

Copyright 2008, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Desempenho de tintas aplicadas sobre aço zincado por imersão a quente com diferentes níveis de contaminação**

Gislaine M. Bragagnolo<sup>1</sup>, Jean V. Ferrari<sup>2</sup>, Mário Andreoli<sup>3</sup>, Fernando de L. Fragata<sup>4</sup>, Márcio Bispo de Almeida<sup>5</sup>, Zehbour Panossian<sup>6</sup>, Neusvaldo Lira de Almeida<sup>7</sup>

### **Abstract**

The presence of soluble salts on the on metal/paint interface has been pointed as the cause of premature failure of paints. In the case of carbon steel, several studies have been conducted in order to establish the critical values of acceptable levels of contaminations. Although, there aren't a consensus, some values are encountered in the literature. According to the exposition conditions, those values vary from 3  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  to 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . However, for the hot dip galvanized steels, studies attempting to determine critical values for zinc surface contaminations are rare. There are several sources that declare the hazardous effect of soluble salt contamination for the performance of painted zinc. Several case histories are also reported in the literature regarding to the premature failures of painted hot dip zinc. The objective of the present work steel sheets were hot dip

### **Resumo**

A presença de sais solúveis na interface metal/tinta tem sido a causa de vários casos de falhas de esquemas de pintura. No caso do aço-carbono pintado, muitos estudos já foram realizados para estabelecer níveis máximos de contaminação aceitáveis. Apesar de ainda não haver um consenso, são encontrados na literatura, valores que variam de 3  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  a 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  dependendo das condições de exposição. Já para o zinco, estudos objetivando a determinação de níveis de contaminação aceitáveis são raros, apesar de haver várias citações afirmando que a presença de sais solúveis é prejudicial à aderência de tintas, sendo inúmeros os casos de falhas prematuras de aço zincado por imersão a quente pintados. No presente trabalho, chapas de aço foram zincadas por imersão a quente variando as condições industriais de modo a obter superfícies com diferentes graus de contaminação. Tais chapas foram então pintadas sem a remoção da contaminação superficial e submetidas a ensaios acelerados e não-acelerados de corrosão na tentativa de correlacionar o nível de contaminação com o desempenho. Ensaios de

1 Mestre em Físico-química pelo Instituto de Química da USP e pesquisadora do Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. – IPT (e-mail: [gbraga@ipt.br](mailto:gbraga@ipt.br))

2 Mestre em Engenharia pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e aluno de doutorado (e-mail: [jean@ferrari@usp.br](mailto:jean@ferrari@usp.br)).

3 Engenheiro, CTEEP - OMM - Divisão de Gestão da Manutenção (e-mail: [mandreoli@ctEEP.com.br](mailto:mandreoli@ctEEP.com.br))

4 Engenheiro Químico, Pesquisador do Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL) – Rio de Janeiro (e-mail: [fragata@cepel.br](mailto:fragata@cepel.br))

5 Técnico em metalurgia – Técnico do Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. – (IPT)

6 Doutora em Ciências, Chefe do Agrupamento de Corrosão e Proteção (ACEP) no IPT, Professora convidada da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) (e-mail: [zep@ipt.br](mailto:zep@ipt.br))

7 Mestre em Engenharia pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e Pesquisador do Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. – IPT (e-mail: [neusval@ipt.br](mailto:neusval@ipt.br))

imersão em água destilada também foram conduzidos e a evolução do comportamento da interface metal/tinta foi acompanhada tanto por medidas eletroquímicas tradicionais como por sonda Kelvin. Os resultados obtidos mostraram que, mesmo baixos níveis de contaminação comprometem o desempenho das tintas e que não é controlando o processo de zincagem por imersão a quente que se chegará a resultados práticos satisfatórios no que se refere à pintura do aço zincado por imersão a quente, devendo-se dirigir os esforços para se efetuar pré-tratamentos adequados.

**Palavras-chave:** aço-carbono zincado por imersão a quente; processo não-contínuo de zincagem por imersão a quente; sais solúveis; cromatização.

## 1. Introdução

A pintura do AZIQ, conhecido como sistema dúplex, traz a grande vantagem do efeito sinérgico (1-3): o tempo de proteção conferida pelo revestimento de zinco pintado é maior do que a soma do tempo da proteção conferida pelo revestimento de zinco e o tempo de proteção conferida pela mesma camada de tinta aplicada diretamente sobre o aço, podendo chegar de 1,5 a 2,5 vezes a esta soma (3,4). No entanto, o desempenho do sistema dúplex é fortemente dependente da aderência da camada de tinta. Sem a adesão, a camada de tinta é apenas um filme sobre uma superfície, tal como uma fita de plástico sobre uma chapa metálica (5). Tintas de baixo desempenho podem apresentar uma longa vida útil sobre o zinco se bem aderentes e tintas de alto desempenho podem apresentar falhas prematuras se não forem aderentes.

Apesar das excelentes características dos sistemas dúplex, na prática, são muitos os casos de falhas em serviço de estruturas de AZIQ pintadas, manifestadas, principalmente, pelo destacamento da camada de tinta. Esse tipo de problema já existe há muito tempo e tem sido atribuído a vários fatores, dentre os quais se pode citar a presença de sais solúveis, especialmente de cloretos, na superfície do AZIQ decorrente do próprio processo de zincagem e presença de camada de cromatização (6). Em relação à cromatização há controvérsias: alguns autores afirmam que a cromatização é benéfica para a aderência de tintas sobre o zinco e, portanto, recomendam esta prática como um pré-tratamento (7). Outros autores já afirmam o contrário dizendo que o aço zincado que será pintado não deve ser cromatizado (3,8).

Foi feita uma ampla pesquisa bibliográfica para localizar trabalhos focados no estudo de pintura do AZIQ com superfícies contaminadas com sais solúveis, tendo sido encontradas poucas referências. Os trabalhos encontrados (9-19) estão relacionados essencialmente com a influência de sais solúveis sobre superfícies de aço-carbono, sendo o grupo de corrosão do CENIM (Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas) da Espanha, liderado pelo pesquisador Manuel Morcillo, aquele que mais tem se dedicado a este assunto. Dentre os trabalhos localizados, são poucos aqueles referentes aos sistemas dúplex (AZIQ/pintado). Além disto, os trabalhos localizados não focaram a atenção sobre as contaminações provenientes do processo de zincagem por imersão a quente, tendo sido estudadas as contaminações decorrentes da exposição de chapas zincadas a ambientes marinhos ou da contaminação proposital por meio da pulverização de soluções salinas sobre a superfície das chapas antes da pintura.

Assim sendo, o Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT iniciou estudos objetivando verificar as variáveis de processo que determinam o grau de contaminação da superfície do AZIQ com cloretos, a influência desta contaminação no desempenho dos sistemas dúplex e a identificação de pré-tratamentos de limpeza para pintura capazes de eliminar de maneira eficiente estes contaminantes.

---

## 2. Metodologia e Resultados

---

### 2.1. AZIQ: obtenção, caracterização e pintura

Objetivando obter chapas de AZIQ com diferentes níveis de contaminação superficial, foram preparados quatro lotes em uma planta industrial, nas diferentes condições mostradas a seguir:

- **Lote I:** uso de cloreto de amônio na saída das chapas do tanque de zinco fundido e cromatização num banho cromatizante recém-preparado (banho este que, a princípio, apresentaria contaminação mínima de cloretos);
- **Lote II:** sem o uso de cloreto de amônio e sem cromatização;
- **Lote III:** sem o uso de cloreto de amônio e cromatização num banho cromatizante que foi bastante utilizado (banho este no qual a contaminação com cloreto deveria ser bem maior em relação ao banho recém-preparado);
- **Lote IV:** sem o uso de cloreto de amônio e cromatização num banho cromatizante recém-preparado (banho este que, a princípio, apresentaria contaminação mínima de cloretos).

As superfícies de amostras de cada lote foram submetidas a análise semiquantitativa por EDS (dispersão de energia) com auxílio de um MEV (microscópio eletrônico de varredura), a análise qualitativa para a verificação da presença de camada cromatizada e análise quantitativa para a determinação da massa de cloretos por unidade de área. De maneira resumida, os resultados obtidos foram:

- **Lote I:** 0,11% de cromo<sup>1</sup> e 5,6 µg/cm<sup>2</sup> de cloreto<sup>2</sup>;
- **Lote II:** cromo não detectado e 2,1 µg/cm<sup>2</sup> de cloreto<sup>2</sup>;
- **Lote III:** 0,23% de cromo<sup>1</sup> e 13,4 µg/cm<sup>2</sup> de cloreto<sup>2</sup>;
- **Lote IV:** traços de cromo<sup>1</sup> e 1,7 µg/cm<sup>2</sup> de cloreto<sup>2</sup>.

O tratamento para pintura adotado para o preparo das chapas de AZIQ dos quatro lotes foi apenas a limpeza com o solvente. Na realidade, pretendia-se aplicar as tintas diretamente sobre o zinco, sem execução de qualquer procedimento de limpeza, no entanto, como na superfície das chapas havia muita sujidade (como resíduo de terra), foi necessário executar a limpeza das chapas.

Após a limpeza, as chapas de AZIQ foram imediatamente pintadas (com pistola de pulverização convencional) com tinta de aderência e, após a cura desta, foram pintadas com a tinta de acabamento. O tempo mínimo estabelecido para a cura da tinta de acabamento foi de 10 dias. O esquema de pintura escolhido compreendeu (para os quatro lotes de chapas de AZIQ):

- uma demão da tinta de aderência epóxi isocianato com espessura da película seca variando entre 15 µm e 20 µm;
- uma demão da tinta de acabamento epóxi poliamida com espessura da película seca entre 35 µm e 40 µm.

### 2.2. Ensaios de desempenho

Os quatro lotes de chapas pintadas foram submetidos ao ensaio de exposição à umidade saturada. Este ensaio foi escolhido, pois, em trabalhos anteriores (6) foi verificado que este era o ensaio que melhor avaliava o desempenho do sistema dúplex. Além disto, Fuente,

---

<sup>1</sup> Análise semiquantitativa por EDS.

<sup>2</sup> Análise quantitativa descrita no trabalho nº 68 deste Congresso.

Flores e Morcillo (19) consideraram o ensaio acelerado de exposição à atmosfera úmida saturada como muito adequado para verificar a diferença de desempenho entre sistemas de pintura com relação à presença de sais solúveis na interface zinco/tinta, apesar de não o considerarem adequado para determinar o nível de contaminação crítico, abaixo do qual o empolamento osmótico praticamente não ocorre, devendo, para isto, serem conduzidos ensaios naturais de exposição. Assim sendo, foram conduzidos paralelamente ensaios não-acelerados de corrosão. No entanto, o tempo de ensaio foi apenas de um ano, devido ao curto período de vigência do projeto.

Além deste ensaio, foram conduzidos ensaios eletroquímicos e ensaios com sonda Kelvin. A descrição destes quatro ensaios é apresentada a seguir.

### **2.2.1 Exposição à umidade saturada**

O ensaio foi conduzido em uma câmara de umidade saturada – umidade relativa de 100% e temperatura de  $(40\pm 2)^{\circ}\text{C}$  – obedecendo as recomendações da NBR 8095 (20).

Seis chapas de AZIQ pintadas de cada lote foram colocadas em suporte, inclinadas e separadas entre si por uma distância de 5 cm. A Figura 1 mostra como as chapas ficaram dispostas na câmara de ensaio.

O tempo total de ensaio fixado para exposição à umidade saturada foi de 1344 h (56 dias). Este ensaio foi acompanhado com os ensaios de:

- verificação da aderência da camada de tinta por corte em X segundo a NBR 11003 (21), impacto de pedra segundo DIN EN ISO 1124-2 (22) e por tração segundo a ISO 4624 (23), antes e após 56 dias de ensaio;
- avaliações visuais para a quantificação das bolhas (grau de empolamento) a cada 7 dias segundo critérios estabelecidos pela norma ASTM D 714 (24).

Para a visualização gráfica das avaliações dos ensaios acelerados de corrosão, os graus de empolamento obtidos foram convertidos para um valor numérico de acordo com os critérios da Tabela 1.

### **2.2.2. Ensaio não-acelerado de corrosão**

Três chapas de AZIQ pintadas de cada lote foram instaladas em painéis de ensaio com a superfície voltada para o norte geográfico, inclinados em  $30^{\circ}$  com relação ao plano horizontal, em duas estações de ensaio de corrosão atmosférica. Foram realizadas duas inspeções nas chapas expostas às atmosferas naturais da Estação do Bairro do Limão da cidade de São Paulo (atmosfera urbana) e da Estação Cubatão, na cidade de Cubatão (atmosfera industrial). A Figura 2 mostra as estações de ensaios de corrosão atmosférica.

O comportamento dos esquemas de pintura nos ensaios não-acelerados de corrosão foi verificado de maneira semelhante ao dos ensaios acelerados (aderência das tintas por corte em X, impacto de pedra e tração e grau de empolamento).

### **2.2.3. Ensaio eletroquímicos**

Os quatro lotes de AZIQ foram submetidos aos seguintes ensaios eletroquímicos:

- **AZIQ não-pintadas:** imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L e realização de medidas de potencial de circuito aberto até a estabilização. Levantamento de digramas de E.I.E. (espectroscopia de impedância eletroquímica), seguido da obtenção de curvas de

polarização anódica, sendo todos os ensaios realizados no mesmo eletrólito de trabalho. O objetivo da realização destes ensaios foi estudar o comportamento eletroquímico do AZIQ, sem revestimento orgânico;

- **AZIQ pintadas:** neste caso, foram levantadas apenas curvas de E.I.E., as quais foram realizadas como ensaios de acompanhamento do ensaio de imersão em água destilada. Para tal, a célula de ensaio era preenchida com água destilada e assim mantida por períodos preestabelecidos (0, 2, 7, 15 e 30 dias). Para o levantamento dos diagramas de E.I.E., a água destilada era retirada de célula de ensaio e preenchida com a solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L. Neste caso, todos os diagramas foram obtidos curto-circuitando o eletrodo de referência ao eletrodo de trabalho, visto que não se conseguiu durante o período de ensaio a estabilização do potencial de circuito aberto.

