

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**KÁTIA DE LOURDES CASTILHO**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE REVESTIMENTO DE BASE EPÓXI  
SOBRE ÓXIDO DE ZIRCONIO**

**CURITIBA**

**2015**

**KÁTIA DE LOURDES CASTILHO**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE REVESTIMENTO DE BASE EPÓXI  
SOBRE ÓXIDO DE ZIRCONIO**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestra em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na Área de concentração Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

**CURITIBA**

**2015**

---

C352e

Castilho, Kátia de Lourdes

Estudo do comportamento de revestimento de base epóxi sobre óxido de zircônio/ Kátia de Lourdes Castilho. – Curitiba, 2015.

102 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2015.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte .

Bibliografia: p. 100-102.

1. Meio ambiente. 2. Revestimentos. 3. Fosfato. 4. Óxido de zircônio. 5. Impedância. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Título.

CDD: 671.73

---

## TERMO DE APROVAÇÃO

KÁTIA DE LOURDES CASTILHO

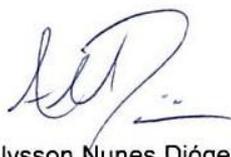
### ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE REVESTIMENTOS DE BASE EPÓXI SOBRE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestra em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, área de concentração Manufatura.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Paulo Cesar Borges  
UTFPR



Prof. Dr. Alysson Nunes Diógenes  
UFPR



Profª. Drª. Luciana Schmidlin Sanches  
UFPR

Curitiba, 31 de agosto de 2015.

## DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha Mãe Maria, que tanto me apoio e me ajudou nos momentos difíceis e principalmente a minha querida filha Maria Eduarda pela paciência nos momentos de estudo e que é a razão da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Professor Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pelo acompanhamento, orientação e amizade.

Ao colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica/PG-Mec pela compreensão dos momentos difíceis.

E a todos aqueles que forma direta ou indireta me auxiliaram em algum momento nesta trajetória da minha vida.

## RESUMO

Na indústria automobilística a principal função dos revestimentos é a proteção contra corrosão. O processo de fosfatização tem uso generalizado na indústria, pois forma uma película altamente aderente que proporciona alta proteção contra corrosão quando combinados com revestimentos orgânicos. Todavia, esse tem sido substituído, dado que não são amigáveis ambientalmente devido à energia gasta durante o processo e os metais utilizados. Exposto estes fatores, tornou-se necessário o desenvolvimento de novos revestimentos de conversão da superfície que tenham menor impacto sobre o meio ambiente e não comprometam o resultado de proteção contra corrosão. O óxido de zircônia é um novo e promissor pré-tratamento. Este tratamento é livre de fosfatos e metais nocivos ao meio ambiente e pode ser aplicado em temperatura ambiente. O óxido de zircônio demonstra boa aderência à superfície metálica. O objetivo deste trabalho foi validar a hipótese de que tanto o revestimento a base de fosfato de zinco, como o óxido de zircônia possuem as mesmas características de proteção contra corrosão, através de testes convencionais (ciclo misto) e impedância eletroquímica, utilizando a técnica chamada REAP (Avaliação Eletroquímica Rápida de Pintura). Após a realização dos testes, ambos os revestimentos apresentaram resultados satisfatórios contra a corrosão conforme teste de ciclo misto. Por sua vez, ao utilizar a técnica REAP, apesar de apresentar resultados positivos, não foi possível validar os resultados referentes à absorção de água e a resistência à corrosão do revestimento. Isto porque, os resultados coletados não apresentaram reprodutibilidade. Já os testes de deslocamento através da técnica REAP apresentaram resultados satisfatórios quando comparados com o teste de ciclo misto. Essa afirmação foi possível, pois, o deslocamento e a morfologia no entorno do traço foram similares ao teste referência (ciclo misto).

Palavras-chave: Meio Ambiente. Revestimento. Fosfato. Óxido de Zircônia. Ciclo Misto. Impedância. REAP.

## ABSTRACT

In the automotive industry the main functions of coatings is corrosion protection. The phosphating process has general use in industry, because it forms a highly adherent film that provides highly corrosion protection when combined with organic coatings. However, this has been replaced, given that they are not environmentally friendly due to the energy expend during the process and the metals use. Owing to these factors, it has become necessary the development of new surface conversion coatings which have lower impact on the environment and do not compromise the result of corrosion protection. Zirconium oxide is a promising new pretreatment. This treatment is free of phsphates and harmful metals to the environment, can be applied at room temperature. Zirconium oxide demonstrates good adhesion to the metal surface. The purpose of this study was to validate the hypothesis that the both coatings zinc phosphate or zirconium oxide base have similar protection characteristics against corrosion. Though conventional tests (salt spray) and electrochemical impedance, though method termed REAP (Electrochemical Rapid Assessment Painting). After achievement the tests, both coatings had satisfactory results against corrosion as the salt spray test. However, though the REAP method although this present positive results, was not possible validate the results referring to water absorption and corrosion resistance of the coating. This because the results obtained did not present reproducibility. Already the disbonding tests by REAP method showed satisfactory results when compared to the salt spray test. This affirmation was possible, because, the disbonding and morphology around the scratch were similar to the reference test (salt spray).

Keywords: Environment. Coating. Phosphate. Zirconium Oxide. Salt Spray. Impedance. REAP.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS VÁRIAS ETAPAS DA FOSFATIZAÇÃO.....	25
FIGURA 02 – IMAGEM TOPOGRAFICA DE CRS POLIDO TRATADO COM TECTALIS (A) IMAGEM TOPOGRÁFICA 2-D, TAMANHO DA IMAGEM: 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ . Z-RANGE: 200 nm. (B) IMAGEM TOPOGRÁFICA 3-D DE OUTRA REGIÃO SEM AGLOMERADOS, TAMANHO DA IMAGEM: 1 $\mu\text{m}$ x 1 $\mu\text{m}$ . Z-RANGE: 50 nm.....	30
FIGURA 03 – IMAGEM MICROGRAFICA REALIZADA ATRAVÉS DE MICROSCÓPIO ELETRONICO DE VARREDURA (SEM) COM COPOSTOS DE Ni-ZrO <sub>2</sub> (A) MONODISPERSÃO DE NANOPARTÍCULAS ZrO <sub>2</sub> ; (B) NANOPARTÍCULAS ZrO <sub>2</sub> AGLOMERADAS.....	31
FIGURA 04 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO DE REVESTIMENTOS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO 2% EM PESO: (A) SEM TRATAMENTO (B) TRATADO COM APS, ANOPARTÍCULAS DE ZrO <sub>2</sub> .....	32
FIGURA 05 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO AMOSTRAS PREPARADAS COM ACETILACETONA (A) PARTÍCULAS DE FERRO CRISTALINO (B) IMAGEM DE ALTA RESOLUÇÃO DA CAMADA DE MISTURA AMORFA ÓXIDO DE FERRO ZIRCÔNIO COM PARTÍCULAS FINAMENTE DISPERSAS DE ZrO <sub>2</sub> NONOCRISTALINO.....	33
FIGURA 06 – MICROGRAFIA DE AMOSTRAS TRATADAS (A) 0 s, (B) 30 s, (C) 60 s, (D) 90 s, (E) 120 s E (F) 180 s EM UMA SOLUÇÃO DE CONVERSÃO (SOLUÇÃO COM TEMPERATURA DE 25°C E pH 4).....	34
FIGURA 07 – IMAGEM TOPOGRAFICA (A) CRS POLIDO, (B) AMOSTRAS QUE FORAM TRATADAS 60 s E (C) 90 s EM UMA SOLUÇÃO DE CONVERSÃO (SOLUÇÃO COM TEMPERATURA DE 25°C E pH 4).....	35

FIGURA 08 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DA FORMAÇÃO DO BLISTER (BOLHA) E MECANISMO DE DELAMINAÇÃO PARA SUBSTRATO METALICO PINTADO (A) PERMEAÇÃO (B) INÍCIO DA CORROSÃO (C) BLISTER (BOLHAS) OSMÓTICA (D) DELAMINAÇÃO CATÓDICA.....	39
FIGURA 09 – COMPONENTES DE CORRENTE DO PROCESSO DE CORROSÃO ANÓDICA E CATÓDICA.....	40
FIGURA 10 – APARÊNCIA DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE EPÓXI REVESTIDO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE $ZrO_2$ E TRATADAS COM APS APÓS EXPOSIÇÃO EM <i>SALT SPRAY</i> POR 2000 HORAS (A) SEM TRATAMENTO (B) 1% EM PESO DE $ZrO_2$ (C) 2% EM PESO DE $ZrO_2$ (D) 3% EM PESO DE $ZrO_2$ .....	41
FIGURA 11 – (A) SILANO COMERCIAL (B) SILANO HT 120 (C) SILANO HT 180 APÓS 24 HORAS DE EXPOSIÇÃO NA CAMARA DE <i>SALT SPRAY</i> .....	45
FIGURA 12 – (A) SILANO COMERCIAL (B) SILANO HT 120 (C) SILANO HT 180 APÓS 72 HORAS DE EXPOSIÇÃO NA CAMARA DE <i>SALT SPRAY</i> .....	45
FIGURA 13 – MODELO DE IMPEDANCIA METAL/REVESTIMENTO.....	47
FIGURA 14 – TENDÊNCIAS DE MAGNITUDE DE IMPEDÂNCIA IZI PARA AMOSTRA CRS PRÉ-TRATADA E PINTADA POR ELETRODEPOSIÇÃO CATÓDICA SUBMERSAS EM SOLUÇÃO 0,5 MOL/L COM ÁREA DE TESTE DE 28,3 cm <sup>2</sup> .....	49
FIGURA 15 – TEMPOS DE TRATAMENTO ENTRE 0 E 360 SEGUNDOS PARA TECTALIS SEM ADIÇÃO DE COBRE (O TEMPO DE 0 SEGUNDO DE TRATAMENTO CORRESPONDE A AMOSTRA QUE TEVE SOMENTE LIMPEZA).....	50
FIGURA 16 – TEMPOS DE TRATAMENTO ENTRE 0 E 360 SEGUNDOS PARA TECTALIS (O TEMPO DE 0 SEGUNDO DE TRATAMENTO CORRESPONDE A AMOSTRA QUE TEVE SOMENTE LIMPEZA).....	51

FIGURA 17 – NYQUIST DE AMOSTRAS CRS OBTIDOS EM DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO 60, 90, 120 E 180 SEGUNDOS INCLUINDO UMA AMOSTRA NÃO TRATADA. OBTIDA A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO DE CONVERSÃO A 25° C E pH 4,0.....	52
FIGURA 18 – CIRCUITO ELETRICO UTILIZADO PARA SIMULAÇÃO DOS RESULTADOS <i>EIS</i> .....	53
FIGURA 19 – ESQUEMA DE IMPEDÂNCIA PARA AÇO REVESTIDO QUE SOFRE CORROSÃO.....	56
FIGURA 20 – PAÍNEL EM AÇO CARBONO (100 x 200 MM).....	57
FIGURA 21 – MODELO DE CORTE EM X.....	59
FIGURA 22 – ESTILETE MARCA STARRETT COM A PONTA DA LÂMINA MODIFICADA.....	60
FIGURA 23 – CORPOS DE PROVA DISPOSTOS DENTRO DA CÂMARA CLIMÁTICA COM ÂNGULO DE APROXIMADAMENTE 45° .....	60
FIGURA 24 – ILUSTRAÇÃO DO TESTE REAP.....	62
FIGURA 25 – COMPOSIÇÃO DA CÉLULA PTC1 a) Garra de fixação; b) Tubo de vidro; c) Base; d) Anel de vedação.....	63
FIGURA 26 – (A) CÉLULA PTC1 MONTADA a) Contra eletrodo; b) Eletrodo de referencia. (B) CÉLULA PTC1 MONTADA CONECTADA AO APARELHO GAMRY REFERENCIA 600™ POTENSIOSTATICO / GALVANOSTATICO/ZRA.....	64
FIGURA 27 – APARELHO GAMRY REFERENCIA 600™ POTENSIOSTATICO / GALVANOSTATICO/ZRA.....	65
FIGURA 28 – GABARITO EM AÇO INOX PARA REALIZAÇÃO DO TRAÇO.....	66
FIGURA 29 – AMOSTRA DE FOSFATO APÓS TESTE DE CICLO MISTO SEGUNDO A NORMA PV 1210 (60 CICLOS).....	68
FIGURA 30 – AMOSTRA DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIA APÓS TESTE DE CICLO MISTO SEGUNDO A NORMA PV 1210 (60 CICLOS).....	69
FIGURA 31 – DETALHES DO CORTE NO PONTO A – FOSFATO (30 CICLOS).....	70
FIGURA 32 – DETALHES DO CORTE NO PONTO B – FOSFATO (30 CICLOS).....	70

FIGURA 33 – DETALHES DO CORTE NO PONTO A – FOSFATO (60 CICLOS).....	71
FIGURA 34 – DETALHES DO CORTE NO PONTO B – FOSFATO (60 CICLOS).....	71
FIGURA 35 – DETALHES DO CORTE NO PONTO A – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA (30 CICLOS).....	73
FIGURA 36 – DETALHES DO CORTE NO PONTO B – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA (30 CICLOS).....	73
FIGURA 37 – DETALHES DO CORTE NO PONTO A – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA (60 CICLOS).....	74
FIGURA 38 – DETALHES DO CORTE NO PONTO B – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA (60 CICLOS).....	74
FIGURA 39 – GRÁFICO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO – FOSFATO 0 HORA (AMOSTRA 1.1).....	77
FIGURA 40 – GRÁFICO POTENCIAL DE CORROSÃO – FOSFATO 24 HORAS (AMOSTRA 1.1).....	77
FIGURA 41 – GRÁFICO POTENCIAL DE CORROSÃO – FOSFATO 0 HORA (AMOSTRA 1.2).....	77
FIGURA 42 – GRÁFICO POTENCIAL DE CORROSÃO – FOSFATO 24 HORAS (AMOSTRA 1.2).....	78
FIGURA 43 – GRÁFICO POTENCIAL DE CORROSÃO – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA 0 HORA (AMOSTRA 1.1).....	78
FIGURA 44 – GRÁFICO POTENCIAL DE CORROSÃO – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA 24 HORAS (AMOSTRA 1.1).....	78
FIGURA 45 – GRÁFICO POTENCIAL DE CORROSÃO – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA 0 HORA (AMOSTRA 1.2).....	79
FIGURA 46 – GRÁFICO POTENCIAL DE CORROSÃO – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA 24 HORAS (AMOSTRA 1.2).....	79
FIGURA 47 – EQUIPAMENTO MONTADO DETALHE DO CAPACITOR.....	81
FIGURA 48 – GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – FOSFATO 24 HORAS.....	82
FIGURA 49 – GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – FOSFATO 48 HORAS.....	82

FIGURA 50 – GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – OXIDO DE ZIRCÔNIA 24 HORAS.....	83
FIGURA 51 – GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – OXIDO DE ZIRCÔNIA 48 HORAS.....	83
FIGURA 52 – GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – COMPORTAMENTO TÍPICO PARA SUBSTRATO REVESTIDO COM FOSFATO PARA 0 HORAS.....	84
FIGURA 53 – GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – COMPORTAMENTO TÍPICO PARA SUBSTRATO REVESTIDO COM FOSFATO PARA 24 HORAS.....	84
FIGURA 54 – GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – COMPORTAMENTO TÍPICO PARA SUBSTRATO REVESTIDO COM OXIDO DE ZIRCÔNIO PARA 0 HORA.....	85
FIGURA 55 – GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – COMPORTAMENTO TÍPICO PARA SUBSTRATO REVESTIDO COM OXIDO DE ZIRCÔNIO PARA 24 HORAS.....	85
FIGURA 56 – CIRCUITO EQUIVALENTE PROPOSTO PELA TÉCNICA.....	87
FIGURA 57 – AJUSTE COM CIRCUITO EQUIVALENTE PROPOSTO PELA TÉCNICA (ÓXIDO DE ZIRCÔNIA – 0 HORA).....	88
FIGURA 58 – CIRCUITO EQUIVALENTE ALTERADO.....	88
FIGURA 59 – GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – COM DETALHE DA FASE CONSTANTE DA MEDIÇÃO.....	89
FIGURA 60 – FOTO DO TRAÇO ANTES DA PLOLARIZAÇÃO – FOSFATO.....	92
FIGURA 61 – FOTO DO TRAÇO DEPOIS DA PLOLARIZAÇÃO – FOSFATO.....	93
FIGURA 62 – FOTO DO TRAÇO ANTES DA PLOLARIZAÇÃO – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA.....	94
FIGURA 63 – FOTO DO TRAÇO DEPOIS DA PLOLARIZAÇÃO – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA.....	94

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO – FOSFATO .....	80
GRÁFICO 2 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA.....	80
GRÁFICO 3 - GRÁFICO DE BODE E NYQUIST – FOSFATO 0 HORA .....	86
GRÁFICO 4 - GRÁFICO DE BODE E NYQUIST – FOSFATO 24 HORAS .....	86
GRÁFICO 5 - GRÁFICO DE BODE E NYQUIST – FOSFATO 24 HORAS .....	86
GRÁFICO 6 - GRÁFICO DE BODE E NYQUIST – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA 24 HORAS .....	87

## LISTA DE TABELAS

TABELA 01 – GM9540P RESULTADO TESTE DE CORROSÃO ACELERADA PARA LIMPEZA, TRATADOS E DEPOIS PINTADOS AMOSTRAS CRS APÓS 40 CICLOS.....	43
TABELA 02 – RESULTADOS AJUSTADOS EIS PARA PAÍNEIS CRS TRATADOS EM DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO (SOLUÇÃO DE TESTE 3,5% EM PESO DE NaCl).....	54
TABELA 03 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO.....	58
TABELA 04 – PARÂMETROS DE APLICAÇÃO.....	58
TABELA 05 – PARÂMETROS ANÁLISE DE IMPEDÂNCIA.....	65
TABELA 06 – RESULTADOS DO ENSAIO DE 30 E 60 CICLOS – FOSFATO.....	72
TABELA 07 – RESULTADOS DO ENSAIO DE 30 E 60 CICLOS – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA.....	75
TABELA 08 – RESULTADOS OBTIDOS APÓS ANALISE PELO CIRCUITO EQUIVALENTE – FOSFATO (ATRAVÉS DO SOFTWARE GAMRY ECHER ANALYST).....	90
TABELA 9 – RESULTADOS OBTIDOS APÓS ANALISE PELO CIRCUITO EQUIVALENTE – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA (ATRAVÉS DO SOFTWARE GAMRY ECHER ANALYST).....	91
TABELA 10 – RESULTADOS OBTIDOS APÓS A POLARIZAÇÃO.....	95
TABELA 11 – VIDA ÚTIL DO FILME (TTF) – FOSFATO.....	96
TABELA 12 – VIDA ÚTIL DO FILME (TTF) – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA.....	96

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
1.1 MOTIVAÇÃO .....	18
1.2 OBJETIVOS DO ESTUDO .....	21
1.2.1 Objetivo geral .....	21
1.2.2 Objetivo específico .....	21
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	22
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>23</b>
2.1 IMPACTOS AMBIENTAIS DO PROCESSO DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO .....	23
2.2 REVESTIMENTOS A BASE DE FOSFATO .....	24
2.3 REVESTIMENTOS A BASE DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIA (ZrO <sub>2</sub> ) .....	27
2.3.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO ZrO <sub>2</sub> .....	29
2.4 REVESTIMENTO ORGÂNICO .....	35
2.4.1 Mecanismo de deslocamento de revestimento orgânico .....	37
2.5 AVALIAÇÃO DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO .....	40
2.5.1 Testes acelerados .....	41
2.6 REAP (KENDING, JEANJAQUET, 1996) .....	54
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>57</b>
3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS .....	57
3.2 MÉTODOS .....	59
3.2.1 Teste convencional – Ciclo misto em câmara climática .....	59
3.2.1.1 Preparo das amostras (DIN EN ISO 17872) .....	59
3.2.1.2 Ciclo de teste .....	60
3.2.1.3 Avaliação da amostra (DIN EN ISO 4628-8) .....	61
3.2.2 REAP .....	61
3.2.2.1 Potencial de circuito aberto (OCP) .....	63
3.2.2.2 Impedância 0 e 24 horas .....	65
3.2.2.3 Deslocamento .....	66
3.2.2.4 Cálculo da vida útil do filme (TTF) .....	67
<b>4 RESULTADOS E DISCUSÕES</b> .....	<b>68</b>
4.1 TESTE CONVENCIONAL – CICLO MISTO .....	68
4.1 REAP .....	76
4.1.1 Potencial de circuito aberto (OCP) .....	76
4.1.2 Análise de impedância .....	81
4.1.3 Análise dos dados através de circuito equivalente .....	87
4.1.4 Deslocamento .....	92
4.1.5 CÁLCULO DA VIDA ÚTIL DO FILME (TTF) .....	95

<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>98</b>
<b>6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>99</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>100</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Esta Seção tem por objetivo apresentar os motivos que levaram a escolha do tema que será discutido na dissertação, bem como definir os objetivos e importância deste.

### 1.1 MOTIVAÇÃO

O processo de pintura da indústria automobilística gera grande impacto ambiental, devido aos resíduos gerados durante a pintura dos carros. Dentre os processos de pintura, o processo de fosfatização das carrocerias é um dos grandes geradores de resíduos líquidos. Associado a este consumo de água, também temos o descarte de metais que afetam diretamente os afluentes, quando não são corretamente tratados. Entretanto, esta etapa é extremamente importante quando se refere à durabilidade e qualidade da pintura dos carros, principalmente tratando-se da proteção contra corrosão.

A corrosão é um processo de base, que tem uma grande influência sobre a economia e segurança, principalmente para os metais. Visando melhorar a proteção contra corrosão e adesão para camada seguinte (tintas orgânicas e acabamentos), pré-tratamentos são utilizados (MOHAMMADLOO *et al.*, 2012).

Tratamentos de superfície são usados em superfícies metálicas, antes da aplicação de tintas orgânicas e acabamentos para uma melhor aderência e proteção contra corrosão. O processo de pré-tratamento consiste na aplicação de revestimentos de conversão química, que são formados por precipitação na superfície do substrato de metal da solução de tratamento prévio (ADHIKARI *et al.*, 2011).

O tratamento tem o objetivo de interpor uma camada de material inorgânico que proporciona uma ligação forte à superfície do metal e um adesivo base para a película de polímero. Reduzindo, a longo prazo, através da inibição da destruição da ligação por geral sob filme e corrosão devido à difusão de oxigênio através do revestimento e por efeitos galvânicos localizados em quaisquer falhas no filme orgânico (LINS *et al.*, 2006).

A emissão de poluentes gerada pelo processo de fosfatização é um dos grandes problemas que a indústria automotiva enfrenta, pois, os principais contaminantes são os metais utilizados no processo de tratamento de superfície.

Um dos principais contaminantes é o níquel, que segundo resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), tem o limite máximo para emissão de 2,0 mg/L (Resolução CONAMA, Brasília, 2006).

A população em geral pode ser exposta ao níquel de várias formas como pelo ar, ingestão de água e alimentos ou contato com a pele. Trabalhadores que por acidente consumiram água contendo 250 ppm de níquel, apresentaram dores de estômago, alterações sanguíneas (aumento nos glóbulos vermelhos) e problemas renais (perda de proteínas na urina). Esta concentração é 100.000 vezes maior do que a encontrada na água potável. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o níquel metálico e suas ligas como possíveis cancerígenos para o ser humano e os compostos de níquel como cancerígenos para o ser humano (Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental, CETESB, Janeiro, 2012).

Devido ao exposto acima, o revestimento de conversão de fosfato é cada vez mais questionado, pois além de ser prejudicial para a saúde do ser humano, o processo também apresenta alguns inconvenientes do ponto de vista ambiental, sendo eles: a energia gasta no processo e, descargas concentradas dos banhos de fosfato que são usadas durante o tratamento de superfície. Estas descargas têm efeito prejudicial sobre fontes de água subterrâneas, sendo o fósforo a mais comum causa de eutrofização em lagos e reservatórios de água doce. Devido às restrições impostas por lei, métodos de tratamento e descarte dos resíduos devem ser empregados pelos usuários (ADHIKARI *et al.*, 2011).

Ainda segundo Adhikari *et al.* (2011), os banhos de fosfatização trabalham em temperaturas entre 30 e 90° C, normalmente a 50° C, o que exige alto consumo de energia. Outro aspecto negativo é que banhos de fosfatização geram grandes quantidades de lodos, resíduos gerados pelo ataque ácido durante a reação de formação dos cristais de fosfato no substrato metálico, o que exige limpezas frequentes para manter a operação do banho ideal.

Como resultado desta preocupação crescente sobre os danos e custos causados pelo processo de fosfatização, se fez necessário o desenvolvimento de

novos revestimentos de conversão de superfície que não agridam o meio ambiente e não comprometam o desempenho de proteção contra corrosão.

O Óxido de zircônio,  $ZrO_2$ , é uma das mais promissoras nanopartículas utilizadas em revestimento contra corrosão. Este revela propriedades excelentes, tais como: alta resistência à fratura, elevada dureza, excelente resistência ao desgaste e resistência química (BEHZADNASAB *et al.*, 2011).

Os revestimentos de  $ZrO_2$  são considerados amorfo, contínuo, com espessura de 18 – 30 nm e fornece resistência à corrosão comparáveis com as dos revestimentos de cromato industriais (ADHIKARI *et al.*, 2011).

Entretanto, estes revestimentos de forma isolada não proporcionam a proteção necessária contra corrosão e necessitam de um posterior revestimento polimérico.

