constituídas quase unicamente de O e Zn (o carbono não foi detectado), indicando serem óxidos de Zn. Nestas regiões ocorre a exposição da camada de zinco diretamente ao eletrólito ensaio, sem a proteção da camada de polímero, indicando um baixo poder protetor para este tratamento.

Figura 4.5 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno após imersão durante 24 h em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹: (a) 500 X, (b) 1500 X.

(a)

4.1.3. AÇO ELETROGALVANIZADO PROTEGIDO COM CAMADA DE PASSIVAÇÃO DE Cr(VI)

A Figura 4.6 apresenta micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida em banho contendo íons de Cr(VI) como recebido. Pode-se observar na Figura 4.6(a) a presença de protuberâncias distribuídas de maneira regular em toda a superfície. A visualização destas regiões com maiores aumentos, apresentada na Figura 4.6(b), permite observar a ocorrência de fissuras associadas às mesmas, e cujas espessuras atingem dimensões aproximadas de 200 nm Figura 4.6(c). Estas fissuras são típicas de revestimentos de cromo duro e da camada de conversão de cromatos também e, quando a camada é mais espessa, tendem a se espalhar por toda a superfície (este aspecto foi observado em outras amostras onde, provavelmente, a camada de passivação era mais espessa) (ZHANG et al., 2005), sendo consequência de tensões internas durante a formação do revestimento e também durante a etapa de secagem (MARTYAK, 1996; ZAKI, 2007). Observa-se que as fissuras presentes sobre esta amostra são bem menos largas que na amostra passivada com o tratamento em banho contendo sais de Cr(III) e Co(II) (Figura 4.1(c)), o que pode indicar uma maior propensão ao processo corrosivo neste último tipo de camada, pois o eletrólito agressivo pode penetrar mais facilmente através da mesma atingindo o substrato de Zn.

A análise da composição superficial geral, em porcentagem atômica, determinada por EDS, mostrou, além de contribuições significativas do oxigênio e do Zn, teores de Cr de aproximadamente 2,42 %, de Fe de 0,7% e de Cl de 0,5 %. Este último proveniente do banho de passivação que possui NaCl e HCl em sua composição conferindo à camada uma coloração amarela (MARTYAK, 1996). Destaca-se que a quantidade de Cr determinada nesta amostra foi inferior àquela encontrada na amostra passivada em banho de Cr(III) e Co(II), resultado coincidente com aqueles apresentados por Rosalbino et al. (2011). Estes autores, determinando por ICP a quantidade de Cr em camadas de conversão obtidas a partir de banhos contendo Cr(III) e Co(II) ou Cr(VI), verificaram uma razão másxima de 1,66 para o Cr na camada a partir das soluções Cr(III) e Co(II)/Cr(VI), o valor encontrado no presente trabalho foi de aproximadamente 1,56.

Análises por EDS pontuais realizadas sobre as protuberâncias mostraram teores de CI superiores a 4%, indicando uma maior concentração destes íons agressivos nestas regiões. Já no que se refere aos teores de Cr, nestas regiões foi verificado
um valor inferior quando comparado ao restante da amostra (aproximadamente 2,3% atômico).

Figura 4.6 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida em banho contendo sais de Cr(VI) como recebido: (a) 1000X, (b) 20000X, (c) detalhe com dimensões das fissuras.



(a)





(C)

Na Figura 4.7(a), obtida após 24 h de imersão em solução de NaCl 0,05 mol.L⁻¹, pode-se observar a presença de defeitos, como manchas pretas, que estão relacionados à corrosão na superfície da chapa. A comparação desta micrografia com aquela apresentada na Figura 4.6(a), obtida com o mesmo aumento, mostra claramente que o processo corrosivo tem início nas protuberâncias. Uma ampliação da visualização nesta região, na Figura 4.7(b), permite observar as fissuras e a degradação da camada de passivação. É possível também visualizar algumas manchas brancas, provavelmente devido ao começo do ataque da camada de eletrogalvanização. A análise por EDS de regiões defeituosas, semelhantes às apresentadas nesta Figura, mostrou que o teor de cloreto era superior ao determinado nas demais regiões da amostra, e também que houve aumento no teor de oxigênio juntamente com a presença de Zn, indicando a formação de

hidróxicloretos de zinco. Curiosamente, após o ataque corrosivo, a percentagem atômica de Cr nas protuberâncias foi ligeiramente superior à média determinada nas demais regiões da amostra (análises globais realizadas em áreas selecionadas com aproximadamente 200 μ m²), o que pode ser resultado da tendência dos íons cromato em migrarem para as regiões defeituosas da camada passiva regenerando-as. Nos estudos desenvolvidos por Zhang et al. (2005), com camadas de conversão de cromato para a proteção do Zn, também foi verificada a formação de produtos de corrosão nas proximidades das fissuras, o que levou os autores a afirmarem que o Zn passivado com revestimentos de Cr(VI) é submetido a um processo de corrosão localizada.

Figura 4.7 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida em banho contendo sais de Cr(VI) após imersão durante 24 h em solução de NaCl 0,05 mol.L⁻¹: (a) 1000 X e (b) 20000 X.



A Figura 4.8 (a), obtida após 24 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, mostra uma região onde houve a precipitação de produtos de corrosão sob a forma de bastonetes. Devido às pequenas dimensões dos mesmos (entre 1 e 2μm) os resultados das análises por EDS para determinar a composição local não foram conclusivos. Entretanto, a análise da composição global (em percentagem atômica) desta região mostrou os seguintes resultados: presença de Cr em uma quantidade aproximada de 2,5% (equivalente ao determinado na amostra como recebida), e outros elementos O (38%), Cl (0,52%), Fe (0,78%) e um teor de Zn de 57,5%, indicando a possível formação de produtos de corrosão do Zn. A Figura 4.8(b) apresenta a micrografia de outra região da mesma amostra onde houve grande precipitação de produtos de corrosão. Nesta região as análises por EDS indicaram teores de oxigênio próximos a 36% atômico, um elevado teor de Zn (61 % at) e pequenas quantidades de Cl (0,88% at). No que se refere ao teor de Cr, houve uma diminuição em relação às demais regiões da amostra, caindo para aproximadamente 1,34%, indicando deterioração da camada de conversão.

Figura 4 8 - Micrografias da superfície do aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida com sais de Cr(VI) após imersão durante 24 h em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹: (a) região com pouca incidência de produtos de corrosão e (b) região com grande incidência de produtos de corrosão.



4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 4.9 apresenta difratogramas de Raios-X, na condição como recebido, para amostras de aço eletrogalvanizado protegido com os três tratamentos: camada de passivação de Cr(III) e Co(II) (Figura 4.9(a)), camada de copolímero de etileno (Figura 4.9(b)) e camada de passivação de Cr(VI) (Figura 4.9(c)). Para todas as amostras dois picos intensos associados ao Zn metálico foram observados (inserção em cada uma das Figuras), indicando que as diferentes camadas de passivação não são espessas. Além do Zn, em todas as amostras, foi identificada a presença da simoncoleita (Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O), que corresponde a um dos principais produtos de corrosão do Zn sob condições de expostição atmosfericas (QU et al., 2005; VERA et al., 2013) ou a soluções aquosas (MOUANGA; BERÇOT; RAUCH, 2010; ALVARADO; HERNANDEZ; REYNA, 2012) contendo cloretos, e a zincita (ZnO), outro produto de corrosão do Zn quando exposto à atmosfera (QU, et al., 2005; MOUANGA; BERÇOT; RAUCH, 2010; VERA et al., 2013). A partir dos resultados obtidos três aspectos devem ser ressaltados: (i) as amostras estão sujeitas a um processo inicial de corrosão mesmo quando expostas ao ar; (ii) as camadas de passivação de Cr(III) e Co(II) ou de Cr(VI) são extremamente finas e não permitem a identificação de compostos de Cr e Co, mesmo considerando que a olho nu as mesmas são identificáveis devido às mudanças de coloração; (iii) a camada de copolímero de etileno é fina e/ou, provavelmente, amorfa, já que compostos orgânicos cristalinos não foram identificados. Além do mais, a presença da simoncoleita $(Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O)$ nos espectros das diferentes amostras sugere a existência de cloretos seja como parte dos reagentes ou então na água utilizada para preparação dos diferentes banhos de passivação.



Figura 4.9 - Difratogramas para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II) (a); com camada de copolímero de etileno (b); com camada de passivação de Cr(VI) (c). Condição como recebida.

Os difratogramas de Raios X para o aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II) após 24 h de imersão em solução de NaCl 0,01 mol

 L^{-1} e 0,1 mol L^{-1} estão apresentados na Figura 4.10. Os espectros mostram que com a exposição aos eletrólitos ocorre apenas uma intensificação dos picos relativos à simoncoleita ($Zn_5(OH)_8CI_2.H_2O$) e à zincita (ZnO), indicando a presença de maior quantidade de produtos de corrosão, sem que nenhum novo pico relevante tenha sido identificado. Desta maneira, em nenhum dos casos, foi possível identificar picos associados a compostos de Cr, apesar deste elemento ter sido claramente identificado nas análises por EDS. Aspectos semelhantes foram observados para os difratogramas obtidos com as amostras protegidas com camada de copolímero de etileno (Figura 4.11) e com camada de passivação de Cr(VI) (Figura 4.12), sendo que, para este primeiro tratamento a presença de compostos de Cr não era esperada.

Para a corrosão do Zn em meios contendo cloretos, Qu *et al.* (2005) relatam a existência da hidrozincita (Zn(OH)₂), porém, no trabalho realizado por estes autores este composto só foi identificado por meio de análises por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), o qual, segundo os autores, possui maior sensibilidade superficial que o DRX.

Figura 4.10 - Difratogramas para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II) após 24 h de imersão em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ ou de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Difratograma para a amostra como recebida apresentado como referência.



Figura 4.11 - Difratogramas para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno após 24 h de imersão em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ ou de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Difratograma para a amostra como recebida apresentado como referência.



Figura 4.12 - Difratogramas para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) após 24 h de imersão em solução de NaCI 0,01 mol L⁻¹ ou de NaCI 0,1 mol L⁻¹. Difratograma para a amostra como recebida apresentado como referência.



4.3 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (PCA)

A Figura 4.13 apresenta a variação do PCA em solução de NaCl 0,01mol L⁻¹ para amostras de aço eletrogalvanizado, aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II), aço eletrogalvanizado protegido com copolímero de etileno e aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI).

Para as amostras protegidas, pode-se observar semelhanças nos PCAs após uma hora de imersão no eletrólito ensaio, com valores compreendidos entre –0,86 e -0,84V (Ag/AgCI). Por sua vez, o PCA do aço eletrogalvanizado sem proteção foi de aproximadamente -0,98 V (Ag/AgCI) ao final do ensaio. Para a amostra não protegida verifica-se uma rápida queda do potencial de circuito aberto quando da imersão na solução. Este tipo de comportamento pode estar associado à remoção de óxidos não protetores, formados sobre a superfície da amostra quando de sua exposição ao ar.

Figura 4. 13 - Variação do potencial de circuito aberto em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ para amostras de aço eletrogalvanizado - diagramas em vermelho; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II) – diagramas em azul; aço eletrogalvanizado protegido com copolímero de etileno - diagramas em verde; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) - diagramas em preto.



A Figura 4.14 apresenta a variação do PCA com o tempo em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ para as amostras de aço eletrogalvanizado sem proteção e protegido com as diferentes camadas. Também para esta concentração observa-se que o PCA das amostras protegidas com os diferentes tratamentos foi bastante similar, situando-se entre -0,94 e -0,91 V (Ag/AgCl), já o PCA da amostra não protegida apresentou-se claramente menos nobre, estabilizando-se entre -1,030 e -1,020 V(Ag/AgCl), após acentuado decréscimo durante os min iniciais de imersão.

Figura 4. 14 - Variação do potencial de circuito aberto em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ para amostras de aço eletrogalvanizado - diagramas em vermelho; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II) – diagramas em azul; aço eletrogalvanizado protegido com copolímero de etileno - diagramas em verde; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) - diagramas em preto.



A Figura 4.15 apresenta as curvas de variação do PCA em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para amostras de aço eletrogalvanizado protegidas e não protegida. Similarmente ao observado nas demais concentrações, os PCAs das amostras protegidas com os diferentes tratamentos apresentaram-se bastante semelhantes, situando-se entre -0,97V e -0,94 V (Ag/AgCl), o que, dentro do limite de reprodutibilidade do presente estudo, não permite ranquear a nobreza dos diferentes tratamentos. Já a amostra não protegida, como para as demais concentrações, apresentou PCA menos nobre.

Figura 4. 15 - Variação do potencial de circuito aberto em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para amostras de aço eletrogalvanizado - diagramas em vermelho; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II) – diagramas em azul; aço eletrogalvanizado protegido com copolímero de etileno - diagramas em verde; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) - diagramas em preto.



Os diagramas apresentados nas Figuras 4.12 a 4.15 evidenciam que o PCA do aço eletrogalvanizado é mais elevado para as amostras protegidas com as diferentes camadas que para a amostra não protegida. A comparação destes resultados com aqueles relatados na literatura para camadas de passivação de Cr(III) ou de Cr(VI) é difícil, e não leva a grandes conclusões. Isto se deve às diferentes composições das soluções passivação, e também, provavelmente, às diferentes condições de aplicação das camadas. Por exemplo, Guo, Wang e Sun (2012) reportam que o valor do potencial de corrosão para o aço eletrogalvanizado protegido com camadas de conversão de Cr(III) ou Cr(VI) é mais positivo que para o substrato não protegido, fato contrário ao encontrado no trabalho de Ramezanzadeh, Attar e Farzam (2010), sendo que, nestes estudos, os ensaios foram realizados em soluções de NaCl 5% e 3,5%, respectivamente. Entretanto, neste último trabalho (RAMEZANZADEH; ATTAR; FARZAM, 2010), foi verificado que o pós-tratamento da camada de Cr(III) em solução contendo sais de Ni(II) ou de Co(II) tornava o PCA da amostra passivada mais nobre em relação ao substrato não protegido, o que foi atribuído à selagem das fissuras do revestimento de Cr(III) pela precipitação de hidróxidos metais. Rosalbino et al. (2011) apresentam resultados sobre o destes comportamento eletroquímico do aço eletrogalvanizado protegido com camadas de conversão de Cr(VI) ou de Cr(III) e Co(II), embora no trabalho não sejam apresentados especificamente os valores de PCA, é possível verificar, pelas curvas de polarização, que o potencial de corrosão das amostras passivadas é superior ao do substrato nu. Um fato importante com relação a este trabalho específico (ROSALBINO et al., 2011) é que os ensaios foram realizados em NaCI 0,1 mol L⁻¹ e que, de modo semelhante ao realizado no presente estudo, a camada de conversão de Cr(III) foi obtida em banho contendo sais de Co(II).

A Figura 4.16 apresenta a variação do PCA em função da concentração de íons cloreto para amostras de aço eletrogalvanizado. É possível observar que para o ensaio realizado na solução 0,01 mol L⁻¹ o PCA apresentou-se mais positivo, enquanto praticamente nenhuma diferença foi detectada para os ensaios realizados nas concentrações de (0,05 e 0,1) mol L⁻¹.

Figura 4. 16 - Variação do PCA em função da concentração de íons cloreto para amostras de aço eletrogalvanizado



As Figuras 4.17 a 4.19 apresentam, respectivamente, as variações do PCA obtidas em solução de NaCl 0,01, 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II), aço eletrogalvanizado protegido com copolímero de etileno e aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI). Para exemplificar a reprodutibilidade, diversas curvas obtidas com a mesma concentração são apresentadas. Para todas as condições estudadas, podese observar que, para uma mesma concentração de cloreto, há uma certa variação

do PCA em torno de um valor médio, o que pode ser atribuído parcialmente ao fato de que as amostras foram produzidas industrialmente. Verifica-se também uma diminuição do PCA com o aumento da concentração da espécie agressiva.