Nestes ensaios, a área do eletrodo de trabalho utilizada foi de  $16 \text{ cm}^2$  e foi obtida por meio do acoplamento de um cilindro de vidro com cola de silicone na superfície dos corpos-de-prova (ver exemplos na Figura 3).

Para as medidas de potencial de circuito aberto, utilizou-se um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Este último, juntamente com um eletrodo de platina (cesto cilíndrico com área estimada de  $54 \text{ cm}^2$ ), foi utilizado também para realização dos outros dois ensaios, num sistema convencional de célula com três eletrodos, conforme ilustrado na Figura 4.

O equipamento utilizado para as medidas de potencial de circuito aberto e para as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas foi um potenciostato da marca PAR, modelo 237 A (com impedância de entrada maior do que  $10^{10} \Omega$ ) e este, juntamente com um analisador de frequência em resposta (ARF) da mesma marca, modelo 1255, permitiu as medidas de E.I.E. para a obtenção dos diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo total de impedância).

O eletrólito de trabalho escolhido para os ensaios eletroquímicos foi o sulfato de sódio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L, pelo fato de ser pouco agressivo ao zinco e não interferir no processo corrosivo do metal e, principalmente, por não possuir íons cloreto, pois, nos sistemas estudados, o objetivo era justamente verificar a influência da contaminação com cloretos.

Todos os diagrama de E.I.E. foram obtidos com uma amplitude de perturbação de potencial de 10 mV e faixa de frequência de  $10^4 \text{ Hz}$  a  $10^{-2} \text{ Hz}$ , com aquisição de dez pontos por década de frequência. Nas chapas não pintadas, após execução do ensaio de impedância, as curvas de polarização foram obtidas, também no eletrólito de trabalho, a partir do potencial de circuito aberto, numa velocidade de varredura de 0,5 mV/s até  $600 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .

É importante mencionar que, na área exposta do eletrodo de trabalho, as espessuras da película de tinta foram controladas, visto que as variações da espessura são um dos principais causadores de erros em estudos nos quais os ensaios de E.I.E. são utilizados para avaliar diferentes sistemas metal/tinta. As áreas que fariam parte do eletrodo de trabalho foram inspecionadas visualmente a olho desarmado para verificar a presença de macrodefeitos devido à aplicação da tinta ou devido ao substrato (protuberâncias devido ao revestimento de zinco) de modo que somente corpos-de-prova sem defeito foram utilizados. Assim, este procedimento garantiria, pelo menos, uma uniformidade macro na película de tinta, visto que, em escala micro, é quase impossível obter-se uma película isenta de defeitos, principalmente nas obtidas por meio de tintas líquidas aplicadas por aspersão.

#### 2.2.4. Sonda Kelvin

Os fenômenos que ocorrem na interface metal/tinta são de difícil monitoração e não podem ser estudados satisfatoriamente por técnicas convencionais, visto que tais técnicas

necessitam de um eletrólito de resistividade finita entre a fase metálica e o eletrodo de referência. Por exemplo, o valor de potencial de corrosão, muito útil para estudos eletroquímicos, não pode ser determinado em sistemas metal/tinta de alta resistividade, como nos casos de tintas espessas de alto desempenho. No caso da presença de defeitos da camada de tinta destes sistemas, o potencial de corrosão só pode ser determinado com um eletrodo de referência convencional na interfase metal/eletrólito exposto no defeito, não se conseguindo obter informações a respeito dos valores de potencial de corrosão nas vizinhanças do referido defeito.

A sonda Kelvin vem sendo utilizada com êxito nos estudos eletroquímicos de interfaces metal/tinta. Com esta técnica é possível obter o mapa do potencial de corrosão em sistemas metal/tinta, mesmo naqueles de alta resistividade anteriormente mencionados. Esta técnica eletroquímica permite medir a função de trabalho localizado do capacitor formado entre a superfície da amostra (seja ela pintada ou não) e a ponta da sonda Kelvin, a qual é forçada a vibrar perpendicularmente à amostra. Sob certas condições, esta função de onda apresenta uma correlação direta com o potencial de corrosão do sistema metal/meio estudado.

A maior vantagem dessa técnica, em comparação às técnicas eletroquímicas tradicionais, está no fato da sonda Kelvin obter potenciais que estão relacionados com o potencial de corrosão sem entrar em contato com a superfície da amostra e em condições de resistência infinita.

Esta técnica tem sido utilizada para investigar os processos que ocorrem na interfase metal/tinta, como por exemplo, o estabelecimento de processos de corrosão nesta interfase como consequência da presença de sais solúveis. As medidas foram realizadas num equipamento do Laboratório de Química de Interface e Superfície do Max-Planck Institute für Eisenforschung GmbH da cidade de Dussekdorf, na Alemanha.

Conforme já explicado, a sonda Kelvin permite obter potenciais que estão relacionados com o potencial de corrosão entre superfícies metálicas (pintadas ou não), e a ponta da sonda Kelvin que pode ser constituída de qualquer liga metálica resistente a ácidos. A ponta metálica da sonda utilizada tinha cerca de 60  $\mu\text{m}$  de diâmetro e era feita de uma liga de irídio-tungstênio. Antes de ser utilizada, a sonda era calibrada com uma solução 5 mol/L de sulfato de cobre.

Para este trabalho, a sonda utilizada ficava acondicionada em uma câmara provida de um sistema que mantinha elevada a umidade relativa no interior acima de 90% (Figura 5).

As primeiras medidas foram realizadas após o condicionamento das amostras em dessecador contendo água, o que mantinha a umidade relativa no seu interior em cerca de 90%. Isto foi feito na tentativa de eliminar qualquer carga eletrostática superficial. No entanto, este procedimento não permitiu a realização das medidas de maneira adequada. Desta maneira, resolveu-se imergir parcialmente as amostras em água destilada e realizar as medidas com diferentes tempos de imersão.

O ensaio de imersão foi feito em béqueres de 100 mL e as amostras ficaram parcialmente imersas. Foi feita também uma marca na superfície pintada para identificar o ponto inicial de análise e a remoção de uma pequena região da tinta para checar o contato entre a amostra e a base. A Figura 6 mostra uma representação esquemática das amostras no ensaio de imersão.

Os mapas de potenciais foram obtidos em função do potencial padrão do hidrogênio, nos seguintes tempos de imersão:

- **Lote I pintado:** após 4, 18, 24, 27 e 31 dias de imersão;
- **Lote II pintado:** após 4, 13, 22 e 29 dias de imersão;
- **Lote III pintado:** após 4, 18 e 24 dias de imersão;

- **Lote IV pintado:** após 3 e 12 dias de imersão.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Exposição à umidade saturada

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados dos ensaios de acompanhamento realizados, antes e após (1344 h) a exposição das chapas de AZIQ pintadas, na câmara de umidade saturada, a saber: corte em X, aderência por tração e impacto de pedra. Estes ensaios foram realizados em duplicata, tendo sido verificada uma boa reprodutibilidade.

Convém mencionar, que estão apresentados os valores médios, com desvios padrões, do ensaio de aderência de tinta por tração (em MPa). Em alguns casos, a falha ocorreu na própria tinta de aderência. Nestes, os resultados em MPa não foram apresentados, mais sim, a notação “Falha coesiva”.

Na Tabela 3, são apresentadas as faixas dos graus de empolamento (segundo a norma ASTM D 714 (23)), obtidas após 1344 h de exposição em câmara de umidade saturada. Já na Tabela 4, é apresentada a média dos graus de empolamento convertida para um valor numérico segundo os critérios da Tabela 1. Os resultados da Tabela 4 estão apresentados, graficamente, na Figura 7. No gráfico, o valor 10 do eixo y representa a ausência de bolhas, portanto, quanto menor o valor numérico no eixo y, maior é o número e/ou tamanho das bolhas formadas.

Observando os resultados apresentados na Tabela 4 e na Figura 7, verifica-se que todos os lotes apresentaram desempenho insatisfatório. Na tentativa de verificar uma possível diferença deste desempenho, foi feita uma análise comparativa, apresentada a seguir:

**aderência corte em X** - nenhuma diferença de desempenho foi verificada, pois todos os lotes apresentaram classificação X<sub>4</sub>Y<sub>4</sub>

**aderência por tração** - a ordem de desempenho foi a seguinte:

$$\begin{array}{|c|} \hline \text{Lote I} \\ \hline \text{Lote IV} \\ \hline \end{array} > \begin{array}{|c|} \hline \text{Lote II} \\ \hline \text{Lote III} \\ \hline \end{array}$$

**impacto de pedra** - a ordem de desempenho foi a seguinte:

$$\begin{array}{|c|} \hline \text{Lote III} \\ \hline \text{Lote IV} \\ \hline \end{array} > \begin{array}{|c|} \hline \text{Lote I} \\ \hline \end{array} > \begin{array}{|c|} \hline \text{Lote II} \\ \hline \end{array}$$

**grau de empolamento** - considerando o grau de empolamento após os 1344 h de ensaio

$$\begin{array}{|c|} \hline \text{Lote III} \\ \hline \text{Lote IV} \\ \hline \end{array} > \begin{array}{|c|} \hline \text{Lote II} \\ \hline \end{array} > \begin{array}{|c|} \hline \text{Lote I} \\ \hline \end{array}$$

Pode-se observar que não há uma diferença significativa entre os diferentes lotes, mas sim uma tendência dos Lotes III e IV apresentarem desempenho ligeiramente melhor do que os Lotes II e I. Estes resultados indicam que a não-contaminação excessiva da superfície do AZIQ (Lote II) não determina o seu melhor desempenho. Aparentemente, a cromatização parece ser benéfica, pois, estando presente em maior quantidade (Lote III) parece compensar o efeito deletério da contaminação elevada com cloreto (13,4 µm/cm<sup>2</sup>). Infelizmente, não foi possível produzir em escala industrial, revestimentos de zinco sem contaminação com cloreto, mesmo

que sem o lançamento do sal de cloreto de amônia<sup>3</sup> durante a retirada das peças do banho de zinco fundido, pois o ambiente do processo de ZIQ é altamente contaminado com cloreto. De qualquer maneira, como a diferença de desempenho entre os lotes foi muito pequena, concluiu-se que não é controlando o processo de ZIQ que se chegará a resultados práticos satisfatórios no que se refere à pintura do AZIQ, devendo-se dirigir os esforços para se efetuar pré-tratamentos capazes de retirar toda e qualquer contaminação da superfície do zinco.

### 3.2. Ensaios não acelerados de corrosão

Foram feitas duas avaliações visuais para verificação do aparecimento de bolhas: após seis meses e doze meses de exposição na estação de corrosão atmosférica.

Na estação atmosférica do Limão, após seis meses, foram observadas alterações somente nas bordas das chapas de alguns lotes. Entretanto, estas regiões não foram consideradas válidas para análise.

Após doze meses, assim como na primeira avaliação, notou-se a presença de bolhas nas bordas das chapas de alguns lotes. Mais uma vez, como as bolhas estavam na região da borda das placas, elas não foram consideradas válidas para análise.

Aos doze meses de exposição, todas as chapas foram retiradas, pois a estação Limão foi desativada. Alguns destes foram submetidos aos ensaios de acompanhamento de verificação de aderência (corte em X, impacto de pedra e aderência por tração) em laboratório.

Para o ensaio de aderência por corte em X, pode-se observar pequena perda de aderência nas chapas e esta não foi significativamente diferente entre os diferentes lotes de modo que fosse possível diferenciar seus desempenhos. Os resultados do ensaio de aderência por tração também mostraram que não houve perda de aderência significativa. Todas as amostras, ainda, apresentavam falha de aderência coesiva.

Com relação aos ensaios não-acelerados de corrosão na estação de Cubatão (atmosfera industrial), foi realizado o mesmo procedimento na estação do Limão, isto é, foram feitas duas avaliações visuais para a verificação do aparecimento de bolhas: após seis meses e doze meses de exposição.

Após seis meses, foram observadas alterações nas bordas de algumas chapas. Entretanto, estas regiões não foram consideradas válidas para análise.

Após doze meses, notou-se a presença de bolhas nas bordas de algumas chapas. Entretanto, algumas chapas já começaram a apresentar bolhas na superfície, citando-se:

- **LOTE I (0,11% de cromo e 5,6 µg/cm<sup>2</sup> de cloreto):** grau 8MD (grau 7);
- **LOTE II (cromo não detectado e 2,1 µg/cm<sup>2</sup> de cloreto):** grau 8MD (grau 7);
- **LOTE III (0,23% de cromo e 13,4 µg/cm<sup>2</sup> de cloreto):** grau 8F (grau 9);
- **LOTE IV (traços de cromo e 1,7 µg/cm<sup>2</sup> de cloreto):** grau 8M (grau 8).

Apesar de curto período de exposição, estes resultados mostram, à semelhança do que foi verificado no ensaio acelerado, que não há uma diferença significativa entre os diferentes lotes, mas sim uma tendência dos Lotes III e IV apresentarem desempenho ligeiramente melhor do que os Lotes II e I, indicando que a cromatização é benéfica e quanto mais efetiva esta cromatização (maior teor de cromo) mais tolerável o AZIQ é à contaminação com cloretos (Lote III).

---

<sup>3</sup> Ver trabalho nº 069 deste Congresso.



### 3.3. Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios foram conduzidos com AZIQ dos diferentes lotes tanto sem pintura como com pintura. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos para cada um deles.

#### 3.3.1. AZIQ não-pintados

Com o objetivo de caracterizar inicialmente o comportamento eletroquímico do AZIQ, sem revestimento orgânico, foram conduzidos ensaios eletroquímicos com chapas de cada lote não-pintadas.

A Tabela 5 apresenta os valores de potenciais de circuito aberto das amostras dos quatro lotes imersas em solução naturalmente aerada de sulfato de sódio 0,5 mol/L após a estabilização que ocorre em poucos minutos. Pode-se verificar que, praticamente, não há diferenças entre os valores de potenciais obtidos.