Os revestimentos poliméricos podem proporcionar proteção, seja por ação de barreira da camada ou por inibição ativa da corrosão fornecida por pigmentos no revestimento de proteção. Contudo, na prática, todos os revestimentos poliméricos são permeáveis a espécies corrosivas, tais como oxigênio, água e íons. Moléculas de água na interface metal e revestimento podem reduzir a aderência do revestimento favorecendo assim a corrosão do metal por baixo do filme (BEHZADNASAB *et al.*, 2011).

Estudos do desempenho anticorrosivo de revestimentos orgânicos, normalmente são efetuados por testes de intemperismo acelerado (névoa salina, cabines de umidade, etc.) ou pela exposição de painéis ao ar livre. Ambos os métodos, não fornecem informações sobre o mecanismo de falha dos revestimentos e também podem fornecer resultados imprevisíveis e que podem não ser exatamente comparado ao desempenho real dos revestimentos no ambiente externo (WESTING *et al.*, 1994).

Além disso, trata-se de testes demorados e que visam indicar apenas se o processo está aprovado ou não e se a falha existe.

Segundo Geenen e Wit (1990), existe a necessidade de desenvolvimento de novas técnicas que caracterizam as propriedades de proteção dos revestimentos orgânicos, em um curto período de tempo, dado a velocidade que novas formulações de revestimentos são desenvolvidas.

Mansfeld, Jeanjaquet e Kendig (1986) mencionam que a aplicação de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para metais pintados tem

apresentado novas informações a respeito da interação metal/polímero e sistemas com ambientes corrosivos.

*EIS* é uma técnica bastante conhecida para determinar as propriedades elétricas de materiais iônicos. Frequentemente, para analisar os dados de impedância, a amostra é modelada por um circuito equivalente apropriado, que compara a resposta elétrica teórica deste circuito com os dados experimentais (SHOAR *et al.*, 2009).

## 1.2 OBJETIVOS DO ESTUDO

Os objetivos deste estudo foram delimitados, dada à necessidade da introdução de novos processos de conversão de superfície e novas técnicas de medição da vida útil do revestimento em um menor intervalo de tempo.

### 1.2.1 Objetivo geral

O objetivo deste estudo, é a avaliação do comportamento, com relação a vida útil, de revestimento de base epóxi sobre substrato revestido com óxido de zircônia,  $ZrO_2$ , em comparativo com substratos fosfatizados. Para tanto foi realizado uma análise comparativa entre teste convencional, por *salt spray* (névoa salina), e por técnica eletroquímica proposta, que utiliza impedância eletroquímica, denominada método REAP (Avaliação Eletroquímica Rápida de Pintura).

### 1.2.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral proposto foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Obtenção de revestimentos distintos a base de fosfato tricâtionico e óxido de zircônia com as mesmas condições de processo;

- Realização de ensaios de ciclos alternados conforme normas internas Volkswagen (PV 1210);
- Definição de parâmetros operacionais para aplicação da técnica REAP.

### 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada em 6 seções, incluindo este:

a) na Seção 1 é apresentada a Introdução, na qual são apresentadas as motivações e objetivos da pesquisa e a estrutura dessa dissertação;

b) na Seção 2 é apresentada a Revisão Bibliográfica, na qual alguns conceitos importantes e trabalhos realizados na área de impedância eletroquímica são apresentados;

c) na Seção 3 são descritos os materiais e métodos utilizados na realização do presente estudo;

d) na Seção 4 encontram-se os resultados e discussão de todos os experimentos e análises descritas no Seção 3;

e) na Seção 5 a conclusão do estudo é apresentada;

f) na Seção 6 são feitas algumas sugestões para futuros trabalhos, e;

g) por fim, são listadas as Referências utilizadas no decorrer deste trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção está dividida em seis partes, as quais foram expostas de maneira a fornecer base para o leitor entender os procedimentos a serem efetuados no projeto. Os temas que compõem esta seção são os que seguem:

- a) Impactos ambientais do processo de proteção contra corrosão;
- b) Revestimentos a base de fosfato;
- c) Revestimentos a base de óxido de zircônia ( $ZrO_2$ );
- d) Revestimento orgânico;
- e) Avaliação de resistência a corrosão;
- f) REAP.

### 2.1 IMPACTOS AMBIENTAIS DO PROCESSO DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

Na busca da prevenção a corrosão a indústria automobilística realiza como primeira etapa no processo de pintura o processo de fosfatização. Entretanto este processo faz uso de produtos químicos, que geram subprodutos indesejáveis e que necessitam de tratamento adequado para o descarte. Neste sentido, quando são realizados desenvolvimentos de novos tratamentos é importante que as considerações ambientais sejam feitas (BEM, 2008).

O processo da fosfatização trata-se de um tratamento com uma solução aquosa de um ácido inorgânico. Este método converte os óxidos impregnados na superfície do metal em um óxido que pode ser removido através de um enxágue (EROL; THOMING, 2005).

O fosfato tricatiônico possui na sua formulação o níquel que é um dos metais que demandam maior preocupação ambiental. Existem textos regulamentares, tanto nacionais quanto internacionais, que advertem sobre o cuidado no uso deste composto químico. Principalmente na comunidade Europeia existe uma grande preocupação quanto ao tema, aonde sistemas alternativos vêm sendo estudados e aplicados (PETSCHER, 1996).

Outro agravante nos processos de fosfatização é a presença de óxidos de nitrogênio devido à utilização de nitritos como aceleradores da reação (PETSCHER, 1996).

Durante a reação de fosfatização ocorre a formação de lodo derivado das reações de formação da camada de proteção, que pode ser reduzido através do ajuste de alguns parâmetros dos banhos. Estudos sugerem que a redução pode alcançar de 15 a 25% (PETSCHER, 1996).

Nas últimas décadas, fornecedores de fosfato e indústria automobilística têm trabalhado na prevenção a poluição. Sendo que na maioria dos casos as alterações realizadas, sejam pelas mudanças de processo ou pela composição química, não é uma demanda do cliente final, mas sim um reflexo da necessidade em tornar os processos ambientalmente sustentáveis (BEM, 2008).

## 2.2 REVESTIMENTOS A BASE DE FOSFATO

Tratamentos de superfície são utilizados para melhorar a aderência e a proteção contra corrosão do revestimento por eletrodeposição catódica o substrato metálico é submetido a uma superfície de conversão. O automóvel tem a carroceria composta de diferentes substratos metálicos tais como aço galvanizado a quente (HDG), aço eletro galvanizado (EG), aço e ligas de alumínio. O tratamento utilizado para esta conversão é o de fosfatização tricatiônico que após a ativação da superfície metálica é compatível com todos estes substratos (FEDEL *et al.*, 2010)

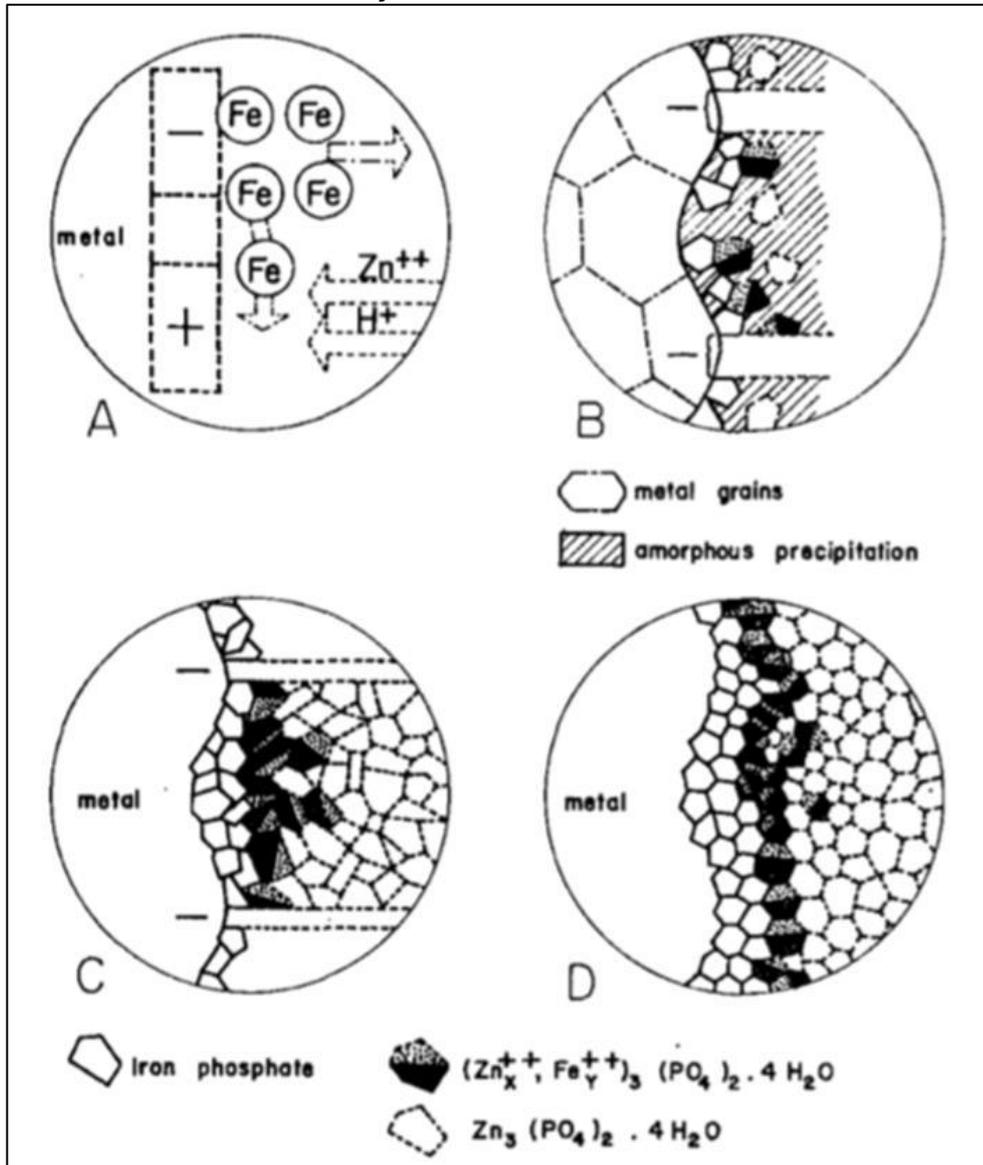
Revestimento de conversão de fosfato tem sido um dos tratamentos de superfície mais utilizados para metais ferrosos e não ferrosos. O processo de fosfatização encontra uso generalizado na indústria automotiva uma vez que forma uma película na superfície altamente aderente, dura, contínua, insolúvel e eletricamente não condutora, proporcionando desta forma excelente proteção contra corrosão em substratos com revestimentos orgânicos (ADHIKARI *et al.*, 2011).

A formação dos revestimentos a base de fosfato é associada com a corrosão do substrato metálico, de forma mais restrita os processos de fosfatização são somente aqueles que formam revestimentos de superfície com propriedades úteis.

É possível definir os diferentes períodos de formação das camadas de fosfato (Figura 1) em quatro passos: um ataque eletroquímico do aço em meio ácido

(FIGURA 1A), a precipitação extrema de cristais finos de fosfato (FIGURA 1B) (às vezes refere-se a um estado amorfo), formação de cristais maiores (FIGURA 1C) e finalmente reorganização cristalina (FIGURA 1D). (GHALI e POTVIN, 1972)

FIGURA 01 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DAS VÁRIAS ETAPAS DA FOSFATIZAÇÃO

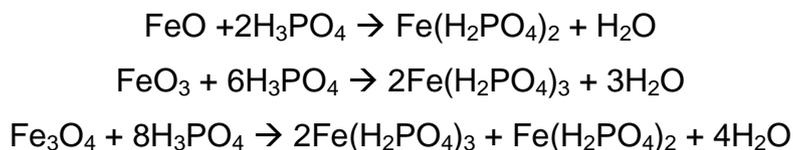


FONTE: GHALI e POTVIN (1972, p. 591)

Técnico e economicamente, os processos mais importantes são os baseados em soluções aquosas nos quais os revestimentos protetores em superfícies metálicas podem ser aplicados por pulverização, derramamento, imersão ou outros métodos.

O processo de fosfatização é de natureza eletroquímica e envolve a dissolução simultânea de metal e óxido metálico, bem como a redução do óxido.

O mecanismo de dissolução do ácido fosfórico pode ser representado conforme segue:



Assume-se que num banho de fosfatização contendo nitritos como aceleradores, o FeO pode ser formado na interface solução metal de acordo com a reação abaixo:

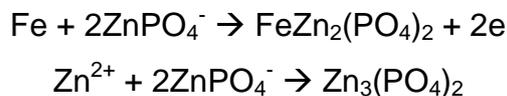


Para banhos não acelerados durante os primeiros minutos de tratamento, o ferro é coberto por uma camada azul, que é muito semelhante aos obtidos em banhos ferrosos puros por serem constituídos de  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Sugere-se que esta camada é formada por todo o banho clássico de fosfatização e passivação na quantidade de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pode ser da ordem de sessenta por cento (GHALI *et al.*, 1972).

A camada de fosfato em aço carbono apresenta duas fases: hopeita [ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] e fosfilita [ $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]. À medida que a relação hopeita/fosfilita aumenta, a aderência e resistência à corrosão da camada de fosfato aumentam. Enquanto que em revestimentos galvanizados está presente somente a hopeita que tem baixa resistência em ambientes alcalinos e ácidos. A adição de cátions, tais como o manganês e níquel, para a hopeita é uma alternativa para melhorar a resistência dos revestimentos de fosfato em ambientes alcalinos e ácidos (LINS *et al.*, 2006).

Assume-se que nas fases iniciais do tratamento ocorre a formação de uma fina película de fosfato nas áreas anódicas que posteriormente serão convertidas em áreas catódicas. A descarga de hidrogênio no catodo dá origem à formação de uma película coloidal o que levará a precipitação de fosfatos sobre os catodos. Propõe-se a existência do íon  $(\text{MePO}_4)^-$ , onde Me é o metal, o que faria precipitar na

formação de fosfatos de zinco nos anodos e catodos de acordo com as reações a seguir:



Uma distinção é aceita para o mecanismo de fosfatização, quando se tratam de orto, piro ou polifosfatos de metais alcalinos e amônio (pH de 4 a 6) caso em que as camadas de conversão são formadas a partir de óxidos de fosfato do metal submetido ao tratamento (GHALI *et al.*, 1972).

### 2.3 REVESTIMENTOS A BASE DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIA (ZrO<sub>2</sub>)

As propriedades de barreira dos revestimentos orgânicos podem ser melhoradas pela inclusão de agentes de enchimento adequadas. Partículas nanométricas possuem propriedades de barreira superior a dos enchimentos convencionais mesmo que em baixas concentrações. A dispersão homogênea das nanopartículas é um fator chave na preparação de nanocompósitos poliméricos. As nanopartículas têm maior tendência de interação com os demais compostos para a formação de aglomerados. Suas propriedades únicas são devidas principalmente a sua maior área de superfície das partículas nanométricas em comparação aos micros enchimentos, isto se deve a sua grande área de superfície em relação ao seu volume (BEHZADNASAB *et al.*, 2011).

Por outro lado, a desvantagem deste método é a porosidade do processo relacionada com o filme depositado que tem que ser eliminado para proporcionar uma proteção confiável (UGAS-CARRION *et al.*, 2010).

Há vários relatos sobre a melhora de resistência a corrosão de revestimentos utilizando nanopartículas tais como, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>. O óxido de zircônio, ZrO<sub>2</sub>, é uma das mais promissoras nanopartículas utilizadas em revestimentos anticorrosivos. O ZrO<sub>2</sub> revela excelentes propriedades como alta resistência à ruptura, ao desgaste, elevada dureza e excelente resistência química (BEHZADNASAB *et al.*, 2010).

Na última década um promissor novo pré-tratamento foi a aplicação de óxido de zircônio em superfícies metálicas, pelo método sol gel ou por imersão em uma solução ácida de hexafluorzircônio (MOHAMMADLOO *et al.*, 2012).

O óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) demonstrou apresentar uma boa aderência em superfície metálica e o seu coeficiente de expansão térmica corresponde ao do ferro (UGAS-CARRION *et al.*, 2010).

Sais de  $H_2ZrF_6$  e zircônio comercial também têm sido usados como pré-tratamento para galvanizados a quente e aços revestidos. Zr adsorvida na superfície destes tratamentos mostrou-se principalmente na forma de  $ZrO_2$ . Soluções de hexafluorzirconia têm sido estudadas como um substituto para o banho de fosfatização. Este processo de tratamento é livre de fosfato, pode ser aplicado por spray ou simples imersão, trabalha a temperatura ambiente e não necessita de vedação de ácido crômico ou adicional e pode ser utilizado para uma variedade de superfícies metálicas industrialmente importantes, como o aço, alumínio e zincado. Os banhos utilizados são diluídos adicionados de pequenas quantidades de componentes não perigosos de Si e Cu para melhorar o desempenho em longo prazo (ADHIKARI *et al.*, 2010).

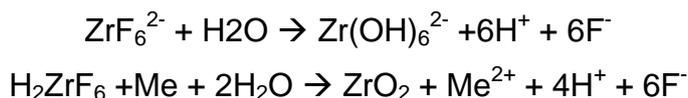
Quando o metal entra em contato com a solução ácida de hexafluorzircônia, primeiramente ocorre o ataque do metal ocasionado pelo ácido livre presente no banho (pH 4,0).



Onde,

Me representa os metais como ferro (aço laminado a frio), zinco (recobrimento típico utilizado para o aço laminado a frio), alumínio (substrato muito utilizado pela indústria para reduzir o peso dos veículos e outros requisitos de engenharia) e ligas de magnésio e titânio.

Devido ao ataque do ácido no metal, e conseqüentemente o consumo de hidrogênio na interface metal solução, ocorre o aumento do pH, iniciando desta forma a hidrólise do ácido hexafluorzircônio e desta forma ocorre a formação da camada de conversão.

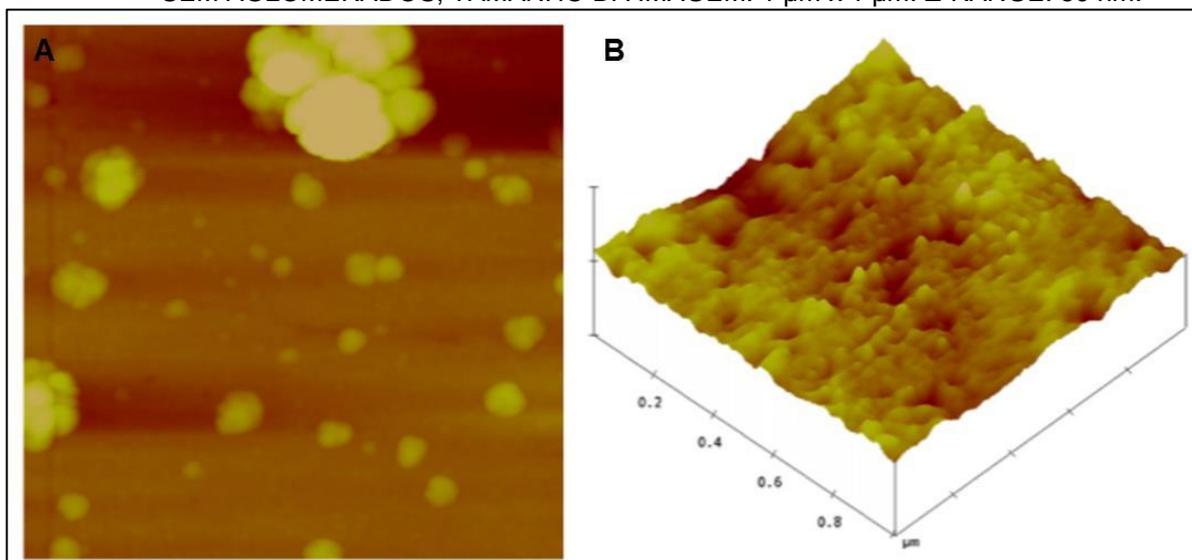


Testes em aço carbono depositados com zircônio pelo método sol gel demonstraram bom desempenho na proteção contra corrosão. Na caracterização da camada de zircônio depositada pelo método sol gel em folhas de alumínio 1050 através de AFM, XPS e ENA neste caso os revestimentos de  $\text{ZrO}_2$  foram encontrados de forma amorfa, continua de cerca de 18-30 nm de espessura capaz de fornecer resistências à corrosão compatíveis ao dos revestimentos de cromato industrial. Que também relata melhor desempenho de proteção contra corrosão do que o do fosfato (ADHIKARI *et al.*, 2011).

### 2.3.1 Caracterização morfológica do $\text{ZrO}_2$

Adhikari *et al.* (2011), caracterizou a estrutura do óxido de zircônia através de imagens de microscopia de força atômica (AFM) de uma amostra polida de CRS tratada com solução ácida de hexafluorzircônio (TecTalis) por 90 segundos a temperatura de 30° C e pH 4,0. Foi possível observar, através da FIGURA 02, uma distribuição de partículas e aglomerados formados pela deposição de revestimento que cobre a superfície densa. A FIGURA 2A mostra uma região de 2  $\mu\text{m}$  por 2  $\mu\text{m}$  uma distribuição típica de aglomerados que se encontram na superfície. Os aglomerados observados apresentaram diâmetros de 100 – 500 nm e altura de entre 50 – 200 nm. A Figura 2B apresenta uma imagem topográfica com área de 1  $\mu\text{m}$  por 1  $\mu\text{m}$  de uma outra região que não apresentava aglomerados, o que representa o filme de fundo entre os grandes aglomerados. Sendo que as partículas nesta região são tão pequenas com diâmetro de 20 nm e altura de 10 nm. Se ocorrer o aumento do tempo de tratamento o tamanho dos aglomerados também aumenta.

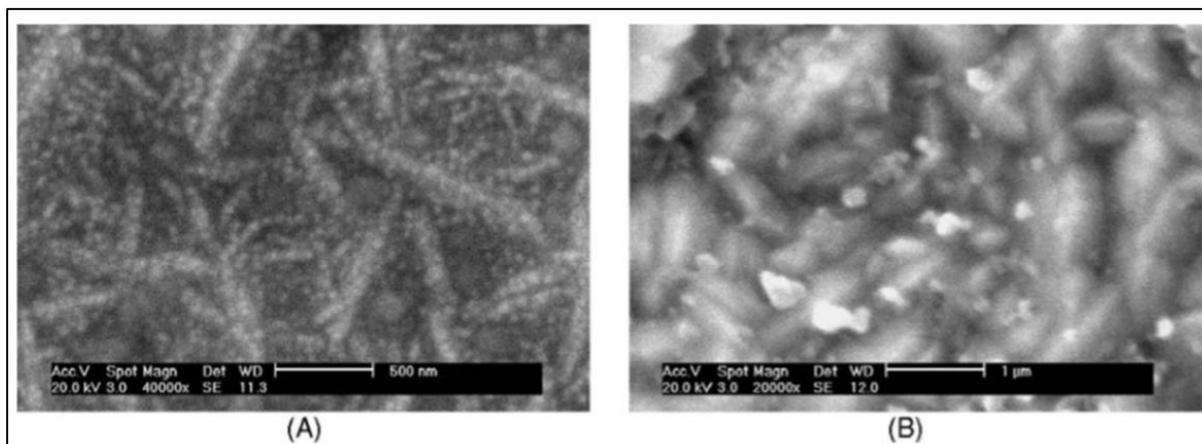
FIGURA 02 – IMAGEM TOPOGRAFICA DE CRS POLIDO TRATADO COM TECTALIS (A) IMAGEM TOPOGRÁFICA 2-D, TAMANHO DA IMAGEM: 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  . Z-RANGE: 200 nm. (B) IMAGEM TOPOGRÁFICA 3-D DE OUTRA REGIÃO SEM AGLOMERADOS, TAMANHO DA IMAGEM: 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ . Z-RANGE: 50 nm.



FONTE: ADHIKARI *et al.* (2011, p. 1919).

Hou, Wang e Guo (2006), avaliam a morfologia das partículas dos revestimentos através microscopia eletrônica de varredura (*SEM*) para o efeito da dispersibilidade de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  em revestimentos nanocompósitos de Ni- $\text{ZrO}_2$ . A Figura 3A, mostra que com a adição de *PEDA* (dispersante polieletrólito contendo anéis aromáticos), mostra que as partículas de  $\text{ZrO}_2$  são uniformemente distribuídas e mono dispersas por toda a matriz. São observados muitos aglomerados de partículas de  $\text{ZrO}_2$  com tamanho maior que 100 nm o mesmo também foi observado nos revestimentos preparados em banho sem a presença de *PEDA* e neste caso, Figura 2B, os aglomerados de  $\text{ZrO}_2$  não estão uniformemente distribuídos por toda a matriz de Ni.