Figura 4. 17 - Variação do PCA em função da concentração de íons cloreto para amostras de aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II).



Figura 4. 18 - Variação do PCA em função da concentração de íons cloreto para amostras de aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno.



Figura 4. 19 - Variação do PCA em função da concentração de íons cloreto para amostras de aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI).



Os resultados apresentados nesta seção mostraram que todos os tratamentos de passivação elevam o PCA da amostra em relação ao aço eletrogalvanizado não protegido e que houve um aumento do PCA com a diminuição da concentração de cloretos. Levando-se em conta que esta é a espécie agressiva, esta resposta deve ser consequência de uma maior polarização da reação anódica. Verificou-se também que, na maioria dos casos, o PCA tende a uma rápida estabilização, indicando que os processos corrosivos se estabelecem rapidamente, e que, para o intervalo de tempo considerado, não ocorrem modificações importantes na composição da camada superficial de maneira a provocar mudanças nesta variável.

4.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICAS E CATÓDICAS

A Figura 4.20 apresenta as curvas de polarização anódica obtidas em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado e aço eletrogalvanizado protegido com os diferentes pré-tratamentos. Em comparação com a amostra não protegida, os diagramas mostram que, embora em extensões variáveis, todos os pré-tratamentos conseguem inibir a corrosão do substrato, diminuindo a corrente de corrosão em aproximadamente duas ordens de grandeza e polarizando a reação anódica. Verifica-se também que o potencial de corrosão para as amostras pré-tratadas foi muito semelhante, aproximadamente -0,88 V (Ag/AgCl), e que as

amostras protegidas com as camadas de passivação obtidas em banho contendo íons de Cr(VI) ou Cr(III) e Co(II) apresentam uma região passiva com potencial de pites definido da ordem de -0,72 V (Ag/AgCI) e -0,75 V (Ag/AgCI), respectivamente. Os resultados mostram ainda um comportamento ativo para a amostra protegida com o polímero orgânico, e que as menores densidades de corrente foram observadas para a amostra passivada no banho contendo íons Cr(VI), indicando que esse pré-tratamento confere maior proteção contra os processos corrosivos em tempos curtos de imersão.

Figura 4.20 - Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ para amostras de aço eletrogalvanizado - diagrama em vermelho; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II) – diagrama em cinza; aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno - diagrama em verde; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) - diagrama em azul.



A Figura 4.21 apresenta as curvas de polarização catódica obtidas em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado sem proteção e protegido com as diferentes camadas. A exemplo do observado nas curvas anódicas, os diagramas revelam densidades de corrente corrosão cerca de duas ordens de grandeza inferiores para as amostras protegidas com os diferentes pré-tratamentos, e uma polarização evidente do processo catódico, demonstrando que estes funcionam como barreira efetiva para as reações de redução. Pode-se observar também, nas

proximidades do potencial de corrosão, uma menor densidade de corrente para a amostra passivada no banho contendo íons de Cr(VI), e muita semelhança nos comportamentos das amostras passivadas com os tratamentos em banho contendo íons de Cr(III) e Co(II) ou copolímero de etileno, indicando melhores propriedades de barreira para este primeiro pré-tratamento.

Figura 4. 21 - Curvas de polarização catódica em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ para amostras de aço eletrogalvanizado - diagrama em vermelho; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II) – diagrama em cinza; aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno - diagrama em verde; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) - diagrama em azul.



Todas as curvas apresentadas na Figura 4.21 mostram claramente que o processo catódico é controlado por difusão. Para o aço eletrogalvanizado, assim como para o Zn, a literatura indica que, em meio aproximadamente neutro contendo cloretos, a principal reação catódica é a redução do oxigênio, a qual é controlada por difusão (ZHANG et al., 2005; CHO; RAO; KWON, 2007; ROSALBINO et al., 2011). Entretanto, para as amostras protegidas com os diferentes tratamentos verifica-se que a densidade de corrente limite no patamar de difusão é inferior àquela normalmente atribuída ao oxigênio, entre 10⁻⁵ e 10⁻⁴ A cm⁻², e que foi observada para o aço eletrogalvanizado não protegido. Este fato pode ser explicado devido à área ativa real ser inferior à área exposta, uma vez que, para estes sistemas, provavelmente, as reações eletroquímicas ocorrem nos defeitos das camadas, que,

por sua vez, atuam como verdadeiras barreiras físicas para a difusão do oxigênio. Respostas semelhantes às exibidas na Figura 4.20 são apresentadas na literatura para tratamentos de eletrogalvanização protegidos com diferentes tipos de camadas (LONG, ZHOU; ZIAO, 2003; HOSSEINI; SORKHABI; GHIASVAND, 2007; TOMACHUK; ELSNER; DI SARLI, 2014).

A Figura 4.22 mostra as curvas de polarização anódica obtidas em solução de NaCI 0,05 molL⁻¹ para o aço eletrogalvanizado sem e com proteção. Verifica-se que para essas concentrações, os diagramas são mais polarizados para as amostras protegidas com os diferentes tratamentos, mostrando que estes diminuem a taxa da reação anódica, e as densidades de corrente de corrosão são aproximadamente duas ordens de grandeza inferiores em relação ao aço eletrogalvanizado. No que se refere as amostras passivadas, as curvas anódicas mostram um melhor comportamento para o eletrodo tratado em banho de passivação contendo íons de Cr(VI), apresentando região passiva com potencial de uma pites em aproximadamente -0,80 V (Ag/AgCl). Já os outros dois tratamentos (Cr(III) e Co(II) ou copolímero) apresentaram comportamentos bastante similares com respostas anódicas mais despolarizadas e não exibindo uma região passiva bem definida.

Figura 4. 22 - Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ para amostras de aço eletrogalvanizado - diagrama em verde; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II) – diagrama em vermelho; aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno - diagrama em preto; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) - diagrama em azul.



A Figura 4.23 mostra as curvas de polarização catódica obtidas em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado sem e com a proteção das três camadas. Verifica-se, mesmo considerando o aumento na agressividade do eletrólito, que o bloqueio à reação catódica pelos diferentes tratamentos continua efetivo. Desta maneira é possível observar uma redução de mais de duas ordens de grandeza na densidade de corrente catódica no patamar de controle por difusão da reação de redução do oxigênio, assim como da densidade de corrente de corrosão. No que se refere à comparação entre os diferentes tratamentos, observa-se que a menor densidade de corrente catódica foi obtida para a amostra protegida com o banho de passivação contendo íons de Cr(VI), e que as maiores densidades de corrente foram observadas para a amostra com camada de copolímero de etileno.

Figura 4. 23 - Curvas de polarização catódica em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ para amostras de aço eletrogalvanizado - diagrama em vermelho; aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno – diagrama em verde; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II)- diagrama em cinza; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) - diagrama em azul



As curvas de polarização anódica em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado e para o substrato protegido com as três camadas estão apresentadas na Figura 4.24. Os diagramas para as amostras protegidas

apresentam-se mais polarizados que para o aço eletrogalvanizado não protegido, demonstrando que os diferentes tratamentos dificultam as reações de oxidação, e verifica-se uma redução na densidade de corrente de corrosão em cerca de duas ordens de grandeza. Para esta condição mais agressiva, pode-se observar que as curvas anódicas apresentam comportamento semelhante, podendo-se notar, no entanto, uma pequena região passiva para as amostras protegidas com as camadas de passivação obtidas nos banhos contendo íons de Cr(VI) ou íons de Cr(III) e Co(II), enquanto a amostra protegida com o copolímero apresenta-se ligeiramente mais despolarizada quando comparada às demais.

Figura 4. 24 - Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para amostras de aço eletrogalvanizado - diagrama em vermelho; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II) – diagrama em cinza; aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno - diagrama em verde; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) - diagrama em azul.



A Figura 4.25 apresenta as curvas de polarização catódica obtidas para os diferentes substratos em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Como para as demais concentrações, as curvas para as amostras protegidas apresentaram-se mais polarizadas que para o aço eletrogalvanizado não protegido e houve redução na densidade de corrente de corrosão, confirmando a proteção conferida ao substrato pelos diferentes tratamentos. A comparação entre as curvas obtidas para as

amostras passivadas mostra uma resposta mais polarizada para a amostra protegida com a camada de passivação obtida em banho contendo íons Cr(VI), mostrando uma maior proteção conferida por este tratamento, e uma resposta bastante semelhante, pelo menos nas regiões de baixas sobretensões, para as amostras protegidas com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II) ou com a camada de copolímero.

Figura 4. 25 - Curvas de polarização catódica em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para amostras de aço eletrogalvanizado - diagrama em vermelho; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II) – diagrama em cinza; aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno - diagrama em verde; aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) - diagrama em azul



As Figuras 4.26 e 4.27 mostram, respectivamente, as curvas de polarização anódica e catódica em função da variação da concentração de cloretos em solução para o aço eletrogalvanizado sem proteção e protegido com as diferentes camadas. Na Figura 4.26 verifica-se que, independentemente da condição do corpo de prova, o aumento da concentração da espécie agressiva despolariza a reação anódica, e diminui a zona de resposta passiva, quando pertinente (Figuras 4.26 (b) e (d)). **Figura 4.26 -** Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 0,01 mol L^{-1} (azul); 0,05 mol L^{-1} (vermelho) e 0,1 mol L^{-1} (preto) para o aço eletrogalvanizado (a); aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II) (b); aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno (c); aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) (d).



As curvas catódicas apresentadas na Figura 4.27 evidenciam o controle por difusão para a reação de redução. No que diz respeito ao efeito da concentração sobre estes processos verifica-se que para o aço eletrogalvanizado não protegido e protegido com as camadas de Cr(III) e Co(II) ou de copolímero de etileno, ocorre uma evidente despolarização do processo catódico quando a concentração de cloretos foi aumentada de 0,01 mol L⁻¹ para 0,05 mol L⁻¹. Porém, o aumento da concentração de 0,05 mol L⁻¹ para 0,1 mol L⁻¹ pouco afetou este ramo da curva de polarização. O comportamento da amostra protegida com a camada de passivação

de Cr(VI) foi ligeiramente diferente pois apresentou despolarização contínua com o aumento da concentração de cloreto.

Figura 4.27 - Curvas de polarização catódica em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ (azul); 0,05 mol L⁻¹ (vermelho) e 0,1 mol L⁻¹ (preto) para o aço eletrogalvanizado (a); aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação de Cr(III) e Co (II) (b); aço eletrogalvanizado protegido com copolímero de etileno (c); aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) (d)



4.5 MICROSCOPIA ÓPTICA

Foram realizados registros por microscopia óptica da superfície das amostras de aço eletrogalvanizado protegido com os diferentes tratamentos após ensaios de polarização anódica nas soluções 0,05 mol L⁻¹ ou 0,1 mol L⁻¹. A Figura 4.28

apresenta imagens, obtidas com aumento de 10 X, para amostras protegidas com a camada de Cr(III) e Co(II). Em todas, observa-se a existência de riscos, que devem ser inerentes ao processo de produção deste tipo de revestimento. Após o ensaio de polarização é possível verificar a presença de uma grande quantidade de pites (alguns deles destacados nas imagens) cujas dimensões aumentam com a concentração de cloretos, evidenciando a incidência de ataque localizado.

Figura 4.28 – Imagens obtidas por microscopia óptica da superfície de amostras de aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II): como recebido (a); e após polarização anódica em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ (b) e 0,1 mol L⁻¹ (c). Todas as imagens obtidas com 10 X de aumento.







(b)



(C)

As imagens por microscopia óptica, obtidas com aumento de 10 X, da superfície das amostras protegidas com a camada de copolímero de etileno como recebida e após polarização anódica em solução de NaCl 0,05 ou 0,1 mol L⁻¹ são mostradas na Figura 4.29. A amostra como recebida (Figura 4.29(a)) apresenta um aspecto rugoso com a presença de algumas imperfeições, aparentes como pontos escuros na imagem. O ensaio de polarização na solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ danifica fortemente a camada, que passa a apresentar uma grande quantidade de pontos

escuros, presumivelmente associados à incidência da corrosão por pites (Figura 4.29(b)), e que podem ser associados, eventualmente, às protuberâncias identificadas nas micrografias da Figura 4.5. A intensidade do processo corrosivo aumenta com a concentração de cloretos, como fica evidenciado na comparação entre as Figuras 4.29(b) e (c) e (d). Na Figura 4.29(d) verifica-se que, em algumas regiões, as dimensões dos "defeitos" atingem aproximadamente 100 µm (barra de escala da Figura).

Figura 4.29 – Imagens obtidas por microscopia óptica da superfície de amostras de aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno: como recebido (a); e após polarização anódica em solução de NaCl 0,05 mol L^{-1} (b) e 0,1 mol L^{-1} (c) e (d). Todas as imagens obtidas com 10 X de aumento.





Na Figura 4.30 são apresentadas as imagens por microscopia óptica, obtidas com aumento de 20 X, do aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação de Cr(VI). As imagens permitem identificar as protuberâncias verificadas nas micrografias obtidas por MEV (Figura 4.6(a)). O ensaio de polarização anódica provoca o aparecimento de corrosão localizada (pontos escuros que podem ser identificados nas imagens), e que estão claramente associados às protuberâncias, confirmando que estes são os pontos mais suscetíveis à corrosão. Diferentemente do que ocorreu com a amostra protegida com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II), o aumento da concentração de cloretos não parece aumentar o tamanho dos pites, mas conduzir à ativação de uma maior quantidade de pequenos sítios ativos, como fica evidenciado na comparação entre as imagens apresentadas nas Figuras 4.30(b) e (c). Para este tipo de pré-tratamento as dimensões das regiões atacadas (pites) são inferiores àquelas observadas para os tratamentos anteriores, corroborando com a análise de que esta camada apresenta melhor resistência à corrosão.

Figura 4.30 – Imagens obtidas por microscopia óptica da superfície de amostras de aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI): como recebido (a); e após polarização anódica em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ (b) e 0,1 mol L⁻¹ (c). Todas as imagens obtidas com 20 X de aumento.



(a)

(b)



(C)

4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de EIS para o aço eletrogalvanizado protegido com os diferentes tratamentos. Os ensaios foram realizados até 72 h de imersão. Como referência serão apresentados os resultados obtidos com o substrato sem proteção. Entretanto, como o aço eletrogalvanizado não protegido apresenta comportamento bastante ativo, para esta situação particular, o comportamento de EIS foi acompanhado apenas durante 6 h.

4.6.1 RESULTADOS DE EIS PARA O AÇO ELETROGALVANIZADO NÃO PROTEGIDO

A Figura 4.31 apresenta os diagramas de EIS obtidos em solução de NaCI 0,01 mol L⁻¹ para uma chapa de aço eletrogalvanizado sem proteção. Os mesmos são compostos por uma constante de tempo capacitiva em altas frequências (AF) seguida de um arco mau definido na região de baixas frequências (BF), cuja tendência não se consegue definir com o tempo de imersão devido ao baixo número de pontos experimentais. Levando-se em conta que para esta amostra a camada de Zn encontra-se diretamente em contato com o eletrólito, a constante de tempo AF pode ser atribuída à resistência de transferência de cargas em paralelo com a capacitância da dupla camada elétrica. Já a constante de tempo BF refere-se a algum processo relacionado à corrosão do substrato, cuja natureza fica difícil de definir devido à pobre definição da mesma. Os diagramas mostram um ligeiro aumento da impedância com o tempo de imersão, o que pode ser consequência tanto do ataque inicial pelo eletrólito de uma região superficial mais ativa, como da precipitação de produtos de corrosão protetores. Em ambos os casos a consequência é a diminuição da cinética das reações interfaciais, indicada pelo leve deslocamento para frequências mais baixas do pico do ângulo de fases da constante de tempo AF com o tempo de ensaio.

Figura 4.31 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado sem proteção. Diagramas de Nyquist (a); módulo da impedância (b); ângulo de fases (c).