As Figuras 8 e 9 apresentam, respectivamente, os diagramas de Bode ângulo de fase ( $\theta$ ) e módulo total de impedância (IZI) das amostras de AZIQ dos diferentes lotes. As curvas foram obtidas logo após a estabilização do potencial. Observando os diagramas da Figura 8, pode-se verificar a presença de pelo menos duas constantes de tempo, uma na zona de alta para média frequência e a outra na zona de baixa frequência. A constante de tempo em alta frequência pode ser associada a óxidos presentes na superfície do eletrodo não-cromatizado (Lote II) e a óxidos e a cromatos presentes na superfície dos eletrodos cromatizados (Lotes I, III e IV). A constante de tempo a baixa frequência pode ser associada a fenômenos faradaicos. Observando a Figura 9 verifica-se que o módulo de impedância total é maior para as amostras cromatizadas, indicando que a amostra não-cromatizada é mais ativa.

Conforme já citado, após a obtenção dos diagramas de Bode, as curvas potenciodinâmicas de polarização anódica foram obtidas e estão apresentadas na Figura 10. Durante o levantamento destas curvas notou-se a formação de produtos de corrosão brancos na superfície dos eletrodos já nos primeiros minutos de ensaio. A quantidade destes produtos foi aumentando de modo que no final do ensaio todos os eletrodos de trabalho estavam totalmente cobertos com uma espessa camada de produtos de corrosão. Este fato causou uma forte polarização, provavelmente de resistência, o que invalida a análise comparativa das curvas para altos valores de potencial. Assim sendo, considerou-se como região adequada para análise comparativa, os trechos iniciais das curvas (Figura 11). Observando-se a Figura 11, verifica-se novamente que a amostra não-cromatizada (Lote II) é a mais ativa, confirmando os resultados obtidos com base no diagrama de Bode módulo da impedância total.

Convém esclarecer que não é possível verificar com clareza a diferença de comportamento relativo entre as amostras cromatizadas, pois os resultados obtidos por impedância diferem daqueles obtidos com as curvas de polarização. A mesma dificuldade foi verificada nos ensaios de desempenho em câmara de umidade saturada.

#### 3.3.2. AZIQ pintadas

As Figuras 12 a 15 apresentam os diagramas de Bode obtidos com corpos-de-prova representativos de todos os lotes, antes e após imersão em água destilada. Observando estas Figuras, pode-se verificar que, com exceção do Lote IV, após dois dias de imersão todas as amostras apresentaram uma constante de tempo, associado a um comportamento capacitivo, indicando que a camada de tinta ainda apresentava boas propriedades de barreira. No Lote IV, verificaram-se duas constantes de tempo desde o início do ensaio, uma na região de baixas frequências e outra na de altas frequências. A primeira deve-se aos fenômenos faradaicos e a

segundo à camada de tinta. Após 30 dias, foi verificado o aparecimento de uma terceira constante de tempo, muito provavelmente associada à formação de produtos de corrosão na interface zinco/tinta.

Objetivando comparar os diferentes lotes, foi construída a Tabela 6, a qual apresenta o valor da impedância total para uma frequência de 0,01 Hz, valores estes obtidos dos diagramas de impedância das Figuras 12 a 15. Observando esta Tabela pode-se verificar que:

- o comportamento do Lote IV é bem diferenciado dos demais, não se conseguindo identificar as razões deste fato. Isto pode, inclusive, ser devido a problemas ocorridos com o próprio corpo-de-prova;
- os demais lotes (Lotes I, II e III) apresentaram no início uma diminuição da impedância total do sistema seguido de aumento. A diminuição inicial deve-se muito provavelmente à penetração de água na tinta. Uma vez absorvido, a água deve atingir a interface substrato/tinta e determinar o início dos processos faradaicos ainda não-detectáveis pelos diagramas de impedância. A formação de produtos de corrosão decorrentes dos processos faradaicos deve, então, determinar o aumento da impedância total do sistema. Considerando este mecanismo, é possível afirmar que o processo de corrosão na interface substrato/tinta foi menos intensa no Lote I, visto que a impedância máxima observada para este Lote foi de  $3,6 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . O Lote II, não-cromatizado, apresentou uma impedância de cerca de uma ordem de grandeza maior do que a do Lote I. Já o Lote III, cromatizado, porém com contaminação excessiva com cloretos, apresentou impedância de duas ordens de grandeza maior do que a do Lote I.

### 3.4. Sonda Kelvin

As Figuras 16 e 17 apresentam os resultados obtidos para o corpo-de-prova do Lote I pintado. Para cada medida, os resultados foram apresentados de três formas diferentes: em corte transversal, de topo e em perspectiva. A observação destas três formas dá uma idéia espacial mais clara da variação do potencial da região analisada dos corpos-de-prova. A forma em perspectiva fornece informações inclusive da topografia da superfície do substrato de zinco.

Após o levantamento dos mapas de potencial as amostras foram trazidas para o Brasil. Cada uma destas amostras foi submetida a exames em microscópio eletrônico de varredura e análise por EDS exatamente nas regiões onde o levantamento de potenciais foi realizado. Para tal, a camada de tinta foi cuidadosamente retirada. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7 juntamente com as imagens da superfície das regiões analisadas.

Observando a Figura 16, verifica-se que, após 4 dias de imersão em água destilada, a grande parte da superfície do corpo-de-prova (Lote I) apresentou valores de potencial variando entre zero e  $-300 \text{ mV}_{\text{EH}}$  e alguns pontos com potenciais mais baixos, havendo um ponto em que o potencial alcançou o valor de  $-550 \text{ mV}_{\text{EH}}$ . Com base em discussões mantidas com pesquisadores do Max-Planck Institute, chegou-se à conclusão que a grande variação do potencial ( $\sim 300 \text{ mV}$ ) é decorrendo do preparo inadequado do corpo-de-prova no Brasil. Conforme já citado, esta técnica requer superfícies muito lisas e com camada de tinta com espessura muito uniforme para que as variações de potencial sejam mínimas. Os corpos-de-prova consistiam de superfícies zincadas sobre as quais tinha sido aplicada tinta com pincel. A própria superfície do zinco apresentava protuberâncias devido à retenção de partículas presentes no banho de zinco. Realmente, a observação dos resultados apresentados em perspectiva deixa bem clara a presença de algum defeito topográfico na superfície do zinco.

Considerando que a faixa de potencial entre zero e  $-350 \text{ mV}_{\text{EH}}$  representa o valor de potencial da superfície do zinco não ativo, pode-se supor que os pontos de potencial mais

baixos representam os locais de maior concentração de contaminantes salinos, no caso em estudo, de cloretos, e portanto regiões de maior atividade eletroquímica, ou seja, prováveis locais de corrosão. Com base nesta hipótese, pode-se concluir que com o tempo de imersão houve um aumento da atividade eletroquímica visto que as regiões de potencial mais baixo (regiões azuladas) foram aumentando, até determinarem o aparecimento de bolhas, fato que ocorreu após 27 dias de imersão. A contaminação localizada com cloretos da amostra utilizada para o levantamento do mapa, mostrado na Figura 16, foi confirmada pela análise da superfície do zinco após a retirada da camada de tinta, pois o cloreto foi detectado em algumas regiões e, em outras não, conforme pode ser observado nos resultados dos exames e análises realizados, cujos resultados estão apresentados na Tabela 7.

As Figuras 18 e 19 apresentam os resultados obtidos para o corpo-de-prova do Lote II pintado e a Tabela 8 apresenta os resultados dos exames no MEV e das análises por EDS realizados, após o levantamento dos mapas de potencial e remoção da camada de tinta.

Observando a Figura 18, verifica-se que, após 4 dias de imersão em água destilada, a grande parte da superfície do corpo-de-prova (Lote II) apresentou valores de potencial variando entre  $-300 \text{ mV}_{\text{EH}}$  e  $-400 \text{ mV}_{\text{EH}}$  e alguns pontos com potenciais mais baixos, havendo um ponto em que o potencial alcançou o valor de  $-500 \text{ mV}_{\text{EH}}$ . Considerando que os valores entre  $-300 \text{ mV}_{\text{EH}}$  e  $-400 \text{ mV}_{\text{EH}}$  como sendo a faixa de potencial da superfície do zinco e lembrando dos valores obtidos para o Lote I (entre zero e  $-300 \text{ mV}_{\text{EH}}$ ), pode-se verificar que a superfície do Lote II está mais ativa do que a do Lote I, fato já verificado nos ensaios eletroquímicos realizados nestes mesmos Lotes, confirmando a conclusão já obtida: a despeito da menor contaminação com cloreto do Lote II, a sua superfície está mais ativa pelo fato de não se encontrar cromatizado. Neste Lote, o aparecimento das bolhas ocorreu já após 13 dias de imersão. Convém lembrar que estes resultados não podem ser comparados com os resultados do ensaio de exposição em câmara de umidade saturada, visto que as condições de ensaio foram diferentes: neste a superfície pintada estava imersa em água e, na câmara, fica sujeita à condensação.

Nos resultados dos exames no MEV e análises por EDS, confirmaram a ocorrência de corrosão da superfície do zinco (alto teor de oxigênio detectado). A não-detecção de cloreto na superfície sob a camada de tinta confirma baixa contaminação desta com cloreto deste Lote.

A Figura 20 apresenta os resultados obtidos para o corpo-de-prova do Lote III pintado e a Tabela 9 apresenta os resultados dos exames no MEV e das análises por EDS realizados, após o levantamento dos mapas de potencial e remoção da camada de tinta.

Observando a Figura 20, verifica-se que, após 4 dias de imersão em água destilada, a grande parte da superfície do corpo-de-prova (Lote III) apresentou valores de potencial variando entre  $-400 \text{ mV}_{\text{EH}}$  e  $-500 \text{ mV}_{\text{EH}}$  e alguns pontos com potenciais mais baixos, havendo um ponto em que o potencial alcançou o valor de  $-600 \text{ mV}_{\text{EH}}$ . A despeito dos menores valores de potenciais verificados neste Lote, as bolhas começaram a aparecer somente após 18 dias, indicando que mesmo este Lote apresentando a maior contaminação com cloreto ( $13,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), o fato de estar cromatizado foi capaz de retardar o aparecimento de bolhas.

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos para o corpo-de-prova do Lote IV pintado e a Tabela 10 apresenta os resultados dos exames no MEV e das análises por EDS realizados, após o levantamento dos mapas de potencial e remoção da camada de tinta. Neste Lote, o mapeamento foi realizado apenas após 3 dias e 12 dias de imersão em água destilada, uma vez que o tempo de disponibilidade do equipamento estava já no final. Neste caso, os potenciais, após 3 dias de imersão em água destilada, variaram entre zero e  $-400 \text{ mV}_{\text{EH}}$ , potenciais estes da mesma ordem de grandeza do Lote I.

Apesar da preparação das amostras no Brasil não ter sido realizada de maneira adequada, os mapas de potencial mostraram que o Lote II não-cromatizado apresenta uma superfície ativa em comparação com os Lotes cromatizados com contaminação moderada de cloretos, fato também observado nos ensaios eletroquímicos realizados no Brasil.

#### 4. Análise dos resultados

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a influência da contaminação do AZIQ com sais solúveis, especialmente com cloretos, no desempenho de sistema dúplex. Para alcançar este objetivo, foram preparados quatro lotes de chapas de AZIQ, em diferentes condições, tentando-se obter chapas não-cromatizadas e cromatizadas com diferentes níveis de contaminação com cloretos. No entanto, durante o desenvolvimento do trabalho, foi verificado que, por mais que se controlasse a zincagem das chapas, não se conseguia superfícies totalmente isentas de cloretos, visto que no ambiente industrial há várias fontes de contaminação deste íon<sup>4</sup>.

O segundo objetivo deste trabalho, foi verificar a influência da camada de cromatização no desempenho dos sistemas dúplex, visto que na literatura há opiniões discrepantes sobre este assunto. Por esta razão, três dos lotes estudados foram cromatizados. Neste caso, o objetivo era obter AZIQ cromatizados com e sem contaminação com cloretos. Novamente isto não foi possível. Além disto, foi verificado que a cromatização acaba por aumentar a contaminação com cloretos, especialmente em banhos envelhecidos devido ao seu enriquecimento com íons cloretos provindos do ambiente industrial e que o conteúdo de cromo na camada de cromatização dependia também das condições de aplicação da camada de zinco<sup>5</sup>.

Face ao exposto, os quatro lotes em estudo estavam contaminados com cloretos em maior ou menor grau e os três cromatizados apresentavam diferentes teores de cromo, a saber:

- **Lote I:** 0,11% de cromo e 5,6  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de cloreto;
- **Lote II:** cromo não detectado e 2,1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de cloreto;
- **Lote III:** 0,23% de cromo e 13,4  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de cloreto<sup>2</sup>;
- **Lote IV:** traços de cromo e 1,7  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de cloreto.

Como os diferentes lotes não foram obtidos conforme planejado, ou seja, a diferença entre o nível de contaminação e o grau de cromatização (teor de Cr hexavalente na superfície) não era muito elevada, os resultados dos ensaios eletroquímicos e de desempenho realizados não diferiram significativamente, o que dificultou a sua análise.

Os diagramas de impedância e as curvas de polarização das amostras não-pintadas mostraram que o Lote II, não-cromatizado, a despeito de apresentar o menor nível de contaminação com cloreto, apresentou a superfície mais ativa. Este resultado foi confirmado pelos mapas de potencial obtidos com a sonda Kelvin com amostras pintadas. Isto levou a concluir que a cromatização deve, de certa maneira, oferecer uma proteção adicional à superfície do zinco. Por outro lado, não foi possível verificar com clareza a diferença de comportamento relativo entre os lotes cromatizados (Lote I, Lote III e Lote IV), pois os resultados obtidos por impedância diferiram daqueles obtidos com as curvas de polarização.

Os resultados obtidos no ensaio em câmara de umidade saturada das amostras pintadas não mostraram uma diferença significativa entre os quatro lotes, mas sim uma tendência dos Lotes III e IV apresentarem desempenho ligeiramente melhor do que os Lotes II e I. Estes

<sup>4</sup> Ver trabalho nº 069 deste Congresso.

<sup>5</sup> Ver trabalho nº 069 deste Congresso.

resultados indicaram que mesmo uma contaminação incipiente da superfície do AZIQ com cloretos (Lote II) é capaz de comprometer o bom desempenho de tintas aplicadas sobre AZIQ. Aparentemente, a cromatização parece ser benéfica mesmo após pintado, pois, quando presente parece compensar, pelo menos temporariamente, o efeito deletério da contaminação com cloreto.