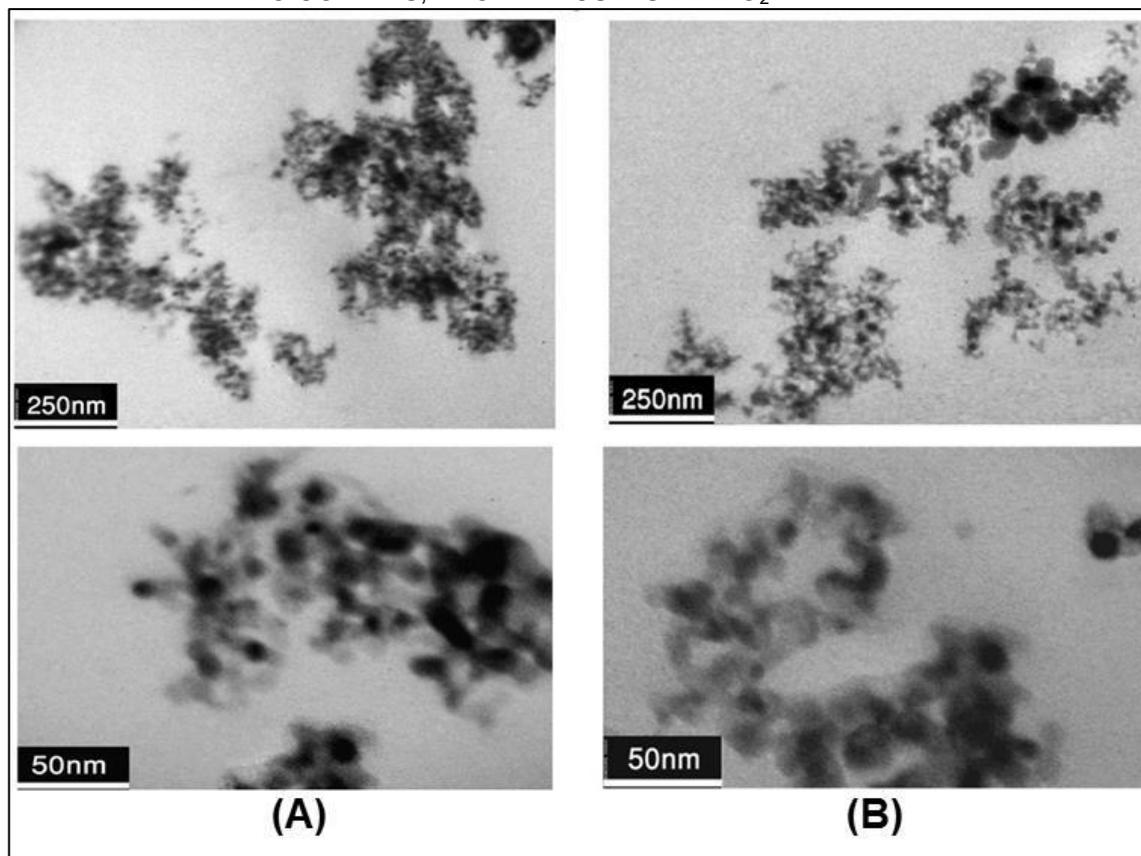
FIGURA 03 – IMAGEM MICROGRAFICA REALIZADA ATRAVÉS DE MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (SEM) COM COPOSTOS DE Ni-ZrO<sub>2</sub> (A) MONODISPERSÃO DE NANOPARTÍCULAS ZrO<sub>2</sub>; (B) NANOPARTÍCULAS ZrO<sub>2</sub> AGLOMERADAS.



FONTE: HOU, WANG e GUO (2006, p. 3814).

Através das imagens *TEM* (Microscópio eletrônico de transmissão), Behzadnasb *et al.* (2011), avaliaram nanocompósitos contendo 2% em peso de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> não tratadas e tratadas com APS são exibidas na FIGURA 4. Os aglomerados variam de 40 – 300 nm, com uma média de 150 – 200 nm. As imagens indicam que a maioria das nanopartículas ZrO<sub>2</sub> tratadas são relativamente dispersas na escala de 100 – 170 nm no filme nanocompósito epóxi, mas da mesma forma alguns aglomerados podem ser observados. Isto ocorre porque as nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> tem área de superfície elevada, forte ligação de hidrogênio através dos grupos OH e energia livre de superfície elevada. Quanto maior o numero de aglomerações mais pobre será a dispersão de nanopartículas. O que pode ser observado na Figura 4A, também é possível observar que o tamanho das aglomerações de zircônia manométricas é maior quando não tratados com APS e varia entre 200 – 350 nm. As imagens *TEM* mostram que a modificação da superfície das nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> melhora a capacidade de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. Sendo que o tratamento da superfície das nanopartículas provavelmente o bloqueio estérico entre as nanopartículas e também melhora a sua compatibilidade e capacidade de molhabilidade da matriz polimérica.

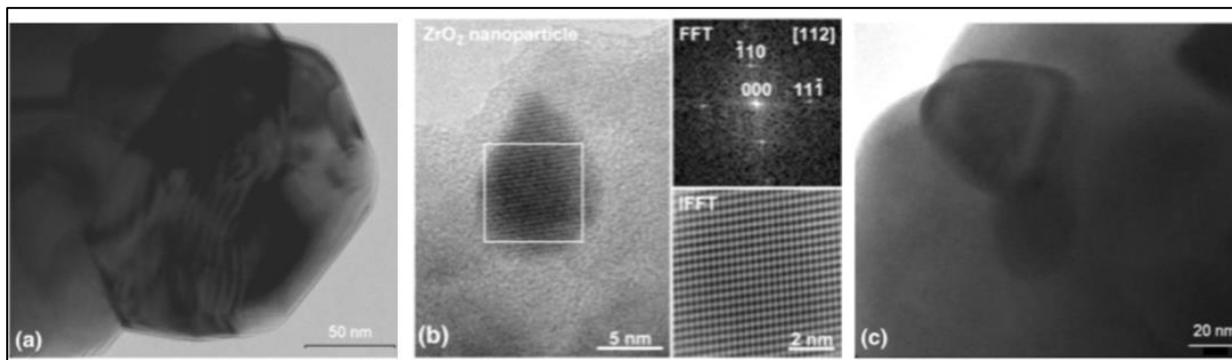
FIGURA 04 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO DE REVESTIMENTOS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO 2% EM PESO: (A) SEM TRATAMENTO (B) TRATADO COM APS, ANOPARTÍCULAS DE  $ZrO_2$



FONTE: BEHZADNASAB *et al.* (2011, p. 93)

Ugas-Carrión *et al.* (2010) também fizeram o uso de TEM para caracterização de filmes com óxido de zircônio, a FIGURA 5A mostra a imagem digital de uma partícula de óxido de ferro cristalino no interior da camada uma amostra revestida com uma mistura de acetilacetona e o tamanho da partícula é de cerca de 170 nm. A Figura 2C, mostra a imagem de uma partícula de óxido de zircônio monoclinico com o tamanho de 70 nm. O pequeno tamanho das partículas de  $ZrO_2$  permite que ocorra a difusão do revestimento em filme. Entretanto, a Figura 2B, mostra uma imagem de alta resolução da estrutura interna da amostra revestida com estabilizante HPC. Uma partícula nanocristalina de  $ZrO_2$  pode ser vista do lado direito, indexada na fase monoclinica. Estas medidas de partículas de aproximadamente 10 nm e está imersa em uma camada de uma mistura amorfa de zircônia e óxido de ferro.

FIGURA 05 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO AMOSTRAS PREPARADAS COM ACETILACETONA (A) PARTÍCULAS DE FERRO CRISTALINO (B) IMAGEM DE ALTA RESOLUÇÃO DA CAMADA DE MISTURA AMORFA ÓXIDO DE FERRO ZIRCÔNIO COM PARTÍCULAS FINAMENTE DISPERSAS DE  $ZrO_2$  MONOCRISTALINO.



FONTE: UGAS-CARRIÓN *et al.* (2010, p. 2066)

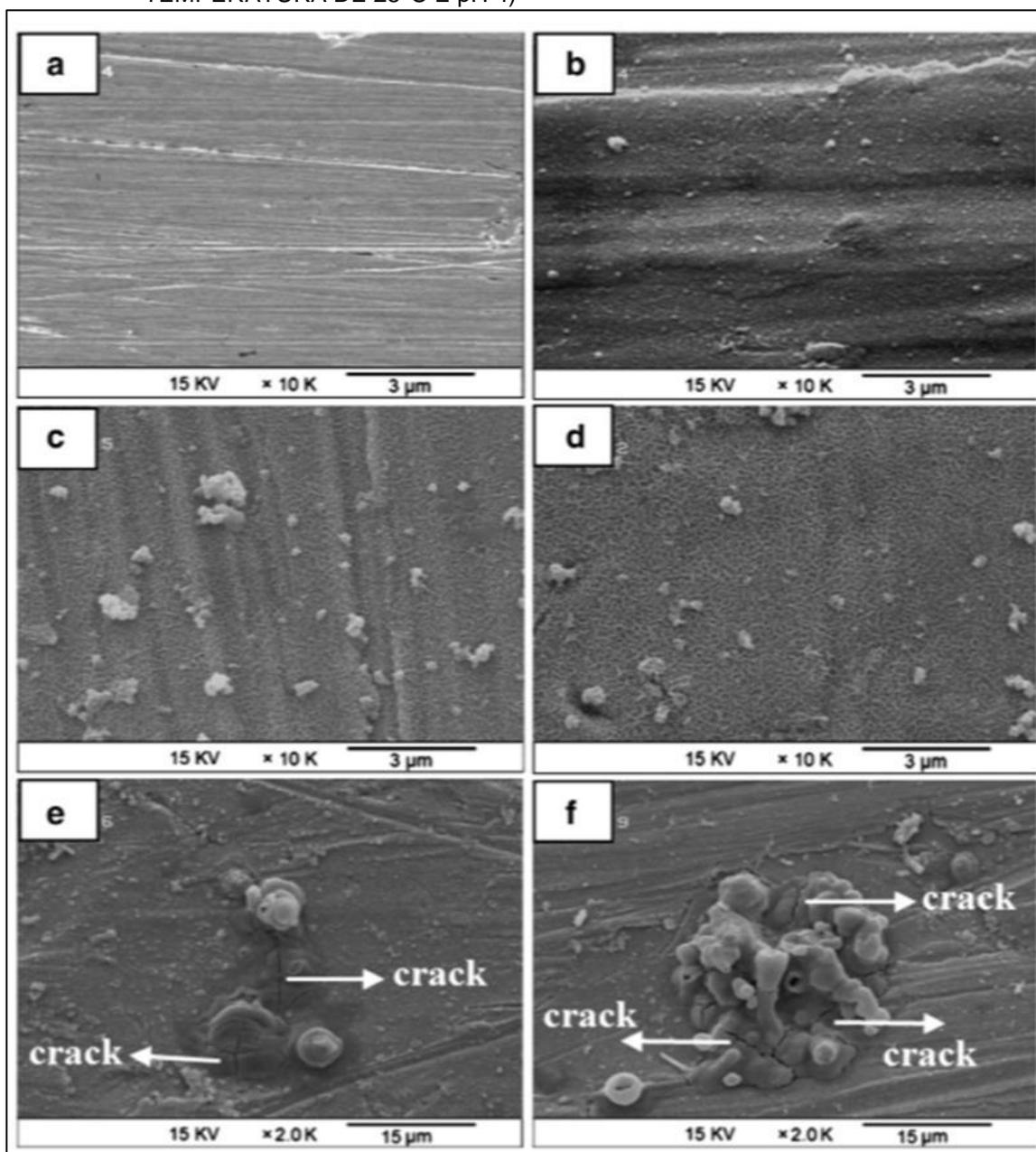
Mohammadloo *et al.*, (2012), investigou a morfologia de substratos CRS tratados e não tratados utilizando um *Field Emission Scanning Electron Microscope* (FE – SEM) e um *Atomic Force Microscope* (AFM). Com o objetivo de melhorar a nitidez da imagem as amostras foram revestidas com uma camada de ouro. A FIGURA 6 mostra imagens de revestimentos de conversão em  $H_2ZrF_6$  em substrato CRS com diferentes de imersão. A FIGURA 6A mostra uma imagem nua da superfície do substrato CRS. A morfologia superfície da amostra que foi tratada durante 30 segundos apresenta comportamento semelhante ao CRS, o que indica que o tempo de tratamento é muito curto para alterar a morfologia do substrato, mas uma camada fina de aglomerados pode ser observada, Figura 6B. Para as amostras que foram expostas ao tratamento por um tempo inferior de 30 segundos, Figuras 6C – 6F, a mudança morfológica da superfície torna-se visível. As Figuras 6C e 6D, mostra a formação revestimentos de conversão uniforme e sem microfissuras. As amostras tratadas a 120 e 180 segundos, Figuras 6E e 6F, apresentam microfissuras e não são uniformes. Comprando os tempos de 120 e 180 segundos, comparando os tempos a uniformidade da superfície é inferior para o período mais logo.

Os testes foram realizados após secagem completa ao ar para todas as amostras, portanto o vácuo do FE – SEM não poderia ser considerado uma razão para o surgimento das microfissuras. Estas microfissuras poderiam influenciar de

forma negativa a resistência a corrosão, pois poderiam criar circuitos condutores que permitiriam a permeação do eletrólito através do revestimento (MOHAMMADLOO *et al.*, 2012).

Sendo a tensão causada pela tensão da película não uniforme o a desidratação do revestimento de conversão no processo de formação do filme, pode ser o responsável pelo surgimento de fissuras (MOHAMMADLOO *et al.*, 2012).

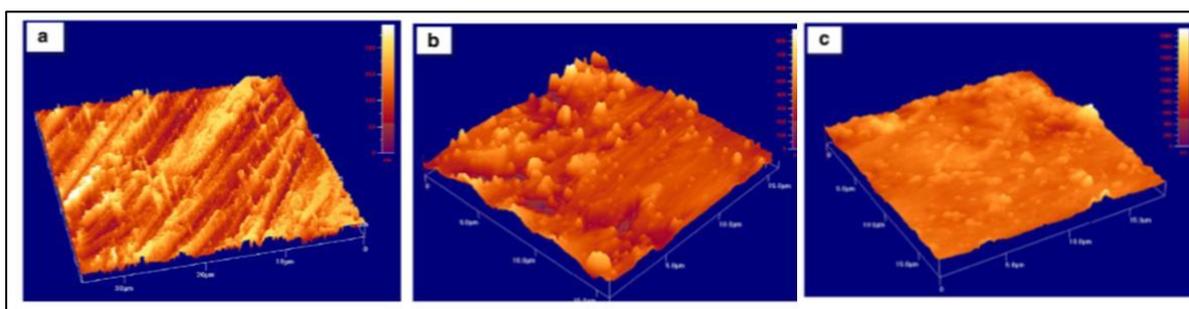
FIGURA 06 – MICROGRAFIA DE AMOSTRAS TRATADAS (A) 0 s, (B) 30 s, (C) 60 s, (D) 90 s, (E) 120 s E (F) 180 s EM UMA SOLUÇÃO DE CONVERSÃO (SOLUÇÃO COM TEMPERATURA DE 25°C E pH 4)



FONTE: MOHAMMADLOO *et al.* (2012, p. 4135).

As imagens AFM de topografia da superfície CRS, antes e após a imersão na solução de conversão, Figura 7A – 7C mostram a superfície lisa do substrato CRS polido. O acabamento de polimento da amostra foi realizado com 1200 SiC, é possível observar que alguns arranhões foram deixados na superfície. Após o substrato ser submerso por 60 segundos, alguns óxidos dos produtos reagidos são depositados sobre a superfície do aço laminado a frio, como mostra a Figura 7B. A morfologia da superfície das amostras tratadas durante 60 e 90 segundos têm aspecto similar. Entretanto quando o tempo é aumentado para 90 segundos a deposição do filme ocorre de forma a formar uma película mais compacta e a espessura do filme aumenta (MOHAMMADLOO *et al.*, 2012).

FIGURA 07 – IMAGEM TOPOGRAFICA (A) CRS POLIDO, (B) AMOSTRAS QUE FORAM TRATADAS 60 s E (C) 90 s EM UMA SOLUÇÃO DE CONVERSÃO (SOLUÇÃO COM TEMPERATURA DE 25°C E pH 4)



FONTE: MOHAMMADLOO *et al.* (2012, p. 4136)

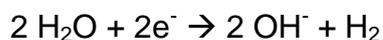
## 2.4 REVESTIMENTO ORGÂNICO

A pintura por eletrodeposição catódica é amplamente utilizada para aplicação da camada epóxi na proteção contra corrosão. Esta técnica é amplamente utilizada em muitos campos, em particular na indústria automobilística, para a proteção contra corrosão da carroceria de automóveis. Este método de deposição tem numerosas vantagens, tais como uma elevada proteção contra corrosão do revestimento e elevada taxa de utilização do material, mas também é uma técnica ambientalmente sustentável, devido a ausência de solventes orgânicos (FEDEL *et al.*, 2010).

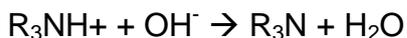
O revestimento por eletrodeposição catódica consiste tipicamente de uma resina amino epóxi misturada a um agente de ligação cruzada um di-isocianato

bloqueado que irá efetuar o *crosslinker* (reticular) do polímero durante a cura, sendo que esta temperatura é cerca de 170° C, formando assim uma estrutura epóxi – uretano. A maioria dos sistemas possui alta resistência tanto nas condições de *overbake* (alta temperatura de cura) quanto *underbake* (baixa temperatura de cura), isto é importante, pois tem influência direta na aderência da tinta e sobre a corrosão do filme que variam de acordo com o grau de reticulação do filme (AMIRUDIN e THIERRY, 1996).

A aplicação do revestimento catódico está baseada na difusão controlada na superfície do metal com a mudança do pH para alcalino é gerada pela liberação do hidrogênio no cátodo (LOSCH, KLUSMANN e SCHULTZE, 1994).



Acima do pH crítico do polímero os cátions precipitam sobre o eletrodo.



A coagulação do polímero que possui alta resistência aumenta a resistência da célula de cataforese e leva a um aumento da tensão da célula inferior a corrente galvanostática ou reduz sob condições potencioestáticas. Este mecanismo de difusão controlada irá acumular o gradiente aumento de pH e conseqüentemente a coagulação do polímero (LOSCH, KLUSMANN e SCHULTZE, 1994).

A maioria dos revestimentos consiste basicamente de quatro ingredientes básicos, resina, pigmento, solventes e aditivos.

A resina funciona como um elemento ligante e é a principal responsável pela adesão do revestimento ao substrato.

O aspecto fundamental do ligante é a viscosidade e, por sua vez, o principal fator da viscosidade do ligante é o seu peso molecular.

Pigmentos podem afetar a resistência contra corrosão de um revestimento, propriedades físicas e aparência. Podendo ser de origem orgânica ou inorgânica. Pigmentos inorgânicos podem afetar pouco a cor ou a resistência contra corrosão, mas podem afetar as propriedades do revestimento como densidade, escoamento, dureza e permeabilidade.

Revestimentos orgânicos que tem finalidade de utilização ao ar livre são frequentemente expostos a condições de molhamento e secagem, podendo desta forma ocorrer a delaminação catódica que é influenciada através de reações heterogêneas na interface metal revestimento, pode ocorrer também reações homogêneas e transporte de espécies dentro da seção do revestimento parcialmente deslocado. O mecanismo do processo de corrosão do processo ao ar livre difere do mecanismo de corrosão para exposição de grandes quantidades de solução. Molhagem e secagem que ocorrem de forma cíclica podem causar a expansão e contração da película do revestimento (ESFAHANI, RANJBAR e RASTEGAR, 2014).

#### 2.4.1 Mecanismo de deslocamento de revestimento orgânico

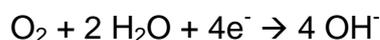
A maior parte da corrosão do metal ocorre por reações eletroquímicas na interface entre o metal e o revestimento. Sendo que uma película fina de umidade sobre uma superfície metálica forma um eletrólito que inicia a corrosão atmosférica.

A corrosão normalmente ocorre a uma determinada taxa, por um equilíbrio entre reações eletroquímicas opostas. Sendo a primeira reação anódica, onde o metal é oxidado liberando elétrons dentro do metal. A segunda reação é uma reação catódica, em que uma espécie de solução, na maioria das vezes  $O_2$  ou  $H^+$ , é reduzida ocorrendo à retirada de elétrons do metal. Quando estas duas reações entram em equilíbrio, o fluxo de elétrons entre estas duas reações é equilibrado.

Os mecanismos podem ser descritos como segue:

- **Enfraquecimento anódico:** quando ocorre a dissolução do metal por baixo da camada de fosfato e está associado a presença de regiões catódicas que são formadas em defeitos onde o nível de oxigênio concentrado é elevado ou o revestimento metálico torna-se galvanicamente acoplado ao aço, mais nobre em sistemas automotivos. Este processo está associado com a acidificação resultante da hidrólise dos íons formados no metal durante a reação anódica;

- **Ciclagem térmica:** ocorre de forma isolada ou em conjunto com outros processos de deslocamento, gera tensões nos revestimentos que podem quebrar as ligações adesivas ao substrato;
- **Blister (bolha) catódica:** é a formação de bolhas associadas a redução eletroquímica do oxigênio, formando álcalis sob o revestimento mesmo que fisicamente não existam defeitos. O oxigênio, água e os cátions se difundem para centro da bolha através da película de tinta e o centro da bolha passa a ser considerado um ânodo. Para bolhas catódicas ocorrerem é preciso que cátions migrem para os catodos.
- **Inchaço do polímero:** ocorre em algumas películas de tinta devido a absorção de água e que induz ao estresse sobre o revestimento levando ao possível descolamento em sistemas com fraca aderência.
- **Blister (bolhas) de gás:** é bastante incomum, mas é tecnicamente possível, principalmente em revestimentos puro de Zn, ocorre devido à redução dos íons de hidrogênio para formação de H<sub>2</sub>. Este fenômeno está associado a ambientes ácidos onde a redução de íons de hidrogênio é mais provável do que a redução de oxigênio.
- **Blister (bolha) osmótico:** este processo ocorre pela alta pressão de água induzida por materiais solúveis abaixo de filmes poliméricos.
- **Delaminação catódica:** o mecanismo que causa o descolamento levando a uma separação de um revestimento de um substrato metálico são os processos catódicos. A reação catódica mais comum é:

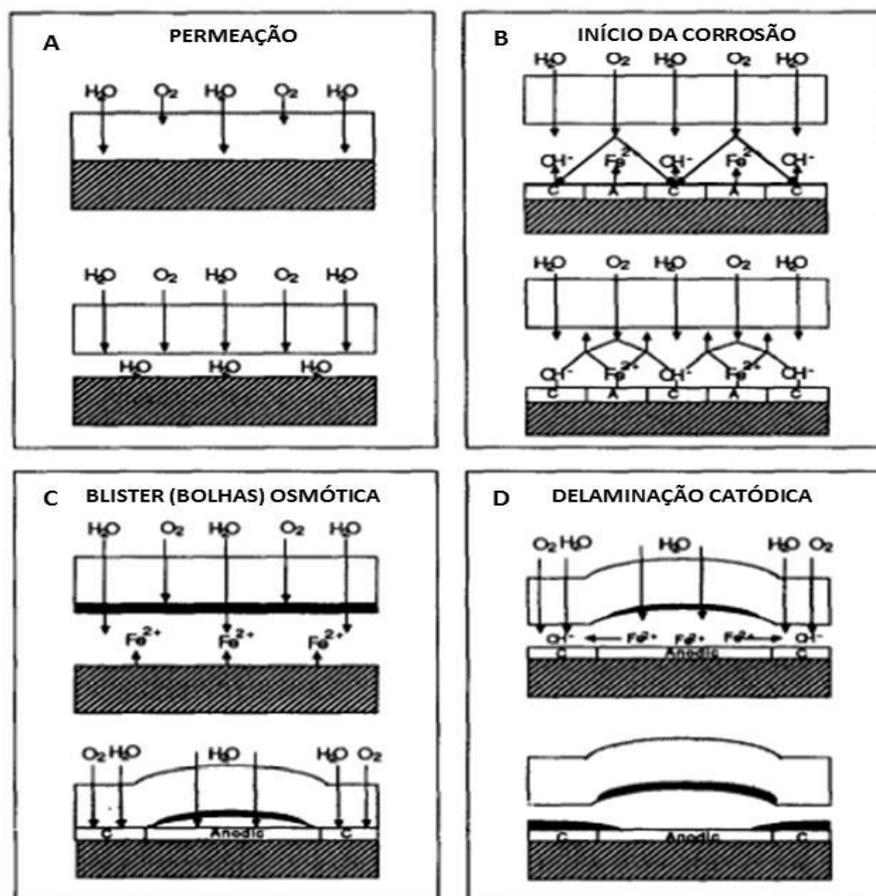


Além dos três reagentes, cátions também devem estar disponíveis para manter a neutralidade elétrica. O grau de corrosão que a reação acima irá causar na interface revestimento metal vai depender da natureza dos cátions presentes (AMIRUDIN e THIERRY, 1996).

A FIGURA 08 mostra que se um revestimento orgânico é exposto a uma solução aquosa, vapor de água, e em menor escala a oxigênio irá difundir através da

película para interface do metal/revestimento. Nos locais onde o revestimento adere fracamente ao metal, a água pode acumular na interface formando um filme de monocamadas de água condensada (FIGURA 8A). Nesta fase todos os elementos para uma reação de corrosão são apresentados: espécies anódicas (substrato metálico), espécies catódicas (água e oxigênio) e uma película aquosa, onde a camada dupla eletroquímica será formada. No início da corrosão (FIGURA 8B) os locais anódicos e catódicos vão situar-se aleatoriamente e mudarão constantemente. Conseqüentemente, um complexo de óxido de ferro será formado, que irá precipitar sobre o revestimento. Esta camada de óxido irá reduzir o transporte de oxigênio para a superfície e conseqüentemente áreas anódicas e catódicas serão separadas (FIGURA 8C). Um blister (bolha) é agora formado no qual poderá surgir um processo de delaminação, tal delaminação catódica é sistematicamente representada na FIGURA 8D (GEENEN *et al.*, 1990).