A Figura 4.32 mostra os resultados dos ensaios de EIS realizados em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹com a chapa de aço eletrogalvanizado sem proteção. Os diagramas exibem os mesmos aspectos básicos daqueles obtidos na solução menos concentrada, apresentados e comentados na Figura anterior, com a diferença de que o arco capacitivo AF apresenta-se ligeiramente mais deformado, e que a constante de tempo BF mostra uma melhor definição, indicando a ocorrência de um processo controlado por difusão. Em comparação com o observado na solução menos concentrada, observa-se uma nítida queda no valor da impedância.

Figura 4.32 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado sem proteção. Diagramas de Nyquist (a); módulo da impedância (b); ângulo de fases (c).



Os diagramas de EIS obtidos em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para a chapa de aço eletrogalvanizado sem proteção são apresentados na Figura 4.33. Em comparação com os resultados obtidos nas soluções menos concentradas verifica-se que o arco capacitivo AF mostra-se ainda mais deformado, indicando uma possível sobreposição de constantes de tempo, e que o fenômeno controlado por difusão na região BF apresenta uma melhor definição. Em comparação com os resultados obtidos com a solução 0,05 mol L⁻¹, a impedância apresenta uma ligeira queda, principalmente para o tempo mais longo de ensaio.

Figura 4.33 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado sem proteção. Diagramas de Nyquist (a); módulo da impedância (b); ângulo de fases (c).



(C)

Na revisão de literatura realizada, constatou-se a existência de diversos trabalhos onde o comportamento de impedância do revestimento de Zn foi apresentado como referência para o estudo do desempenho anticorrosivo de pré-tratamentos aplicados sobre o aço eletrogalvanizado. A maior parte dos ensaios foi realizada em solução de NaCl com diferentes concentrações. Alguns destes trabalhos apresentaram apenas os diagramas de Bode (módulo e ângulo de fases) (CHANG et al.,2008; ROSALBINO et al., 2011; ZHANG et al., 2005; ZHANG et al., 2004), enquanto outros mostraram os diagramas de Nyquist (RAMEZANZADEH; ATTAR; FARZAM, 2010;

ZHANG et al., 2005). Em todos estes estudos a impedância das amostras variou entre algumas centenas e alguns milhares de k Ω cm², o que é compatível com os resultados obtidos neste trabalho. Além do mais, em vários dos trabalhos consultados, os diagramas apresentaram apenas uma constante de tempo (ROSALBINO et al., 2011; ZHANG et al., 2005; ZHANG et al., 2004), e o controle da corrosão pelo processo de difusão da reação do oxigênio é mencionado (RAMEZANZADEH; ATTAR; FARZAM, 2010; ROSALBINO et al, 2011; ZHANG et al, 2005), embora em nenhum deles um claro controle por difusão tenha sido identificado nos diagramas de EIS. Portanto, os resultados reportados nas Figuras 4.31 a 4.33 estão de acordo com a literatura.

Para uma melhor avaliação quantitativa, os diagramas de EIS obtidos para o revestimento de Zn nas diferentes soluções foram ajustados usando os circuitos equivalentes (CEs) apresentados na Figura 4.34. Para todos os ajustes as capacitâncias foram substituídas por elementos em fase constante (CPE), o que mostra que o sistema não se comporta idealmente, como ocorre com os elementos passivos de um CE (capacitores e indutores). Esta fuga da idealidade tem sido atribuída à existência de propriedades distribuídas em eletrodos macroscópicos, e que são originadas, principalmente, em heterogeneidades superficiais como rugosidades, contornos de grão e presença de imperfeições. Nestes sistemas, geralmente, as contribuições capacitivas e resistivas diferem de acordo com a posição na superfície do eletrodo e variam em uma faixa em torno de um valor médio, entretanto apenas a média destes valores é registrada durante o experimento levando à fuga do comportamento ideal e à necessidade de uso de CPEs (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Estes elementos são constituídos por uma capacitância e um expoente (n); quando o valor do expoente é igual a 1 ou 0,5 temos, respectivamente, um capacitor ideal ou fenômenos controlados por difusão. Quando 0.5 < n < 1 temos a resposta de um sistema heterogêneo, rugoso ou uma distribuição de corrente não homogênea na superfície (CAI; PARK ,1996; DE LEVIE,1990).

O circuito da Figura 4.34 (a) foi empregado para ajustar os diagramas obtidos após uma hora de imersão nas soluções de NaCl 0,01 e 0,05 mol L⁻¹, enquanto o circuito (b) foi usado para as demais condições. A Figura 4.35 exemplifica a qualidade do ajuste para alguns diagramas selecionados.

Figura 4.34 - Circuitos equivalentes (CEs) empregados para o ajuste dos diagramas de impedância de chapa de aço eletrogalvanizado sem proteção e imersa em solução de NaCI com diferentes concentrações.



Figura 4.35 - Resultados experimentais (\Box) e ajustes (X) dos diagramas de EIS com os circuitos equivalentes da Figura 4.34 para o aço eletrogalvanizado imerso em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ (a); NaCl 0,05 mol L⁻¹ (b); NaCl 0,1 mol L⁻¹ (c). Na legenda de cada diagrama encontra-se indicado o tempo de imersão.



(b)



Nos circuitos da Figura 4.34 R(s) e R(gal) representam, respectivamente, a resistência da solução e de transferência de cargas na superfície do aço eletrogalvanizado, CPE(gal) simula a capacitância da dupla camada elétrica, enquanto W é um elemento difusivo. Com relação a este último elemento, devido ao pequeno número de pontos experimentais utilizados no ajuste, os erros envolvidos foram sempre muito elevados, e o procedimento de ajuste aceitava uma grande gama de valores sem alterar nem a qualidade nem os erros percentuais das estimativas. Portanto os valores relativos a esta constante de tempo não serão apresentados por falta de significado físico quantitativo adequado. Problemas semelhantes foram relatados por González et al. (1999) para o ajuste de diagramas de EIS com CEs para o alumínio anodizado.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados dos ajustes dos diagramas de EIS para o aço eletrogalvanizado não protegido com os CEs da Figura 4.34. Para todas as soluções verifica-se que R(gal) e CPE(gal) aumentam com o tempo de imersão. Estas modificações podem se dever, respectivamente, à precipitação de produtos de corrosão protetores e ao aumento da rugosidade superficial devido ao processo corrosivo elevando a área ativa efetiva do eletrodo, o que justificaria os elevados valores de capacitância determinados. Ao se comparar os valores dos ajustes nas diferentes concentrações para um mesmo tempo de ensaio verifica-se que o

aumento da concentração diminui o valor de R(gal), sendo este efeito mais importante quando esta variou de 0,01 mol L⁻¹ para 0,05 mol L⁻¹. Já os valores de "n", referente ao expoente da CPE, permanecem aproximadamente constantes para uma mesma concentração, mas diminuem quando a concentração de cloretos aumenta, indicando um comportamento mais afastado do ideal.

[] (mol L ⁻¹)	t (h)	R(s) (Ω cm²)	R(gal) (Ω cm²)	CPE(gal) (µF cm⁻² s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n
0,01	1	187	2600	130	0,87
	4	182	2900	210	0,85
	6	182	3200	260	0,84
0,05	1	158	630	240	0,79
	4	158	670	440	0,79
	6	158	930	560	0,78
0,1	1	88	570	160	0,71
	4	88	740	260	0,71
	6	88	780	320	0,73

Tabela 4.1 - Valores dos elementos passivos obtidos através do ajuste com os circuitos equivalentes da Figura 4.34 dos diagramas de impedância para o aço eletrogalvanizado sem proteção e imerso em solução de NaCI com diferentes concentrações.

Os valores de capacitância da dupla camada elétrica apresentados na Tabela 4.1 são aproximadamente uma ordem de grandeza superiores daqueles normalmente atribuídos a esta capacitância. Este tipo de resposta tem sido encontrado por outros autores, e, de acordo com Bastos, Ferreira e Simões (2013), denota uma forte influência dos produtos de corrosão precipitados sobre a superfície no valor desta capacitância. Estes autores (BASTOS; FERREIRA; SIMÕES, 2013) propõem que uma denominação mais adequada para esta grandeza seria capacitância superficial, embora, em seu artigo, em nome da simplicidade, continuem a denomina-la como capacitância da dupla camada elétrica

A Figura 4.36 apresenta a comparação entre os diagramas de EIS, para o aço eletrogalvanizado sem proteção, obtidos após 6 h de imersão nas soluções com diferentes concentrações de cloreto. Os diagramas de Nyquist apresentam

praticamente a mesma forma, e evidenciam a clara diminuição da impedância quando a concentração de cloretos aumentou de 0,01 para 0,05 mol L⁻¹. Verifica-se também um deslocamento do pico do ângulo de fases para frequências mais elevadas com o aumento da concentração do eletrólito. Entretanto, este processo não pode ser diretamente associado a uma aceleração dos processos interfaciais, já que as diferenças entre as resistências dos eletrólitos afetam a região AF dos diagramas de ângulo de fases (ORAZEM; PÉBÈRE; TRIBOLLET, 2006). Assim, a diminuição da resistência do eletrólito (aumento da concentração) desloca o pico do ângulo de fases para frequências mais elevadas, sem que este fenômeno possa ser diretamente associado ao aumento da cinética interfacial.





4.6.2 RESULTADOS DE EIS PARA O AÇO ELETROGALVANIZADO PROTEGIDO COM CAMADA DE COPOLÍMERO DE ETILENO

Os diagramas de EIS obtidos durante a imersão da chapa de aço eletrogalvanizado protegida com camada de copolímero de etileno por 72 h em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ estão apresentados na Figura 4.37. Os resultados mostram que após 1 h de imersão o limite em baixas frequências da impedância é de aproximadamente 30 k Ω cm², o que é cerca de uma ordem de grandeza superior ao obtido para a chapa não protegida (Figura 4.31). Até 48 h de ensaio a impedância cai aproximadamente de uma ordem de grandeza e depois aumenta, indicando a possibilidade da formação de produtos de corrosão protetores.

Figura 4.37 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno. Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância(b), ângulo de fases(c), diagrama de Nyquist após 1 h de ensaio (d).



Os diagramas apresentados na Figura 4.37 indicam uma evolução bastante complexa do comportamento eletroquímico desta amostra durante o período de ensaio, com a ocorrência de vários arcos capacitivos que se modificam fortemente com o tempo, e um arco indutivo em baixas frequências (BF). O arco capacitivo AF (mais facilmente visualizado na Figura 4.37 (d)) foi atribuído à camada polimérica. A resposta desta constante de tempo evolui rapidamente com o decorrer do ensaio, transformando-se em uma pequena deformação para tempos de imersão superiores a 24 h. Esta evolução é facilmente visualizada pelos diagramas de ângulo de fases (Figura 4.37(c)) que mostram a diminuição com o tempo e deslocamento para frequências mais baixas do pico do ângulo de fases associado a este fenômeno,

transformando-se em um ombro para tempos superiores a 48 h, indicando que a camada está sendo rapidamente deteriorada. Esta constante de tempo em frequências elevadas é seguida de uma região retilínea no diagrama de Nyquist (mais evidente a partir de 24 h de ensaio), indicando a ocorrência de processos controlados por difusão. Como a região BF desta constante de tempo particular é caracterizada pelo fechamento do arco capacitivo, esta resposta é indicativa de que o processo de difusão ocorre em uma região finita (MACDONALD, 1987). Na região BF dos diagramas observa-se ainda a ocorrência de um pequeno arco capacitivo seguido de uma resposta indutiva. O ângulo de fase relativo a este fenômeno se desloca para frequências mais baixas com o tempo de ensaio, e é acompanhado pelo deslocamento para frequências mais baixas da constante de tempo associada ao processo de difusão (na região de médias frequências), indicando que a gradativa diminuição da cinética da reação está associada a uma maior dificuldade deste processo específico. Esta seguência de eventos culmina com o aumento da impedância após 72 h de ensaio e com o desaparecimento do arco indutivo BF, confirmando uma cinética de corrosão mais lenta.

Um aspecto relevante a ser destacado com relação aos diagramas exibidos na Figura 4.37, como poderá ser visto posteriormente, é que a faixa de frequência da constante de tempo AF, atribuída ao copolímero, é bem superior àquela determinada para as outras duas camadas de passivação, a serem discutidas e apresentadas posteriormente, indicando que esta é bem mais espessa que as demais. Entretanto, como se pode observar pelo diâmetro do arco capacitivo AF do diagrama apresentado na Figura 4.37(d), a resistência de poros apresentada por este sistema é bem inferior à apresentada pelos demais tratamentos (comparar com valores apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.4) mostrando que a camada de copolímero de etileno é bastante defeituosa.

É importante ressaltar que foram realizadas diversas tentativas de ajuste dos diagramas de EIS da Figura 4.37 com CEs, tendo sido as mesmas infrutíferas. O mesmo também ocorreu para as amostras protegidas com o copolímero e ensaiadas nas soluções mais concentradas (NaCl 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹), cujos resultados são apresentados e discutidos a seguir. Por esta razão, para este sistema de proteção em particular, este procedimento não está sendo apresentado no presente trabalho.

Foi também acompanhado a resposta de impedância de amostras protegidas com o copolímero de etileno e imersas em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹. Os diagramas obtidos estão apresentados na Figura 4.38. Devido à maior agressividade da solução os valores de impedância para esta amostra foram menores que os obtidos na solução 0,01 mol L⁻¹. Porém, assim como na solução menos concentrada, a resposta do sistema foi complexa e caracterizada por uma forte evolução dos diagramas com o tempo de imersão (Figura 4.38(a)). Os diagramas de ângulo de fases (Figura 4.38(c)) mostram uma rápida evolução da constante de tempo AF, indicando forte deterioração das propriedades protetoras da camada de polímero.

Figura 4.38 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno. Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância (b), ângulo de fases (c).



A partir de 24 h de ensaio os diagramas da Figura 4.38 mostram que houve um aumento na impedância da amostra. Este fenômeno geralmente está associado à formação de produtos de corrosão que bloqueiam ou dificultam a chegada de espécies agressivas aos sítios catódicos ou anódicos (CHO; RAO; KWON, 2007; ROSALBINO et al, 2011). Os difratogramas de raios-X para a amostra de aço eletrogalvanizado protegida com copolímero de etileno apresentados na Figura 4.10, identificaram a presença da simoncoleita (Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O), produto estável de corrosão do Zn na presença de cloretos. Apesar de haver controvérsias, a literatura indica que este composto pode agir na superfície do metal reduzindo a taxa de corrosão sob condições de exposição atmosférica (VERA; et al, 2013) ou então sob condições de imersão (ALVARADO; HERNANDEZ; REYNA, 2012), dificultando a ação de espécies agressivas. Foi detectada também a presença da zincita (ZnO), que, ao formar um óxido estável, pode oferecer uma certa barreira às espécies agressivas. Portanto, é possível supor que a presença destes compostos esteja contribuindo para o comportamento verificado.

A Figura 4.39 apresenta os diagramas de EIS obtidos para o aço eletrogalvanizado protegido com a camada de copolímero e exposto à solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. O comportamento desta amostra foi muito semelhante ao obtido na solução 0,01 mol L⁻¹ (Figura 4.37), com a diferença de que a impedância inicial foi menor (aproximadamente uma ordem de grandeza superior à do aço eletrogalvanizado não protegido imerso no mesmo meio, Figura 4.33), e que a mesma decresceu continuamente com o tempo de imersão. Ao final do período de 72 h de ensaio, a impedância BF foi da mesma ordem de grandeza que para o aço eletrogalvanizado não protegido após poucas h de ensaio, mostrando que a camada não apresenta uma proteção adequada, e que os produtos de corrosão formados não contribuem para minimizar o ataque do meio corrosivo. Apesar do procedimento de ajuste dos diagramas de EIS com CEs não ter obtido sucesso, é possível verificar a presumível ocorrência de processos controlados por difusão nos diagramas de Nyquist devido à existência de uma região com aspecto retilíneo, e a forte deterioração da camada de copolímero, associada à diminuição da resposta capacitiva da constante de tempo AF (Figura 4.39(c)).
Figura 4.39 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno. Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância (b), ângulo de fases (c).