Os resultados apresentados e discutidos deixam bem claro que é praticamente impossível obter superfícies de AZIQ sem contaminação com cloretos, uma vez que o ambiente industrial é altamente contaminado com cloretos. Para mudar este quadro, seria necessário introduzir mudanças radicais no processo de ZIQ, como isolar a área de decapagem da área onde o tanque de zinco fundido fica instalado e suprimir totalmente o uso do sal de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  do processo de zincagem. Isto, associado ao fato de se ter diferenças de desempenho pouco significativas entre os diferentes lotes leva a concluir que não é controlando o processo de ZIQ que se chegará a resultados práticos satisfatórios no que se refere à pintura do AZIQ, devendo-se dirigir os esforços para se efetuar pré-tratamentos adequados<sup>6</sup>.

## 5. Conclusões

---

A condução do presente trabalho permitiu concluir:

- a contaminação da superfície do aço zincado por imersão a quente com cloretos compromete de maneira significativa o desempenho de tintas sobre ela aplicadas. A cromatização parece retardar os processos de corrosão estabelecidos na interface metal/tinta, no entanto como não se consegue aplicar a cromatização sem contaminar com cloreto, o efeito benéfico da cromatização não garante o bom desempenho;
- não é controlando o processo de ZIQ que se chegará a resultados práticos satisfatórios no que se refere à pintura do AZIQ, devendo-se dirigir os esforços para se efetuar pré-tratamentos adequados que eliminem por completo a contaminação com sais solúveis da superfície do AZIQ.

## Agradecimentos

---

Os autores agradecem ao Dr. Daniel de La Fuente do CENIM e ao Professor Dr. Michael Rohwerder no Laboratório de Química de Interface e Superfície do Max-Planck Institute für Eisenforschung GmbH da cidade de Dussekdorf, na Alemanha pelo apoio nas medidas realizadas com a sonda Kelvin.

## Referências bibliográficas

---

1. BREVAL, E.; RACHLITZ, M. Hot-dip galvanized steel – Surface-structures and adhesion of paints. **Journal of Materials Science**, London, v.23, n.5, p.1835-1840, 1982. GOMEZ et al., 1994.
2. GOMEZ et al., 1994. Painting of weahtered galvanized steel. **JOCCA – Surface Coatings International**, Middlesex, v. 77, n. 1, Jan., p. 20-25, 1994.
3. LANGILL, T.J. Painting over hot-dip galvanized steel (Reprinted). **Materials Performance**, Houston, v. 39, n. 12, p. 44-49, Dec., 1999.

---

<sup>6</sup> Ver trabalho nº 070 deste Congresso.

4. AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION. **Duplex systems: painting over hot dip galvanized steel.** 1998. 17p. Disponível em: [http://www.galvanizeit.org/publications/pdf\\_files/PT-DS-98.pdf](http://www.galvanizeit.org/publications/pdf_files/PT-DS-98.pdf). Acesso em 04 set. 2002.
5. BARROS, E.V. Os revestimentos e a adesão sobre superfícies. **Tintas & Vernizes**, São Paulo, n.87, jan.fev., ano XXVIII, p. 34-37, 1988.
6. FERRARI, JEAN. **Contaminação com sal de cloreto e cromatização da superfície do aço zincado no processo não-contínuo de zincagem por imersão a quente: influência no desempenho de tintas e determinação de pré-tratamentos para pintura adequados.** 2006. 188 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, PMT, Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
7. BIESTEK, T.; WEBER, J. **Electrolytic and chemical conversion coatings: A concise survey of their production, properties and testing.** Poland: Portcullis Press Ltd., 1976. 1<sup>st</sup> ed. p. 10-16. ISBN 0 90199478 2
8. RAHRIG, P.G. Painting over hot dipped galvanized steel (Duplex Systems) – Solving the Mystery. In: **The Proceeding of the SSPC 96 Seminars – The Society for Protective Coatings.** 1996. 5p. Disponível em: <http://www.sspc.org/site/tech/galvanizing.pdf>. Acesso em 2 set. 2002.
9. MAYNE J.E.O. The problem of painting rusty steel. **Journal of Applied Chemistry**, Oxford, v. 9, p. 673-680, 1959.
10. MORCILLO et al.. The effect of water-soluble contaminants at the steel paint interface on the durability of the paint coating. **Journal of the Oil & Colour Chemist**, Middlesex, v. 71, n. 1, p. 11-17, Jan., 1988.
11. GIMÉNEZ S.; MORCILLO M. Influencia de los contaminantes FeSO<sub>4</sub> y NaCl em la intercara acero/pintura em la corrosión del acero. **Afinidad**, Barcelona, v. 46, n. 422, p. 345-348, jul.ago., 1989.
12. MORCILLO M.; RODRIGUES F.J.; BASTIDAS J.M. The influence of chlorides, sulphates and nitrates at the coating-steel interface on underfilm corrosion. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 31, p.245-253, 1997.
13. MERINO et al. Painting of weathered hot-dip galvanized steel – its behavior in cyclic aging chambers. **JOCCA – Surface Coatings International**, Middlesex, v. 78, n. 1, Jan., p. 30-35, 1995.
14. BOOCOCK, WEAVER, 1991; PEART, 1991 apud MERINO, S.E.F. **Contaminantes salinos solubles en los productos de corrosion atmosférica del acero al carbono y zinc. Su cuantificación y su efecto en el comportamiento de sistemas de pintura aplicados sobre aquellos substratos.** 1994. 263p. Tese (Doutorado em engenharia de materiais) – Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciências Químicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIN), Madrid.
15. EKWALL, ALFORT, 1977 apud MERINO, S.E.F. **Contaminantes salinos solubles en los productos de corrosion atmosférica del acero al carbono y zinc. Su cuantificación y su efecto en el comportamiento de sistemas de pintura aplicados sobre aquellos substratos.** 1994. 263p. Tese (Doutorado em engenharia de materiais) – Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciências Químicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIN), Madrid.
16. MORCILLO, M. Soluble salts: their effect on premature degradation of anticorrosive paints. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 36, p. 137-147, 1999.
17. **SOCIETY FOR PROTECTIVE COATINGS.** 1995 (revised 2002). SSPC-SP 12: surface preparation and cleaning of metals by waterjetting prior to recoatingsure water jetting prior to recoating. Pittsburgh. 9p.

18. MORCILLO, RUIZ E SIMANCAS 1989 apud MERINO, S.E.F. **Contaminantes salinos solubles en los productos de corrosión atmosférica del acero al carbono y zinc. Su cuantificación y su efecto en el comportamiento de sistemas de pintura aplicados sobre aquellos sustratos.** 1994. 263p. Tese (Doutorado em engenharia de materiais) – Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciências Químicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIN), Madrid.
19. FUENTE, D.; FLORES, S.; MORCILLO, M. Deterioration of paints systems applied on zinc substrates contaminated with soluble salts. **Progress in Organic Coatings**, Elsevier, v. 41, p. 183-190, 2001.
20. ABNT – **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.** 1983. NBR 8095: material metálico revestido e não-revestido – corrosão por exposição à atmosfera úmida saturada Rio de Janeiro. 4p.
21. ABNT – **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.** 1983. 1987. NBR 11003: tintas – determinação da aderência. Rio de Janeiro. 5p.
22. DIN – **Deutsches Institut für Normung.** DIN EN ISO 11124-2:1993 - preparation of steel substrates before application of paints and related products - Specifications for metallic blast-cleaning abrasives - Part 2: Chilled-iron grit (ISO 11124-2:1993); German version.
23. ISO – **INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION.** 2002. ISO 4624: paints and varnishes – pull-off test for adhesion. Geneva. 11p.
24. ASTM – **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** 1987a. D 714: standard test method for evaluating degree of blistering of paints. Philadelphia. 5p.






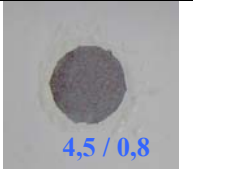
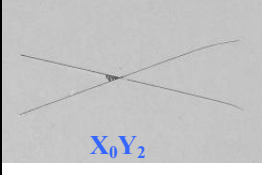




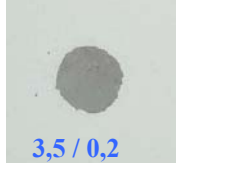
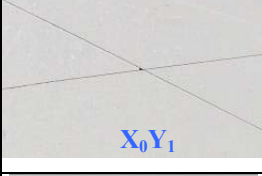

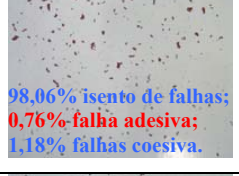


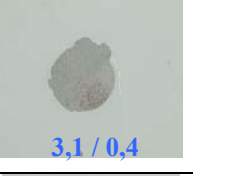
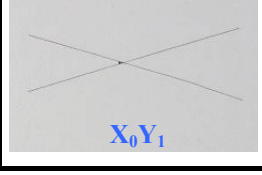

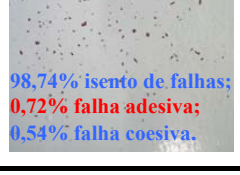
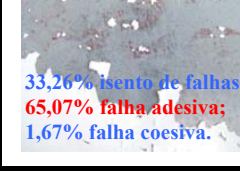

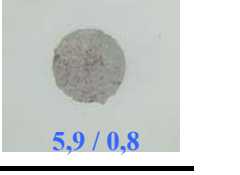
**Tabela 1** – Conversão do grau de empolamento da norma ASTM D 714 (24) para um valor numérico\*.

Tamanho da bolha	Frequência das bolhas			
	F	M	MD	D
8	9	8	7	6
6	7	6	5	4
4	5	4	3	2
2	3	2	1	0

\* A ausência de bolhas é associada ao valor 10, assim como na norma ASTM D 714 (24)



**Tabela 2** – Resultado do ensaio de aderência de tinta por corte em X, tração e impacto de pedra em chapas de AZIQ dos quatro lotes, antes e após 1344 h de exposição em câmara de umidade saturada.

Esquema de pintura	Aderência por corte em X Índice de destacamento: grau X e Y.		Aderência por impacto de pedra % da superfície danificada		Aderência por tração (MPa) Formato de apresentação: média / desvio padrão	
	Antes do ensaio	Após 1344 h de ensaio	Antes do ensaio	Após 1344 h de ensaio	Antes do ensaio	Após 1344 h de ensaio
Lote I	 $X_0Y_0$	 $X_4Y_4$	 98,68% isento de falhas; 0,63% falha adesiva; 0,69% falha coesiva.	 22,41% isento de falhas; 75,60% falha adesiva; 1,99% falha coesiva.	 Falha coesiva	 4,5 / 0,8
Lote II	 $X_0Y_2$	 $X_4Y_4$	 97,65% isento de falhas; 1,01% falha adesiva; 1,34% falhas coesiva.	 11,09% isento de falhas; 87,35% falha adesiva; 1,56% falhas coesiva.	 Falha coesiva	 3,5 / 0,2
Lote III	 $X_0Y_1$	 $X_4Y_4$	 98,06% isento de falhas; 0,76% falha adesiva; 1,18% falhas coesiva.	 36,03% isento de falhas; 63,30% falha adesiva; 0,67% falhas coesiva.	 Falha coesiva	 3,1 / 0,4
Lote IV	 $X_0Y_1$	 $X_4Y_4$	 98,74% isento de falhas; 0,72% falha adesiva; 0,54% falha coesiva.	 33,26% isento de falhas; 65,07% falha adesiva; 1,67% falha coesiva.	 Falha coesiva	 5,9 / 0,8

**Tabela 3** – Faixa dos graus de empolamento (ASTM D 714 (23)) obtidos antes e durante a exposição de chapas de AZIQ pintadas, em câmara de umidade saturada. Os valores apresentados são referentes à faixa dos resultados obtidos de seis chapas de AZIQ pintadas.

Esquema de pintura	Tempo de ensaio (dias)								
	Faixa de grau de empolamento obtido segundo a norma ASTM D 714 (24)								
	0	7	14	21	28	35	42	49	56
Lote I	10	8F-8MD	8M-8D	8M-8D	8D	8D	8D-4F	8D-2F	8D-2F
Lote II	10	8F-8D	8F-8D	8M-8D	8M-8D	8M-6M	8M-6M	8M-6MD	8MD-6D
Lote III	10	10	10-8M	10-8M	10-8MD	10-8MD	8F-8D	8F-8D	8MD-8D
Lote IV	10	10	10-8MD	10-8MD	8F-8MD	8M-8MD	8M-8D	8M-8D	8M-8D;6F.

**Tabela 4** – Valores numéricos médios obtidos dos graus de empolamento (cuja faixa e valores são apresentadas na Tabela 3) de chapas de AZIQ pintadas antes e durante o ensaio acelerado de corrosão em câmara de umidade.

Esquema de pintura	Tempo de ensaio (dias)								
	Formato de apresentação dos resultados:								
	<u>Média</u> dos graus de empolamento / desvio padrão								
	0	7	14	21	28	35	42	49	56
Lote I	10	<u>7,8</u> / 0,8	<u>7,2</u> / 1,0	<u>7,0</u> / 1,1	<u>6,0</u> / 0,0	<u>6,0</u> / 0,0	<u>5,5</u> / 0,5	<u>5,0</u> / 1,1	<u>4,7</u> / 1,4
Lote II	10	<u>8,2</u> / 1,3	<u>7,2</u> / 1,2	<u>6,3</u> / 0,8	<u>6,3</u> / 0,8	<u>6,3</u> / 0,8	<u>6,3</u> / 0,8	<u>6,2</u> / 1,0	<u>5,5</u> / 1,2
Lote III	10	<u>10</u> / 0,0	<u>8,8</u> / 1,0	<u>8,7</u> / 0,8	<u>8,3</u> / 1,0	<u>8,3</u> / 1,0	<u>7,0</u> / 1,3	<u>7,0</u> / 1,3	<u>6,3</u> / 0,5
Lote IV	10	<u>10</u> / 0,0	<u>8,2</u> / 1,2	<u>8,2</u> / 1,2	<u>7,6</u> / 0,9	<u>7,4</u> / 0,5	<u>7,2</u> / 0,8	<u>7,2</u> / 0,8	<u>6,8</u> / 0,8

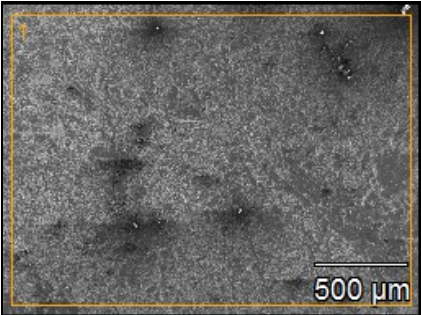
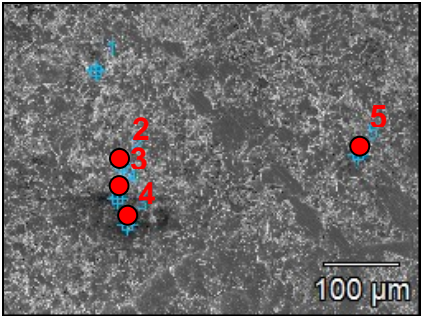
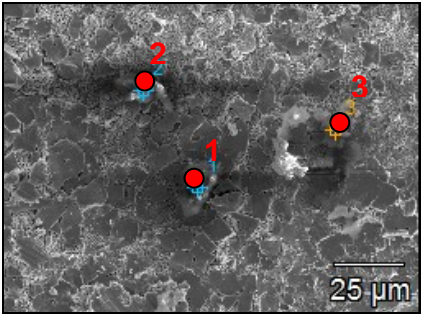
**Tabela 5** – Potencial de circuito aberto após estabilização de amostras pintadas de cada lote após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de sódio 0,5 mol/L.