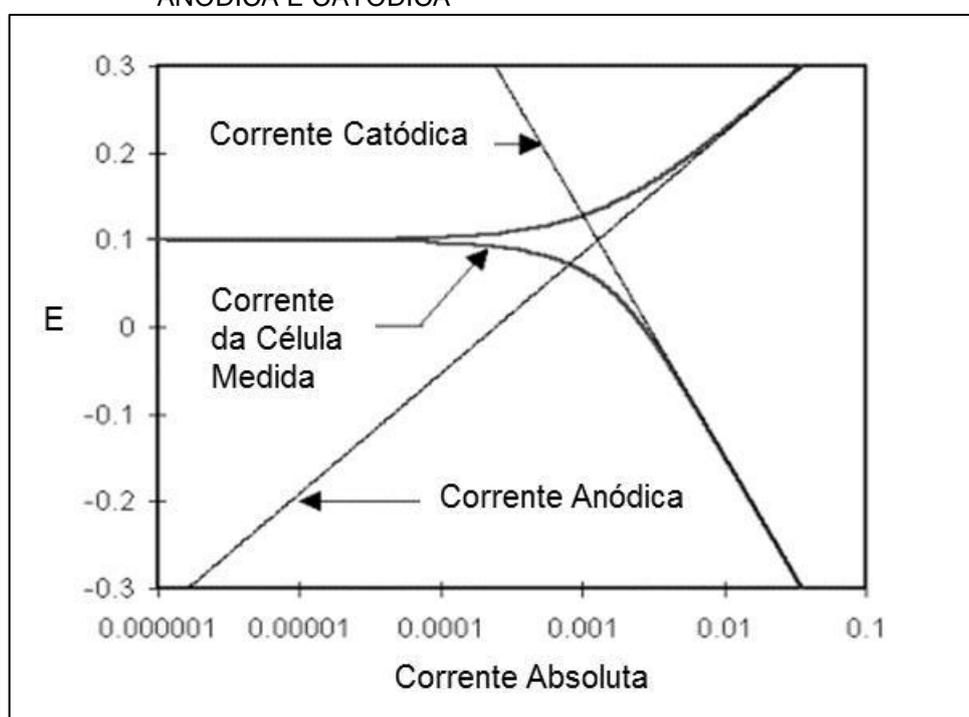
FIGURA 08 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DA FORMAÇÃO DO BLISTER (BOLHA) E MECÂNISMO DE DELAMINAÇÃO PARA SUBSTRATO METALICO PINTADO (A) PERMEAÇÃO (B) INÍCIO DA CORROSÃO (C) BLISTER (BOLHAS) OSMÓTICA (D) DELAMINAÇÃO CATÓDICA



FONTE: Adaptado de GEENEN (1990, p. 301)

Para o melhor entendimento de como as reações anódicas e catódicas ocorrem, o diagrama da FIGURA 09 mostra o eixo vertical como potencial e o eixo horizontal como o logaritmo da corrente absoluta. A corrente teórica para as reações anódicas e catódicas, são mostradas como linhas retas. Portanto a linha curva representa a corrente total, ou seja, a soma das correntes anódicas e catódicas. O ponto mais fino da curva é realmente o ponto em que ocorrem as mudanças de sinais e as mudanças das reações anódicas para catódicas ou vice versa. Este ponto ocorre devido ao uso de um eixo logarítmico.

FIGURA 09 – COMPONENTES DE CORRENTE DO PROCESSO DE CORROSÃO ANÓDICA E CATÓDICA



FONTE: Adaptado Gamry Instrumentos ([www.gamry.com](http://www.gamry.com), 2015)

## 2.5 AVALIAÇÃO DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO

Métodos de ensaio de corrosão para avaliação de metal pintado podem ser divididos basicamente em dois grupos: testes não eletroquímicos e testes eletroquímicos (ESFAHANI, RANJBAR e RASTEGAR, 2014).

Os testes acelerados, ou seja, não eletroquímicos, são utilizados para medir a vida útil de um revestimento em muitas áreas da ciência e da tecnologia, estes testes tem o objetivo de determinar o tempo de vida útil e efetivo desempenho de vários tipos de sistemas. Geralmente busca se aceleração física ou química para gerar falha em um sistema específico, colocando-se o sistema sob estresse maior do que receberia em sua vida normal e monitora-se seu desempenho (BIERWAGEN *et al.*, 2003).

Espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*) é amplamente usado para investigar o comportamento de metais revestidos imersos em soluções agressivas. Determinar a impedância eletroquímica através de um intervalo de frequência fornece informações sobre vários processos envolvidos no comportamento de proteção dos revestimentos. *EIS* é uma técnica muito útil no estudo do desempenho de proteção contra corrosão (ESFAHANI, RANJBAR e RASTEGAR, 2014).

### 2.5.1 Testes acelerados

O objetivo dos testes de vida acelerado é medir à proteção contra corrosão de revestimentos, a uma tensão mensurável repetível além da que normalmente sofre um sistema metal/revestimento. As condições de estresse aplicadas não irão fazer com que o mecanismo de falha de proteção contra corrosão mude em relação ao observado em condições normais de utilização do revestimento. Testes acelerados quando devidamente executado permitem ao usuário de um determinado sistema obter boas estimativas de quando substituir um sistema, ou mesmo permitir que durante o desenvolvimento de novos sistemas possam ser estudados, classificados e prever a vida de novos sistemas sem que tenha histórico de desempenho em campo (BIERWAGEN *et al.*, 2003).

Este tipo de teste geralmente envolve dois componentes: o ambiente de estresse imposto que irá levar o sistema ao fracasso e a medição da qualidade do sistema durante este período. Podem ser citados como exemplos de ambientes de estresse imposto a revestimentos a imersão em eletrólito, nevoa salina (*salt spray*) continua a 35°C, nevoa de sal de SO<sub>2</sub> e nevoa de sal cíclico. Esses métodos foram desenvolvidos em torno da ideia de que eletrólito e oxigênio são necessários para a

corrosão da superfície de um metal, pois com o aumento da temperatura também irá ocorrer o aumento do transporte de oxigênio através dos filmes de pintura, aumentando desta forma a taxa de reação de corrosão (BIERWAGEN *et al.*, 2003).

Cada segmento possui suas normas para realização de testes para avaliação da vida útil de seus revestimentos, a seguir serão apresentados alguns estudos realizados com base em diferentes normas e revestimentos.

Adhikari *et al.* (2011) realizaram estudo em amostras diferentes de painéis CRS (aço laminado a frio) sem polimento ou com polimento (ACT, com a seguinte composição:  $C \leq 0,1\%$ ,  $Mn \geq 0,5\%$ ,  $P \leq 0,03\%$ ,  $S \leq 0,035\%$  e o restante da composição em Fe). Antes do tratamento as amostras foram limpas com água deionizada e em seguida com uma solução alcalina 8% (Parco®Cleaner 1200 – Henkel Corp., Madson Heights, MI) e na sequência foram enxaguados com água deionizada. Para o tratamento destas amostras foram utilizadas três soluções de tratamento: ácido hexafluorzircônico (FZA) com 60 mg/L de Zr, disponível comercialmente, TecTalis e TecTalis sem adição do componente cobre (Cu) adicionado a sua formulação. O pH de todas as soluções de tratamento foi ajustado para 4,0 pela adição de Parco® Neutralizador 700 (5 – 15% de bicarbonato de amônio, Henkel Corp., Troy, MI). Finalizado o tratamento as amostras foram enxaguadas com água deionizada a temperatura ambiente e seca ao ar. Após o tratamento estas amostras, inclusive a amostra sem revestimento de conversão, foram pintadas pelo processo de eletrodeposição catódica (Catho Guard 310B) simultaneamente no mesmo processo de pintura. As amostras foram expostas a 40 ciclos, conforme *General Motors Engineering Standart GM9540P*. A TABELA 01 mostra a abertura máxima do traço para as quatro amostras em teste. A abertura máxima para amostra sem revestimento foi elevada, 15,8 milímetros, o que reduziu significativamente para a amostra fosfatizada, 7,7 milímetros. A amostra tratada com TecTalis sem a adição de cobre, tratamento similar a fosfatização, apresentou o valor de deslocamento máximo de 6,4 milímetros. Enquanto a amostra tratada com TecTalis apresentou a menor abertura do traço 3,8 milímetros, ou seja, uma melhora significativa na resistência a delaminação no ensaio de corrosão acelerada com base na norma GM9540P, em amostras de CRS pintadas.

TABELA 01 – GM9540P RESULTADO TESTE DE CORROSÃO ACELERADA PARA LIMPEZA, TRATADOS E DEPOIS PINTADOS AMOSTRAS CRS APÓS 40 CICLOS.

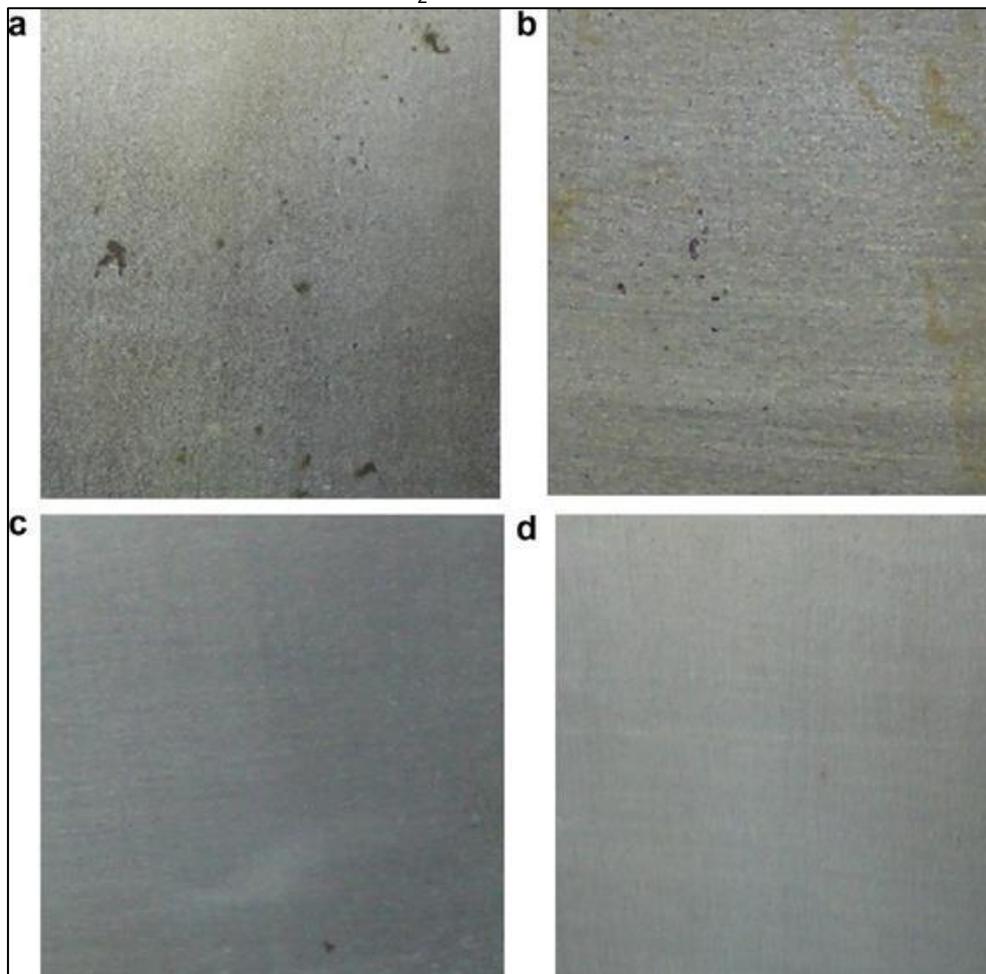
SUPERFÍCIE DE TRATAMENTO	LARGURA DE ABERTURA DO TRAÇO (mm)
Somente limpo	15,8
FZA	7,7
TecTalis sem Cu	6,4
TecTalis	3,8

FONTE: ADHIKARI *et al.* (2011)

Behzadnasab *et al.* (2011) avaliaram a resistência contra a corrosão de diferentes amostras de revestimento epóxi. Através do teste de *salt spray*, seguindo o procedimento ASTM B 117 com a utilização de 5% (50 g.L-1) de cloreto de sódio com temperatura de 35° C ± 1° C. As amostras foram retiradas da câmara de *salt spray* após 2000 horas de exposição e foram avaliadas através de imagens digitais (FIGURA 10). Através destas imagens foram avaliados pontos de corrosão e formação de bolhas ao longo da superfície sobre o substrato de aço sem a presença de nanopartículas no revestimento (FIGURA 10A) e após a exposição de 72 horas a corrosão era visível. As FIGURAS 10B – 10D mostram revestimentos que receberam tratamento de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> onde a corrosão para o revestimento com 1% em peso de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> (Figura 10B) foi detectada após 480 horas de exposição, para o revestimento com 2% em peso (FIGURA 10C) ou 3% em peso (FIGURA 10D) de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub>, a corrosão não era evidente mesmo após 2000 horas de exposição em nevoa salina. Graves pontos de corrosão surgiram após 2000 horas no revestimento epóxi puro, estes pontos apresentaram diâmetros superiores a 5 mm. Foram observados para o revestimento que continha 1% em peso de partículas de ZrO<sub>2</sub> incorporadas ao revestimentos partículas com diâmetro de 1 – 2 mm.

Sendo assim Behzadnasab *et al.* (2011, p. 97) concluíram que para uma alta concentração de partículas de ZrO<sub>2</sub> incorporadas ao polímero existe melhora nas propriedades de barreira do polímero e conseqüentemente um ganho na proteção contra corrosão.

FIGURA 10 – APARÊNCIA DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE EPÓXI REVESTIDO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE  $ZrO_2$  E TRATADAS COM APS APÓS EXPOSIÇÃO EM *SALT SPRAY* POR 2000 HORAS (A) SEM TRATAMENTO (B) 1% EM PESO DE  $ZrO_2$  (C) 2% EM PESO DE  $ZrO_2$  (D) 3% EM PESO DE  $ZrO_2$

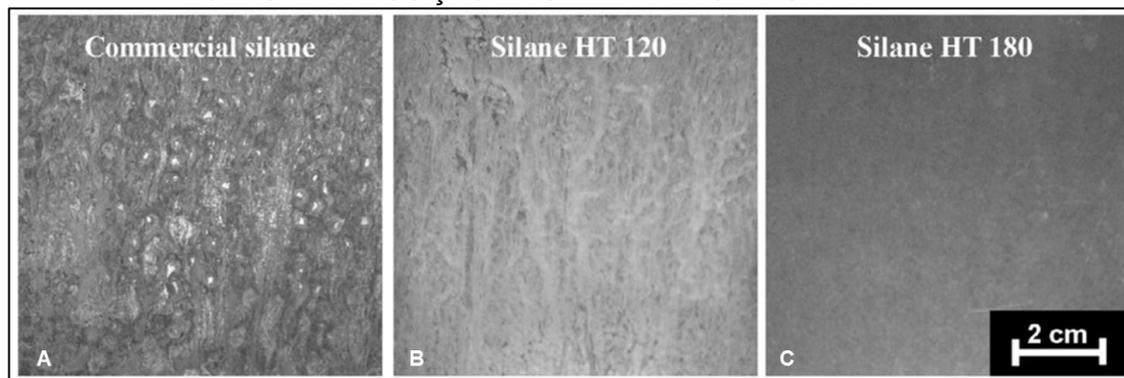


FONTE: BEHZADNASAB *et al.* (2011, p. 97)

Fedel *et al.* (2009) avaliaram qualitativamente amostras de silano através de testes de *salt spray* e imersão em solvente saturado n-metilpirrolidona. A exposição a nevoa salina foi realizada conforme norma ASTM B117 (durante a exposição às amostras ficaram inclinadas em  $45^\circ$ ). A imersão em n-metilpirrolidona foi realizada a  $50^\circ C$ .

A FIGURA 11 mostra que após 24 horas de exposição o tratamento com silano é totalmente é completamente danificado e apresenta grande quantidade de corrosão branca, proveniente da corrosão do zinco, presente na superfície da amostra. A amostra revestida com silano HT 120 apresenta pequena quantidade de corrosão branca, enquanto a amostra de HT 180 mantém-se intacta e sem a presença de corrosão branca (FEDEL *et al.*, 2009).

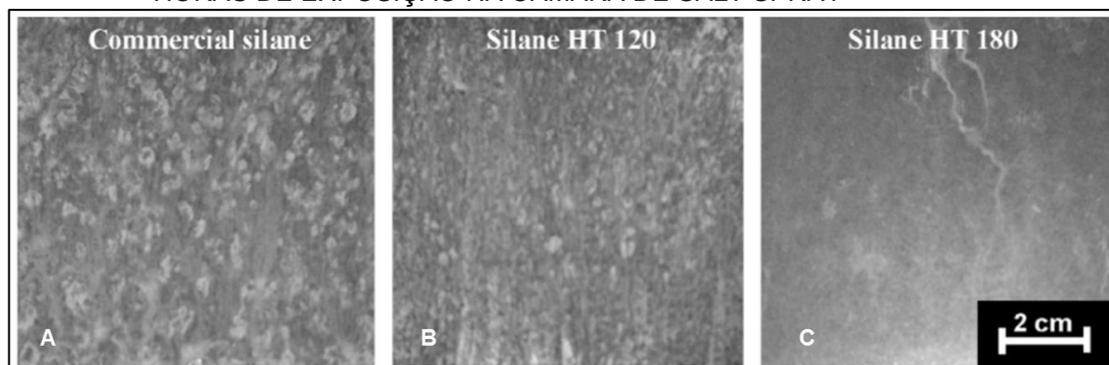
FIGURA 11 – (A) SILANO COMERCIAL (B) SILANO HT 120 (C) SILANO HT 180 APÓS 24 HORAS DE EXPOSIÇÃO NA CAMARA DE SALT SPRAY



FONTE: FEDEL *et al.* (2009, p. 123)

Após 72 horas (FIGURA 12) de exposição à névoa salina a amostra revestida com silano comercial é completamente coberta de corrosão branca. Na amostra de silano HT 120 a presença de corrosão branca passa a ser totalmente visível, enquanto que para o silano HT 180 começa a tornarem-se visíveis pequenos pontos de corrosão branca (FEDEL *et al.*, 2009).

FIGURA 12 – (A) SILANO COMERCIAL (B) SILANO HT 120 (C) SILANO HT 180 APÓS 72 HORAS DE EXPOSIÇÃO NA CAMARA DE SALT SPRAY



FONTE: FEDEL *et al.* (2009, p. 123)

Fedel *et al.* (2009) mencionam que mesmo se tratando de um agente de acoplamento a mistura experimental apresenta uma boa proteção contra corrosão.

Entretanto não comum a exposição direta de revestimentos de conversão a névoa salina sem a aplicação do polímero.

### 2.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*)

O método de espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*), como método proporciona dados quantitativos e qualitativos que desempenham um papel importante no fenômeno de corrosão (MOHAMMADLOO *et al*, 2012).

Segundo Geiem e Watt (1990) a espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*) é frequentemente mencionada na literatura como sendo utilizada para elucidar o mecanismo de degradação dos revestimentos, seja pelo estudo de áreas defeituosas ou pelo estudo de áreas anódicas e catódicas separadamente.

Segundo Bierwagen *et al.*(2003), o uso da espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido muito utilizada cientistas para estudar as propriedades protetoras contra corrosão de revestimentos orgânicos sobre metais. Considerando-se primariamente: a corrosão tem início no metal e que a corrosão na interface revestimento irá ocorrer somente após esta etapa. Sendo assim após o metal sofrer corrosão o revestimento tem seu mecanismo de corrosão alterado.

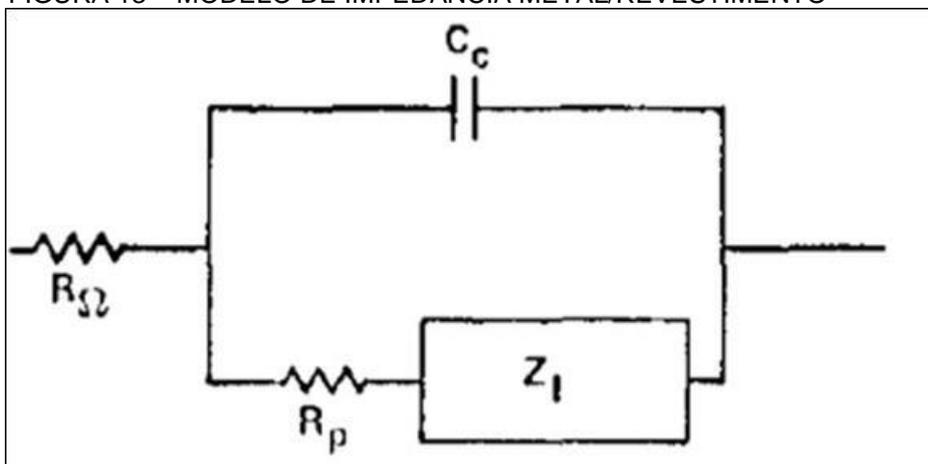
Pode-se então considerar *EIS* como uma técnica que fornece dados qualitativos e quantitativos que desempenham um papel importante em estudos de fenômenos da corrosão (MOHAMMADLOO *et al.*, 2012).

O complexo de impedância elétrica ( $\hat{Z}$ ) de uma amostra é medida como uma função de frequência que normalmente atinge várias ordens de grandeza. Experimentalmente a realização de uma análise de impedância com frequência inferior a MHz é um procedimento simples, mas a interpretação dos dados normalmente é complexa. Uma forma de analisar estes dados de impedância é a utilização de circuito equivalente apropriado para modelar este sistema e desta forma realizar um comparativo a resposta elétrica teórica deste circuito com os dados experimentais. (ABOUZARI *et al.*, 2009) Circuitos elétricos equivalentes com muitos elementos podem ser utilizados para fornecer modelos físicos (BIERWAGEN *et al.*, 2003).

Kendig, Mansfeld e Tsai (1983) citam que o resultado de estudos de aço, aço pré fosfatizado, alumínio e suas ligas revestidas por um polímero, tem um modelo geral de circuito elétrico para o comportamento destes metais revestido. A FIGURA 13 mostra que o circuito equivalente consiste na resistência da solução  $R_{\Omega}$  do eletrólito, na capacitância da camada do revestimento intacta  $C_c$  e na resistência

dos poros devido à permeação do eletrólito e  $Z_1$ , é uma impedância geral que caracteriza as reações na interface metal/revestimento.

FIGURA 13 – MODELO DE IMPEDANCIA METAL/REVESTIMENTO



FONTE: KENDIG; MANSFELD; TSAI (1983, p. 318)

As informações fornecidas pelo circuito elétrico equivalente são quantitativas e dizem respeito sobre as propriedades de proteção contra corrosão do revestimento, tais como, a resistência do poro e a capacitância do revestimento. Desta forma é possível fazer a correlação; entre os componentes elétricos do circuito equivalente com a taxa de declínio das propriedades de proteção contra corrosão em revestimentos orgânicos. (ESFAHINI; RANJBAR; RASTEGAR, 2014)

O circuito elétrico pode ser composto pelos componentes elétricos abaixo:

- **Resistores** que simulam o comportamento resistivo do eletrodo, eletrólito e polímero.
- **Capacitores** que simulam o comportamento capacitivo interfaces eletrodo/polímero e polímero/eletrólito;
- **Linhas de transmissão** que simulam a impedância de difusão iônica, também conhecida como impedância de Warburg (W);
- **Elementos de fase constante (CPE)** que estão associados, em parte, à rugosidade da superfície do eletrodo de trabalho, neste caso correspondem ao filme polimérico. No caso de um eletrodo idealmente liso, como uma gota de mercúrio, e na ausência de

espécies eletroativas, a impedância obtida corresponde à resistência ôhmica em série com uma capacitância de dupla camada. Quando a superfície do eletrodo é irregular, a impedância corresponde a uma resistência ôhmica em série com um CPE.

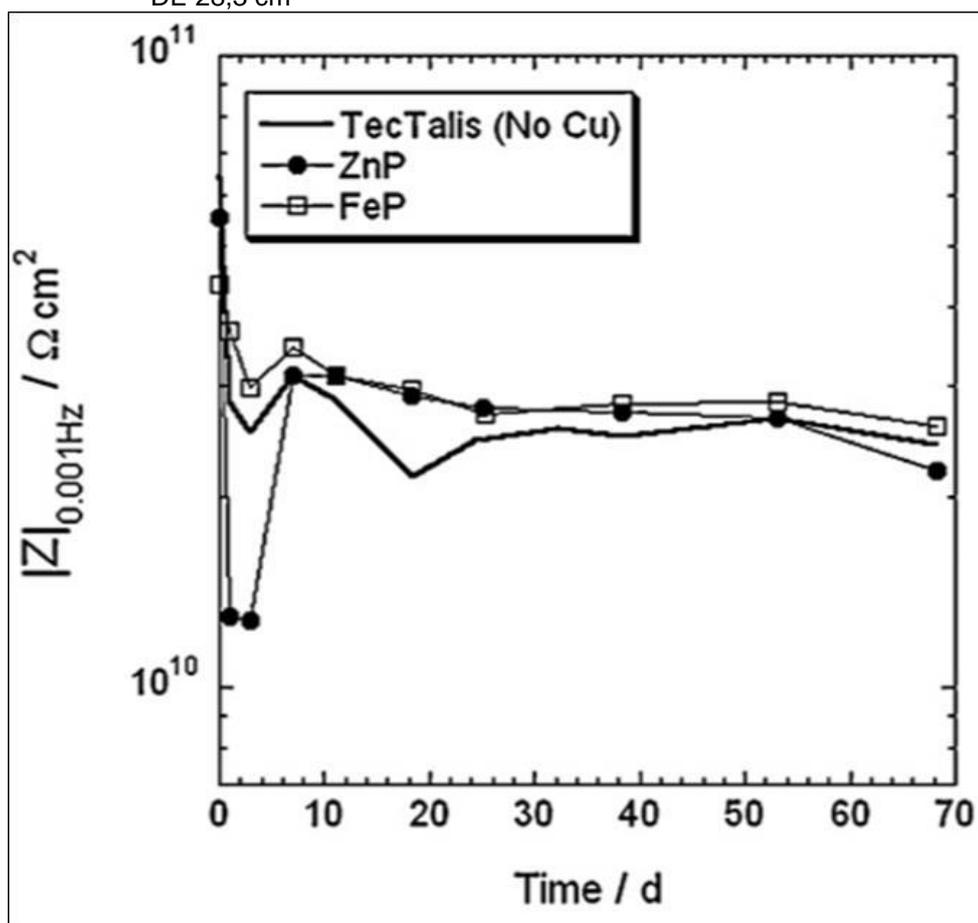
- **Elementos de difusão (T)**, que descrevem a difusão (representada por uma função tangente hiperbólica) através de um meio onde uma interface dificulta a passagem das espécies. Alguns autores sugerem a substituição do elemento T por linhas de transmissão compostas por resistores e capacitores para descrever a difusão através do polímero.