4.6.3 RESULTADOS DE EIS PARA O AÇO ELETROGALVANIZADO PROTEGIDO COM CAMADA DE PASSIVAÇÃO DE Cr(III) E Co(II)

Na Figura 4.40 são apresentados os diagramas de EIS em NaCI 0,01 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida em banho contendo íons Cr(III) e Co(II). O ensaio foi realizado por 72 h. Observa-se que o módulo da impedância, Figura 4.40(b), fica aproximadamente constante até 24 h de ensaio, havendo posteriormente um decréscimo de cerca de uma ordem de grandeza (48 h), permanecendo aproximadamente constante até o término do período de exposição. Até 24 h de ensaio o diagrama de Nyquist (Figura 4.40(a)) é composto por um único arco capacitivo cujos ângulos de fase associados são alargados e achatados (Figura 4.40(c)), indicando uma possível sobreposição de constantes de tempo. Nos ensaios realizados após 48h e 72 h de ensaio um comportamento difusivo BF é evidente na Figura 4.40(a), assim, duas constantes de tempo podem ser identificadas no diagrama de ângulo de fases. Como já discutido anteriormente, a literatura reporta que, em meios aerados neutros contendo cloretos, a corrosão do revestimento de Zn e do aço eletrogalvanizado é controlada pela reação de redução do oxigênio que, por sua vez, é controlada por difusão (RAMEZANZADEH; ATTAR; FARZAM 2010; ROSALBINO et al., 2011; ZHANG et al., 2005). A análise dos diagramas de ângulo de fases (Figura 4.40(c)) mostra, à medida que o tempo de imersão aumenta, um progressivo deslocamento da constante de tempo AF para frequências mais baixas, e o estabelecimento da constante de tempo associada ao processo de difusão, indicando que o mecanismo observado é semelhante ao sugerido na literatura.

Figura 4.40 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II). Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância (b) e ângulo de fases (c).



A análise dos resultados de EIS mostra que, no início da exposição ao meio agressivo, a impedância da amostra protegida com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II) é quase duas ordens de grandeza maior que a do substrato não protegido (Figura 4.31), e uma ordem de grandeza superior à da amostra protegida com o copolímero de etileno (Figura 4.37). Após 72 h de ensaio a impedância no

limite BF aproxima-se de 100 k Ω cm², e é quase uma ordem de grandeza maior que a impedância determinada para a amostra protegida com o copolímero, confirmando as melhores propriedades protetoras para este sistema quando comparadas ao anteriormente apresentado.

Para melhor acompanhar e compreender a evolução dos processos interfaciais, os diagramas da Figura 4.40 foram ajustados com os CEs apresentados na Figura 4.41. Três esquemas diferentes foram utilizados no procedimento, confirmando que a interface apresenta rápida evolução durante o ensaio, como já constatado preliminarmente pela análise qualitativa apresentada no parágrafo anterior, nos quais as capacitâncias foram substituídas por CPEs. Até 4 h de ensaio os diagramas foram ajustados utilizando o CE da Figura 4.41(a), o qual é constituído pela resistência da solução e dois pares R//CPE em cascata. A constante de tempo em AF foi atribuída à resposta da camada de passivação e a BF à resistência de transferência de cargas em paralelo com o carregamento da dupla camada elétrica, interpretação comum para metais protegidos por camadas de conversão (LE MANCHET et al, 2010; ZHANG et al., 2005; RAMEZANZADEH; ATTAR; FARZAM, 2010). No CE, Rs refere-se à resistência da solução, R(pas) e CPE(pas) estão associados, respectivamente, à resistência dos poros e à capacitância da camada de passivação, e R(gal) e CPE(gal) a resistência de transferência de cargas e à capacitância da dupla camada elétrica na superfície da camada de eletrogalvanização. O CE da Figura 4.41(b) foi utilizado para ajustar o diagrama de impedância obtido após 24 h de imersão, no mesmo foi adicionado um elemento de Warburg em série com o elemento resistivo em baixas frequências, representando a existência dos fenômenos de difusão. Finalmente, para 48 e 72 h de ensaio, foi utilizado o circuito equivalente da Figura 4.41(c). Neste, foi suprimido o par CPE(pas)//R(pas), indicando um alto grau de deterioração da camada protetora. A Figura 4.42 apresenta os modelos físicos da interface e a Figura 4.43 a comparação entre diagramas experimentais e ajustados com os CEs da Figura 4.41, mostrando um excelente acordo entre as curvas, e indicando que os circuitos escolhidos foram adequados, o que também foi confirmado pelos baixos erros (sempre inferiores a 10%) associados à estimativa de cada um dos elementos do circuito.

Figura 4.41 – Circuitos equivalentes (CEs) empregados para o ajuste dos diagramas de impedância de chapa de aço eletrogalvanizado protegida com camada de passivação de Cr(III) e Co (II) e imersa em solução de NaCl 0,01 mol L^{-1} . CE utilizado para ajustar os diagramas até 4 h (a), para 24 h (b) e a partir de 48 h de ensaio (c).



Figura 4.42 – Modelos físicos para chapa de aço eletrogalvanizado protegida por camada de passivação de Cr(III) e Co(II) e imersa em solução de NaCl 0,01 mol L^{-1} associados aos circuitos equivalentes empregados para ajustar os diagramas de impedância: até 4 h de ensaio (a), 24 h de ensaio (b) e 48 e 72 h de ensaio (c).



Figura 4.43 – Resultados experimentais em solução de NaCl 0,01 mol L^{-1} e ajustes com os circuitos equivalentes da Figura 4.41 para amostra de aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co (II). Diagrama obtido após 1h (a), 24 h (b) e 48 h (c) de ensaio



A Tabela 4.2 apresenta os valores obtidos a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 4.40 com os CEs da Figura 4.41. Verifica-se com o aumento do tempo de ensaio uma diminuição da resistência dos poros (R(pas)) e um aumento da capacitância associada à camada de passivação (CPE(pas)), o que é uma consequência da deterioração da camada protetora pelo eletrólito agressivo, aumentando a quantidade de caminhos condutores e também a constante dielétrica da camada pela absorção de água. A mesma tendência foi observada para o elemento em fase constante associado ao carregamento da dupla camada elétrica (CPE(gal)) e para a resistência de transferência de cargas (R(pas)), indicando um aumento da área exposta e a aceleração dos processos interfaciais. A resistência associada ao processo difusivo apresentou um comportamento ligeiramente diferente: diminuindo entre 24h e 48 h e depois aumentando no ensaio realizado após 72 h. Esta última resposta é acompanhada por uma estabilização no valor de R(gal). Esta resposta pode ser consequência da formação de produtos de corrosão estáveis, como verificado nas análises superficiais por MEV (Figuras 4.2 e 4.3), que atuariam como barreira efetiva para o transporte de oxigênio até a interface para alimentar a reação catódica. Entretanto, o aumento do tempo de exposição da amostra ao eletrólito agressivo tende a diminuir sua resistência à corrosão, como comprovado pela sequência de diagramas obtidos. Contudo a estabilização da impedância após 48 h de imersão, embora em valores menores, indica um papel importante dos produtos de corrosão para a estabilidade do sistema.

Temp o (h)	R s	CPE pas		R pas	CPE gal		R gal	W (R)		
	(Ohm cm²)	(µF cm⁻² s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n pas	(kOhm cm²)	(µF cm⁻² s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n gal	(kOhm cm²)	(kOhm cm²)	n(W)	Chi quad.
1	183	9,0	0,8	24,6	4,87	0,67	467			0,0006
4	175	8,4	0,84	2,8	7,8	0,68	311			0,0006
24	187	13,2	0,84	1,02	8,97	0,82	212	963	0,51	0,00014
48	183				37,1	0,72	37	229	0,59	0,0004
72	171				35,9	0,72	37	298	0,49	0,0006

Tabela 4.2 – Valores dos elementos passivos obtidos através do ajuste com os circuitos equivalentes da Figura 4.41 dos diagramas de impedância para o aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II) durante imersão em solução de NaCI 0,01 mol L⁻¹.

Os resultados apresentados na Tabela 4.2 mostram uma queda acentuada no valor de R(pas) nas primeiras 24 h de ensaio, indicando uma grande deterioração das propriedades barreira da camada. Durante este mesmo período as propriedades capacitivas da camada são apenas ligeiramente modificadas. De acordo com a caracterização microestrutural (Figura 4.2) e também com o que está documentado na literatura (ZHANG et al., 2005; RAMEZANZADEH; ATTAR; FARZAM, 2010; CHANG et al., 2008), o processo corrosivo nas camadas de conversão de Cr(III) é iniciado primordialmente nos defeitos e fissuras, que criam caminhos preferenciais para a penetração do eletrólito e de espécies agressivas. Portanto, os resultados dos ajustes sugerem que, durante este período, houve alargamento destas, facilitando a penetração do eletrólito até a interface. Entretanto, como pode ser verificado nos diagramas da Figura 4.40, e nos resultados apresentados na Tabela 4.2 para 24 h, este processo não é acompanhado por uma queda acentuada da impedância global do sistema. Isto indica que algum tipo de processo, como, por exemplo, a precipitação de produtos de corrosão, como verificado nas análises micrográficas e por DRX, pode ter um papel determinante para a proteção contra a corrosão oferecida por este tratamento.

A Tabela 4.2 mostra também, que, a partir de 24 h, existe uma contribuição importante da resistência de difusão para a impedância total da amostra. Isto sugere que a precipitação de produtos de corrosão estáveis pode funcionar como uma barreira efetiva para a difusão do oxigênio, retardando o processo corrosivo. Cho, Rao e Kon (2007), em seu estudo do comportamento de corrosão do Zn protegido com camada de conversão de Cr(III) e Co(II) em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ tamponada com borato, verificaram um aumento inicial da impedância, que foi atribuído à precipitação de produtos de corrosão de Cr no interior das fissuras, que atuariam como barreira para a difusão do oxigênio.

Com a finalidade de tentar estimar a espessura da camada de passivação a partir dos ajustes dos diagramas de impedância o valor da CPE(pas) para o experimento realizado após 1h de imersão foi transformado em uma capacitância pura utilizando a equação (12) (BUCHHEIT et al., 1998.):

$$C = CPE_{o}^{1/n} R^{(1-n)/n}$$
(12)

Onde:

CPE \rightarrow valor da CPE determinado a partir do ajuste (9,0 x 10⁻⁶ (µF cm⁻² s⁽ⁿ⁻¹⁾);

R → resistência dos poros (24,6 kΩ cm²);

 $n \rightarrow expoente da CPE (0,80).$

A substituição destes valores na equação (12) (forneceu uma capacitância de 6,2 x 10⁻⁶ F cm⁻², o qual foi substituído na equação (13) que permite estimar a espessura da camada:

$$d = \frac{\varepsilon \varepsilon^o}{C}$$
(13)

Onde:

 $d \rightarrow espessura da camada (cm);$

 $\epsilon \rightarrow$ constante dielétrica da camada de óxido;

 $\varepsilon^{o} \rightarrow \text{permissividade do vácuo } (8,854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1});$

C → capacitância da camada de óxido (6,2 x 10^{-6} F cm⁻², determinada a partir da equação (12).

Admitindo que a camada de passivação é basicamente um óxido de cromo (ZHANG et al., 2005.), e assumindo a constante dielétrica do material como sendo igual a 10, valor típico para camadas de óxido (GONZÁLEZ et al, 1999), a espessura (d) da camada de passivação estimada a partir da equação (13) foi de 1,42 nm, o que é efetivamente um valor extremamente baixo.

Zhang et al. (2005), por meio de medidas de elipsometria, estimaram uma espessura de 90 nm para a camada de conversão de Cr(III) aplicada sobre um substrato de Zn. Estes mesmos autores, por meio de ajustes com CEs de diagramas de EIS obtidos em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹, determinaram valores de capacitância para a camada de conversão variando entre (3,7 e 7,0) μ F cm², que são relativamente compatíveis com aquele determinado no presente trabalho. Portanto, é possível supor que, devido à rugosidade da camada de conversão, a área efetivamente exposta à solução seja bem superior à unitária. Isto provocaria uma diminuição no valor da capacitância por unidade de área permitindo uma estimativa mais exata da espessura do revestimento a partir dos ajustes dos dados de EIS.

Os diagramas de impedância obtidos para a chapa de aço eletrogalvanizado protegida com camada de passivação obtida a partir do banho contendo íons de Cr(III) e Co(II) e imersa em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ estão apresentados na

Figura 4.44. Até 4 h de ensaio os diagramas de Nyquist (Figura 4.44(a)) são compostos por um único arco capacitivo achatado, que evolui para um claro controle por difusão em BF a partir de 24 h. Os diagramas de ângulo de fases (Figura 4.44(c)) são caracterizados por uma única constante de tempo achatada e ligeiramente alargada, exceto para o tempo de imersão de 72 h, onde uma nova constante em BF é facilmente identificável. Pode-se considerar que, sob o ponto de vista qualitativo, estes diagramas são bastante semelhantes aos obtidos na solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ (Figura 4.40), assim como sua evolução.

Figura 4.44 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II). Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância (b) e ângulo de fases (c).



Os CEs utilizados para ajustar os diagramas de impedância da Figura 4.44 estão apresentados na Figura 4.45. Assim como na solução menos concentrada, houve a necessidade do emprego de diferentes CEs para ajustar o conjunto dos diagramas devido à rápida evolução do comportamento de corrosão. De um modo geral, o comportamento revelado pelo ajuste foi bastante semelhante ao determinado na solução menos concentrada, porém com as seguintes particularidades: o elemento difusivo foi introduzido para ajustar os resultados obtidos em um tempo mais curto de ensaio (após apenas 4 h), e para o ajuste dos diagramas a partir de 48 h houve a necessidade de substituir o elemento difusivo por um par CPE(cor)//R(cor). Estes dois aspectos estando associados à maior agressividade do eletrólito ensaio, com a consequente aceleração da cinética dos processos interfaciais, cuja impedância sofre um grande decréscimo a partir de 24 h. Os resultados gerais do procedimento de ajuste estão apresentados na Tabela 4.3 (com erros nas estimativas inferiores a 10%), e a Figura 4.46 mostra a comparação entre os diagramas experimentais e os ajustes para alguns diagramas selecionados. O modelo físico da interface não está sendo apresentado por corresponder àquele já mostrado na Figura 4.42.

Figura 4.45 – Circuitos equivalentes (CEs) empregados para o ajuste dos diagramas de impedância de chapa de aço eletrogalvanizado protegida com camada de passivação de Cr(III) e Co (II) e imersa em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹. CE utilizado para ajustar o diagrama de 1h (a), até 24 h (b) até 72 h de ensaio. (c)



Figura 4.46 – Resultados experimentais em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ e ajustes com os circuitos equivalentes da Figura 4.45 para amostra de aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co (II). Diagrama obtido após 1h (a), 24 h (b) e 52 h (c) de ensaio.



Os resultados dos ajustes dos diagramas da Figura 4.44 com os CEs da Figura 4.45, Tabela 4.3, mostram que as componentes capacitivas aumentam e as resistivas diminuem com o tempo de ensaio, o que é decorrente do efeito agressivo do eletrólito sobre o substrato exposto. A única exceção a esta tendência foi observada para o elemento resistivo BF (R(corr)), que apresentou um ligeiro aumento entre os ensaios realizados com 52h e 72 h de imersão, correspondendo ao período onde houve certa estabilidade da resposta de impedância. Este comportamento repete a resposta do experimento na solução menos concentrada, e que foi atribuído à precipitação de produtos de corrosão estáveis sobre a superfície do eletrodo.