<b>Amostra</b>	<b>Potencial de circuito aberto (mV<sub>ECS</sub>)</b>
Lote I	-1070
Lote II	-1086
Lote III	-1065
Lote IV	-1062

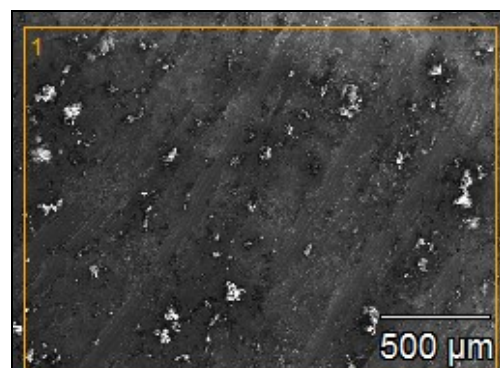
**Tabela 6** – Módulo de impedância total para os Lotes I, II, III e IV após diferentes períodos de imersão em água destilada

<b>Tempo (dias)</b>	<b>Módulo de impedância total (<math>\Omega \cdot \text{cm}^2</math>) para uma frequência de <math>10^{-2}</math> Hz</b>			
	<b>Lote I</b>	<b>Lote II</b>	<b>Lote III</b>	<b>Lote IV</b>
0	-	-	-	$1,8 \cdot 10^5$
2	$2,8 \cdot 10^6$	$7,4 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^6$
7	$2,3 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^6$
15	$3,2 \cdot 10^6$	$4,4 \cdot 10^7$	$2,8 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^6$
30	$3,6 \cdot 10^6$	$5,4 \cdot 10^7$	$9,0 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^7$

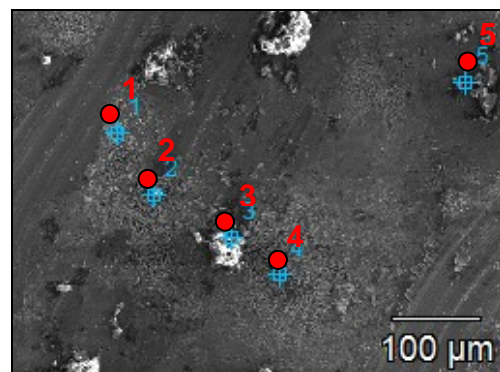
**Tabela 7** – Resultados dos exames no MEV e das análises por EDS realizadas sob a camada de tinta do corpo-de-prova usado para levantamento dos mapas de potenciais com a sonda Kelvin mostrados nas Figuras 16 e 17 (Lote I).

	O (%)	Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Zn (%)	Pb (%)	Na (%)	S (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)
	<b>Região assinalada pelo retângulo (área de 1 cm<sup>2</sup>)</b>										
	3,76	0,46	0,45	9,03	86,28	-	-	-	-	-	-
	<b>O (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Zn (%)</b>	<b>Pb (%)</b>	<b>Na (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>Cl (%)</b>	<b>K (%)</b>	<b>Ca (%)</b>
	<b>Ponto 2 (área de 1 µm<sup>2</sup>)</b>										
	10,26	0,33%	-	6,13	80,60	2,67	-	-	-	-	-
	<b>Ponto 3 (área de 1 µm<sup>2</sup>)</b>										
	11,30	-	-	-	-	-	-	2,24	7,10	0,93	1,61
	<b>Ponto 4 (área de 1 µm<sup>2</sup>)</b>										
	27,62	1,17	0,68	4,57	72,25	-	43,13	1,95	2,78	0,64	2,26
	<b>Ponto 5 (área de 1 µm<sup>2</sup>)</b>										
	10,24	2,28	2,90	7,19	77,39	-	-	-	-	-	-
	<b>O (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Zn (%)</b>	<b>Pb (%)</b>	<b>Na (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>Cl (%)</b>	<b>K (%)</b>	<b>Ca (%)</b>
	<b>Ponto1 (área de 1 µm<sup>2</sup>)</b>										
	8,42	-	-	2,95	42,48	-	40,46	0,73	4,21	-	0,76
	<b>Ponto 2 (área de 1 µm<sup>2</sup>)</b>										
	-	-	-	3,48	21,44	-	52,63	7,40	9,36	-	5,68
	<b>Ponto 3 (área de 1 µm<sup>2</sup>)</b>										
	11,72	0,67	21,39	3,59	13,70	-	33,59	6,24	7,80	-	1,29

**Tabela 8** – Resultados dos exames no MEV e das análises por EDS realizadas sob a camada de tinta do corpo-de-prova usado para levantamento dos mapas de potenciais com a sonda Kelvin mostrados nas Figuras 18 e 19 (Lote II).

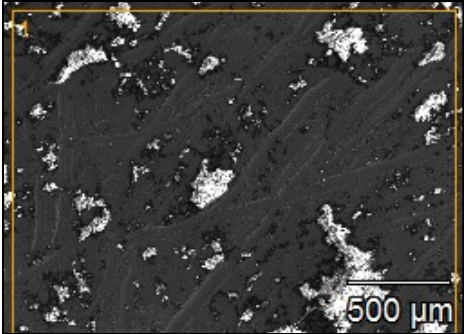
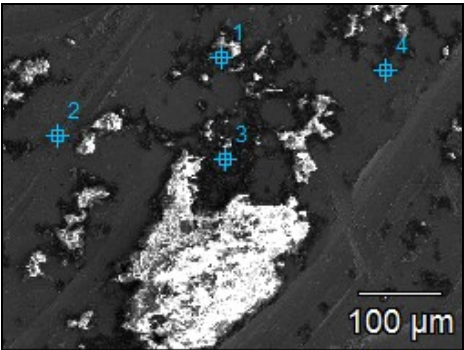
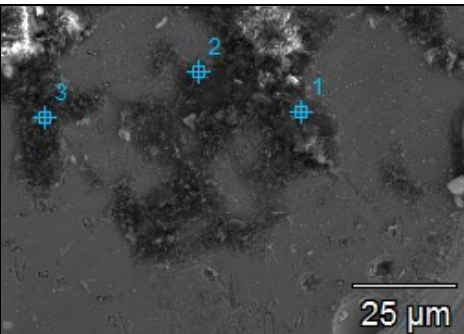


O (%)	Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Zn (%)	Pb (%)	Na (%)	S (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)
<b>Região assinalada pelo retângulo (área de 1 cm<sup>2</sup>)</b>										
11,78	1,90	2,48	2,92	79,06	1,86	-	-	-	-	-

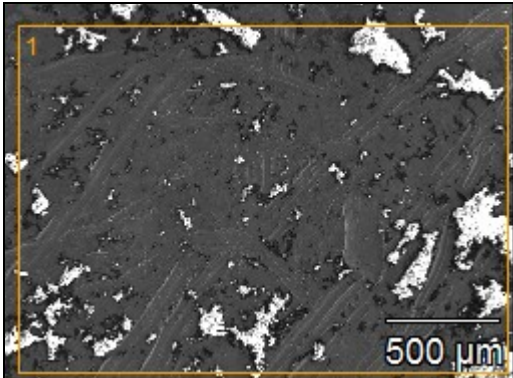
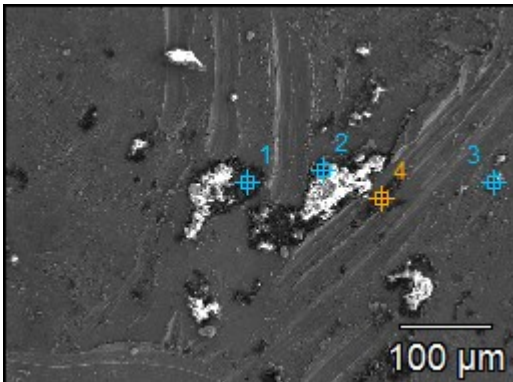


O (%)	Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Zn (%)	Pb (%)	Na (%)	S (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)
<b>Ponto 1 (área de 1 μm<sup>2</sup>)</b>										
22,45	-	-	0,73	73,86	2,97	-	-	-	-	-
<b>Ponto 2 (área de 1 μm<sup>2</sup>)</b>										
24,27	1,89	2,15	4,28	64,66	2,17	-	-	-	0,58	-
<b>Ponto 3 (área de 1 μm<sup>2</sup>)</b>										
20,52	3,92	38,30	10,93	26,33	-	-	-	-	-	-
<b>Ponto 4 (área de 1 μm<sup>2</sup>)</b>										
25,70	0,28	-	-	74,01	-	-	-	-	-	-
<b>Ponto 5 (área de 1 μm<sup>2</sup>)</b>										
37,61	6,29	11,68	25,30	11,72	7,41	-	-	-	-	-

**Tabela 9** – Resultados dos exames no MEV e das análises por EDS realizadas sob a camada de tinta do corpo-de-prova usado para levantamento dos mapas de potenciais com a sonda Kelvin mostrados na Figura 20 (Lote III).

	O (%)	Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Zn (%)	Pb (%)	Na (%)	S (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)	
	<b>Região assinalada pelo retângulo (área de 1 cm<sup>2</sup>)</b>											
	11,63	3,40	5,53	4,64	72,66	-	-	-	0,16	0,19	-	
	<b>O (%) Al (%) Si (%) Fe (%) Zn (%) Pb (%) Na (%) S (%) Cl (%) K (%) Ca (%) Cr (%)</b>											
	<b>Ponto 1 (área de 1 µm<sup>2</sup>)</b>											
	28,48	24,13	20,32	22,00	5,07	-	-	-	-	-	-	-
	<b>Ponto 2 (área de 1 µm<sup>2</sup>)</b>											
	25,24	1,17	1,82	12,62	59,15	-	-	-	-	-	-	-
<b>Ponto 3 (área de 1 µm<sup>2</sup>)</b>												
34,66	1,67	5,41	22,18	27,92	8,16	-	-	-	-	-	-	
<b>Ponto 4 (área de 1 µm<sup>2</sup>)</b>												
23,50	5,50	10,02	34,17	25,70	-	-	-	0,58	-	-	0,54	
	<b>O (%) Al (%) Si (%) Fe (%) Zn (%) Pb (%) Na (%) S (%) Cl (%) K (%) Ca (%)</b>											
	<b>Ponto 1 (área de 1 µm<sup>2</sup>)</b>											
	13,42	1,62	2,15	3,32	73,58	4,37	-	-	1,53	-	-	
	<b>Ponto 2 (área de 1 µm<sup>2</sup>)</b>											
20,41	7,33	14,16	5,00	28,63	-	22,51	-	1,96	-	-		
<b>Ponto 3 (área de 1 µm<sup>2</sup>)</b>												
39,79	5,14	9,97	37,01	7,75	-	-	0,34	-	-	-		

**Tabela 10** – Resultados dos exames no MEV e das análises por EDS realizadas sob a camada de tinta do corpo-de-prova usado para levantamento dos mapas de potenciais com a sonda Kelvin mostrados na Figura 21 (Lote IV).