A seguir serão apresentadas algumas pesquisas que utilizaram o método de espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar as propriedades de vida útil de revestimentos orgânicos.

Adhikari *et al.* (2011) realizaram estudo em amostras diferentes de painéis CRS (aço laminado a frio) sem polimento limpas com solução alcalina e tratadas com solução de revestimento para vários tempos entre 0 e 360 segundos, em seguida foram revestidas pelo processo de eletrodeposição catódica CathoGuard® 310 B (BASF Corp.). Para realização da medição EIS cilindros de plástico com um diâmetro interno de 6 cm foram colocados sobre a superfície da amostra, estes cilindros foram preenchidos com aproximadamente 75 ml de solução de NaCl 0,5 M. As medições foram realizadas utilizando o equipamento potenciostato Gamry referência 600 em uma faixa de frequência de 100 kHz a 2 – 10 Hz com amplitude de 10 mV em torno do OCP. Os eletrodos de referência e contra eletrodo utilizado foram um eletrodo saturado de calomelano (SCE) e uma haste de carbono respectivamente. O objetivo do estudo de impedância era comparar o comportamento de proteção contra corrosão do revestimento TecTalis com revestimentos com conversão de fosfato de zinco e ferro após a aplicação de tinta. A FIGURA 14 mostra valores de impedância com magnitude de 0,001 Hz para amostra CRS pintada revestida com TecTalis (sem a adição do componente Cu), fosfato de zinco ou fosfato de ferro que foram testadas por cerca de 70 dias em uma solução estagnada de NaCl. Embora exista dispersão nos valores de impedância na baixa frequência, para o início dos tempos de exposição, a magnitude de impedância para

os três pré-tratamentos  $10^9 \Omega$  ou  $3 \times 10^{10} \Omega\text{cm}^2$ , de modo que o desempenho a longo prazo de proteção contra corrosão das amostras tratadas com TecTalis com o revestimento de tinta é semelhante aos de fosfato.

FIGURA 14 – TENDÊNCIAS DE MAGNITUDE DE IMPEDÂNCIA IZI PARA AMOSTRA CRS PRÉ-TRATADA E PINTADA POR ELETRODEPOSIÇÃO CATÓDICA SUBMERSAS EM SOLUÇÃO 0,5 MOL/L COM ÁREA DE TESTE DE 28,3  $\text{cm}^2$



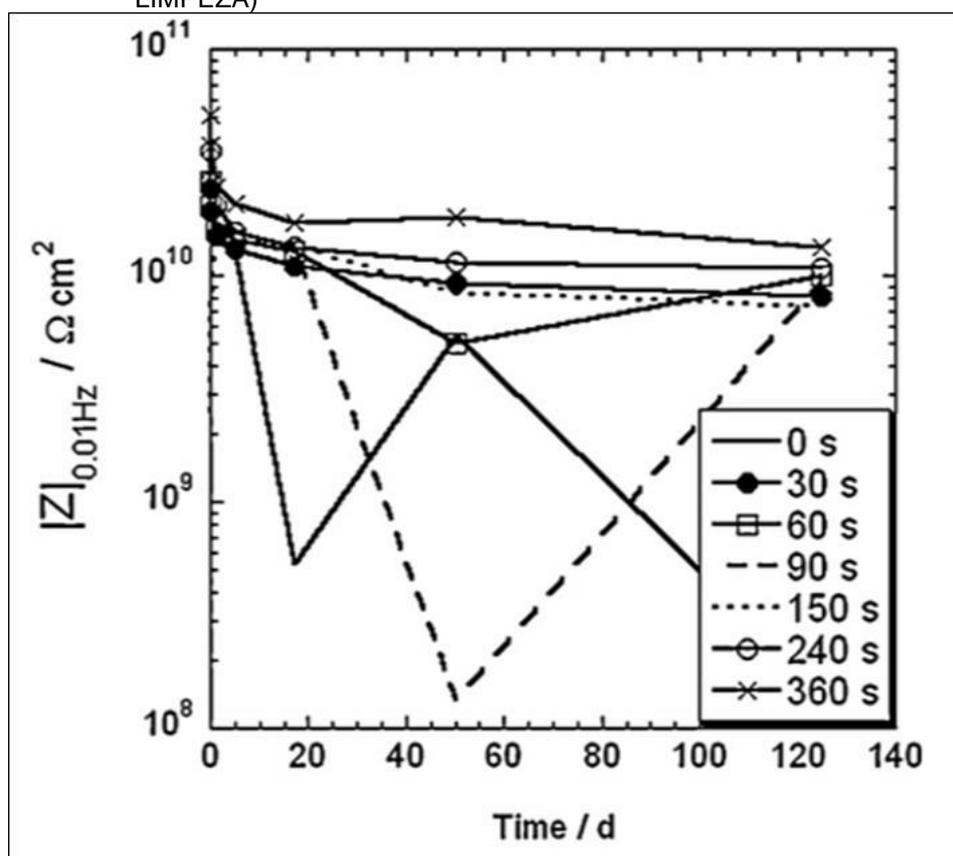
FONTE: ADHIKARI *et al.* (2011 p. 1915)

A FIGURA 15 e 16 mostram os valores de impedância com magnitude de 0,01 Hz para as variantes de tempo do pré-tratamento com TecTalis sem adição de cobre e para o TecTalis respectivamente. Ambos os tratamentos, com e sem adição de cobre, proporcionam uma boa proteção contra corrosão, para o prazo máximo de exposição à solução de NaCl, os valores de impedância foram até  $5 \times 10^8 \Omega$  ou  $1,4 \times 10^{10} \Omega\text{cm}^2$  (ADHIKARI *et al.*, 2011).

Também é possível observar que os valores de impedância na baixa frequência para o TecTalis eram muito mais elevados do que para o substrato CRS

somente limpo. Através da FIGURA 15 é possível observar que a amostra com o tratamento durante 90 segundos teve um valor de impedância muito baixo após 50 dias, recuperando-se mais tarde, o que leva a concluir que o valor de impedância medido neste caso trata-se de um erro (ADHIKARI *et al.*, 2011).

FIGURA 15 – TEMPOS DE TRATAMENTO ENTRE 0 E 360 SEGUNDOS PARA TECTALIS SEM ADIÇÃO DE COBRE (O TEMPO DE 0 SEGUNDO DE TRATAMENTO CORRESPONDE A AMOSTRA QUE TEVE SOMENTE LIMPEZA)

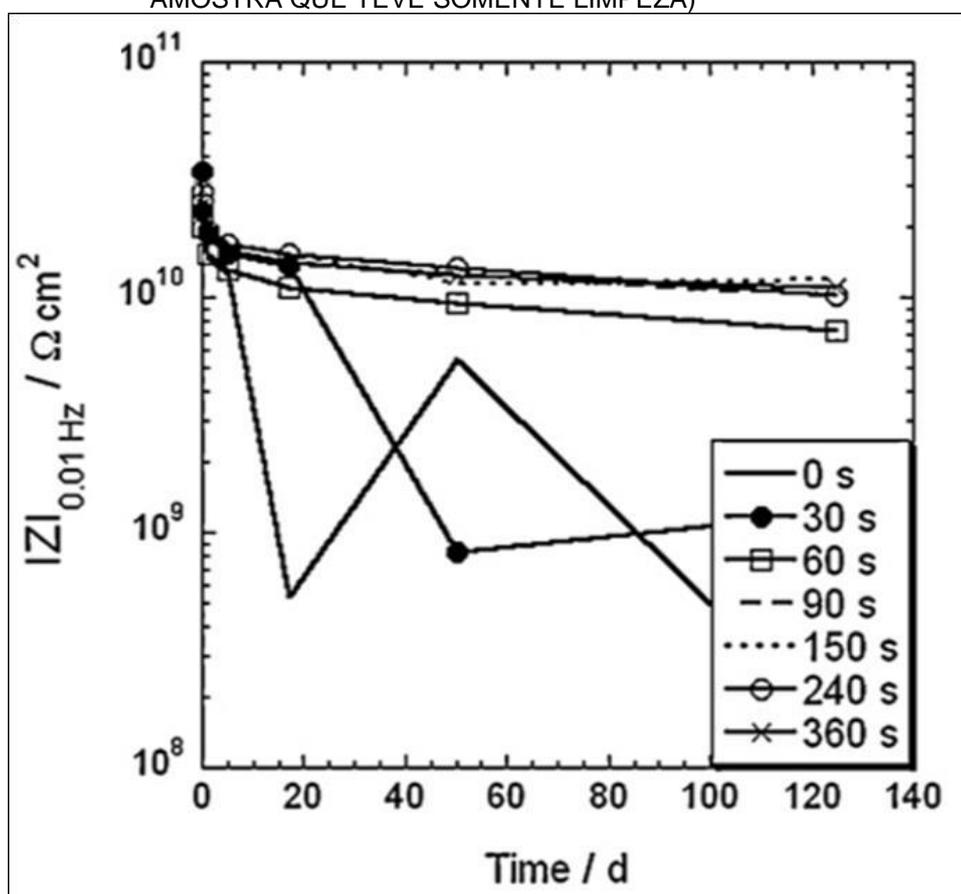


FONTE: ADHIKARI *et al.* (2011 p. 1915)

Para a amostra tratada por 30 segundos com TecTalis, FIGURA 16, é possível observar o mesmo comportamento com a queda da impedância após 20 dias. Para as amostras que tiveram tratamento superior a 30 segundos no caso do TecTalis e superior a 90 segundos no caso do TecTalis sem cobre, todas apresentaram valores consistentes e altos para impedância cerca de  $5 \times 10^8 \Omega$  ou aproximadamente  $1,4 \times 10^{10} \Omega \text{cm}^2$  até o período máximo de 120 dias de exposição a solução de NaCl 0,5 M, o que indica uma alta resistência a corrosão. Sendo assim conclui-se que as amostras pintadas para ambos os revestimentos, em especial

para tempos de tratamento acima de 90 segundos, apresentaram um bom desempenho a longo prazo (ADHIKARI *et al.*, 2011).

FIGURA 16 – TEMPOS DE TRATAMENTO ENTRE 0 E 360 SEGUNDOS PARA TECTALIS (O TEMPO DE 0 SEGUNDO DE TRATAMENTO CORRESPONDE A AMOSTRA QUE TEVE SOMENTE LIMPEZA)

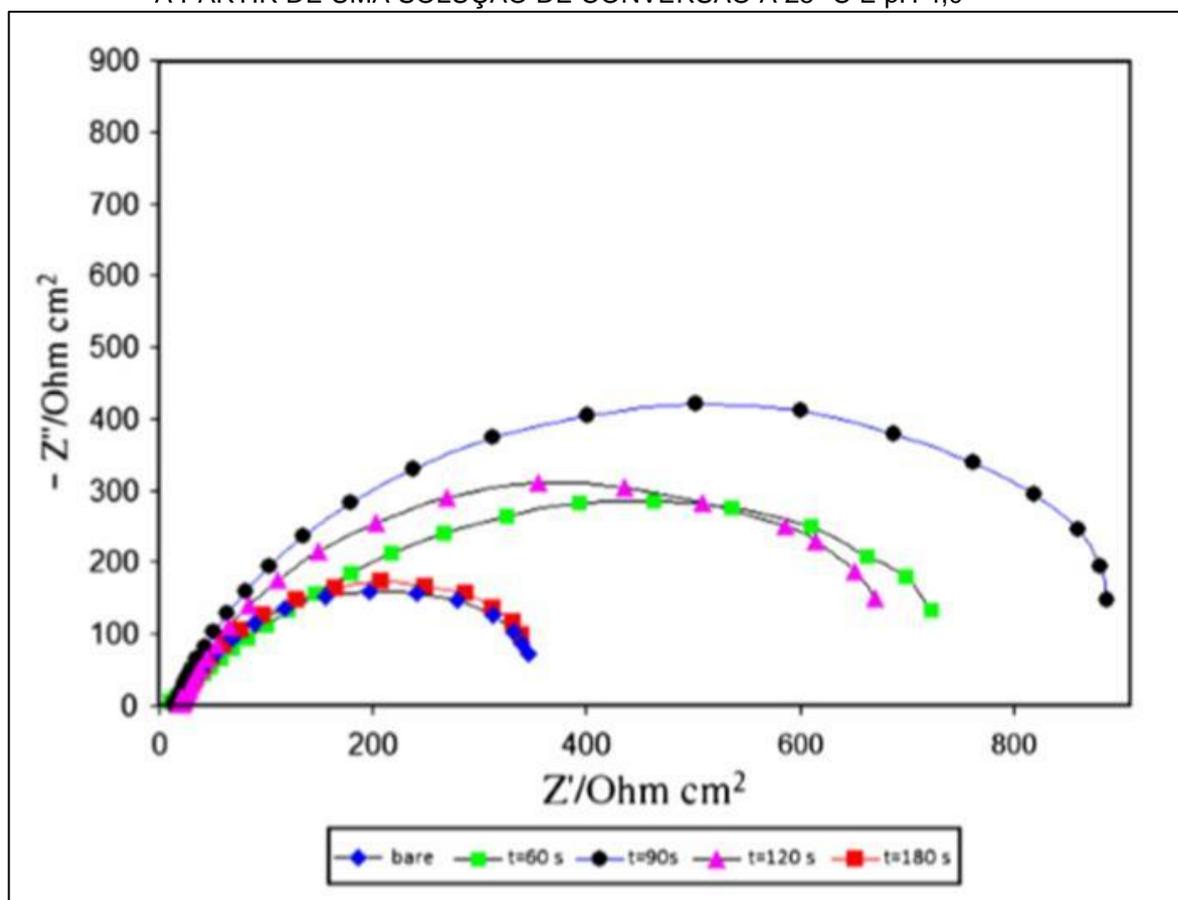


FONTE: ADHIKARI *et al.* (2011 p. 1915)

Sarabi *et al.* (2012), utilizaram as medições EIS para construir diagramas de Nyquist e Bode dos revestimentos de conversão com solução ácida de hexafluorocircônio. Para esta medição foram utilizados os parâmetros: perturbação de amplitude da tensão AC de  $\pm 10$  mV e as frequências de varredura variaram de 100 kHz a 0,01 Hz. Para a realização dos ensaios foi utilizado o equipamento Autolab PGSTAT 302N e o software Nova para análise e obtenção dos dados obtidos. Os testes foram realizados em triplicata. A FIGURA 17 mostra o diagrama de Nyquist que indica um único semicírculo para toda a amostra, que indica uma reação entre eletrólitos e revestimentos. É importante observar que mesmo com comportamento semelhante as curvas possuem tamanhos diferentes. Isto indica que o mesmo

fenômeno pode ter ocorrido em todos os revestimentos, mas com uma área efetiva diferente para cada um dos casos. O aparecimento de um único semicírculo dos gráficos de Nyquist nas amostras revestidas mostra que o processo de corrosão destes revestimentos envolve uma única constante de tempo, o que indica a existência de uma camada dupla na interface revestimento/eletrólito. De acordo com a FIGURA 17 os revestimentos com tempo de imersão de 60 e 90 segundos mostraram semicírculos maiores, quando comparados com os tempos de 120 e 180 segundos, isto indica que os revestimentos tem melhor desempenho na proteção contra corrosão.

FIGURA 17 - NYQUIST DE AMOSTRAS CRS OBTIDOS EM DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO 60, 90, 120 E 180 SEGUNDOS INCLUINDO UMA AMOSTRA NÃO TRATADA. OBTIDA A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO DE CONVERSÃO A 25° C E pH 4,0

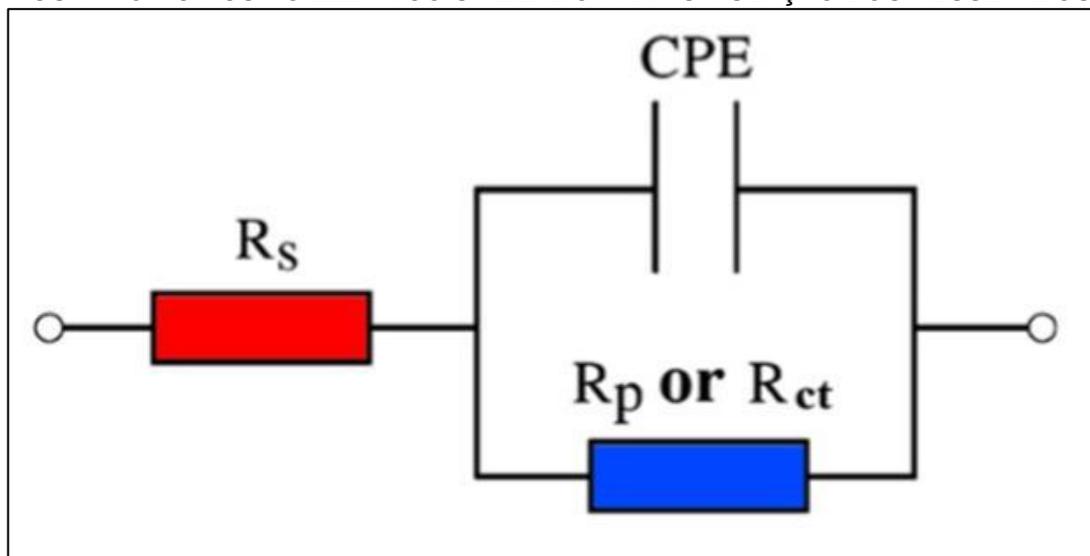


FONTE: SARABI *et al.* (2012 p. 4137)

Para a análise dos dados Sarabi *et al.* (2012) fez o uso de um circuito elétrico apresentado na FIGURA 18, onde  $R_s$  representa a resistência da solução,  $R_p$

representa a resistência de polarização na interface metal eletrólito e  $CPE_{dl}$  representa a capacitância não ideal da dupla camada.

FIGURA 18 – CIRCUITO ELETRICO UTILIZADO PARA SIMULAÇÃO DOS RESULTADOS EIS



FONTE: SARABI *et al.* (2012 p. 4137)

A TABELA 2 mostra os valores de  $R_s$  e  $R_p$  obtidos através da análise do circuito elétrico e os valores de capacitância foram calculados de acordo com a equação:

$$C = (Y_0 \cdot R^{1-n})^{1/n}$$

Onde,

$Y_0$  é a magnitude de admissão do CPE (em  $S^n \Omega^{-1} cm^{-2}$ );

$n$  o expoente de CPE, como  $n = \alpha / (\pi/2)$ ;

$\alpha$  é o ângulo de fase constante de CPE.

O valor de  $n$  tem o sentido de deslocamento de fase e pode caracterizar diferentes fenômenos tais como falta de homogeneidade na superfície, dissolução do metal, impurezas, distribuição de sítios ativos, inibidor de absorção ou formação de camada porosa (SARABI *et al.*, 2012).

TABELA 02 – RESULTADOS AJUSTADOS EIS PARA PAÍNEIS CRS TRATADOS EM DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO (SOLUÇÃO DE TESTE 3,5% EM PESO DE NaCl)

Elemento	t = 60s		t = 90s		t = 120s		t = 180s		CRS	
	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
$R_s(\Omega\text{cm}^2)$	10,9	1,85	14,2	1,00	20,2	1,14	18,77	2,53	17,5	1,08
$R_p(\Omega\text{cm}^2)$	842	2,56	1020	1,58	778	1,95	422	3,7	395= $R_{ct}$	2,00
$C(\mu\text{Fcm}^{-2})$	238		233		319		135		357	

FONTE: SARABI *et al.* (2012, p. 4138)

De acordo com a TABELA 02 o maior valor encontrado para  $R_p$  foi para a amostra CRS sem tratamento. A maior resistência de polarização ( $1020 \Omega\text{cm}^2$ ) foi encontrada na amostra com 90 segundos de tratamento que demonstrou melhor comportamento de proteção contra corrosão (SARABI *et al.*, 2012).

## 2.6 REAP (KENDING, JEANJAQUET, 1996)

A avaliação rápida da pintura pelo método eletroquímico (REAP) é um procedimento destinado a avaliar a resistência à corrosão de longo prazo em metais com revestimento orgânico utilizando ensaios eletroquímicos de curto prazo.

Para a avaliação rápida da falha em materiais corrosivos é possível que sejam realizadas duas abordagens:

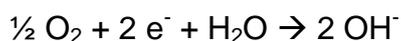
- Em primeiro lugar, a falha do processo pode ser acelerada para que a falha possa ser observada em um curto espaço de tempo;
- Em segundo lugar, pode ser realizado o monitoramento do início e propagação da falha em condições realistas utilizando uma medição sensível e crítica sobre a integridade do revestimento.

Sendo que ambos os métodos são utilizados para avaliar rapidamente a resistência do revestimento a corrosão em um metal revestido no intervalo de tempo de 24 horas.

Utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica é possível avaliar a integridade do revestimento e suas propriedades de barreira antes e após uma breve exposição de 24 horas. A impedância é determinada no intervalo de uma hora e ao final desta exposição.

Em segundo lugar com a aplicação de polarização catódica, a amostra é exposta a uma solução de NaCl 0,5 M, o que faz com que o processo catódico seja acelerado. Determinando desta forma o deslocamento após um intervalo de 24 horas. Para realização do deslocamento são realizados dois riscos na amostra, de modo a formar uma cruz de 2,0 x 2,0 cm.

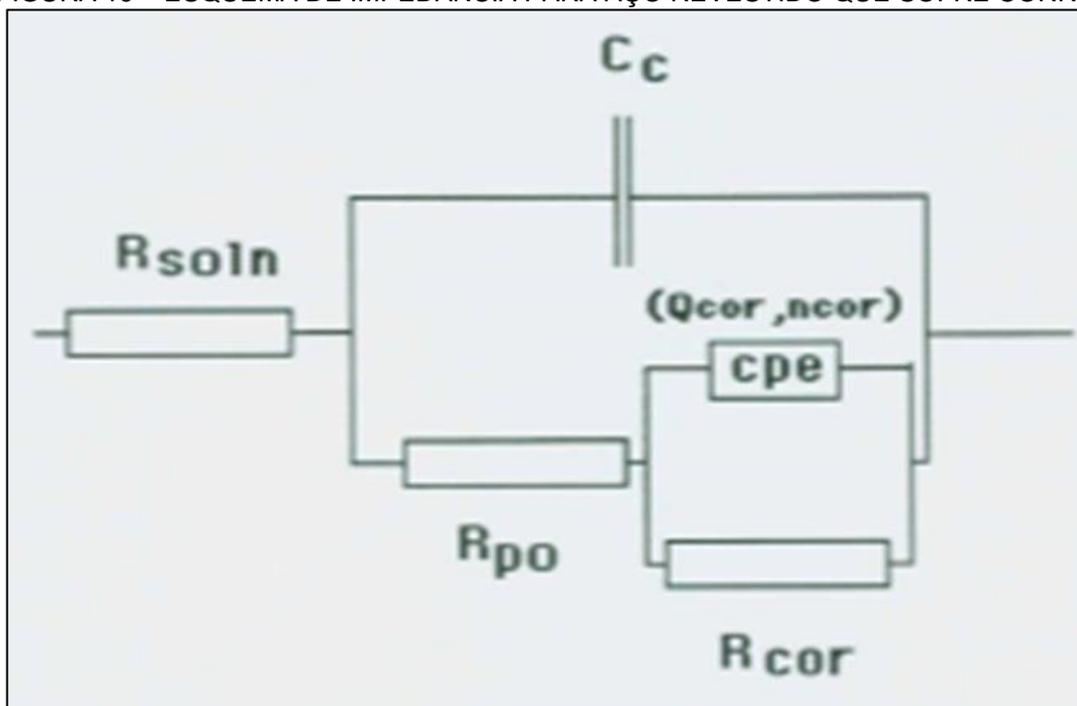
Com o objetivo de acelerar a reação, uma tensão de – 1050 mV (polarização catódica) é aplicada versus o eletrodo de referencia.



O método REAP descrito é o único que faz a abordagem de dois aspectos da degradação corrosiva do metal de forma rápida: (1) comportamento de barreira caracterizado através da medição de impedância. (2) o deslocamento através da corrosão induzida pela polarização catódica.

A modelagem dos dados de impedância é realizada através de circuito equivalente, como mostra a FIGURA 19, onde o revestimento orgânico não condutor aparece como um capacitor dielétrico,  $C_c$ . O Por, indica os caminhos que conduzem ionicamente, seja devido a presença de defeitos ou poros, ou devido ao ligeiro grau de solvatação da água e íons, pois o revestimento produz um elemento finitamente resistivo. E um elemento dependente, CPE, que representa a impedância da interface metal/revestimento saturada com o eletrólito. A resistência à corrosão,  $R_{cor}$ , refere-se inversamente a taxa de corrosão efetiva da amostra.