Tabela 4.3– Valores dos elementos passivos obtidos através do ajuste com os circuitos equivalentes da Figura 4.45 dos diagramas de impedância para o aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II) durante imersão em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹.

t (b)	R (sol)	CPE(pas)	n (noc)	R(pas)	CPE(gal)	n (aal)	R(gal)	W (R)		CPE(cor)	n	R(cor)	Chi
t (n)	($\Omega \text{ cm}^2$)	(µF cm ⁻² s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n (pas)	(k Ω cm ²)	(µFcm ⁻² s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n (gai)	(k Ω cm ²)	(k Ω cm ²)	VV(F)	(µFcm ⁻ ² s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	(cor)	$(k\Omega \ cm^2)$	Chi
1	185	5,1	0,92	4,2	11,2	0,61	267						0,002
4	186	6,1	0,91	2,6	11,7	0,67	203	1260	0,5				0,001
24	38	8,9	0,92	0,16	20	0,78	43	144	0,45				0,0004
52	116				30	0,77	39			188	0,92	28	0,0005
72	164				35	0,77	31			285	0,84	43	0,001

A comparação, para o mesmo tempo de ensaio, entre as componentes resistivas da Tabela 4.3 com as da Tabela 4.2 (0,01 mol L⁻¹) mostra uma queda nos valores desta variável com o aumento da concentração da espécie agressiva. A única exceção a esta tendência ocorreu com a componente R(gal) (resistência de transferência de cargas na superfície da camada eletrogalvanizada) que apresentou valores semelhantes nos dois meios para os ensaios realizados após 48 e 72 h, reforçando a hipótese de que o efeito benéfico da precipitação de produtos de corrosão seria responsável pela diminuição do ataque corrosivo.

Os resultados dos ensaios de impedância para o aço eletrogalvanizado em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ estão apresentados na Figura 4.47. Para tempos curtos de imersão (1h e 4 h) os diagramas de Nyquist são caracterizados por um único arco achatado, cujos diagramas de Bode correspondentes mostram claramente a

existência de duas constantes de tempo, sendo uma delas caracterizada por um pequeno ombro BF. Entretanto, a análise mais detalhada dos diagramas de Nyquist para 1 e 4 h de imersão permite detectar uma região retilínea de médias para baixas frequências, o que indica que o processo controlado por difusão determinado nas demais concentrações pelo ajuste com CEs tem seu início antecipado com o aumento da concentração de espécies agressivas, o que é consequência da maior agressividade do eletrólito. Como para as demais condições verifica-se que o módulo da impedância permanece relativamente estável no início do ensaio, entre (1 e 4) h, e que ao final do período de exposição a impedância permanece aproximadamente constante. Porém, a partir de 48 h de ensaio, os diagramas de ângulo de fases (Figura 4.47(c)) revelam o desenvolvimento de um ombro na região AF, o que pode ser consequência da presença de uma camada de produtos de corrosão relativamente espessa, já que, nesta solução, o ataque corrosivo é mais acentuado.

Apesar de qualitativamente semelhantes aos diagramas apresentados nas Figuras 4.40 e 4.44, não foi possível ajustar os diagramas da Figura 4.47 com CEs que exibissem significados físicos compatíveis com os apresentados até agora, portanto esta análise não será realizada para estes ensaios.

A Figura 4.48 apresenta comparações, nas três concentrações de cloreto e para um mesmo tempo de imersão, entre diagramas de EIS para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II). Após uma hora de imersão (Figura 4.48(a)) a impedância é mais elevada para a amostra imersa na solução menos concentrada. Já para as soluções mais concentradas os módulos de impedância são bastante semelhantes, muito embora o diagrama de ângulo de fase na solução 0,1 mol L⁻¹ exiba um ombro pronunciado na região BF mostrando uma segunda constante de tempo e indicando um processo interfacial mais acelerado. Para 24 h de imersão (Figura 4.48 (b)) os diagramas de Nyquist mostram uma diferenciação mais intensa entre as impedâncias nas diferentes concentrações, e os diagramas de ângulo de fase evidenciam mais claramente o aparecimento da constante de tempo BF nas soluções mais concentradas. Para 72 h de ensaio (Figura 4.48(c)) os diagramas de Nyquist são extremamente semelhantes e apresentam impedâncias similares, já os diagramas de ângulo de fase diferenciam mais claramente as constantes de tempo, indicando que, embora com indicação de resistências à corrosão similares, os processos que controlam este fenômeno

possuem influências diferentes nas diversas concentrações. Nestes diagramas é possível distinguir o início do desenvolvimento de uma nova constante de tempo AF na solução mais concentrada, que, como já discutido, pode ser atribuída à presença de uma camada de produtos de corrosão mais espessa. Entretanto é importante destacar que para todas as condições, as impedâncias são da mesma ordem de grandeza, indicando pouca sensibilidade deste tratamento a esta variável, principalmente após os tempos de imersão mais longos.

Figura 4.47 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II). Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância (b) e ângulo de fases (c).



(c)

Figura 4.48 – Comparação entre os comportamentos de impedância nas diferentes concentrações de cloreto para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(III) e Co(II). Diagramas obtidos após 1h (a), 24 h (b) e 72 h (c) de imersão.



4.6.4 RESULTADOS DE EIS PARA O AÇO ELETROGALVANIZADO PROTEGIDO COM CAMADA DE PASSIVAÇÃO DE Cr(VI)

A Figura 4.49 apresenta a resposta de impedância em função do tempo de imersão na solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação obtida em banho contendo íons de Cr(VI). O comportamento foi acompanhado até 72 h. Os diagramas mostram que entre o início e o término do ensaio ocorreu uma diminuição de aproximadamente duas ordens de grandeza no valor do módulo da impedância (Figuras 4.49(a) e (b)), indicando uma grande perda das propriedades protetoras da camada de passivação. No que diz respeito ao número de constantes de tempo observáveis nos diagramas, a representação de Nyquist (Figuras 4.49(a) e (d)) mostra a existência de apenas um arco capacitivo perfeitamente distinguível durante todo o período do ensaio. Já os diagramas de ângulo de fases (Figura 4.49(c)) mostram duas constantes de tempo perfeitamente distinguíveis para os ensaios realizados até quatro h de imersão. Para maiores tempos de experimento os diagramas são caracterizados pela existência de um ombro AF associado à outra constante de tempo em frequências intermediárias (MF). Adotando a interpretação usualmente empregada no estudo de sistemas revestidos com camadas protetoras (FEDRIZZI et al, 1992; ZHANG, et.al, 2005) a constante de tempo AF foi atribuída à camada de passivação de Cr. Já a constante de tempo MF foi associada aos fenômenos interfaciais, mais precisamente ao carregamento da dupla camada elétrica e à reação de transferência de cargas (FEDRIZZI et al, 1992). Estes últimos processos ocorrem na camada de eletrogalvanização, o que é particular para o sistema investigado (ZHANG et al, 2005).

No que concerne à evolução dos fenômenos interfaciais, a Figura 4.49(c) mostra que, com o aumento do tempo de ensaio, a constante de tempo AF se desloca para frequências mais baixas, enquanto ocorre um deslocamento para frequências mais elevadas do fenômeno associado à constante de tempo MF. O primeiro processo indica a deterioração das propriedades dielétricas e protetoras da camada de passivação, enquanto o segundo aponta para a aceleração dos processos interfaciais.

Figura 4.49 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI). Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância (b), ângulo de fases (c) e detalhe dos diagramas de Nyquist para maiores períodos de imersão (d).



Assim como para os ensaios realizados com a amostra protegida com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II), visando melhor acompanhar a deterioração das propriedades anticorrosivas do sistema, os diagramas de impedância foram ajustados com CEs. Devido às características da resposta de impedância do sistema, já discutidas no parágrafo anterior, um CE com apenas duas constantes de

tempo foi empregado, tendo sido o mesmo eficiente para o ajuste dos resultados experimentais durante todo o período de exposição. Entretanto, é importante destacar que os erros nos ajustes de alguns dos elementos para os diagramas obtidos após 48 e 72 h de ensaio foram elevados para o padrão adotado no presente trabalho (próximos a 20% quando para os demais ajustes foi de cerca de 10%), e que estes fatores não diminuíram com o emprego de CEs mais complexos.

A Figura 4.50 apresenta o modelo físico da camada e o CE utilizado para o ajuste. Neste, R(s) refere-se à resistência da solução, R(pas) e CPE(pas) estão associados, respectivamente, à resistência dos poros e à capacitância da camada de passivação e R(gal) e CPE(gal) à resistência de transferência de cargas e ao carregamento da dupla camada elétrica na camada de eletrogalvanização. Durante todo o procedimento CPEs foram utilizados no lugar de capacitores para compensar pela não idealidade da resposta do sistema. A Figura 4.51 apresenta uma comparação entre os resultados experimentais e os ajustados, evidenciando o ajuste relativamente pobre da região AF para o diagrama obtido após 72 h (Figura 4.51(c)).

Figura 4.50 – Modelo físico para chapa de aço eletrogalvanizado protegida por camada de passivação de Cr(VI) e imersa em solução de NaCI 0,01 mol L⁻¹ associado ao circuito equivalente empregado para ajustar os diagramas de impedância com tempo de imersão de até 72 h.



Figura 4.51 – Resultados experimentais em solução de NaCl 0,01 mol L^{-1} e ajustes com o circuito equivalente da Figura 4.50 para amostra de aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação obtida em banho contendo íons de Cr(VI). Diagrama obtido após 1h (a), 24 h (b) e 72 h (c) de ensaio.



Os valores obtidos para os elementos passivos a partir do ajuste dos diagramas da Figura 4.49 com o CE da Figura 4.50 estão apresentados na Tabela 4.4. Verifica-se que a resistência dos poros (R(pas)) sofre uma grande diminuição (quase três ordens de grandeza) durante as primeiras 24 h de ensaio, indicando rápida deterioração das propriedades barreira, apesar da pouca agressividade do eletrólito, permanecendo relativamente constante para maiores períodos de exposição.

As micrografias da Figura 4.6 mostram a presença de microfissuras na microestrutura da camada de conversão de Cr(VI) onde se iniciam os processos de corrosão (Figura 4.7), tendo sido este aspecto já evidenciado por outros autores que estudaram o comportamento de corrosão deste tipo de camada de conversão (MARTYAK.; MCCASKIE; HARRISON, 1996). A grande diminuição no valor de R(pas) verificada durante as primeiras 24 h de ensaio indica que houve alargamento ou aumento na quantidade de fissuras, facilitando o acesso do eletrólito agressivo até a camada de zinco. No que se refere à capacitância da camada de passivação, a mesma aumenta um pouco mais de duas vezes durante o período de ensaio, indicando a absorção de eletrólito ou a diminuição de sua espessura devido à interação com o meio agressivo.

Os valores apresentados na Tabela 4.4 mostram ainda que a resistência de transferência de cargas (R(gal)) diminui em mais de uma ordem de grandeza durante as primeiras 24 h de ensaio, mostrando uma aceleração dos processos interfaciais, provavelmente como consequência da diminuição das propriedades barreira da camada de conversão. Durante este mesmo período a capacitância da dupla camada elétrica (CPE(gal)) aumenta em mais de uma ordem de grandeza, indicando um aumento da área molhada. Para os ensaios realizados após 48 e 72 h, CPE(gal) sofre apenas um pequeno aumento, enquanto R(gal) continua a cair acentuadamente, indicando que os produtos de corrosão formados não são protetores.

Tempo (h)	R (sol) (Ohm cm ²)	CPE(pas) (μF cm ⁻ 2 s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n(pas)	R(pas) (kOhm cm²)	CPE(gal) (μFcm ⁻ ² s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n(gal)	R(gal) (kOhm cm²)	Chi quadrado
1	172	4,65	0,71	172	0,63	0,82	3920	0,0004
4	176	5,36	0,72	34	1,7	0,86	2790	0,001
24	195	7,53	0,82	0,65	9,2	0,81	300	0,0006
48	170	11,5	0,72	0,6	11,0	0,83	44	0,001
72	161	10,3	0,70	0,82	13,4	0,79	28	0,0009

Tabela 4.4 – Valores dos elementos passivos obtidos por meio do ajuste com o circuito equivalente da Figura 4.50 dos diagramas de impedância para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI) durante imersão em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹.

Os resultados dos ensaios de EIS para o aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação obtida em banho contendo íons Cr(VI) e imerso em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ estão apresentados na Figura 4.52. Como para os demais ensaios já discutidos, verifica-se a queda em mais de uma ordem de grandeza nos valores de impedância com o aumento do tempo de imersão, o que é consequência da deterioração progressiva da resistência à corrosão da amostra. Até 4 h de ensaio duas constantes de tempo (Figura 4.52(c)) definem o arco capacitivo achatado observado no diagrama de Nyquist. Porém a partir de 24 h estes diagramas são caracterizados por dois arcos capacitivos (Figura 4.52(d)) e o processo fica definido pela existência de três constantes de tempo (Figura 4.52(c)) na faixa de frequência investigada.

Figura 4.52 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI). Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância (b), ângulo de fases (c) e detalhe dos diagramas de Nyquist para maiores períodos de imersão (d).



Os diagramas de impedância da Figura 4.52 foram ajustados com os CEs apresentados na Figura 4.53. O circuito (a) corresponde ao mesmo utilizado para o ajuste dos diagramas na solução 0,01 mol L⁻¹. No circuito (b) foi adicionado um outro par R//CPE para ajustar o arco capacitivo BF, que se desenvolve a partir de 24 h de imersão, e foi atribuído a um processo faradaico associado à corrosão (BONORA;et al, 1996). O modelo físico para a camada nesta condição é semelhante ao apresentado na Figura 4.42(b), com a diferença de que o elemento de Warburg foi substituído pelo par R//CPE. A Figura 4.54 mostra a comparação entre diagramas experimentais e ajustados para alguns tempos de imersão selecionados e a Tabela

4.5 apresenta os resultados globais do processo de ajuste, que, para este grupo de experimentos, apresentou erros inferiores a 10% para todos os elementos ajustados.

Figura 4.53 – Circuitos equivalentes (CEs) empregados para o ajuste dos diagramas de impedância para chapa de aço eletrogalvanizado protegida com camada de passivação Cr(VI) imersa em solução NaCI 0,05 mol L⁻¹. CE utilizado para ajustar os diagramas até 4 h (a), e a partir de 24 h (b) de ensaio.



Figura 4.54 – Resultados experimentais em solução de NaCl 0,05 mol L^{-1} e ajustes com os circuitos equivalentes da Figura 4.53 para amostra de aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI). Diagrama obtido após 1h (a) e 24 h (b) de ensaio.



Os resultados apresentados na Tabela 4.5 mostram que, assim como para o ensaio realizado na solução 0,01 mol L⁻¹, os elementos resistivos diminuem e os capacitivos aumentam com o tempo de imersão, como consequência da aceleração dos processos corrosivos. Por sua vez a comparação destes resultados com aqueles da Tabela 4.4 mostra que, para tempos curtos de imersão, tanto R(pas) como R(gal) são aproximadamente uma ordem de grandeza inferiores na solução mais concentrada, indicando uma grande sensibilidade desta camada de passivação ao aumento da concentração de cloretos.

Tempo (h)	R(s) (Ω cm²)	CPE(pas) (μF cm ⁻ ² s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n	R(pas) (kΩ cm²)	СРЕ(gal) (µFcm ⁻ 2 s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n	R(gal) (kΩ cm²)	СРЕ(cor) (µFcm ⁻² s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n	R(cor) (k Ω cm ²)	Chi
1	196	4,97	0,75	13,9	4,3	0,74	496				0,0004
4	178	6,4	0,78	4,5	7,1	0,75	251				0,0006
24	150	14,0	0,79	2,15	8,3	0,8	25	423	0,82	25,6	0,0002
48	154	22,5	0,7	2,6	8,45	0,85	21	854	0,90	29,5	0,0002
72	201	22,7	0,7	2,3	18,5	0,81	7,4	1615	0,81	12	0,0006

Tabela 4.5 – Valores dos elementos passivos obtidos através do ajuste com os circuitos equivalentes da Figura 4.53 dos diagramas de impedância para o aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação de Cr(VI) durante imersão em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹.