	O (%)	Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Zn (%)	Pb (%)	Na (%)	S (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)
	<i>Região assinalada pelo retângulo (área de 1 cm<sup>2</sup>)</i>										
	15,06	2,91	4,50	4,38	71,43	1,53	-	-	-	0,19	-
	<i>Ponto 1 (área de 1 μm<sup>2</sup>)</i>										
	31,76	2,25	4,04	28,66	30,69	2,60	-	-	-	-	-
	<i>Ponto 2 (área de 1 μm<sup>2</sup>)</i>										
	25,65	17,13	30,29	19,16	7,78	-	-	-	-	-	-
	<i>Ponto 3 (área de 1 μm<sup>2</sup>)</i>										
15,61	9,55	17,33	3,26	54,25	-	-	-	-	-	-	
<i>Ponto 4 (área de 1 μm<sup>2</sup>)</i>											
37,15	6,20	17,10	12,71	26,84	-	-	-	-	-	-	



**Figura 1** – Chapas de AZIQ pintadas na câmara de umidade.



**Estação Limão- São Paulo – SP**



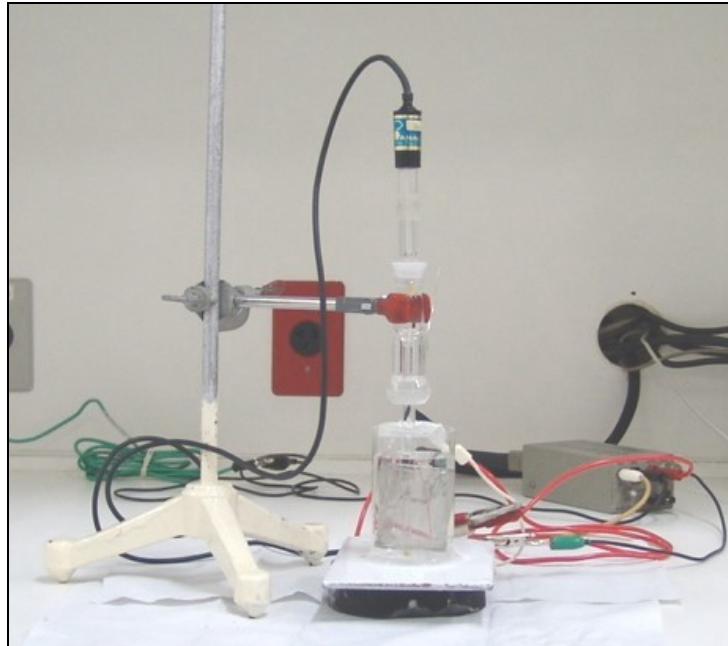
**Estação Cubatão – Cubatão – SP**

**Figura 2** – Estações de ensaio de corrosão atmosférica.

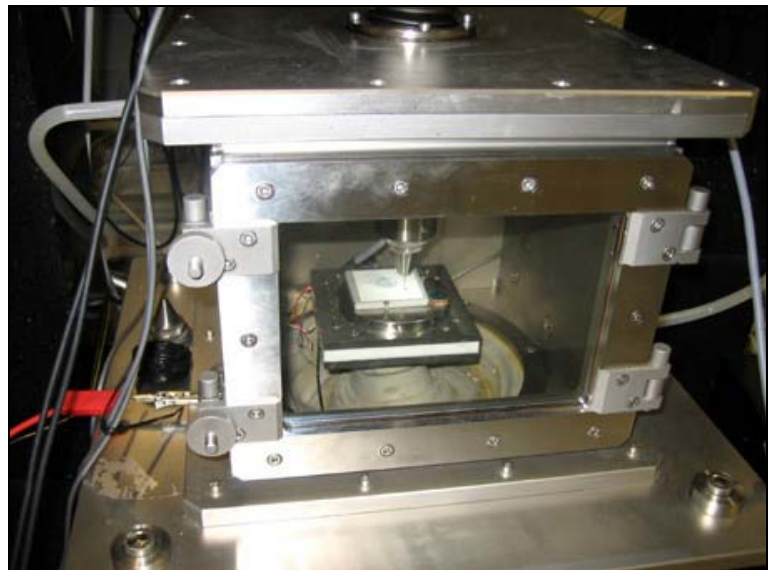
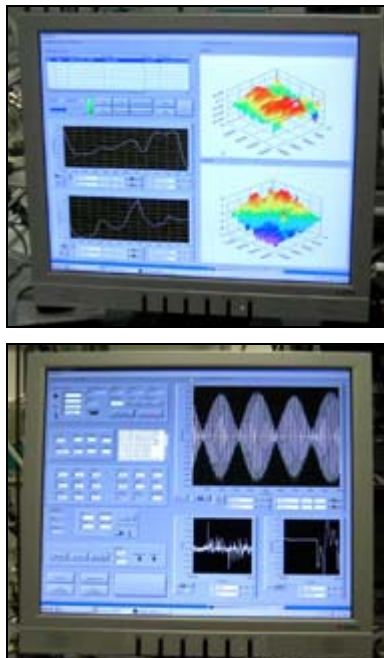


**Figura 3** – Cilindro de vidro acoplado aos corpos-de-prova.

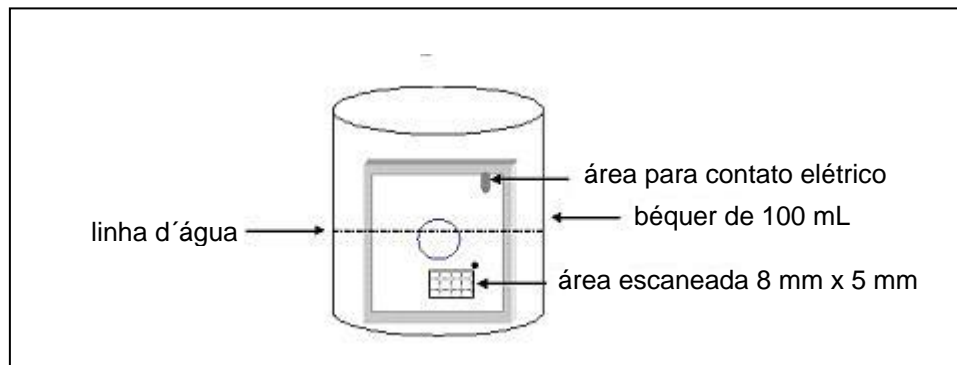




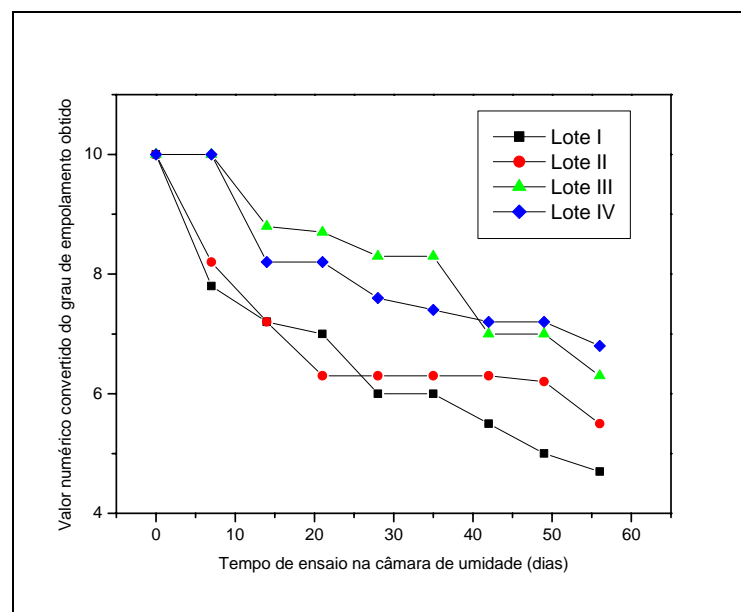
**Figura 4** – Sistema eletroquímico constituído por três eletrodos utilizado para os ensaios eletroquímicos.



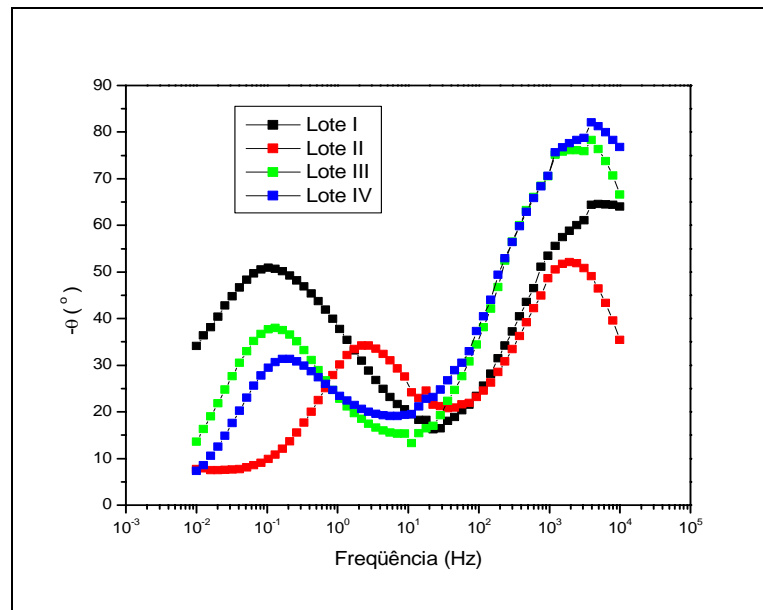
**Figura 5** – Aspecto do equipamento com a sonda Kelvin. Pode-se verificar que a sonda está instalada dentro de uma câmara, na qual é possível monitorar a umidade relativa. As fotografias a esquerda mostram a coleta de dados.



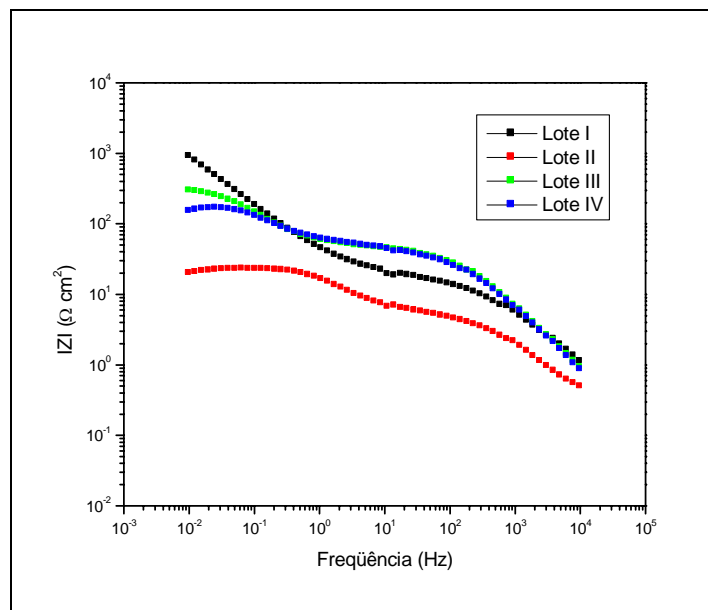
**Figura 6** – Ilustração esquemática da imersão dos corpos-de-prova de cada lote em água destilada. Os corpos-de-prova eram retirados da água para a realização das medidas de potencial com a sonda Kelvin.



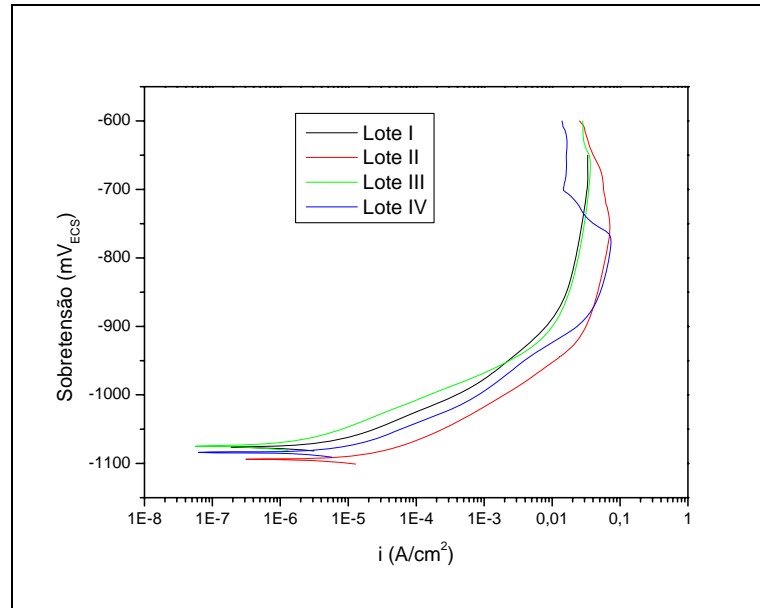
**Figura 7** – Evolução da formação de bolhas das chapas pintadas de AZIQ dos quatro lotes. Exposição à câmara de umidade saturada.



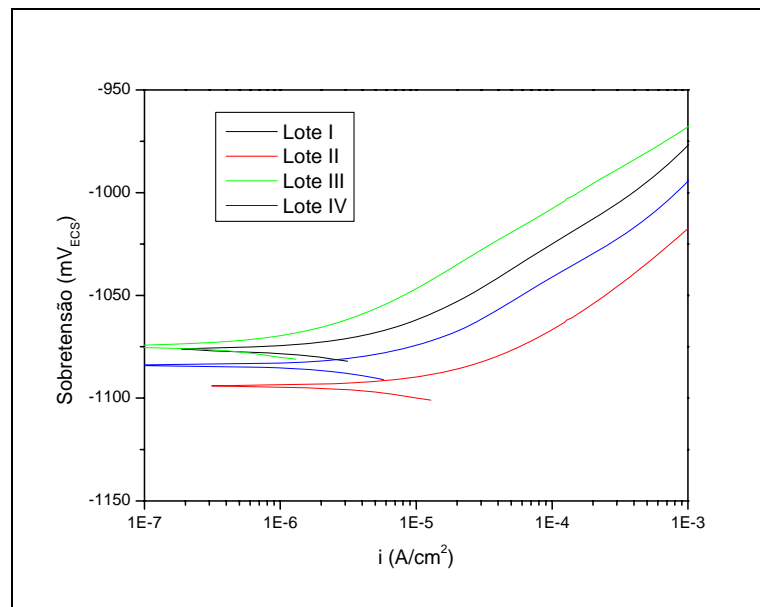
**Figura 8** – Diagrama de Bode (ângulo de fase) das chapas de AZIQ pintadas de cada um dos lotes em solução naturalmente aerada de sulfato de sódio 0,5 mol/L para o branco.



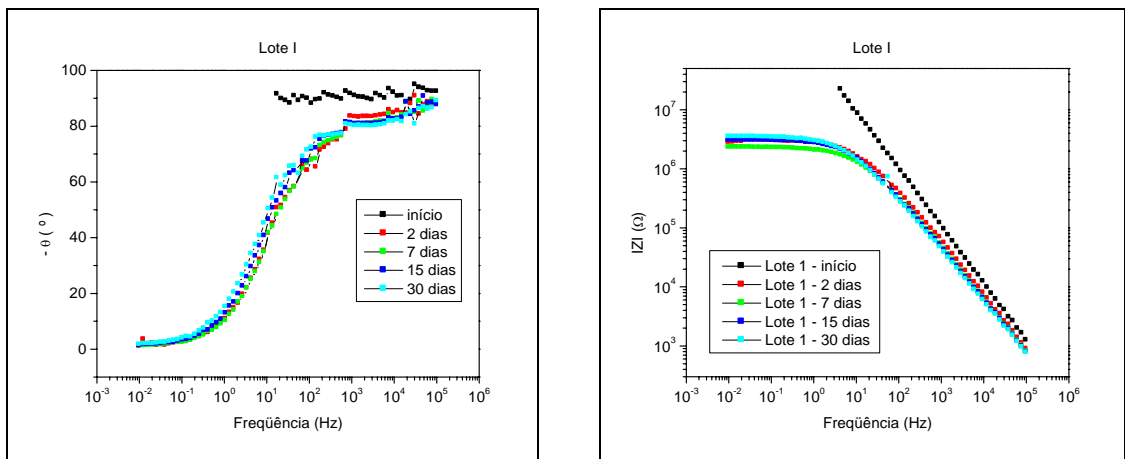
**Figura 9** – Diagramas de Bode (módulo total de impedância) das chapas de AZIQ pintadas de cada um dos lotes em solução naturalmente aerada de sulfato de sódio 0,5 mol/L para o branco.