FIGURA 19 – ESQUEMA DE IMPEDÂNCIA PARA AÇO REVESTIDO QUE SOFRE CORROSÃO



FONTE: KENDING, JEANJAQUET (1996, p. 41)

Para o deslocamento catódico as taxas típicas de deslocamento catódico medidas são de 0,1 mm/hora ou inferior.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção tem o objetivo de apresentar a descrição dos procedimentos experimentais utilizados na realização da avaliação da proteção contra corrosão em substratos revestidos.

Os procedimentos experimentais utilizados na avaliação da vida útil do revestimento, de forma resumida, compreendem a utilização de técnica de potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica, polarização e teste convencional de ciclos alternados em câmara climatizada.

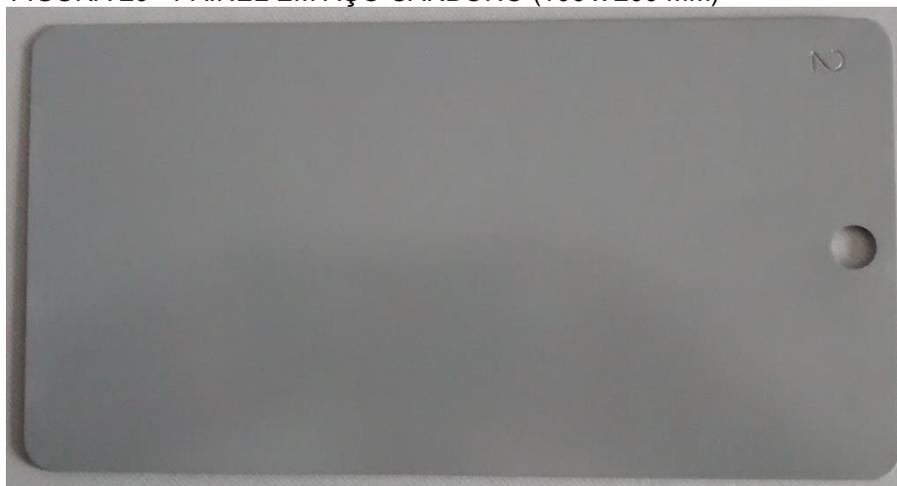
Foram realizados ensaios em amostras tratadas com fosfato tricatiônico e óxido de zircônia, ambas revestidas com epóxi, através do processo de eletrodeposição catódica.

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Análises Eletroquímicas, localizado nas Usinas Piloto do Centro Politécnico, da Universidade Federal do Paraná – UFPR.

#### 3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

Foram utilizados painéis em aço carbono laminados a frio (CRS), com rugosidade entre 1,0 – 1,2, com dimensão de 100 por 200 mm, como mostra a FIGURA 20.

FIGURA 20 - PAÍNEL EM AÇO CARBONO (100 x 200 MM)



FONTE: O autor (2015)

A composição química do aço é apresentada na TABELA 03.

TABELA 03 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO

	Composição Química (% w/w)								
	C	S	Mn	P	Si	Al	N	Cr	Ni
Aço	0,0012	0,011	0,11	0,05	0,01	0,044	0,0025	0,01	0,01

FONTE: O autor (2015).

Os painéis com revestimento a base de fosfato foram preparados em laboratório, onde foram desengraxados com solução alcalina 3wt% à temperatura de 60°C (esta solução é composta por álcalis, hidróxidos de sódio e potássio e agentes detergentes). Posteriormente, os painéis foram fosfatizados em solução comercial de fosfato de zinco (tricatiônico).

Os painéis com revestimento a base de dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), tiveram o mesmo processo de desengraxe e foram revestidos com solução ácida de hexafluoreto de zircônia a 2wt%.

Todos os painéis receberam revestimento epóxi, através do processo de pintura por eletrodeposição catódica e possuem camada entre 25 e 29  $\mu m$ . Os principais parâmetros durante a aplicação constam na TABELA 04.

TABELA 04 – PARÂMETROS DE APLICAÇÃO

Tensão	240 V
Tempo de aplicação	120 s
Temperatura da tinta	32 ° C
pH	5,60
Condutividade	1420 $\mu S/cm$

FONTE: O autor (2015)

Foram confeccionados 100 painéis no total, sendo 50 para cada sistema.

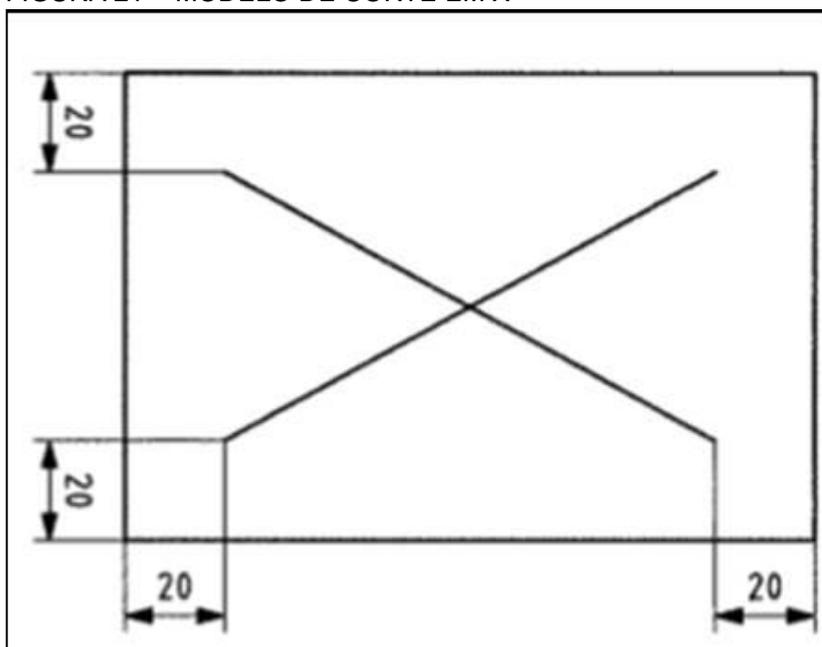
## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Teste convencional – Ciclo misto em câmara climática

#### 3.2.1.1 Preparo das amostras (DIN EN ISO 17872)

Antes das amostras de fosfato e óxido de zirconia serem submetidas ao teste de ciclo misto, as mesmas foram preparadas conforme DIN EN ISO 17872. Seguindo a orientação desta norma, o traço deve penetrar até o material da base metálica e os painéis devem ser carregados na posição vertical dentro da câmara climática, num ângulo de 45° (FIGURA 23). Realizou-se nos corpos de prova um traço em forma de X, como mostra a FIGURA 21.

FIGURA 21 - MODELO DE CORTE EM X



FONTE: DIN EN ISO 17872

O traço foi realizado com a ajuda de um estilete da marca Starrett. A ponta da lâmina foi modificada, como mostra a FIGURA 22, de modo que ficasse com o formato mais próximo possível do estilete proposto na norma DIN EN ISO 17872.

FIGURA 22 - ESTILETE MARCA STARRETT COM A PONTA DA LÂMINA MODIFICADA



FONTE: DIN EN ISO 17872

### 3.2.1.2 Ciclo de teste

O ensaio de ciclo misto foi realizado ciclicamente com mudanças combinadas de várias cargas climáticas e ou corrosivas.

Durante o período de testes, as amostras ficaram condicionadas em câmara climática com inclinação de 45°, como mostra a FIGURA 23.

FIGURA 23 - CORPOS DE PROVA DISPOSTOS DENTRO DA CÂMARA CLIMÁTICA COM ÂNGULO DE APROXIMADAMENTE 45°



FONTE: O autor (2015).

Cada ciclo de ensaio foi composto de:

- 4 horas de teste de névoa salina (procedimento de teste NSS de acordo com DIN EN ISO 9227);
- 4 horas de envelhecimento na atmosfera padrão (ISO 554-23 / 50);
- 16 horas úmido para envelhecimento à temperatura elevada, sob umidade constante (CH) ; testes atmosfera de acordo com a norma DIN EN ISO 6270-2.

A cada cinco ciclos, um período de repouso de dois dias em atmosfera padrão ocorreu, conforme ISO 554-23 / 50. Sendo assim, um ensaio de 15 ciclos levou um total de três semanas. Este método de ensaio foi utilizado para avaliar o comportamento de corrosão sobre carga estática, resultante do sal, umidade e temperatura.

A dispersão da corrosão sobre uma linha de traçagem pode ser analisada a fim de avaliar a adesão de revestimentos. A linha de marcação deve ser avaliada em relação à perda de aderência e corrosão, de acordo com a DIN EN ISO 4628-8.

### 3.2.1.3 Avaliação da amostra (DIN EN ISO 4628-8)

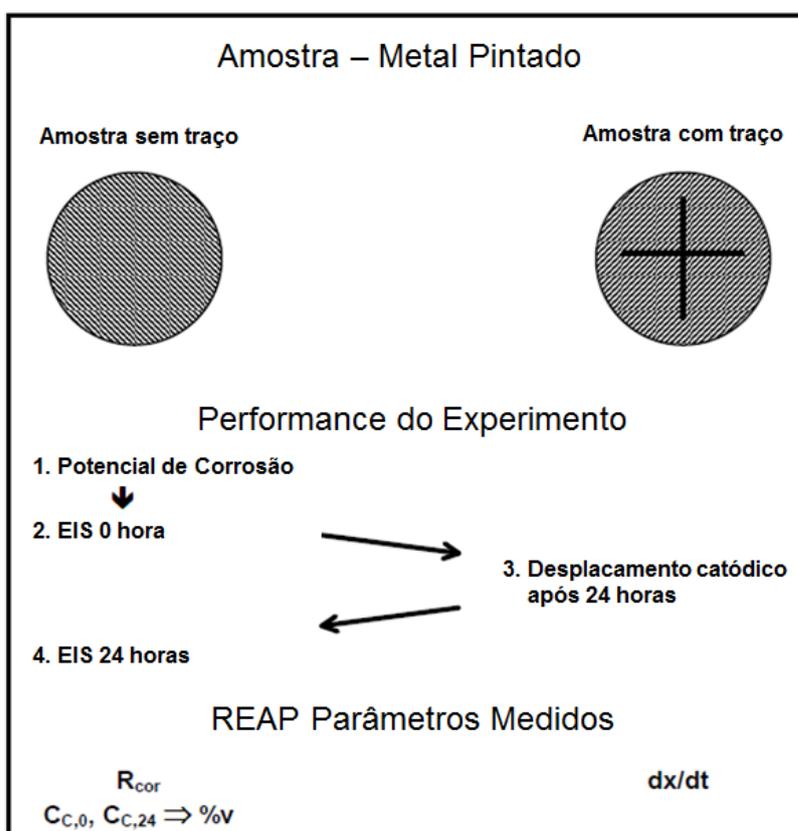
Após a finalização do teste de ciclo misto, realizou-se a limpeza do traço com água corrente e auxílio de esponja, sendo que neste momento também ocorre a remoção do sal da superfície. Na sequência, é efetuada a colagem de fita adesiva (tesa 4657) e efetua-se o arrancamento do material solto no contorno do traço.

A migração que ocorre no traço é avaliada conforme norma DIN EN ISO 4628 – 10. Já as medições foram realizadas com o auxílio de microscopia estereoscópica.

### 3.2.2 REAP

A análise REAP, como mostra a FIGURA 24, envolve a execução de uma série de experimentos durante um período de 24 horas, em duas amostras ou mais. Ao final destes experimentos, os dados foram analisados para a extração de três parâmetros: absorção de água, resistência à corrosão e taxa de deslocamento.

FIGURA 24 - ILUSTRAÇÃO DO TESTE REAP



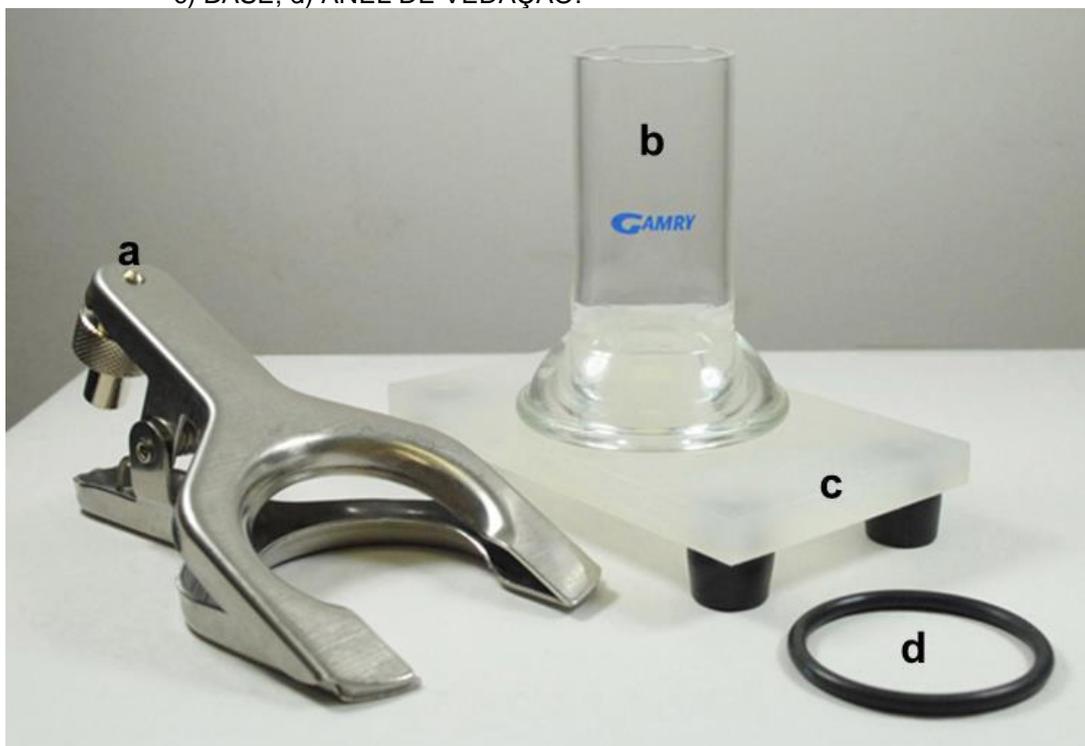
FONTE: Gamry Instrumentos

A medição REAP é realizada em pelo menos duas amostras do metal pintado. Ambas as amostras, são expostas à uma solução aquosa de NaCl 0,5 M à temperatura ambiente por 24 horas, com uma tolerância de mais ou menos 2 horas.

### 3.2.2.1 Potencial de circuito aberto (OCP)

Para realização da medição de OCP, utilizou-se um tubo de vidro em formato cilíndrico, com diâmetro interno de 4,3 cm e área de 14,6 cm<sup>2</sup>, sendo este, vedado com anel de borracha em viton. A FIGURA 25 mostra a composição da célula.

FIGURA 25 - COMPOSIÇÃO DA CÉLULA PTC1 a) GARRA DE FIXAÇÃO; b) TUBO DE VIDRO; c) BASE; d) ANEL DE VEDAÇÃO.



FONTE: Gamry Instrumentos

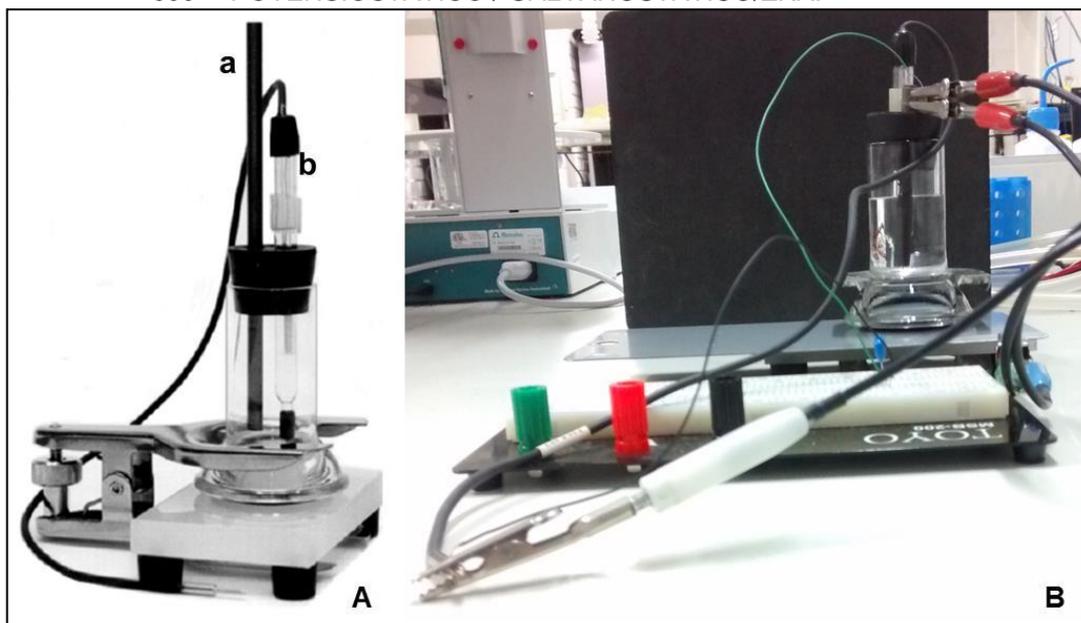
Como mostrado na FIGURA 26, após a montagem, a célula foi completada com aproximadamente 40 ml de solução de NaCl 0,5 M.

Durante a medição, utilizou-se um eletrodo de referência e um eletrodo de calomelano saturado (SCE), enquanto o contra eletrodo utilizado, foi uma vareta de grafite.

O topo da célula foi fechado por uma rolha de borracha com furações de tamanho adequado para o eletrodo de referencia e contra eletrodo, como mostra a FIGURA 26.

Imediatamente após o enchimento da célula, mediu-se o potencial de circuito aberto com o equipamento Gamry Referencia 600™ Potenziostático / Galvanostático / ZRA, apresentado na FIGURA 27. Este potencial medido, determina o potencial DC usado na espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

FIGURA 26 - (A) CÉLULA PTC1 MONTADA a) Contra eletrodo; b) Eletrodo de referencia. (B) CÉLULA PTC1 MONTADA CONECTADA AO APARELHO GAMRY REFERENCIA 600™ POTENSIOSTATICO / GALVANOSTATICO/ZRA.



FONTE: O autor (2015).

Keding *et al.*, (1996), sugere que quando o potencial não é estável, e isto ocorre frequentemente em revestimentos de altíssima qualidade, ou seja, em filmes livres de defeitos no início da medição, que seja utilizado um potencial de -600 mV versus o SCE (eletrodo de referência).

FIGURA 27 - GALVANOSTÁTICO/ZRA.



FONTE: O autor (2015)

### 3.2.2.2 Impedância 0 e 24 horas

Após a determinação do OCP realizou-se a análise de impedância em 0 hora. O segundo experimento foi realizado após a amostra ficar exposta a solução de NaCl 0,5 M por 24 horas. Os parâmetros utilizados para medição constam na TABELA 05.

TABELA 05 – PARÂMETROS ANÁLISE DE IMPEDÂNCIA

Parâmetro	Unidade	Valor
Frequência Inicial	Hz	1 00 000
Frequência Final	Hz	0,01
Voltagem AC	mV rms	10
Voltagem DC	mV	- 600

FONTE: O autor (2015).

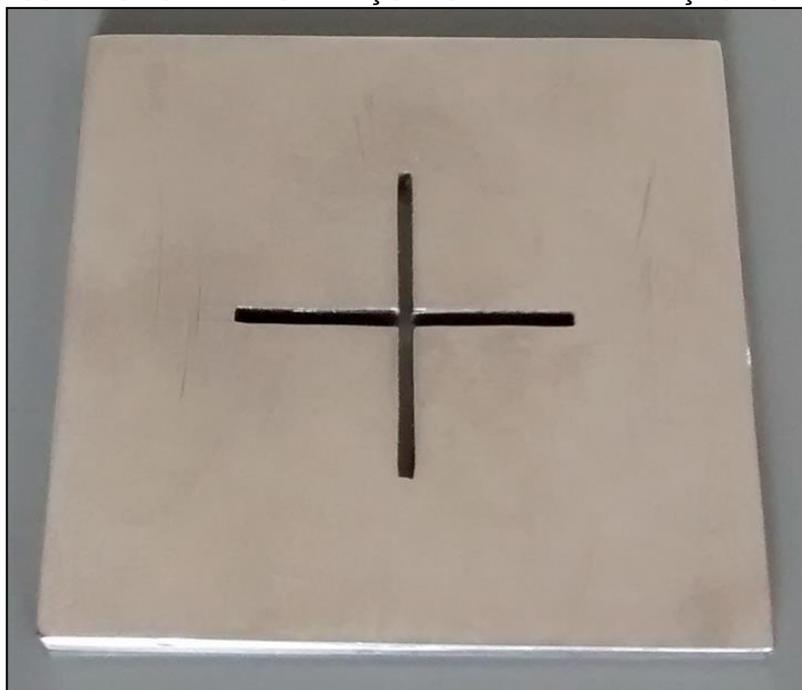
Após a medição, os dados foram avaliados através de circuito elétrico equivalente.

### 3.2.2.3 Deslocamento

Para análise de deslocamento, foram realizados dois cortes de 2 cm em forma de cruz, com auxílio de um estilete da marca Starrett, conforme demonstrado na FIGURA 22, da seção 3.2.1.1.

Para que o traço fosse realizado sempre da mesma forma, utilizou-se um gabarito em aço inox, conforme mostra a FIGURA 28. Este gabarito foi posicionado sobre a chapa e o traço realizado com o auxílio do estilete.

FIGURA 28 - GABARITO EM AÇO INOX PARA REALIZAÇÃO DO TRAÇO



FONTE: O autor (2015)

Após o traço, a amostra recebe exposição potencioestática por 24 horas em solução de NaCl 0,5 M. Um potencial catódico de  $-1,05$  V versus o SCE, é utilizado para acelerar o descolamento do revestimento. Este teste, mede um dos parâmetros

do REAP, taxa de deslocamento do revestimento denominada  $dx/dt$ , em unidade de mm/hora. A variável  $dx/dt$  é calculada através da Equação 1.

$$\frac{dx}{dt} = \left( \frac{\text{Média}(\Delta x)(mm)}{\Delta t(Horas)} \right) / 2 \quad \text{Equação (1)}$$

### 3.2.2.4 Cálculo da vida útil do filme (TTF)

A comparação entre o resultado das duas impedâncias em 0 e 24 horas através de circuito equivalente, permite avaliar um dos parâmetros REAP: a absorção de água pelo revestimento. A absorção de água é expressa em volume de fração, %V.

A %V é calculada a partir da mudança de capacitância medida no revestimento ( $C_C$ ) durante um intervalo de 24 horas.

Depois de extraídos estes dados, é possível efetuar o cálculo da absorção de água pelo revestimento através da equação 2.

$$\%V = 100 \times \frac{\log(C_{C,0} / C_{C,24})}{\log(80)} \quad \text{Equação (2)}$$

A resistência à corrosão ( $R_{cor}$ ) do aço subjacente, que resulta diretamente da análise do circuito equivalente, foi obtida através dos dados de impedância após 24 horas.

Com os dados encontrados nas equações 1, 2 e o  $R_{cor}$ , foi possível efetuar o cálculo para prever o tempo relativo de falha, TTF, como mostra a equação 3.

$$TTF = -830,1 + 118 \times \log(R_{corr}) - 169,2 \times \log(dx/dt) - 48,03 \times \%v \quad \text{Equação (3)}$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSÕES

### 4.1 TESTE CONVENCIONAL – CICLO MISTO

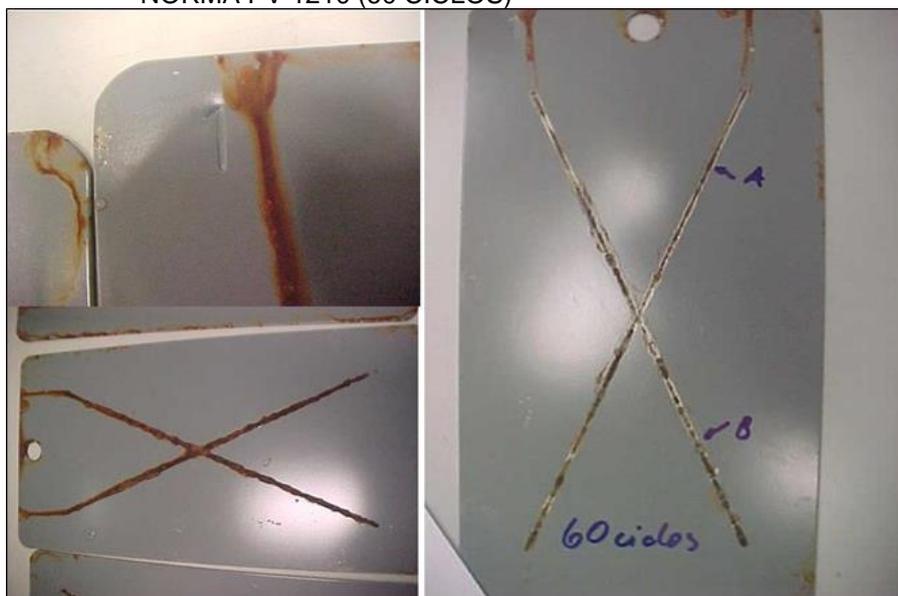
Foram realizados testes por ciclo misto descritos na seção 3.2.1 do Seção 3. O teste foi realizado em duplicata, tanto para o substrato tratado com fosfato quanto, para o substrato tratado com oxido de zircônia.

Normalmente são utilizados 30 ciclos para validar a proteção do revestimento para substratos revestidos somente com a pintura por eletrodeposição catódica. Esse estudo acelerado é realizado com a finalidade de reproduzir um período de aproximadamente 03 anos.