A Figura 4.55 apresenta os diagramas de impedância para o aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação obtida em banho contendo íons Cr(VI) durante imersão na solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Verifica-se uma grande queda na impedância entre 1 e 26 h de imersão. Já a partir de 26 h de ensaio a impedância permaneceu relativamente constante, havendo o claro desenvolvimento de uma constante de tempo BF. O comportamento observado indica a aceleração das reações de transferência de cargas na interface em relação ao início do experimento, e o desenvolvimento de um novo processo interfacial que passa a ser a etapa controladora do processo corrosivo. Na região AF, os diagramas de ângulo de fases (Figura 4.55(c)) mostram que, com o tempo de ensaio, ocorre um pequeno deslocamento da constante de tempo associada à camada de passivação para frequências mais baixas, indicando a deterioração de suas propriedades protetoras. Assim como ocorreu com os ensaios realizados na amostra protegida com a camada

de passivação de Cr(III) e Co(II) não foi possível ajustar os diagramas de impedância com um CE que apresentasse significado físico adequado.

Figura 4.55 – Comportamento de impedância em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI). Diagramas de Nyquist (a), módulo da impedância (b), ângulo de fases (c).









(C)

A Figura 4.56 apresenta comparações entre diagramas de EIS, nas três concentrações de cloreto e para um mesmo tempo de imersão, para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI). Para 1 e 24 h de imersão (Figuras 4.56(a) e 4.56(b)) a impedância é superior na solução mais diluída, enquanto nas duas outras soluções os módulos de impedância são semelhantes. Entretanto, para o tempo mais curto de ensaio (Figura 4.56(a)), apenas duas constantes de tempo são distinguíveis em todos os diagramas de ângulo de fases, indicando mecanismos semelhantes nas três concentrações para a faixa de frequência investigada, enquanto após 24 h de ensaio (Figura 4.56(b)) uma terceira constante de tempo é visível na região BF dos diagramas obtidos nas duas soluções com maiores concentrações de cloreto, indicando um processo interfacial mais complexo.

Após 48 h (Figura 4.56(c)) todas as impedâncias são da mesma ordem de grandeza. Porém, a amostra imersa na solução 0,01 mol L⁻¹ de NaCl não exibe a constante de tempo BF. Isto sugere que os produtos de corrosão formados em maior quantidade nas soluções mais concentradas podem exercer um efeito positivo na resistência à corrosão das amostras. Assim, apesar das reações de transferência de cargas serem mais rápidas nas soluções com 0,05 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹ de NaCl o módulo da impedância é semelhante ao obtido na solução com 0,01 mol L⁻¹. De fato, ao compararmos os valores de R(pas), a partir de 24 h, determinados com o ajuste com CEs dos diagramas de impedância nas soluções 0,01 (Tabela 4.4) e 0,05 mol L⁻¹ (Tabela 4.5) verifica-se que eles são superiores na solução mais concentrada, indicando um papel positivo destes produtos no bloqueio dos poros e consequente acesso de espécies agressivas à superfície do substrato.

Figura 4.56 – Comparação entre os comportamentos de impedância nas diferentes concentrações de cloreto para o aço eletrogalvanizado protegido com camada de passivação de Cr(VI). Diagramas obtidos após 1 (a), 24 (b) e 48 (c) h de imersão.



4.6.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE EIS PARA O AÇO ELETROGALVANIZADO PROTEGIDO COM AS CAMADAS DE PASSIVAÇÃO DE Cr(III) E Co(II) OU Cr(VI)

Nesta seção será apresentada uma análise comparativa sobre o desempenho de EIS do aço eletrogalvanizado protegido com as camadas de passivação de Cr(III) e Co(II) ou de Cr(VI). Como os resultados dos ensaios de EIS das amostras protegidas com a camada de copolímero foram nitidamente inferiores aos das demais amostras, e pela resposta altamente complexa deste sistema particular, o mesmo não foi incluído neste item final.

A Figura 4.57 mostra a comparação entre o desempenho das amostras protegidas com os dois tratamentos na solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ para diferentes tempos de imersão. Observa-se que após 1h de ensaio (Figura 4.57(a)) a impedância da amostra protegida com a camada de Cr(VI) é quase uma ordem de grandeza superior à da amostra protegida com Cr(III) e Co(II). No intervalo de frequência investigado os dois sistemas exibem duas constantes de tempo, indicando processos semelhantes. Após 24 h de imersão (Figura 4.57(b)), o módulo da impedância da amostra protegida com a camada de Cr(III) e Co(II) torna-se ligeiramente superior. Porém, o ajuste dos diagramas com CEs mostrou a existência de apenas duas constantes de tempo para a amostra com camada de passivação de Cr(VI) (Figuras 4.50 e 4.51) e de três constantes de tempo para a amostra protegida com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II) (Figuras 4.42(b) e 4.43(b)). Isto indica uma cinética mais acelerada para a reação de transferência de cargas nesta última amostra, mas aponta para uma importante contribuição da impedância de Warburg para a impedância total e para o controle do processo (Tabela 4.2). Para 72 h de imersão (Figura 4.57(c)), a diferença relativa entre os módulos de impedância das duas amostras fica ainda mais acentuada, com a impedância BF da amostra protegida com camada de Cr(III) e Co(II) apresentando-se nitidamente superior, indicando que este último sistema apresenta um comportamento mais estável.

Figura 4.57 – Comparação entre os comportamentos de impedância para o aço eletrogalvanizado protegido com camadas de passivação de Cr(III) e Co(II) ou Cr(VI) em solução de NaCI 0,01 mol L⁻¹. Diagramas obtidos após 1 (a), 24 (b) e 72 h (c) de imersão.



O ajuste dos diagramas de impedância para as amostras protegidas com as duas camadas de passivação à base de Cr mostrou que os sistemas evoluem diferentemente durante o intervalo de tempo em que o comportamento de corrosão foi monitorado (Figuras 4.41 e 4.50). Assim sendo, para alguns dos parâmetros determinados por meio do ajuste, não é possível uma comparação direta da evolução durante todo o período de ensaio. A Figura 4.58 apresenta a comparação entre os resultados dos ajustes com CEs para os parâmetros R(pas) e CPE(pas), associados, respectivamente, à resistência dos poros e à capacitância da camada de passivação, e R(gal) e CPE(gal), que correspondem à resistência de

transferência de cargas e ao carregamento da dupla camada elétrica. Os diagramas mostram que, para as duas constantes de tempo, os CPEs aumentam mais rapidamente para o substrato protegido com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II), o que indica uma deterioração mais rápida das propriedades dielétricas da camada de passivação (CPE(pas)) e um aumento da área molhada (CPE(gal)). Entretanto, quando se analisa a evolução dos elementos resistivos verifica-se que a variação de R(pas) é mais intensa para o substrato protegido com a camada de passivação de Cr(VI) e que, ao final do período de ensaio, R(gal) é ligeiramente superior e mais estável para o substrato protegido com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II), indicando que as reações interfaciais estão mais controladas. Como já discutido anteriormente, este comportamento pode estar associado à formação de produtos de corrosão estáveis sobre a amostra protegida com esta última camada de conversão, que serviriam para bloquear os processos corrosivos.

Figura 4.58 – Evolução com o tempo de imersão dos parâmetros determinados através dos ajustes com CEs dos diagramas de impedância para o aço eletrogalvanizado imerso em solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹. Símbolos cheios resistências, símbolos abertos elementos de fase constante (CPE). Fonte Tabelas 4.2 e 4.4.



Na Figura 4.59 está apresentada a comparação entre as respostas de impedância para as amostras protegidas com as duas camadas à base de Cr na solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ para diferentes tempos de imersão. Assim como para a solução mais diluída, verifica-se que a impedância da amostra protegida com a camada de passivação de Cr(VI) é superior para períodos de imersão mais curtos, porém, posteriormente, esta tendência se inverte. A Figura 4.60 mostra a comparação entre os resultados dos ajustes com CEs para os parâmetros R(pas) e CPE(pas) (Figura 4.60(a)) e R(gal) e CPE(gal) (Figura 4.60(b)). Também para esta condição verifica-se que, ao final do período de ensaio, R(gal) para a amostra protegida com a camada

de passivação de Cr(III) e Co(II) é superior, indicando uma maior dificuldade para a ocorrência das reações de transferência de cargas na interface, apesar dos resultados associados às propriedades da camada de passivação terem apresentado sensível deterioração. Estes resultados reforçam a hipótese de que os produtos de corrosão formados durante à exposição ao meio agressivo contribuem de maneira decisiva para a resistência à corrosão deste tipo de revestimento em particular.

Figura 4.59 – Comparação entre os comportamentos de impedância para o aço eletrogalvanizado protegido com camadas de passivação de Cr(III) e Co(II) ou Cr(VI) em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹. Diagramas obtidos após 1 (a), 4 (b), 24 (c) e 72 h (d) de imersão.





Figura 4.60 – Evolução com o tempo de imersão dos parâmetros determinados através dos ajustes com CEs dos diagramas de impedância para o aço eletrogalvanizado imerso em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹. Símbolos cheios resistências, símbolos abertos elementos de fase constante (CPE). Fonte Tabelas 4.3 e 4.5.



As comparações entre as respostas de impedância para as amostras protegidas com as duas camadas à base de Cr na solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para diferentes tempos de imersão são apresentadas na Figura 4.61. Os resultados mostram que, para 1h de ensaio (Figura 4.61 (a)), o módulo impedância para o aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação de Cr(VI) é maior que para a amostra protegida com camada de Cr(III) e Co(II). Para 24 h de ensaio o módulo da impedância se torna praticamente igual para as duas amostras. A partir de 48 h de ensaio, o módulo da impedância é nitidamente superior para a amostra protegida com a comedância é nitidamente superior para a amostra protegida com a comedância é nitidamente superior para a amostra protegida com a camada de C(III) e Co(II). Repetindo o comportamento das amostras ensaiadas nas outras duas concentrações.

Figura 4.61 – Comparação entre os comportamentos de impedância para o aço eletrogalvanizado protegido com camadas de passivação de Cr(III) e Co(II) ou Cr(VI) em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Diagramas obtidos após 1 (a), 24 (b), 48(c) e 72 h (d) de imersão.



Os resultados apresentados neste item confirmam que, assim como verificado nos ensaios de polarização, para tempos curtos de imersão a resistência à corrosão do aço eletrogalvanizado protegido com a camada de passivação à base de Cr(VI) foi superior nas três concentrações de cloreto investigadas. Entretanto, os ensaios de EIS, que permitem acompanhar o comportamento de corrosão com o tempo de imersão, revelaram que as amostras protegidas com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II) apresentaram um comportamento global mais estável (menor queda

da impedância com o tempo de imersão), e que, em função desta maior estabilidade, para períodos mais longos de ensaio passa a apresentar maior módulo de impedância.

É amplamente conhecido que as camadas de conversão de cromato apresentam a capacidade de autorregeneração (JEFFCOATE et al, 2000; ZHANG et al, 2005), sendo esta uma das principais razões de sua ampla utilização na área de tratamento de superfície. Zhang et al. (2005), investigando a proteção contra a corrosão do Zn com camadas de conversão de Cr(III) e de Cr(VI), verificaram que, para esta última camada, ocorria um aumento da impedância entre os ensaios realizados após 0,5 e 1h de imersão, decrescendo para o ensaio realizado após 1,5 h de imersão. Zhang et al. (2005) argumentam que o aumento inicial da impedância deve-se ao fato de que os íons Cr(VI) necessitam de um certo tempo para migrar até as regiões defeituosas reparando-as. Por outro lado, como a redução do Cr(VI) a Cr(III) é irreversível e os íons Cr(VI) também são lixiviáveis pela solução, uma vez que as espécies móveis e solúveis de Cr(VI) tenham sido consumidas o sistema não seria mais capaz de manter a passivação em toda a superfície ocorrendo a queda da impedância. Portanto a diminuição da impedância deve estar vinculada à diminuição da capacidade da camada em se autorregenerar.

Por outro lado, para a camada de Cr(III) e Co(II), como já discutido anteriormente, a formação de produtos de corrosão estáveis parece ter um papel fundamental na proteção oferecida pela mesma. Estes produtos atuariam como barreira efetiva contra as espécies agressivas, provavelmente o oxigênio, estabilizando a resposta de impedância da amostra com o tempo de ensaio (TOMACHUK.; ELSNER; DI SARLI, 2012).

4.7 ENSAIOS DE EXPOSIÇÃO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA

Os ensaios de exposição em câmara de névoa salina é uma das metodologias mais utilizadas por industriais para avaliação da resistência à corrosão de revestimentos protetores. Neste trabalho estes ensaios foram realizados para amostras protegidas com os diferentes tratamentos de passivação. A Tabela 4.6 resume os resultados encontrados.

Em concordância com o que foi observado em todos os ensaios eletroquímicos, as amostras protegidas com a camada de passivação de copolímero de etileno apresentaram o pior desempenho, exibindo corrosão branca generalizada após apenas 24 h de ensaio (Figura 4.62(c)). Por sua vez as amostras protegidas com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II) apresentaram evidente manchamento, porém sem sinal de corrosão (Figura 4.62(b)), e as amostras protegidas com a camada de passivação de Cr(VI) apresentaram descoloração (Figura 4.62(a)).

O acompanhamento do desenvolvimento da corrosão na amostra protegida com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II) mostrou o aparecimento de pontos pretos a partir de 48 h de ensaio e o desenvolvimento de corrosão branca a partir de 168 h de exposição (Figura 4.63(a)). Por sua vez uma das amostras protegidas com a camada de passivação de Cr(VI) apresentou pontos pretos a partir de 72 h de exposição e corrosão branca a partir de 168 h (Figura 4.63(b)).

Tempo	24 h	48 h	72 h	96 h	168 h	192 h
Copolímero de etileno	CB geral					
Camada de passiva- ção de Cr(III) e Co(II)	Manchas	PP (3)		Aumentou PP (3)	CB (3)	Aumentou CB (3)
Camada de passi-	Esmaeceu		PP (1)	PP (1)	CB (3)	Aumentou CB (3)
vação de Cr(VI)				CB (1)		

Tabela 4.6 – Compilação dos resultados dos ensaios em câmara de névoa salina para a chapa de aço eletrogalvanizado protegida com diferentes tratamentos de passivação.

CB = corrosão branca

PP = pontos pretos

Os números entre parênteses significam a quantidade de amostras atingidas pelo processo.
Figura 4.62 – Corpos de prova de aço eletrogalvanizado protegidos com as diferentes camadas de passivação após 24 h de exposição à câmara de névoa salina. Camada de passivação obtida em: banho contendo Cr(VI) (a), em banho contendo Cr(III) e Co(II) (b) e banho contendo copolímero de etileno (c).



(a)







Figura 4.63 – Corpos de prova de aço eletrogalvanizado protegidos com camada de passivação de Cr(VI) (a) e com camada de passivação de Cr(III) e Co(II) (b) após 168 h de exposição à câmara de névoa salina.



(a)



(b)

De uma maneira geral os resultados dos ensaios em câmara de névoa salina apresentaram boa concordância com os ensaios eletroquímicos. Foi verificado um desempenho muito ruim para a camada de passivação obtida a partir do banho contendo copolímero de etileno e um papel importante dos produtos de corrosão para o desempenho da camada de passivação obtida em banho contendo íons Cr(III) e Co(II). Estas camadas, apesar de terem apresentado desenvolvimento da corrosão em um intervalo de tempo menor que as obtidas no banho contendo íons Cr(VI), apresentaram progressão de corrosão branca de maneira uniforme, não

evoluindo de modo imediato para corrosão vermelha, mostrando que o produto de corrosão é estável, diminuindo a velocidade de corrosão do Zn e protegendo o substrato de aço subjacente.