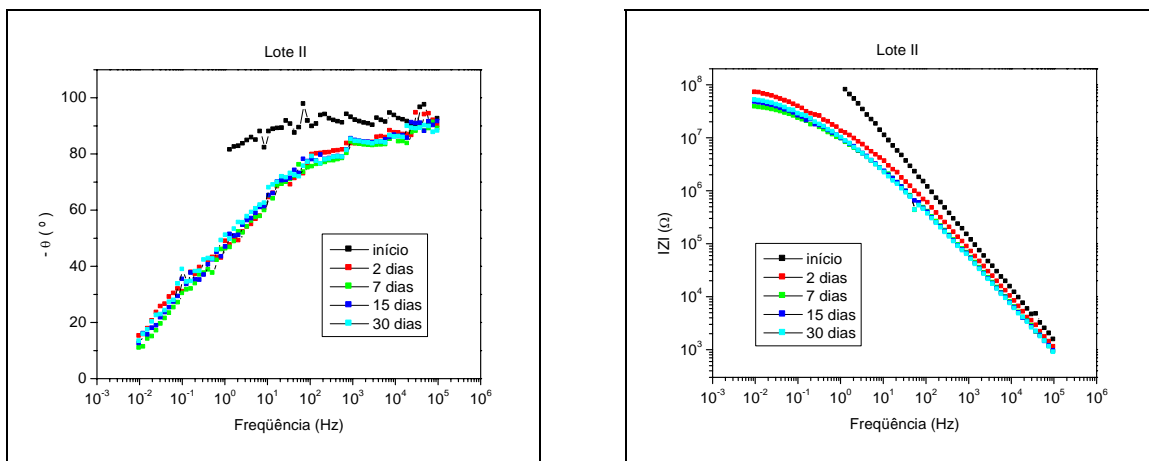
**Figura 10** – Curvas de polarização anódicas das chapas de AZIQ pintadas de cada um dos lotes em solução naturalmente aerada de sulfato de sódio 0,5 mol/L branco.



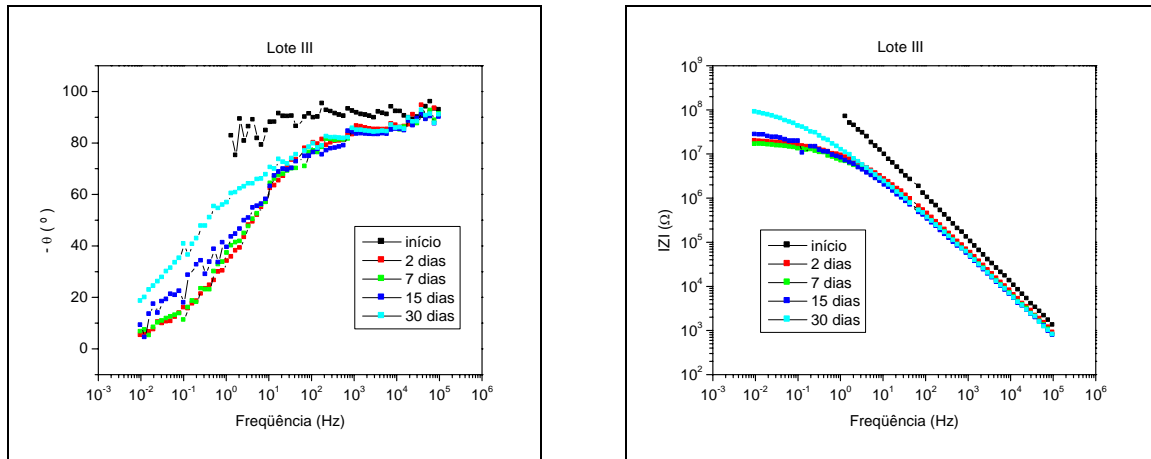
**Figura 11** – Mesmas curvas de polarização da Figura 10, evidenciando as regiões de baixas sobretensões.



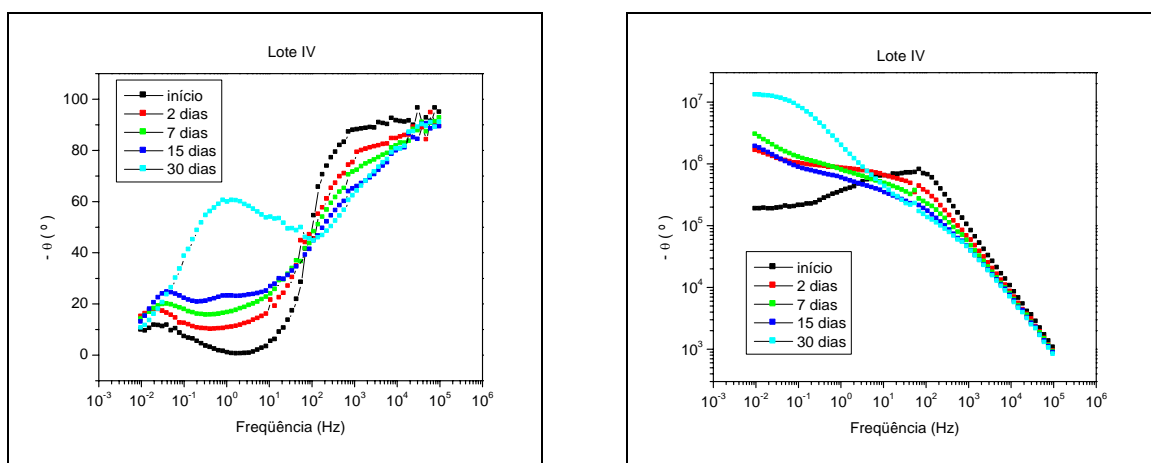
**Figura 12** – Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo total de impedância) para as amostras do Lote I após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de sódio 0,5 mol/L, após diferentes períodos de imersão em água destilada.



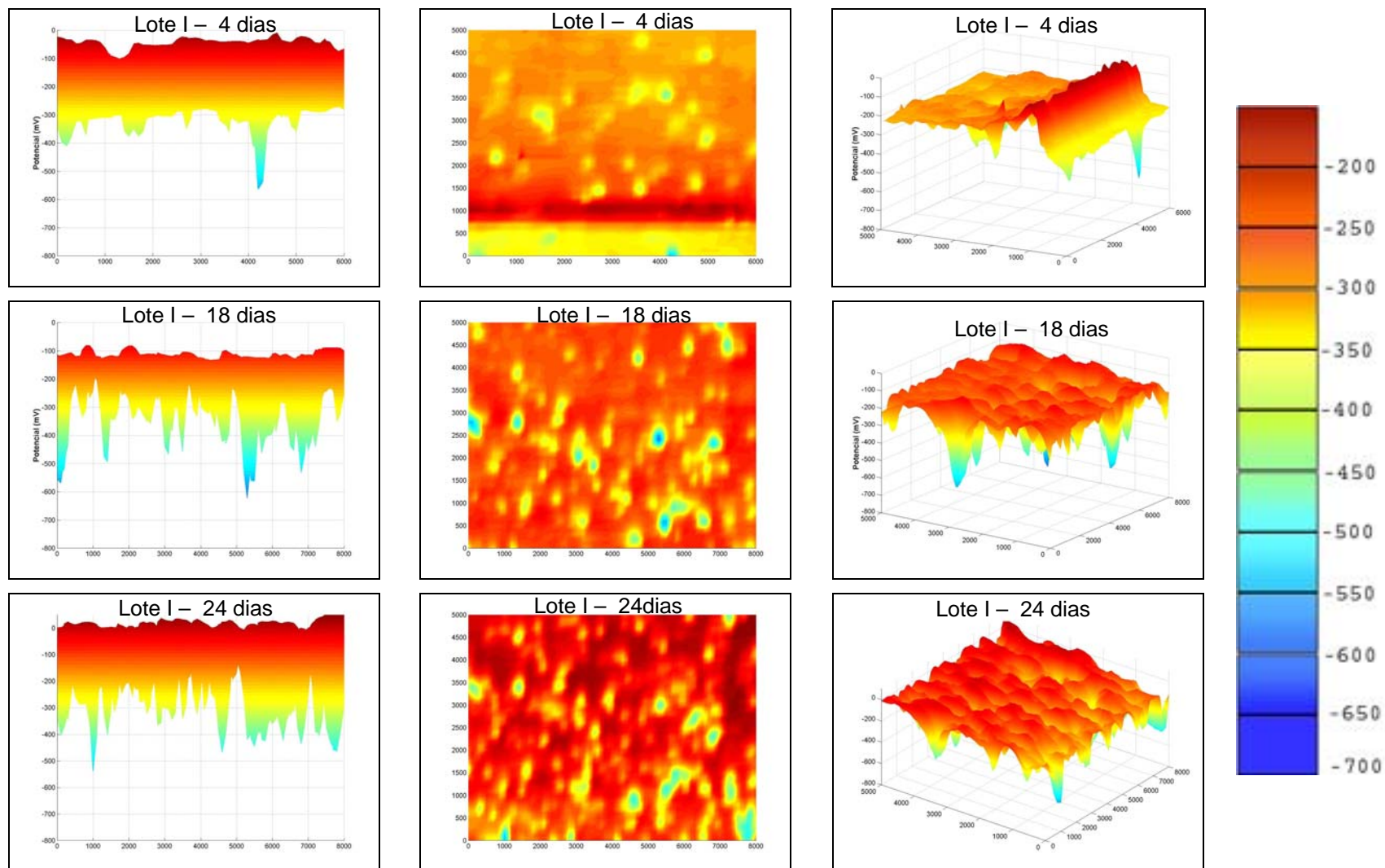
**Figura 13** – Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo total de impedância) para as amostras do Lote II sem pré-tratamento após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de sódio 0,5 mol/L, após diferentes períodos de imersão em água destilada.



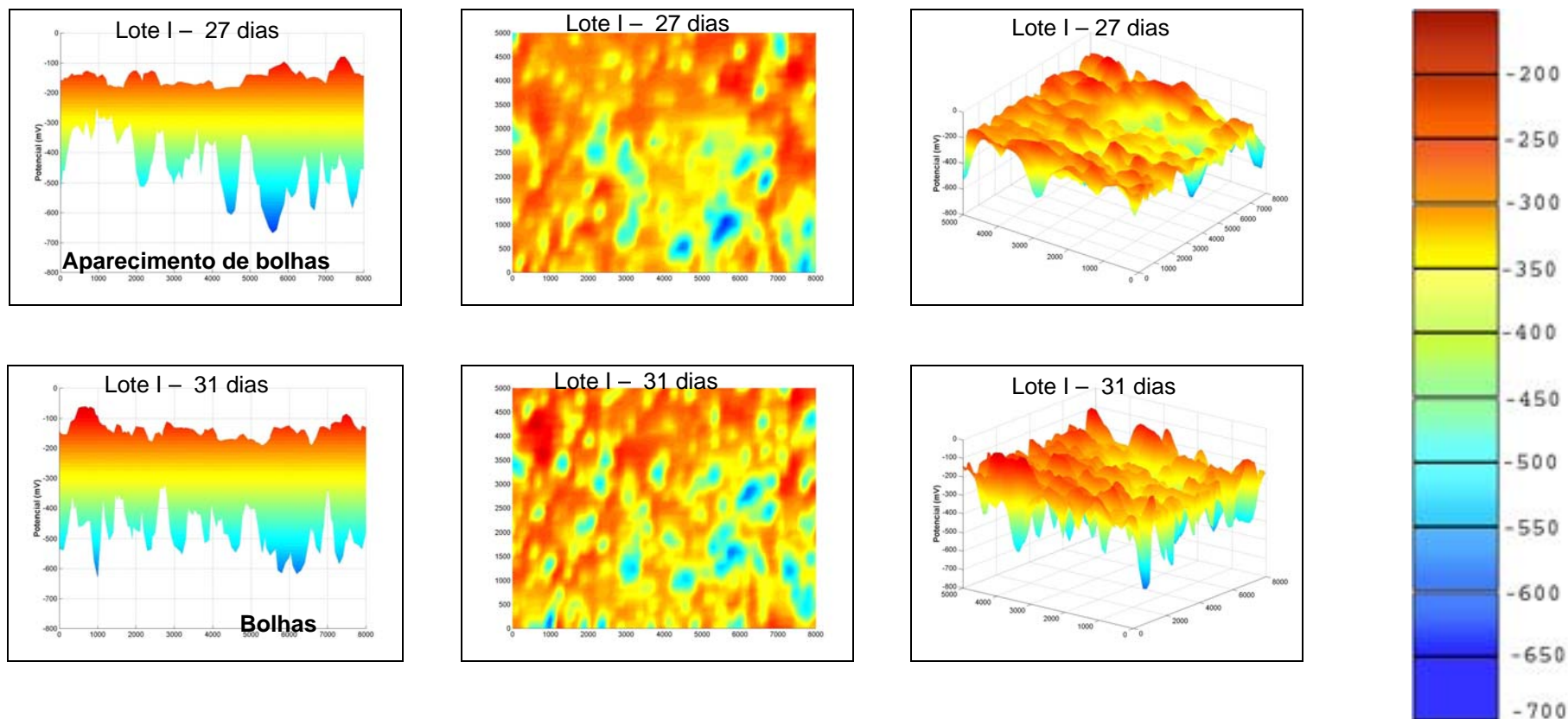
**Figura 14** – Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo total de impedância) para as amostras do Lote III após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de sódio 0,5 mol/L, após diferentes períodos de imersão em água destilada.



**Figura 15** – Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo total de impedância) para as amostras do Lote IV após contato com a solução naturalmente aerada de sulfato de sódio 0,5 mol/L, após diferentes períodos de imersão em água destilada.



**Figura 16** – Mapa de potenciais de um corpo-de-prova do Lote I pintado e imerso em água destilada durante 4, 18 e 24 dias.



**Figura 17** – Mapa de potenciais de um corpo-de-prova do Lote I pintado e imerso em água destilada durante 28 e 31 dias.