No entanto com o intuito de verificar um prazo mais longo para vida útil do filme também foram realizados testes visando verificar a resistência a 60 ciclos, o que de acordo com a norma PV 1210 significa que o filme deve ter uma vida útil de até 6 anos.

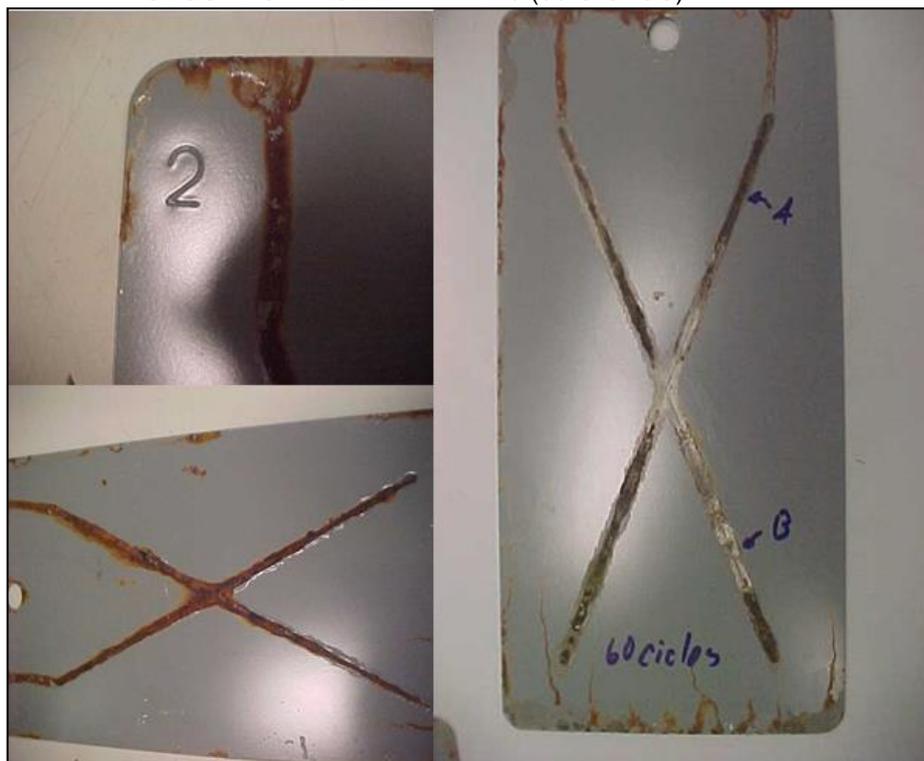
A FIGURA 29 e 30 mostra os substratos revestidos com fosfato e óxido de zircônia após a retirada da câmara climática.

FIGURA 29 - AMOSTRA DE FOSFATO APÓS TESTE DE CICLO MISTO SEGUNDO A NORMA PV 1210 (60 CICLOS)



FONTE: O autor (2015)

FIGURA 30 - AMOSTRA DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIA APÓS TESTE DE CICLO MISTO SEGUNDO A NORMA PV 1210 (60 CICLOS)



FONTE: O autor (2015)

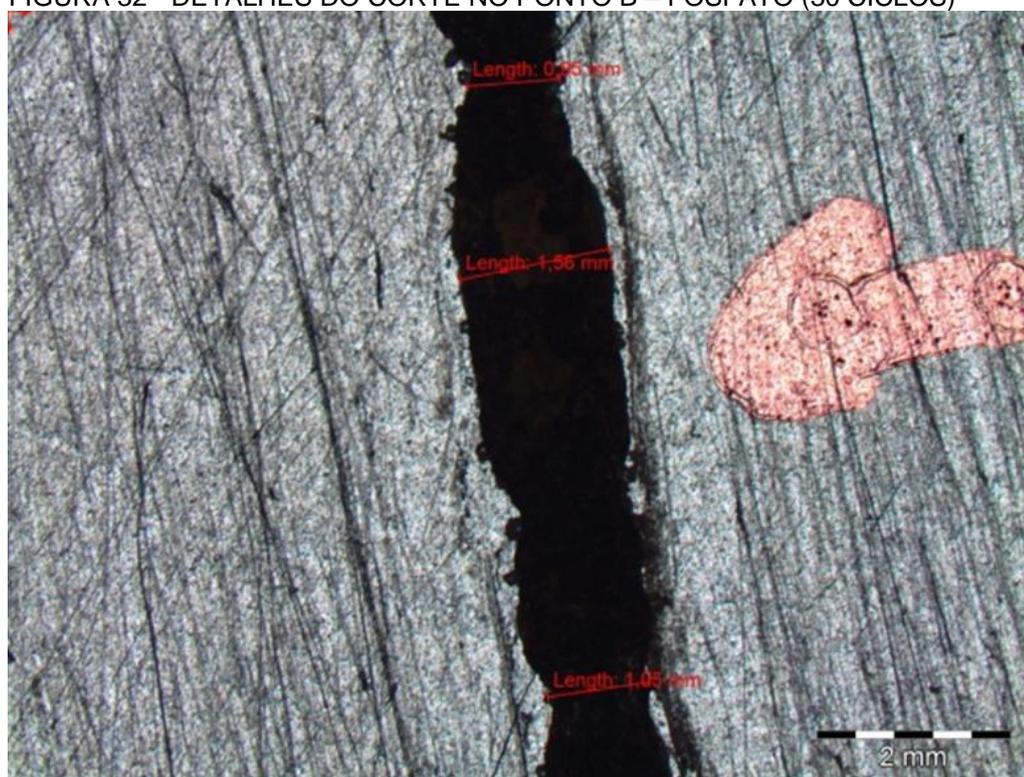
Após o procedimento de limpeza e execução do teste de arrancamento descrito no item 3.2.1.1 foram realizadas várias medições ao longo do traço conforme mostram as FIGURAS 31 e 32, para o teste de 30 ciclos para o revestimento de fosfato. Com o objetivo de verificar se o processo de corrosão ocorreu de forma uniforme ao longo do traço, foram realizadas medições tanto na parte superior (ponto A) quanto na parte inferior (ponto B). As amostras que foram testadas a 60 ciclos estão apresentadas nas FIGURAS 33 e 34, e tiveram as suas medições realizadas da mesma forma.

FIGURA 31 - DETALHES DO CORTE NO PONTO A – FOSFATO (30 CICLOS)



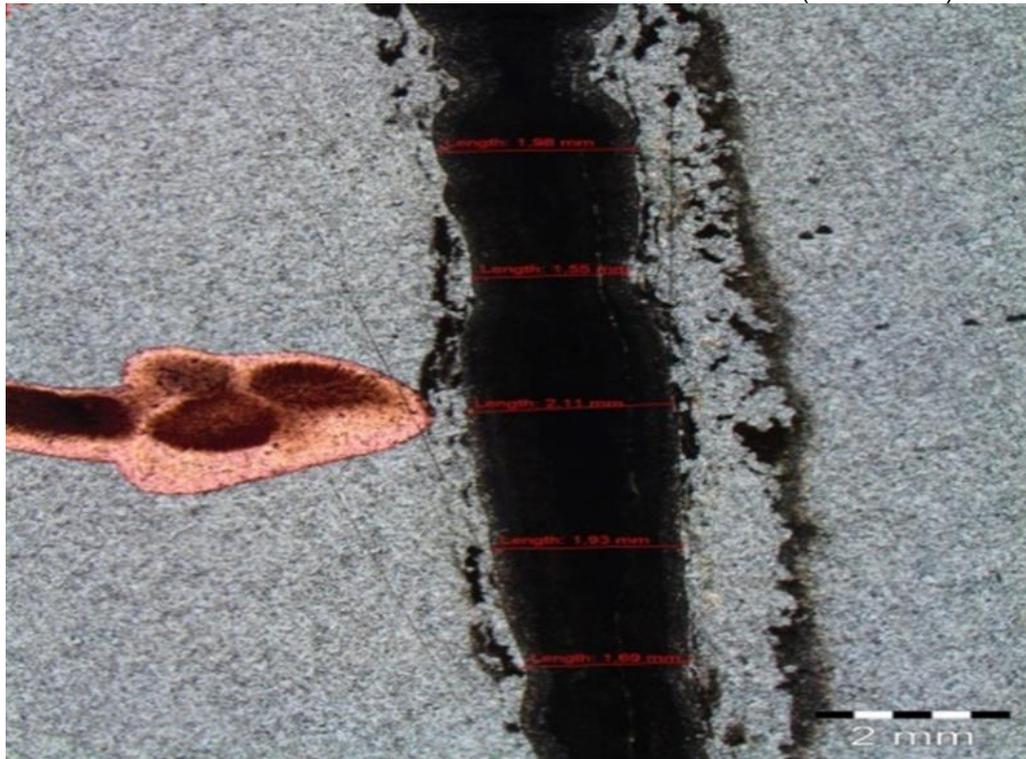
FONTE: O autor (2015).

FIGURA 32 - DETALHES DO CORTE NO PONTO B – FOSFATO (30 CICLOS)



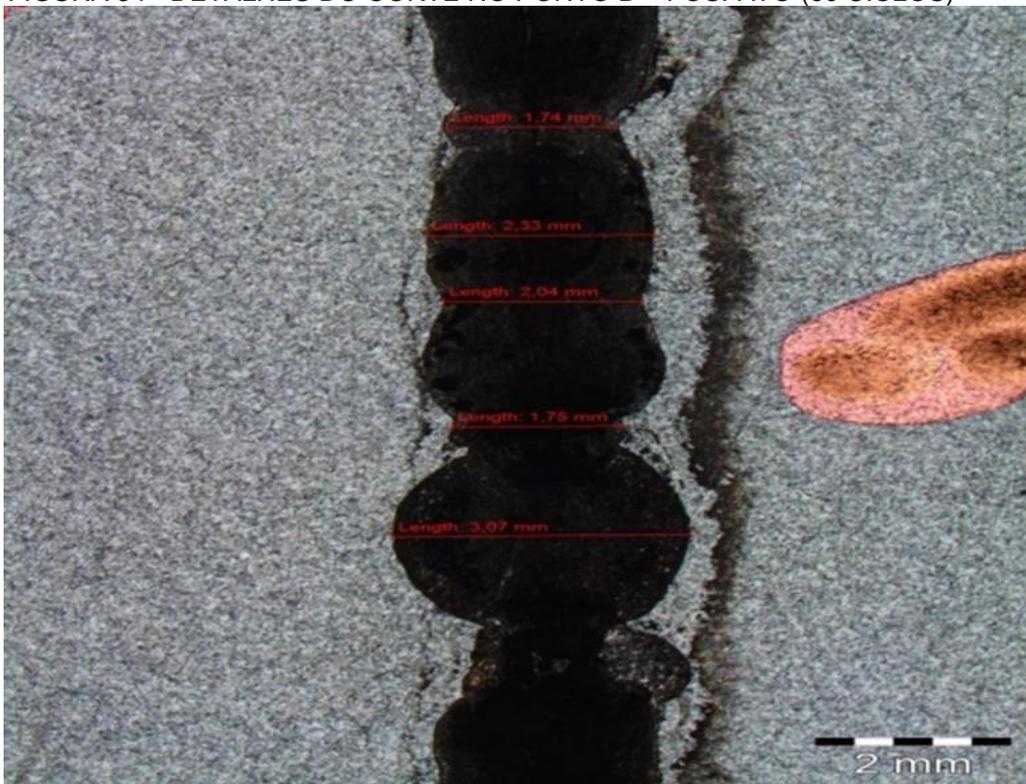
FONTE: O autor (2015).

FIGURA 33 - DETALHES DO CORTE NO PONTO A – FOSFATO (60 CICLOS)



FONTE: O autor (2015).

FIGURA 34 - DETALHES DO CORTE NO PONTO B – FOSFATO (60 CICLOS)



FONTE: O autor (2015).

Foi possível observar através das imagens que o comportamento morfológico da amostra de fosfato se manteve para os ensaios realizados com 30e 60 ciclos, sem a presença de corrosão filiforme nas bordas.

A TABELA 06 apresenta as medições obtidas. Com estas medições foi possível realizar o cálculo do deslocamento total e do deslocamento D, conforme DIN EN ISO 4628 10.

TABELA 06 – RESULTADOS DO ENSAIO DE 30 E 60 CICLOS – FOSFATO

Ponto de Medição	30 ciclos		60 ciclos	
	Ponto A	Ponto B	Ponto A	Ponto B
Ponto total (mm)	1,400	1,300	1,852	2,186
Deslocamento D (mm)	0,450	0,400	0,676	0,843

FONTE: O autor (2015).

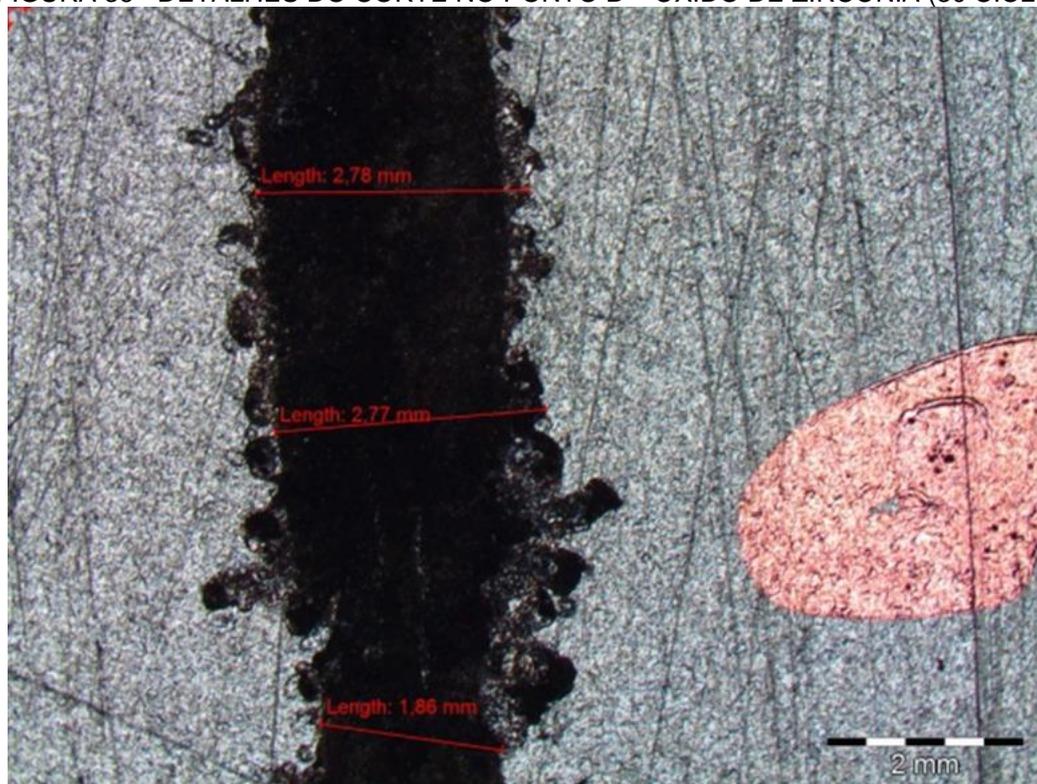
O mesmo procedimento de limpeza, arrancamento e medição foram realizados nas amostras com óxido de zircônia, conforme mostram as FIGURAS 35 e 36, para o Fosfato para o teste de 30 ciclos. As amostras que foram testadas a 60 ciclos são apresentadas nas FIGURAS 37 e 38, e tiveram as medições realizadas da mesma forma.

FIGURA 35 - DETALHES DO CORTE NO PONTO A – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA (30 CICLOS)



FONTE: O autor (2015).

FIGURA 36 - DETALHES DO CORTE NO PONTO B – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA (30 CICLOS)



FONTE: O autor (2015).

FIGURA 37 - DETALHES DO CORTE NO PONTO A – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA (60 CICLOS)



FONTE: O autor (2015)

FIGURA 38 - DETALHES DO CORTE NO PONTO B – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA (60 CICLOS)



FONTE: O autor (2015)

É possível observar através das imagens que o comportamento morfológico da amostra de óxido de zircônia não se manteve para os ensaios de 30 e 60 ciclos, pois no ensaio de 60 ciclos é possível visualizar a presença de corrosão filiforme ao longo do traço.

Este comportamento ocorre com o óxido de zircônia possivelmente por se tratar de um revestimento inerte, não protegendo contra corrosão filiforme. O mesmo não ocorre no fosfato tricatiônico devido à presença do zinco, pois este tem a função de inibir as reações anódicas e catódicas.

A TABELA 07 apresenta as medições obtidas. Com estas medições foi possível realizar o cálculo do deslocamento total e do deslocamento D, conforme DIN EN ISO 4628 10.

TABELA 07 – RESULTADOS DO ENSAIO DE 30 E 60 CICLOS – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA

Ponto de Medição	30 ciclos		60 ciclos	
	Ponto A	Ponto B	Ponto A	Ponto B
Ponto total (mm)	2,780	2,600	2,800	4,170
Deslocamento D (mm)	1,140	1,050	1,150	1,835

FONTE: O autor (2015).

Através da análise dos resultados foi possível concluir que a migração da corrosão no corte em 30 ciclos é constante nos pontos A e B para os dois tipos de revestimento. Já para o teste de 60 ciclos a migração somente é estável para o revestimento a base de fosfato.

Também foi possível concluir que o revestimento a base de fosfato possui maior propriedade de barreira na proteção contra corrosão do que o revestimento a base de óxido de zircônia. Este fato deve-se principalmente a presença de corrosão filiforme no ensaio de 60 ciclos.

O ponto total mostra a variação em milímetros do traço inicial e também o quanto migrou a corrosão no corte enquanto que, o deslocamento D mostra somente o quanto à corrosão migrou lateralmente no traço.

Como o teste de ciclo misto trata-se apenas de um teste passa ou não passa e, mesmo o fosfato apresentando um melhor desempenho que o óxido de zircônia,

ambos os revestimentos atendem as especificações do teste em que é de no máximo 2.0 mm de migração da corrosão.

#### 4.1 REAP

Foram realizados testes de impedância pela técnica REAP descrita na seção 3.2.2 na Seção 3.

Inicialmente foi realizada a medição do potencial de circuito aberto. Esta medição teve o objetivo de avaliar se o sistema é estável ou instável. Trata-se de uma medição muito importante, pois é através dela que determinou-se um dos parâmetros que será utilizado durante a medição da impedância. Foram realizadas medições de impedância em 0 e 24 horas de exposição à solução para ambos os revestimentos.

##### 4.1.1 Potencial de circuito aberto (*OCP*)

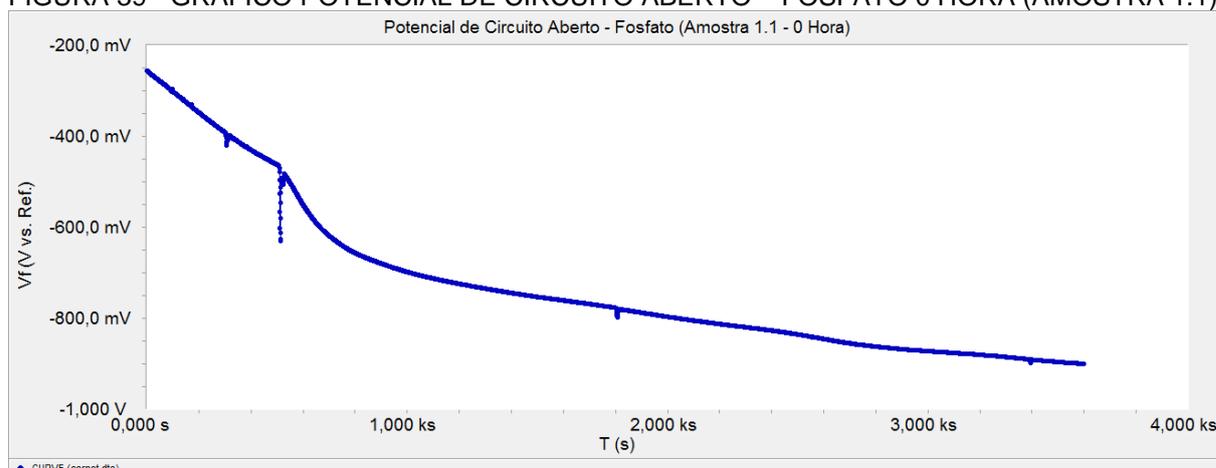
A técnica propõe que a medição seja realizada em 200s. Entretanto para validar a estabilidade do filme a medição foi realizada por 3600s, conforme exposto nas FIGURAS 39 - 46.

Além disto, foram realizados experimentos em 0 hora e 24 horas, este experimento teve o objetivo de validar se o revestimento manteria o mesmo comportamento neste intervalo.

Para circuitos estáveis a técnica REAP sugere que o experimento ocorra em circuito de potencial aberto, ou seja, 0V versus o Eoc.

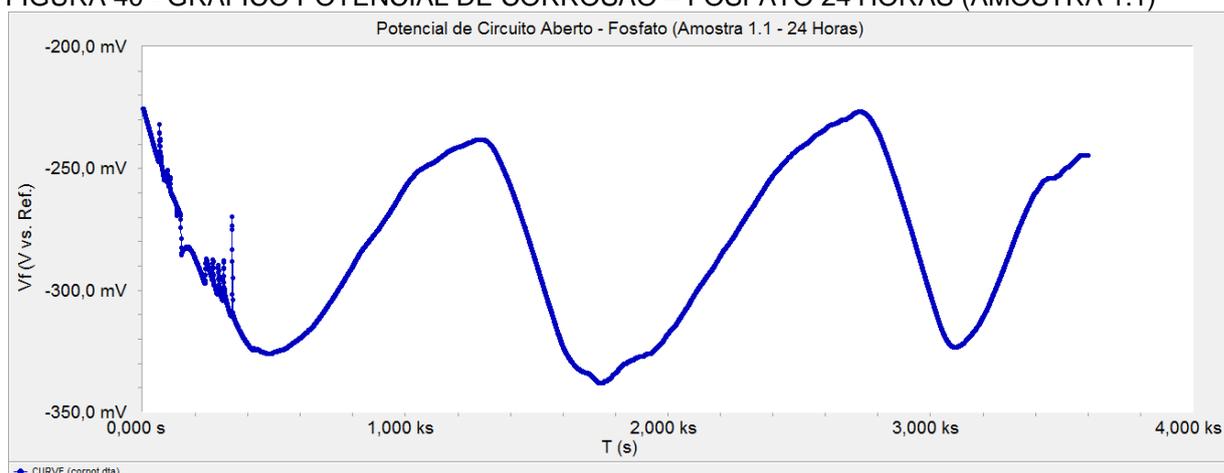
Mas de acordo com gráfico apresentado nas Figuras 39 - 46 o sistema não apresentou estabilidade em 200 s, tempo sugerido pela técnica REAP, devido a isto este intervalo foi elevado para 3600s.

FIGURA 39 - GRÁFICO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO – FOSFATO 0 HORA (AMOSTRA 1.1)



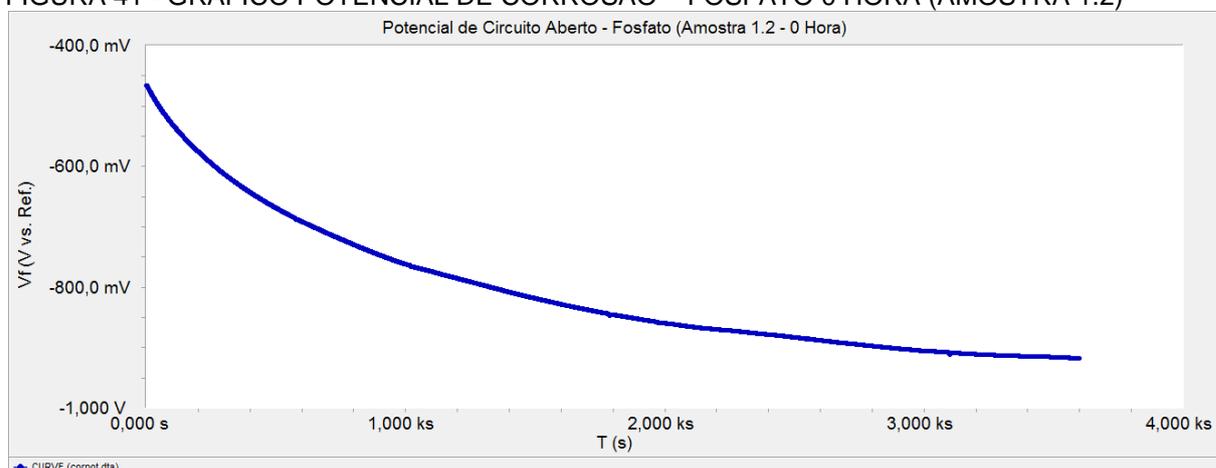
FONTE: O Autor.