5. CONCLUSÕES

 Neste trabalho foi estudada a resistência à corrosão, em meio de NaCl com diferentes concentrações, de chapas de aço eletrogalvanizado, e que foram protegidas com tratamentos de passivação ambientalmente amigáveis visando substituir os tratamentos à base de cromato utilizados atualmente na indústria de tratamento de superfície. As principais conclusões obtidas a partir dos resultados experimentais foram:

- Em concordância com a literatura, as observações por MEV mostraram que os defeitos gerados provavelmente pelo fato das amostras não serem enxaguadas antes da secagem nas diferentes camadas são pontos preferenciais para início do processo corrosivo.

- As análises por DRX das amostras após imersão nos diferentes eletrólitos mostraram que os principais produtos de corrosão formados e que possuem estrutura cristalina são a simoncoleita (Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O) e a zincita (ZnO) formando uma rede que bloqueia as regiões ativas e dificulta a difusão de O2 reduzindo a corrosão do zinco, concordando com os resultados obtidos(QU, 2005; VERA, 2013).

- O potencial de circuito aberto das amostras diminui com o aumento da concentração de cloretos, independentemente da presença da camada protetora, indicando que o aumento da concentração de espécies agressivas faz com que o sistema se comporte de maneira menos nobre. Por sua vez, a aplicação das camadas aumenta o potencial de circuito aberto do aço eletrogalvanizado em relação ao aço não protegido. Entretanto, para uma determinada concentração de cloreto, dentro do limite de reprodutibilidade do presente estudo, não foi possível avaliar o efeito do tipo de tratamento sobre o potencial de circuito aberto do aço eletrogalvanizado.

- As curvas de polarização anódica e catódica, obtidas após imersão durante uma h nos eletrólitos com diferentes concentrações de cloreto, mostraram maior proteção contra a corrosão (menores densidade de corrente) para as camadas de passivação na seguinte ordem: Cr(VI) > Cr(III) e Co(II) > copolímero de etileno. As curvas de polarização catódica mostraram claro controle por difusão, confirmando ser a redução do oxigênio a principal reação catódica, como indicado na literatura. Os ensaios de impedância confirmaram a queda da resistência à corrosão das amostras com o aumento da concentração de cloreto. Estes ensaios mostraram também que, para tempos curtos de imersão (até 24 h), a impedância diminui na seguinte ordem: Cr(VI) > Cr(III) e Co(II) > copolímero de etileno, o que está de acordo com o verificado nas curvas de polarização.

- O acompanhamento da resposta de impedância em função do tempo de imersão nos diferentes eletrólitos do aço eletrogalvanizado protegido com os três tratamentos de passivação mostrou queda contínua da resistência à corrosão. Entretanto, para as amostras protegidas com a camada de passivação obtida em banho de Cr(III) e Co(II), foi verificado que após 24 h de ensaio a resposta de impedância tende a se tornar relativamente estável, o que foi atribuído ao bloqueio da superfície por produtos de corrosão estáveis. Nos resultados obtidos neste trabalho, esta hipótese foi apoiada pelo ajuste dos diagramas de impedância com circuitos equivalentes e também pela observação da superfície por MEV.

- Os ensaios em câmara de névoa salina apoiaram os resultados dos ensaios eletroquímicos. Neste sentido, a amostra de aço eletrogalvanizado protegido com camada de copolímero de etileno apresentou desenvolvimento de corrosão branca e vermelha em tempos de ensaio bem inferiores às demais. No que concerne às amostras protegidas com a camada de passivação de Cr(III) e Co(II), foi verificado que a corrosão branca tem seu início antes da amostra protegida com a camada de passivação de Cr(VI), porém o progresso do processo corrosivo se mostrou semelhante para as duas amostras, comprovando a estabilidade dos produtos de corrosão formados no primeiro tipo de camada de passivação.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, a sugestão mais imediata seria aplicar um revestimento orgânico sobre as amostras de aço eletrogalvanizado protegido com as camadas de passivação produzidas a partir de banho contendo íons de Cr(III) e Co(II) ou de Cr(VI) e acompanhar o comportamento de corrosão por ensaios acelerados e por ensaios eletroquímicos. A técnica de SVET seria particularmente recomendável para avaliar a precipitação de produtos de corrosão estáveis no interior de defeitos artificiais produzidos nas amostras revestidas.

- Empregar a técnica de XPS para melhorar caracterizar a camada de passivação de Cr(III) e Co(II) no que se refere à composição e a possível distribuição dos íons Co ao longo de sua espessura. Esta técnica também seria adequada para análise dos produtos de corrosão para melhor avaliar a composição química dos mesmos.

 Aplicar a camada de passivação de Cr(III) e Co(II) sobre a liga Zn-Co eletrogalvanizada e comparar o comportamento com aquele obtido para a camada de passivação contendo apenas Cr(III).

7. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E.; DIAMANTINO, T.C.; FIGUEIREDO, M. O; SÁ, C. Oxidizing Alternative Species to Chromium VI in Zinc Galvanized Steel Surface Treatment, A Morphological and Chemical Study, **Journal of the Electrochemical Society, v. 106**, p. 8-17. 1998.

ALVARADO, L. S.; HERNANDEZ, S. L.; REYNA R. Evaluation of Corrosion Behavior of Galvanized Steel Treated with Conventional Conversion Coatings and a Chromate-Free Organic Inhibitor, International Journal of Corrosion, v 2012, p8.2012.

ARENAS, M.A.; DE DAMBORENEA, J.J Surface Characterization of Cerium layers on Galvanised Steel, **Surface and Coatings Technology**, v.187, p.320-325. 2004.

ASTM G85-11. Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing, Disponível no site.http://www.ascott-analytical.com/ASTMG85/. Acessado em 27/01/2015.

ASTMB-117. Salt Spray(Fog) Testing, Disponível no site: <u>www.astm.org/Standards/B117.htm</u>, Acessado em 27/01/2015.

ASTMG84-89 (2012). Standard Practice for Measurement of Time-of-Wetness on Surfaces Exposed to Wetting Conditions as in Atmospheric Corrosion Testing,Disponível no site: <u>http://www.standard.no/no/Nettbutikk/produktkatalogen/Produktpresentasjon/?Produc</u> <u>tID=293337</u>, Acessado em 27/01/2015.

BASTOS, A.C.; FERREIRA, M.G.S.; SIMÕES, A.M.P. Effects of Mechanical Forming on the Corrosion of Electrogalvanized Steel, **Corrosion Science**, v.69, p. 87-96, 2013.

BELLEZE T.; ROVENTI, G.; FRATESI, R. Electrochemical study on the corrosion resistance of Cr III-based conversion layers on zinc coating, **Surface and Coatings Technology. v.155, (2–3)**, 17, p. 221–230, 2002.

BERGER, R.; BEXELL, U;. GREHK, T.M; HORNSTROM, S.E. A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods, **Surface and Coatings Technology**, v.202, p.391-397, 2007.

BERTORELLE, E. Trattato di galvanotecnica, Milano, Ulrico Hoelpi Editore, p.871,

1977.

BIBBER, J. An Overview of Non Hexavalent Chromium, Conversion Coating, **Metal Finishing**, **v.100**, p.98-102, 2002.

BIKULCIUS, G.; RUCINSKIENE, A.; SUDAVICIUS, A.; BUROKAS, V.; GRIGUCEVICIENE, Cerium–permanganate conversion coatings for a Zn–Co alloy, **Surface and Coatings Technology, v. 203**, p. 115-120, 2009.

BONORA, P.L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating underpaint Corrosion, **Electrochimica Acta, v. 41(7/8)**, p. 1073-1082, 1996.

BRADASCHIA C. Corrosão e tratamentos superficiais dos metais, São Paulo. Ed. Associação Brasileira de metais.v.1. p.504. 1971.

BUCHHEIT, R.G.; CUNNINGHAM, M.; JENSEN, H.; KENDIG, M.W.; MARTINEZ M.A., **Corrosion test e Standards**, Robert Baboian , **v. 54**, p. 61-78, 1998.

CAI, M; PARK S.M. Oxidation of zinc in Alkaline Solutions studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy, **Jornal Electrochemical**, v.143(12), p.3895-3902,1996.

CASTRO, Y.; FERRARI, B., MORENO, R.; DURÁN, A. Coatings produced by electrophoretic deposition from nano-particulate silica sol–gel suspensions ,**Surface** & Coatings Technology v.182, p.199-203, 2004.

CHANDRASEKAR M. S.; SRINIVASAN S.; PUSHPAVANAM M. Properties of Zinc alloy electrodeposits produced from acid and alkaline electrolytes, **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.13, p.781–789, 2009.

CHANG, Y.T.; WEN, N.-T; CHEN, W.K. GER, M.D.; PAN, G.T.; YANG, T.C.K., The effects of immersion time on morphology and electrochemical properties of the Cr(III)-based conversion coatings on zinc coated steel surface. **Corrosion Science**, **v. 50**, p. 3494-3499, 2008.

CHEN, Z.Y.; PERSSON, D.; LEYGRAF, C., Initial NaCI-particle induced atmospheric corrosion of zinc-Effect of CO₂ and SO₂, **Corrosion Science**, **v.50**, p. 111–123, 2008.

CHO, K.W.; RAO, V. S; KWON H. S., Microstructure and electrochemical characterization of trivalent chromium based conversion coating on zinc, **Science Direct**, v.52, p.4449–4456, 2007.

CONDE, A; ARENAS, M.A.; DAMBORENEA J.J., Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel, **Corrosion Science v.53**, p. 1489–1497, 2011.

CRESPO, M.A.; BUSTAMANTE, E.; HUERTA, A.M.; GÓMEZ, F.J; RODIL S.E.; VELA A., Synthesis and Characterization of Chromate Conversion Coatings on Galvalume and Galvanized Steel Substrates, **Metallurgical and Materials Transactions, v. 40A**, p.1631-1644, 2009.

CREUS, J.; BREZAULT, F.; REBERE, C.; GADOULEAU, M., Synthesis and characterization of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate, **Surface & Coatings Technology**, **v.200**, p.4636-4645, 2006.

Cr (VI)-2012 <u>; Disponivel no site https://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/</u>, Acesso em 27/07-2013.

^aDA SILVA, C.G; CORREIA, A.N; NETO P.; MARGARIT, I.C.P.; MATTOS, O.R. Study of conversion coating obtained from Tungstate Phosphonic Acid Solution, **Corrosion Science**, v.47, p.709-722, 2005.

^bDA SILVA, C.G.; MARGARIT-MATTOS, I.C.P. MATTOS, O.R; PERROT, H.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V. The molybdate zinc conversion process, **Corrosion Science v.51**, p151-158, 2009.

D'ALKAINE, C.V; BOUCHERIT, M.N. Potentiostatic Growth of ZnO on Zn: Application of an Ohmic Model. **Journal of the Electrochemical Society v.144**, p.3331, 1997.

DATTILO M. Polarization and Corrosion of Electrogalvanized Steel-Evaluation of Zinc Coatings Obtained from Waste-Derived Zinc Electrolytes, **Journal of the Electrochemical Society 132(11)**, p. 2557-2561, 1985.

DEFLORIAN, F.; FEDEL, M.; ROSSI, S.; KAMARCHIK, P., Evaluation of mechanically treated cerium(IV) oxides as corrosion inhibitors for galvanized steel. **Electrochimica Acta**, **v.56(23)**, p.7833-7844, 2011.

^aDE LEVIE, R., On porous electrodes in electrolyte solutions; –IV, **Electrochemical Acta, v.30**, p.1231-1245, 1964.

^bDE LEVIE, R.; VOGT A., On the electrochemical response of rough electrodes: Part II. The transient response in the presence of slow faradaic processes. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.281, p.23-28, 1990.

DE LIMA-NETO, P; CORREIA, A. N. ;. COLARES R. P; ARAUJO, W. S., Corrosion Study of Electrodeposited Zn and Zn-Co Coatings in Chloride Medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society, v.18(6)**, p. 1164-1175, 2007.

DUARTE, R.G.; BASTOS, A.C.; CASTELA, A.S.; FERREIRA, M.G.S., A comparative study between Cr(VI)-containing and Cr-free films for coil coating systems, **Progress** in organic coatings, v.52, p. 320-327, 2005.

EI-FEKI, A.A; WALTER G.W., Corrosion rate measurements under conditions of mixed charge transfer plus diffusion control including the cathodic metal ion deposition partial reaction, **Corrosion Science 42**, p. 1055–1070, 2000.

EICHINGER, E.; OSBORNE, J.; VAN CLEAVE, T. A., Aerospace industry progress report. **Metal Finishing, v. 95, (3)**, p. 36,38,40-41,1997.

EL-MAHDI, G.A.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. Electrochemical Corrosion Monitoring of Galvanized Steel Under Cyclic Wet-Dry Conditions, **Corrosion Science**, v.42, p.183-194, 2000.

Environmental Protection Agency (EPA)-Chromium (VI) 2012, http://www.epa.gov/ncea/iris/subst/0144.htm, Acesso em 27/07/2013.

EPPENSTEINER, F. W; JENKINS, M. R., Chromate conversion coatings, Metal Finishing, v.(1), p. 494-506, 1999.

FAYOMI, O.S.; POPOOLA, A.P.I., An Investigation of the Properties of Zn Coated Mild Steel, International Journal of Electrochemical Science, v.7, p.6555-6570, 2012.

FEDRIZZI, L., CIAGHI, L., BONORA, P.L. FRATESI, R.; ROVENTI, G., Corrosion behaviour of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions; A study by E.I.S, **Journal of Applied Electrochemistry**, **v.22**, p. 247-254, 1992.

FERREIRA J.M; TOMACHUK C.R; DE OLIVEIRA M.; SANTOS W.I; COSTA I. Investigação de tratamentos alternativos à cromatização aplicados sobre eletrogalvanizado. III Congresso Interfinish Latino Americano 58-65, 2012.

FURTADO P. Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas, Imprensa Universitária da UFMG, Belo Horizonte,p.357, 1981.

GABRIELLI, C; KEDDAM, M. F. MINOUFLET-LAURENT, K. OGLE, PERROT, H., "Investigation of Zinc Chromatation, Application of QCM-ICP Coupling," Electrochimica Acta, v.48, p. 965-976, 2003.

GENTIL V., Corrosão, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, v.3, Rio de janeiro, p. 328, 1996.

GIGANDET, M. P.; FAUCHEU, J.; TACHEZ, M., Formation of black chromate conversion coatings on pure and zinc alloy electrolytic deposits: Role of the main constituents, **Surface and Coatings Technology**, v.89, p.285-291, 1997.

GONÇALVES S.C., Estudo do mecanismo de conversão do zinco em presença de ânions alternativos ao cromato. Departamento de Metalúrgica e Engenharia de Materiais da Universidade de Rio de Janeiro, 2007.

GONZÁLEZ, J.A; OTERO, E; BAUTISTA, A; ALMEIDA, E; MORCILLO. M., Use of electrochemical impedance spectroscopy for studying corrosion at overlapped joints, **Progress in Organic Coatings, v.33(1)**, p. 61-67, 1998.

GUO, X.; WANG, Y.; SUN H., Comparative Research on Properties of Trivalent and Hexavalent Passive Film on Galvanized steel, **Advanced Materials Research**, **v. 396-398**, p. 1760-1763, 2012.

HAGANS, P.L; HAAS, C.M. Chromate Conversion Coating. **ASM Handbook of Surface Engineering, v.5**, p. 405-441, 1994.

HAMLAOUI Y.; RÉMAZEILLES C.; BORDES M.; TIFOUTI L.; PEDRAZA , F., Electrodeposition of ceria-based layers on zinc electroplated steel, **Corrosion Science v.52**, p. 1020–1025, 2010.

HIGASHI, K; FUKUSHIMA, H; URAKAWA, T., Mechanism of the Electrodeposition of Zinc Alloys Containing a Small Amount of Cobalt, **Journal of the Electrochemical Society**, v.128(10), p.2081-2085, 1981.