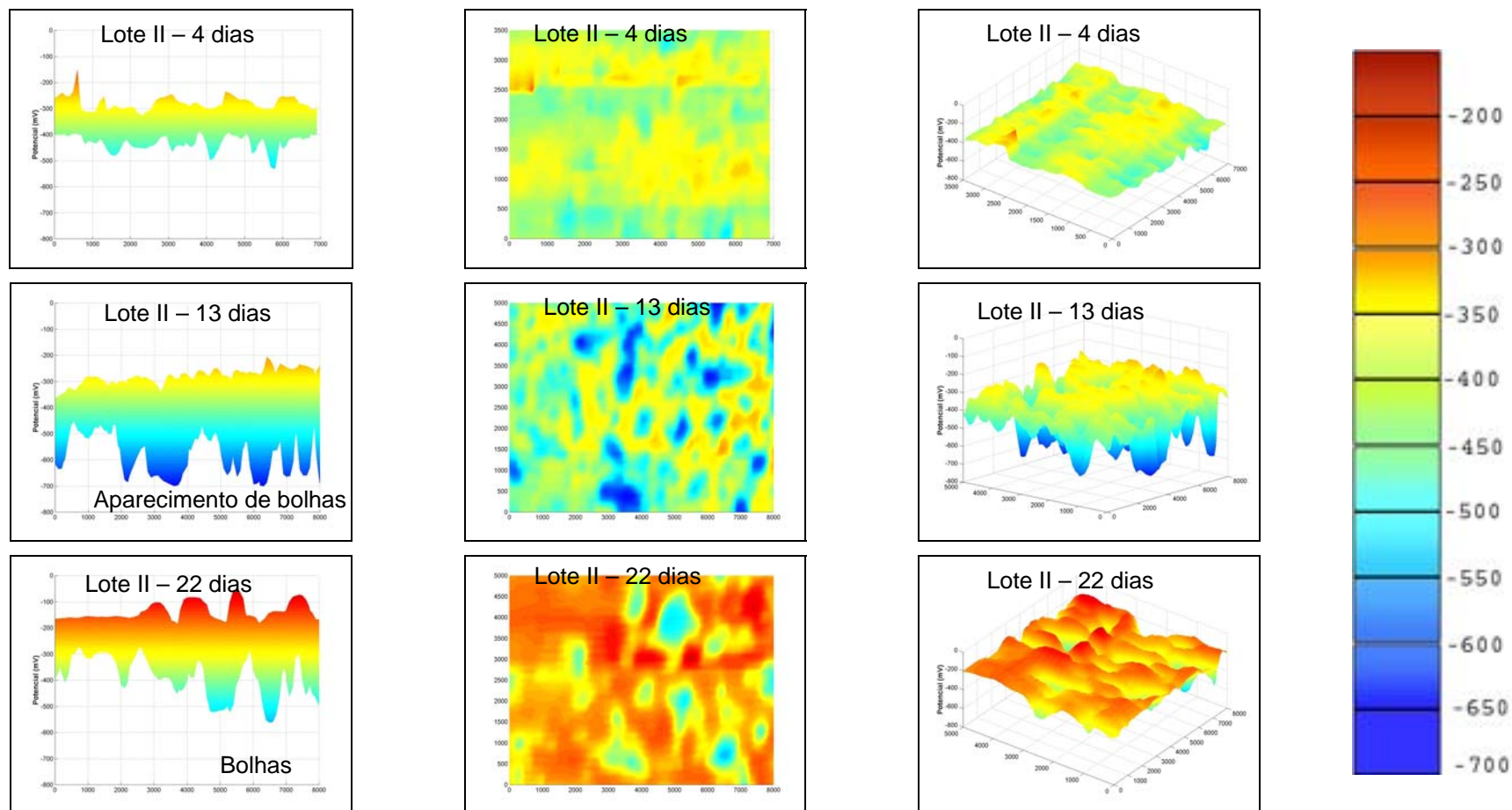
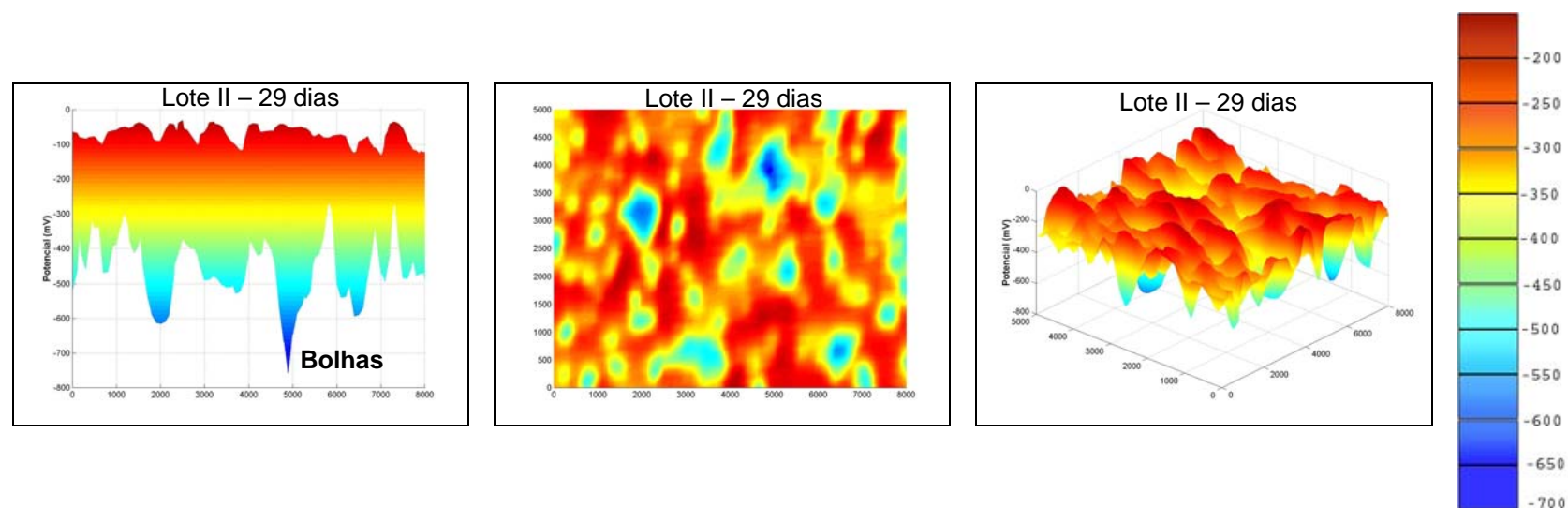


Figura 18 – Mapa de potenciais de um corpo-de-prova do Lote II pintado e imerso em água destilada durante 4, 13 e 22 dias.



**Figura 19** – Mapa de potenciais de um corpo-de-prova do Lote I pintado e imerso em água destilada durante 29 dias.

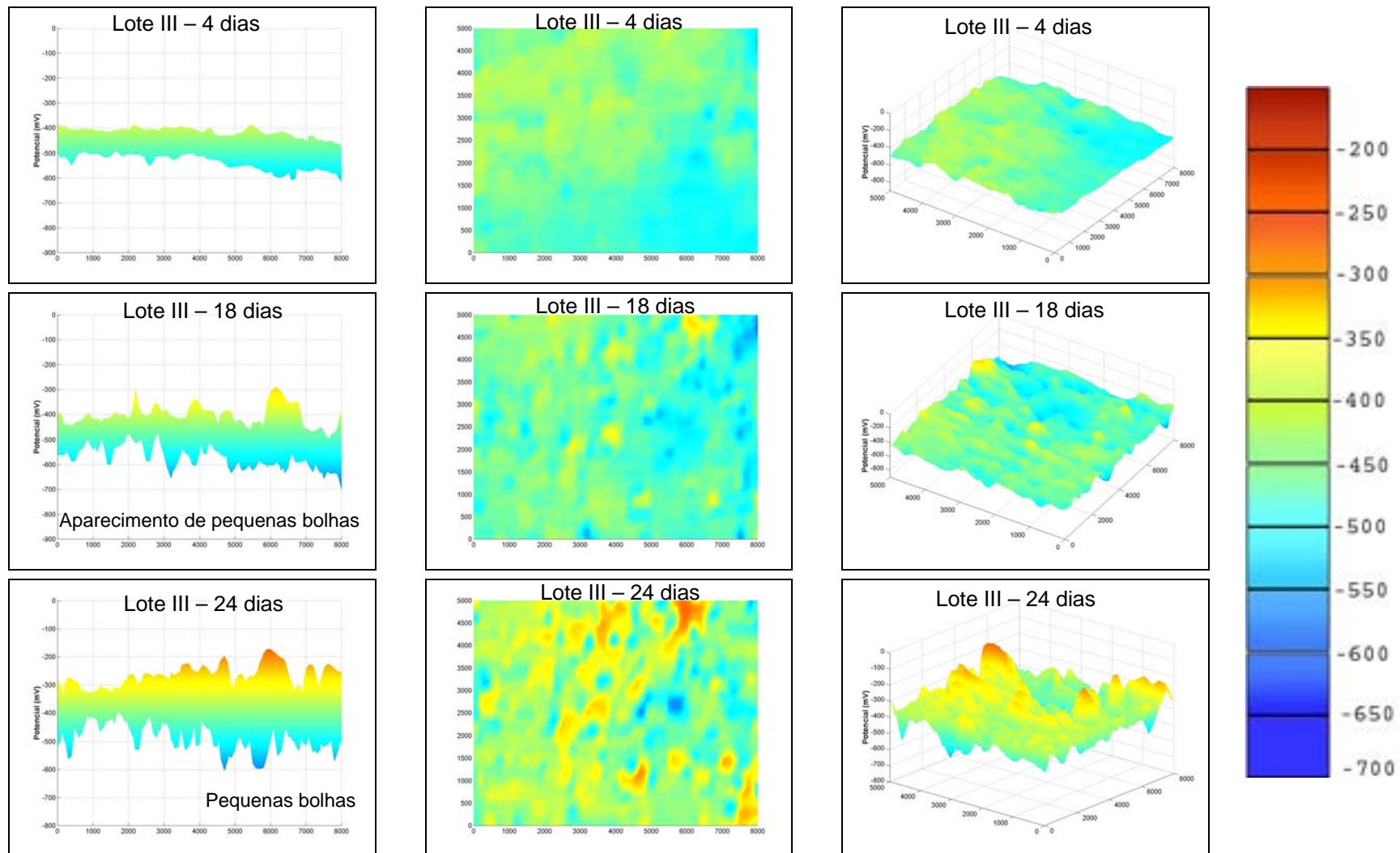
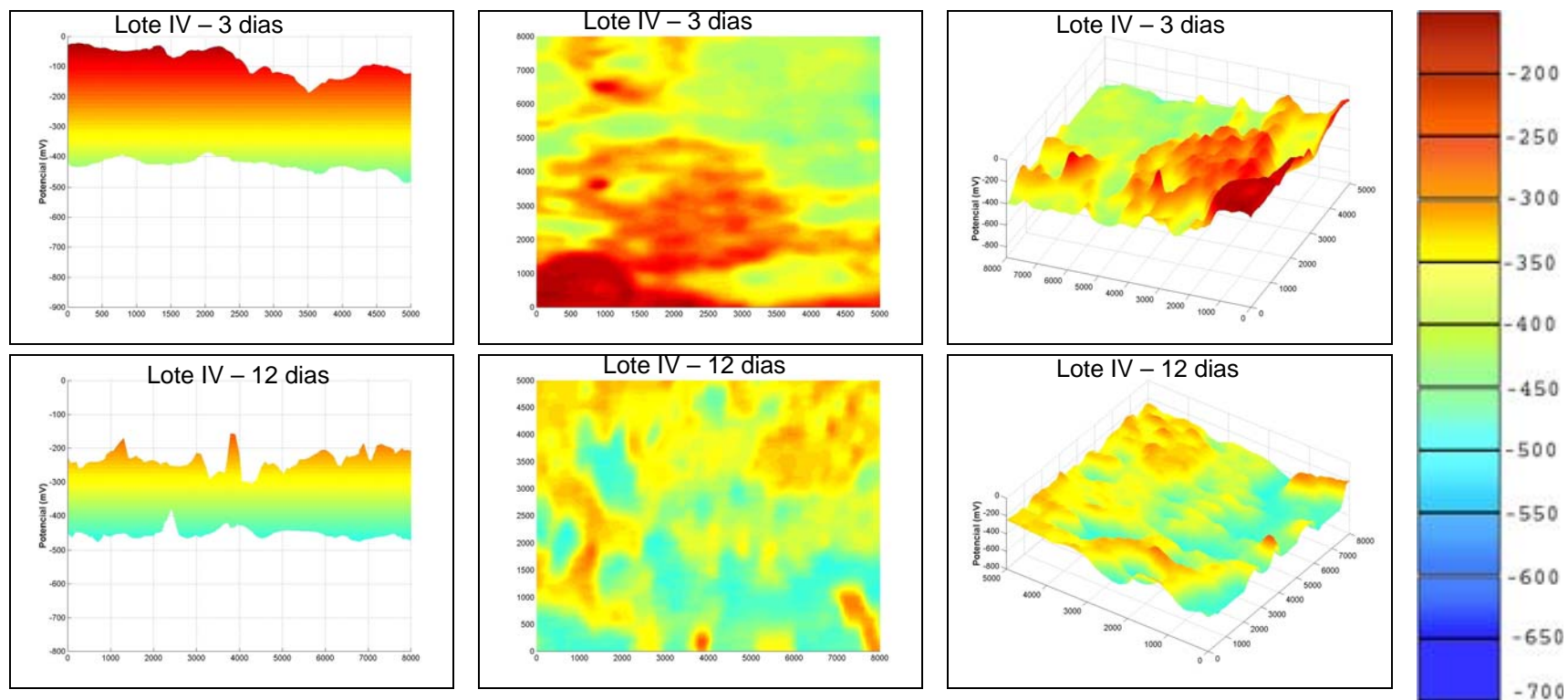


Figura 20 – Mapa de potenciais de um corpo-de-prova do Lote III pintado e imerso em água destilada durante 4, 18 e 24 dias.



**Figura 21** – Mapa de potenciais de um corpo-de-prova do Lote IV pintado e imerso em água destilada durante 3 e 12 dias.