HONG, S.H.; KIM, J.B.; LEE , S.K., The Role of Textures in the Corrosion Resistance of Electrogalvanized Zn Coatings, **Materials Science Forum**, **v.408-412**, p. 1025-1030, 2002.

HOSSEINI M.; SORKHABI A.; GHIASVAND Y. A., Corrosion Protection of Electro-Galvanized Steel by Green Conversion Coating, **Journal of Rare Earths. v. 25(5)**, p.537-543, 2007.

ISSO 8565:2011, Metals and alloys-Atmospheric Corrosion Testing, Disponível no site : <u>https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:8565:ed-2:v1:en</u>, Acesso em 26/01/2015.

ISSO 9227:2012, Corrosion tests in artificial atmospheres-Salt spray tests, Disponível no site <u>https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9227:ed-3:v1:en</u>, Acesso em 26/01/2015.

JEFFCOATE, C.S.; ISAACS, H.S.; ALDYKIEWICZ J.R. A.J.; RYAN, J., Chromate in conversion coatings: a XANES study of its concentration and mobility, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147(2), p. 540-547, 2000.

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

^aKONG, G. LU, J; ZHANG, S; CHE,C; WU,H. A comparative study of molybdate/ silane composite filmes on galvanized steel with different treatment process, **Surface and Coatings Technology v.205**, p.545-550, 2010.

^bKONG, G.; LU J.; WU, H., Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel, **Journal of Rare Earths, v. 27 (1),** p. 164-168, 2009

^aKOSZEGI, S.; DENES, E. Paintability of Traditional and Chromium(VI)-free Conversion Layers on Galvanized Steels, **Materials Science Forum, v. 589**, p. 415-420, 2008.

^bKOSZEGI, S.; FELHOSI, I.; KARMAN, F.H.; KALMAN, E. Temporary corrosion Protection of Galvanised Steel by Coatings containing Cerium, Yttrium and Lanthanum, **Materials Science Forum, v. 473/474**, p. 219-224, 2005.

LABORATORIO DE CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL(LCE). Microscopia eletrônica de Varredura-2012, <u>http://www.lce.dema.ufsc.br</u>, Acesso em 27/07/2013.

LEFEBVRE,Y ; PEZERAT, H. Production of activated species of oxygen during the chromate(VI)-ascorbate reaction: implication in carcinogenesis, Chemical, Research. Toxicoogy, v. 5, p.461-463, 1992.

LE MANCHET, S.; LANDOULSI, J.; RICHARD, C.; VERCHÈRE, D. Study of a chromium-free treatment on Hot-Dip Galvanized steel: Electrochemical behaviour and performance in a saline medium, **Surface and Coatings Technology**, v. **205(2)**, p.475-482, 2010.

LIU, S; SUN, H; SUN, L; FAN H. Effects of pH and Cl⁻ Concentration on Corrosion Behavior of the Galvanized Steel in Simulated Rust Layer, **Corrosion Science**, v.65, p. 520-527, 2012.

LONG, Z.L; ZHOU, Y.C; XIAO L. Characterization of black chromate conversion coating on the electrodeposited zinc–iron alloy, **Applied Surface Science v.218**, p123–136, 2003.

MAC DONALD J. R. Impedance spectroscopy; Models; data fitting and analysis, **Science Direct.Solid State Ionics**, v.176, p1961-1969, 2005.

^aMARTYAK, N.M. Internal Stresses in Zinc Chromate Coating. **Surface and Coatings Technology, v.88**, p.139-146, 1996.

^bMARTYAK, N.M.; MCCASKIE, J.E.; HARRISON, L. Corrosion Behavior of Zinc **Chromate Coatings. Metal Finishing, v. 94**, p. 65-67. 1996.

METROKE, T.L. PARKHILL R.L; KNOBBE, E.T., Passivation of Metals Alloys using sol-gel derived materials, **Progress in Organic Coatings**, v41, p. 233-238, 2001.

MIZUNO, T.; MULKI H., Changes in surface texture of zinc-coated steel sheets under plastic deformation, **Wear**, **v.198**, p. 176-184, 1996.

^aMONTEMOR, M.F., FERREIRA, M.G.S., Analytical characterization of silane films modified with cerium activated nanoparticles and its relation with the corrosion protection of Galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings, v.63**, p.330-337, 2008.

^bMONTEMOR, M.F.; SIMÕES, A.M.; FERREIRA M.G.S. Composition and corrosion behaviour of galvanised steel treated with rare-earth salts: the effect of the cation. **Progress in Organic Coatings, v. 44**, p. 111–120, 2002.

MOTTE, C; MAURY, N ; OLIVIER M.G. ; PETITJEAN J.P. ; WILLEM J.F. Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel. **Surface and Coatings Technology, v.200(7)**, 2005, p. 2366-2375.

MOUANGA, M.; BERÇOT, P.; RAUCH J.Y. Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions.Part I; Corrosion layer characterization, **Corrosion Science**, v.52, p. 3984–3992, 2010.

MZ USINAGEM, O que é o aço, Informação técnica da empresa MZ Usinagem de precisão, Disponível em; <u>http://www.miltonzari.com.br/index.php</u>, <u>Acessado em</u> <u>21/05/2012</u>.

^aORAZEM M.E; TRIBOLLET B. Electrochemical Impedance Spectroscopy, **John Wiley and Sons, Inc. Publication**, p. 518, 2008.

^bORAZEM, M.E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B, A new look at graphical representation of impedance data, **Journal of the Electrochemical Society, v. 154**, p. 89-98, 2006.

OSORIO R W.; SPINELLI E.J., Efeito da Macro e Micro-morfologia estruturais na resistência à corrosão de amostras de zinco puro e da liga Zn –4% Al, **Matéria,v.10(3)**, p.428-436, 2005.

OSORIO E.; VILELA A.C; SAMPAIO C.H. Estudo prospectivo do Setor Siderúrgico, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos-Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, p.24, 2008.

OSHA. Cr (VI)-2012 ;Disponível no site

https://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/, Acesso em 27/07-2013.

^aPALOMINO, L.E.M., AOKI, I. V., DE MELO, H.G., Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut, **Electrochimica Acta, v.5**, p.5943-5953, 2006.

^bPALOMINO L. M.; SUEGAM P. H.; AOKI, I V.; MONTEMOR, M.F;. DE MELO, H. G., Electrochemical study of modified cerium–silane bi-layer on Al alloy 2024-T3, **Corrosion Science v.51**, p.1238–1250, 2009.

PHANI, A.R., GAMMEL, F.J., HACK, T., HAEFKE, H., Enhanced corrosion resistance by sol-gel-based ZrO₂-CeO₂ coatings on magnesium alloys, **Materials and Corrosion**, v.56 (2), p. 77-82, 2005,

QUEIROZ F.M; EISNER C.I; DI SARLI A.R; TOMACHUK C.R; COSTA I., Evaluation of corrosion protection of electrogalvanized steel passivated with trivalent chrome and painted: **Electrogalvanized-Chrome III-Painting**, v.(0718), p.2968-2977, 2011.

QU, Q.; LI, L ; BAI, W.; YA, C.; CAO, C., Effects of NaCl and NH₄Cl on the initial atmospheric corrosion of zinc, **Corrosion Science**, v.47, p. 2832–2840, 2005,

^aRAMANAUSKAS R., Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion, **Applied Surface Science**, v.153, p. 53–64, 1999.,

^bRAMANAUSKAS, R.; QUINTANA, P.; MALDONADO, L.; POMÉS, R.; PECH-CANUL M.A., Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings, **Surface and Coatings Technology**, **v.92**, p.16-21, 1997.

^cRAMANAUSKAS, R.; MULESHKOVA, L.; MALDONADO, L.; DOBROVOLSKIS P. Characterization of the Corrosion Behaviour of Zn and Zn Alloy Electrodeposits: Atmospheric and Accelerated Tests, **Corrosion Science**, **v.40(2/3)**, p.401-410, 1998.

RAMANATHAN L.V., Corrosão e seu controle, São Paulo, Hemus Editora Ltda. v.1. p.8-338, 1979.

RAMEZANZADEH, B.; ATTAR, M.M.; FARZAM, M., Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings, **Surface & Coatings Technology,v. 205**, p.874–884, v.2010.

RAMEZANZADEH, B.; ATTAR, M.M., An evaluation of the corrosion resistance and adhesion properties of an epoxy-nanocomposite on a hot-dip galvanized steel (HDG) treated by different kinds of conversion coatings, **Surface and Coatings Technology, v.205**, p.4649–4657, 2011.

RIO INOX, Soluções em Aço Inox. Aço carbono, Disponível em; <u>www.rioinox.com/empresas/2730132</u>. Acessado em 18/02/2013.

ROSALBINO, F.; SCAVINO, G.; MORTARINO, G.; ANGELINI, E.; LUNAZZI, G. EIS study on the corrosion of a Cr(III)- based conversion coating on zinco galvanized steel for the automotive industry. **Journal Solid State Electrochemical. v. 15**, n.4.p. 703-709. 2011.

RoHS., Directive on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment 2002/95/EC), 2002. Disponivel em ; http://ec.europa.eu/environment/waste/rohs_eee/legis_en.htm. Acessado em http://ec.europa.eu/environment/waste/rohs_eee/legis_en.htm. Acessado em http://ec.europa.eu/environment/waste/rohs_eee/legis_en.htm. Acessado em http://ec.europa.eu/environment/waste/rohs_eee/legis_en.htm. Acessado em

SALAZAR-BANDA, G.R.; MORAES, S.R.; MOTHEO, A.J.; MACHADO, S.A.S. Anticorrosive cerium-based coatings prepared by the sol-gel method, **Journal Sol-Gel Science Technology, v. 52**, 2009,p.415-423.

SCHNEIDER, M.; LOHRENGEL, M.M.; ROSENKRANZ, C.; SCHREIBER, A.;. KOCK, E; BENEKE, M.; Anais do 3rd International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, Bonn, Alemanha, (2003) 247.

SCHWEITZER P.A., Corrosion and Corrosion Protection, Handbook, New Jersey,. 652p. 1989.

^aSHREIR L.L., Corrosão de metais e ligas, John Wiley e sons, INC. New York. v.1,p.1.3-9.54, 1963.

SHIBLI, S.M.A.; CHACKO, F., Development of nano CeO₂-incorporated high performance hot-dip zinc coating, **Surface and Coatings Technology, v.202**, p.4971-4975, 2008,

SZCZYGIEŁ, B. WINIARSKI, J.; TYLUS W., Effect of deposition time on morphology, corrosion resistance and mechanical properties of Ti-containing conversion coatings on zinc, **Materials Chemistry and Physics**, v.129,(3), p. 1126-1131, 2011.

TODT F., Corrosión y protección, Madrid, Aguilar S.A de Ediciones, v.1, p.1039, 1959.

^aTOMACHUK, C.R; ELSNER, C.I; DI SARLI, A.R;. FERRAZ, O. B., Corrosion resistance of Cr(III) conversion treatments applied on electrogalvanized steel and subjected to chloride containing media, **Materials Chemistry and Physics**, v.119(1-2), p. 19-29, 2010.

^bTOMACHUK, C.R.; ELSNER, C.I.; SARLI, A.R.; FERRAZ, O.B., A comparative study of the corrosion protective properties of Cr(VI) free conversion treatments, **Materials Chemistry and Physics, v.116**, p. 339, 2009.

^cTOMACHUK, C.R.; ELSNER, C.I.; DI SARLI, A.R. Behavior of Electrogalvanized Steel Pre-Treated with Cr(III)-Based Baths and Exposed to 0.5 M Na₂SO₄ Solution, **Portugalia Electrochimica Acta, v. 30(3)**, p. 145-162, 2012.

^dTOMACHUK, C.R; ELSNER, C.I; DI SARLI, A.R., Electrochemical Characterization of Chromate Free Conversion Coatings on Electrogalvanized Steel, **Materials Research, v.17(1)**, p.61-68, 2014.

^eTOMACHUK, C. R.; ELSNER, C. I.; DI SARLI, A. R; FERRAZ O. B., Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments for electrogalvanized steel, **Journal of Coating Technology and Research**, v. **7(4)**, p. 493–502, 2010.

^aTOWNSEND, H.E., Coated steel for corrosion resistant automobiles, **Materials Performance**, v.30(10), p 60-65, 1991.

^bTOWNSEND, H.E; HART R.G., Composition of Chromate Passivation Films on Aluminum-Zinc Alloy-Coated Sheet Steel, **Journal of the Electrochemical Society, v.131(6)**, p. 1345-1348, 1984.

TRABELSI, W.; CECILIO, P.; FERREIRA, M. G., MONTEMOR, M. F., Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce doped silane

solutions for the pre-treatment of galvanized steel substrates, **Progress in Organic Coatings, v.54(4)**, p. 276-284, 2005.

^aTSAI, Y.-T.; HOU, K.-H.; BAI, C.-Y.; LEE, J.-L., GER, M.-D., The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel, **Thin Solid Films, v. 518(24)**, p. 7541-7544, 2010.

^bTSAI, C.-Y.; LIU, J.-S.; CHEN, P.-L.; LIN, C.-S., A roll coating tungstate passivation treatment for hot-dip galvanized sheet steel, **Surface & Coatings Technology, v. 205**, p. 5124-5129, 2011.

VALOR ECONÔMICO, Noticias que geram negócios, Disponível em; <u>http://www.valor.com.br/empresas/2730132/em-2050-consumo-mundial-de-aco-</u> <u>sera-em-3-bilhoes-de-toneladas-ao-ano</u>, Acessado em 18/02/2013.

VERA, R.; GUERRERO, F.; DELGADO, D.; ARAYA, R., Atmospheric Corrosion of Galvanized Steel and Precipitation Run off from Zinc in a Marine Environment, Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 24(3), p. 449-458, 2013.

VERLAG L.G., Galvanotécnica prática, São Paulo, Universidade de São Paulo,v.1, p.3- 355, 1973.

VERLAG L.G., Galvanotécnica prática, São Paulo, Universidade de São Paulo. v.2, p. 357- 619, 1973.

WEN, N. T.; CHEN, F. J.; GER, M. D.; PAN, Y. N.; LIN C. S., Microstructure of Trivalent Chromium Conversion Coating on Electrogalvanized Steel Plate, **Electrochemical and Solid-State Letters, v.11(8)**, p. c47-c50, 2008.

YUAN, M.R ; LU, J.T; KONG, G. Effect of SiO₂:Na₂O molar ratio of sodium silicate on the corrosion resistance of silicate conversion coatings, **Surface and Coatings Technology**, **v.204(8)**, p.1229-1235, 2010.

^bZAKI N., Trivalent Chrome Conversion Coating for Zinc and Zinc Alloys, **Metal Finishing, v.105(10)**, p.425-435, 2007.

ZANDI ZAND R; ERSHAD-LANGROUDI,A; RAHIMI,A., Organic inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy, **Journal of Non-Cristalline Soids, v.351**, p.1307-1311, 2005.

^aZHANG, X.; VAN DEN BOS, SLOOF, C.; HOVESTAD A.; TERRYN, H.;. DE WIT J.H.W., Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI) and Cr(III)-based conversion coatings on Zinc, **Surface and Coatings Technology**, **v.199**, p. 92-104, 2005.

^bZHANG, X.; VAN DEN BOS, C.; SLOOF, W.G.; TERRYN, H.; HOVESTAD, A.; DE WIT, J.H.W., Investigation of Cr(III)-based conversion coatings on electro-galvanized steel, **Surface Engineering**, **v.20**, p.244-250, 2004.

ZHANG, X., SLOOF, W.G; HOVESTAD, A.; A., VAN WESTING, E.P.M.; TERRYN, H.; DE WIT, J.H.W., Characterization of chromate conversion coatings on zinc using XPS and SKPFM, **Surface and Coatings Technology, v.197,** p.168-176, 2005.