FIGURA 40 - GRÁFICO POTENCIAL DE CORROSÃO – FOSFATO 24 HORAS (AMOSTRA 1.1)



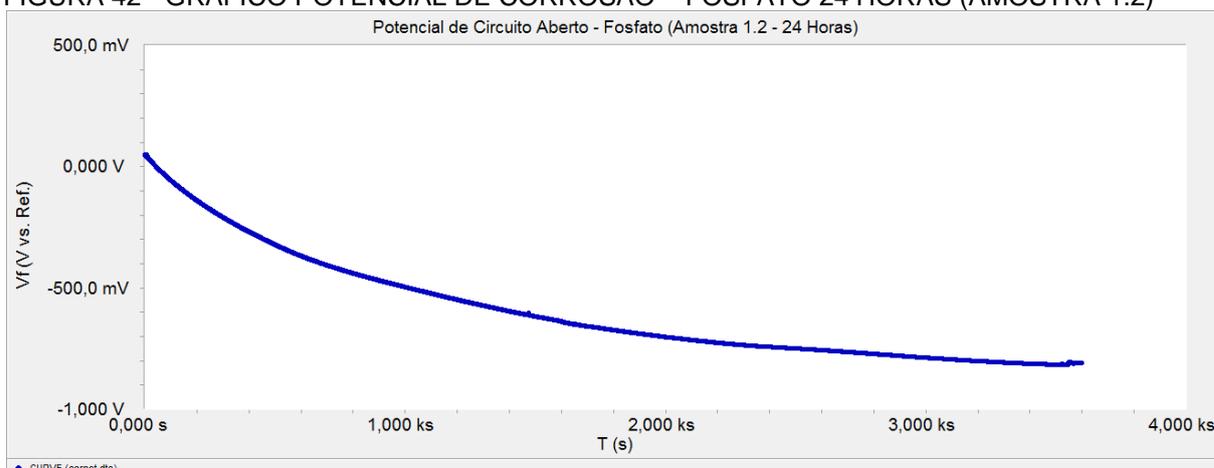
FONTE: O Autor.

FIGURA 41 - GRÁFICO POTENCIAL DE CORROSÃO – FOSFATO 0 HORA (AMOSTRA 1.2)



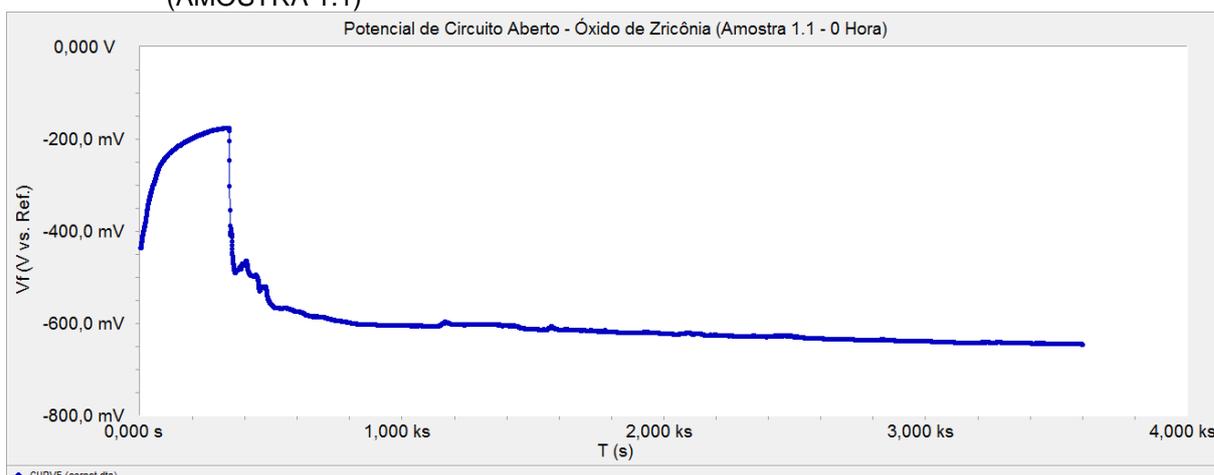
FONTE: O Autor.

FIGURA 42 - GRÁFICO POTENCIAL DE CORROSÃO – FOSFATO 24 HORAS (AMOSTRA 1.2)



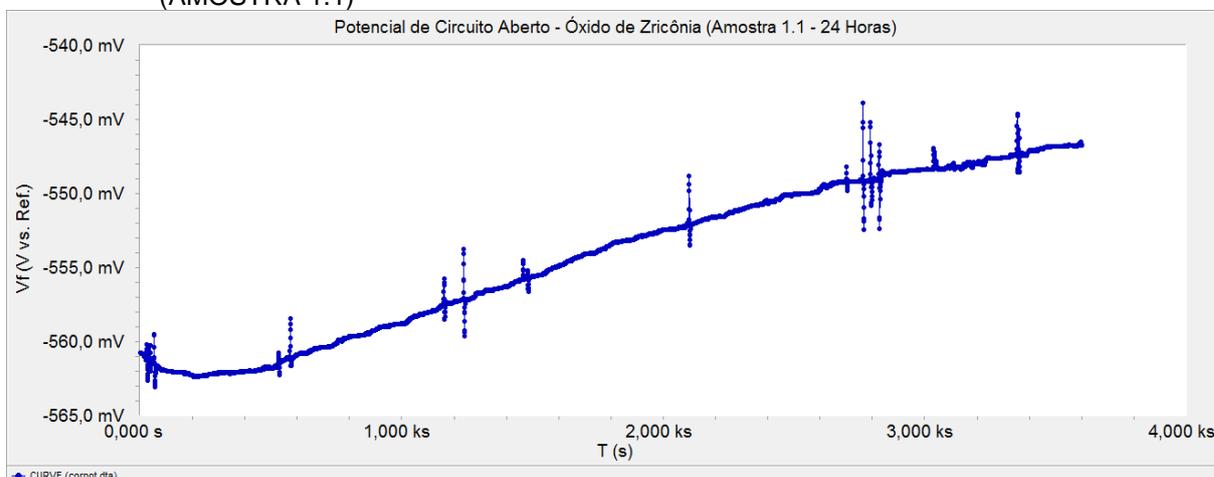
FONTE: O Autor.

FIGURA 43 - GRÁFICO POTENCIAL DE CORROSÃO – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA 0 HORA (AMOSTRA 1.1)



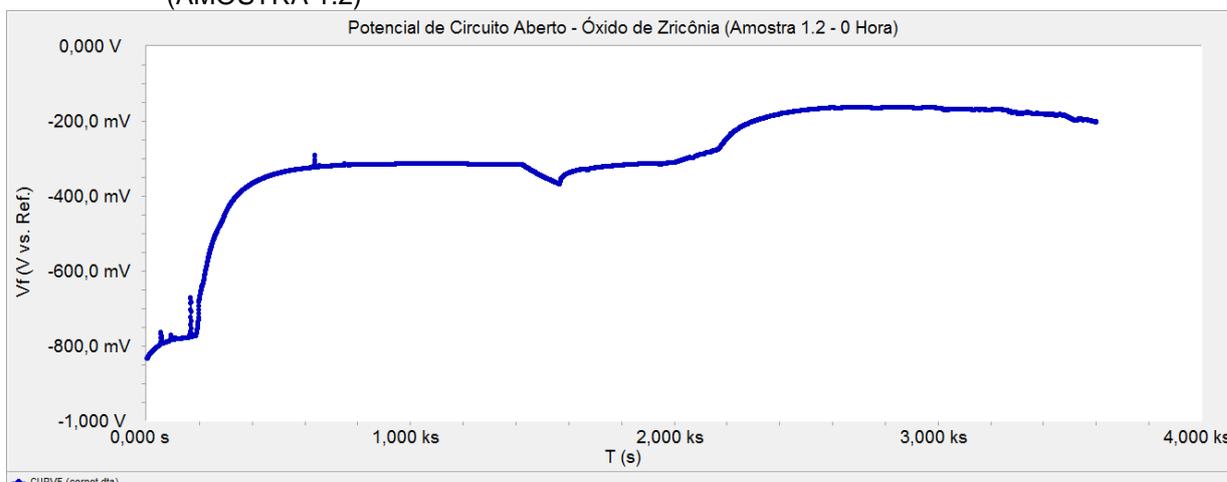
FONTE: O Autor.

FIGURA 44 - GRÁFICO POTENCIAL DE CORROSÃO – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA 24 HORAS (AMOSTRA 1.1)



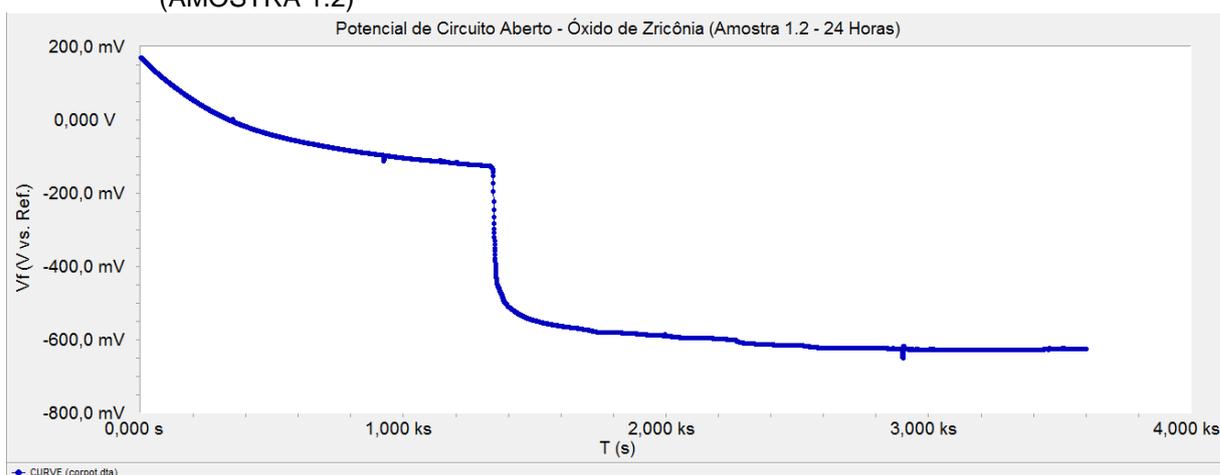
FONTE: O Autor.

FIGURA 45 - GRÁFICO POTENCIAL DE CORROSÃO – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA 0 HORA (AMOSTRA 1.2)



FONTE: O Autor.

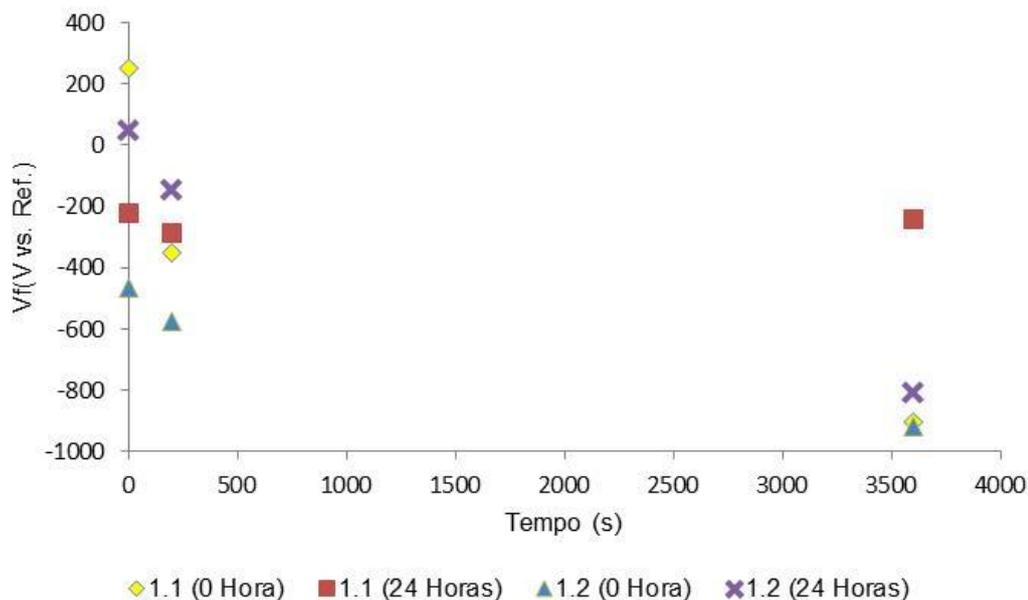
FIGURA 46 - GRÁFICO POTENCIAL DE CORROSÃO – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA 24 HORAS (AMOSTRA 1.2)



FONTE: O Autor.

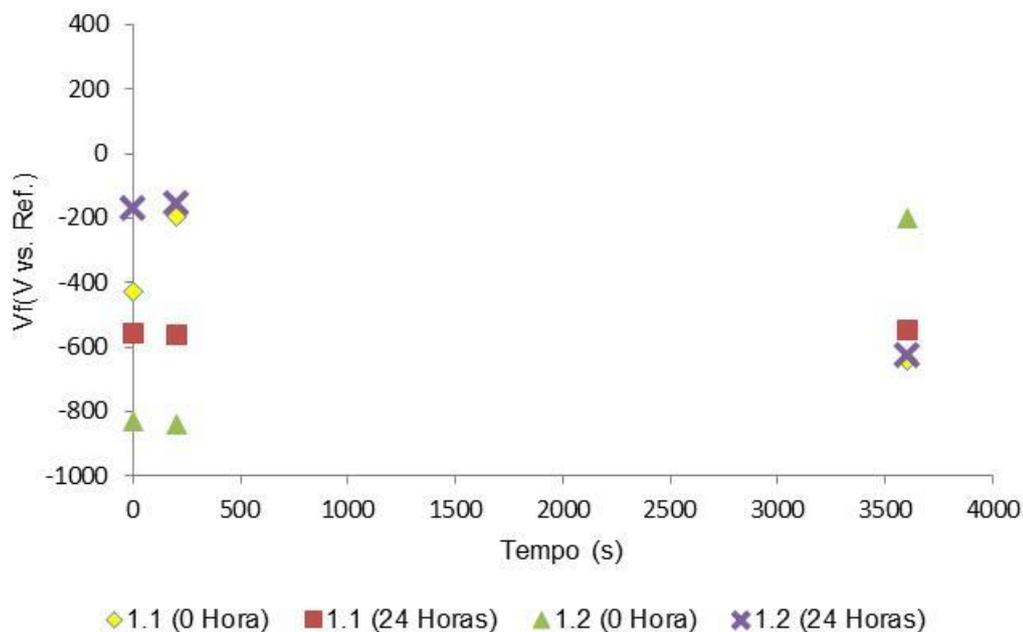
Através do (GRÁFICO 1) e (GRÁFICO 2) é possível observar que os valores de potencial apresentam oscilação nos tempos 200 e 3600 segundos para ambos os substratos.

GRÁFICO 1 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO - FOSFATO



FONTE: O Autor.

GRÁFICO 2 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA



FONTE: O Autor.

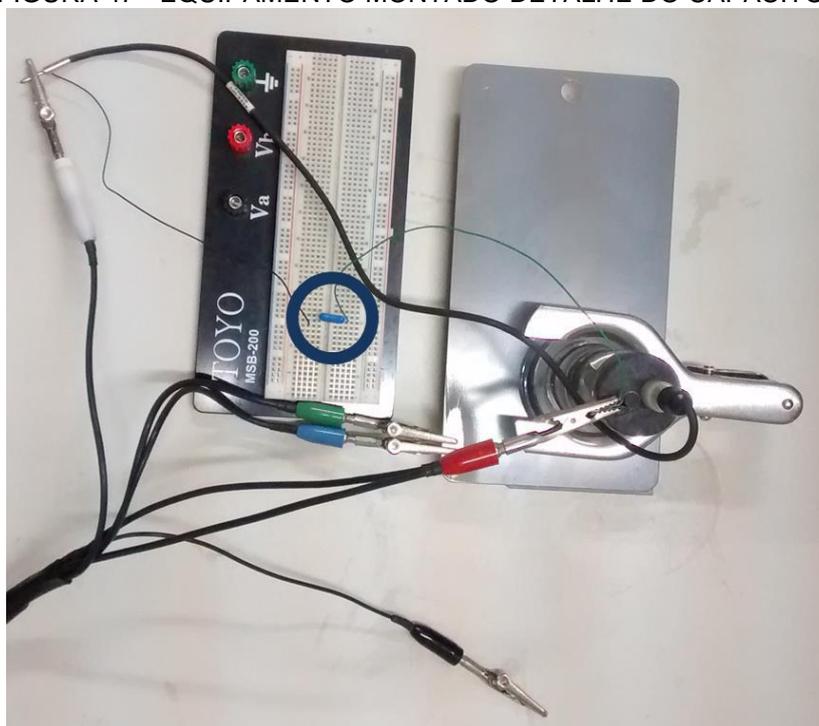
Devido a estas considerações os sistemas foram considerados instáveis, ou seja, os revestimentos apresentaram resistência elevada e como sugerido pela técnica, foi adotado o parâmetro DC de – 600 V versus o eletrodo de referência.

#### 4.1.2 Análise de impedância

Foi realizada após a medição do potencial de circuito aberto a análise de impedância. Descrita na seção 3.2.2.2 do Seção 3, para 0 e 24 horas.

Durante as medições foi utilizado um capacitor de  $0,1 \mu\text{F}$  acoplado ao eletrodo de referência, FIGURA 47. Este capacitor tinha o objetivo de armazenar e acumular internamente o desequilíbrio de carga elétrica gerada no campo elétrico.

FIGURA 47 - EQUIPAMENTO MONTADO DETALHE DO CAPACITOR



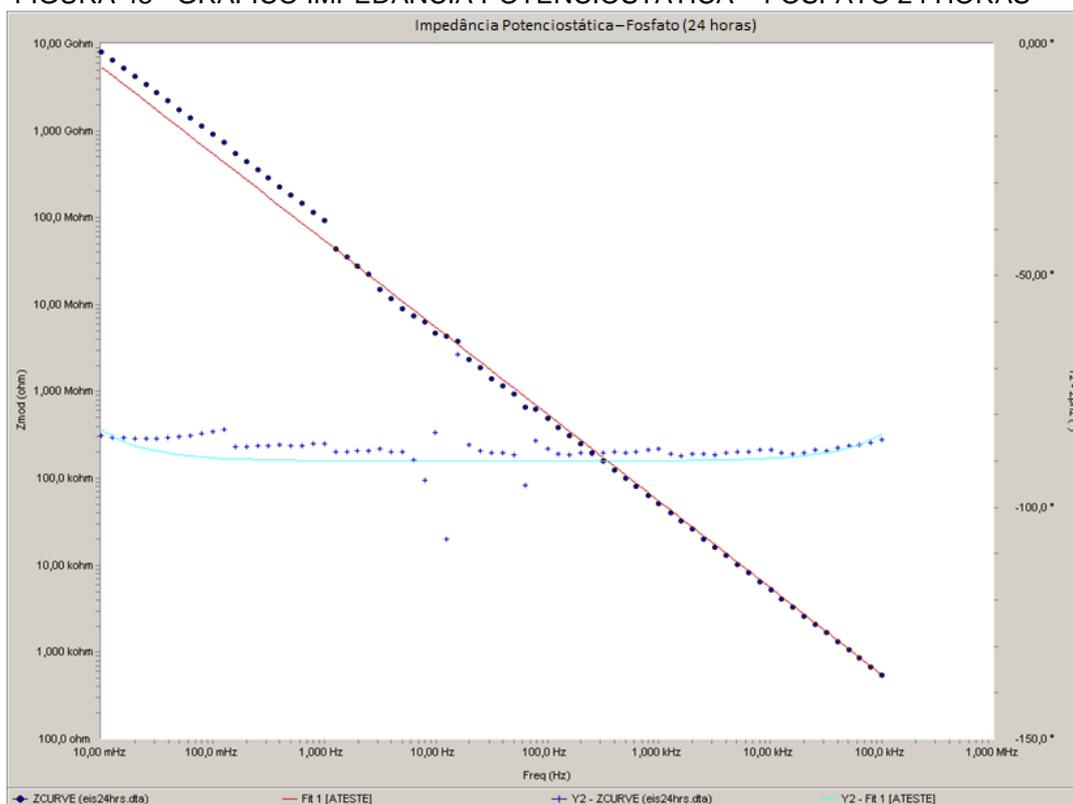
FONTE: O autor (2015).

Também foi realiza medição em 48 horas para uma amostra de cada revestimento. Com o objetivo de analisar se iriam ocorrer mudanças significativas no comportamento da curva entre 24 e 48 horas e desta forma definir a sequencia do experimento.

A sequência de gráficos apresentados nas FIGURAS 48 a 51, mostram o comportamento dos revestimentos de fosfato e oxido de zircônia.

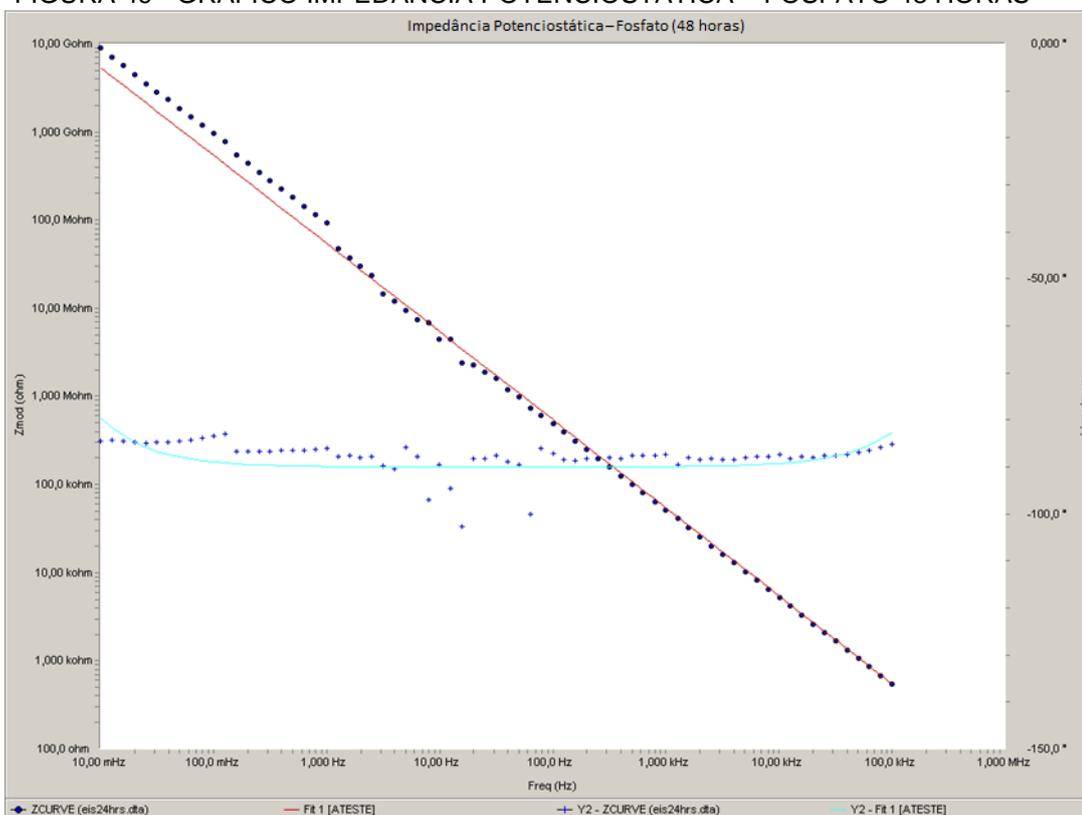
O comportamento do gráfico mostra que não ocorreram mudanças significativas entre 24 e 48 horas para o substrato em ambos os revestimentos.

FIGURA 48 - GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – FOSFATO 24 HORAS



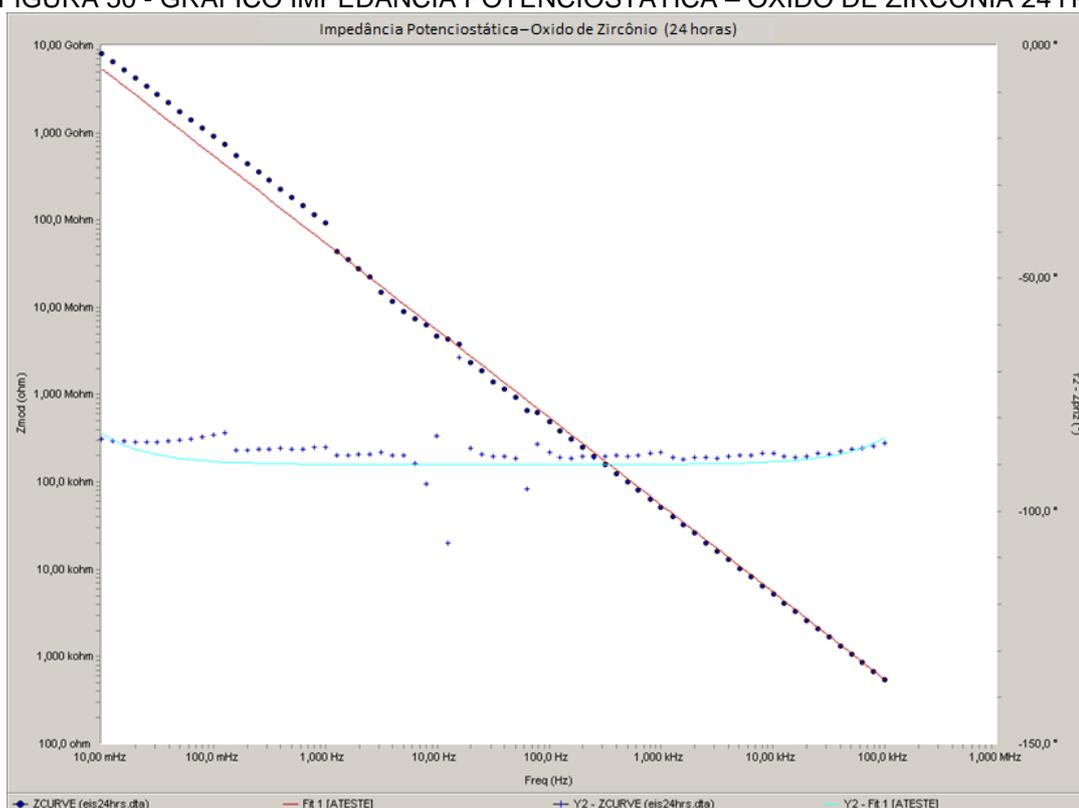
FONTE: O autor (2015).

FIGURA 49 - GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – FOSFATO 48 HORAS



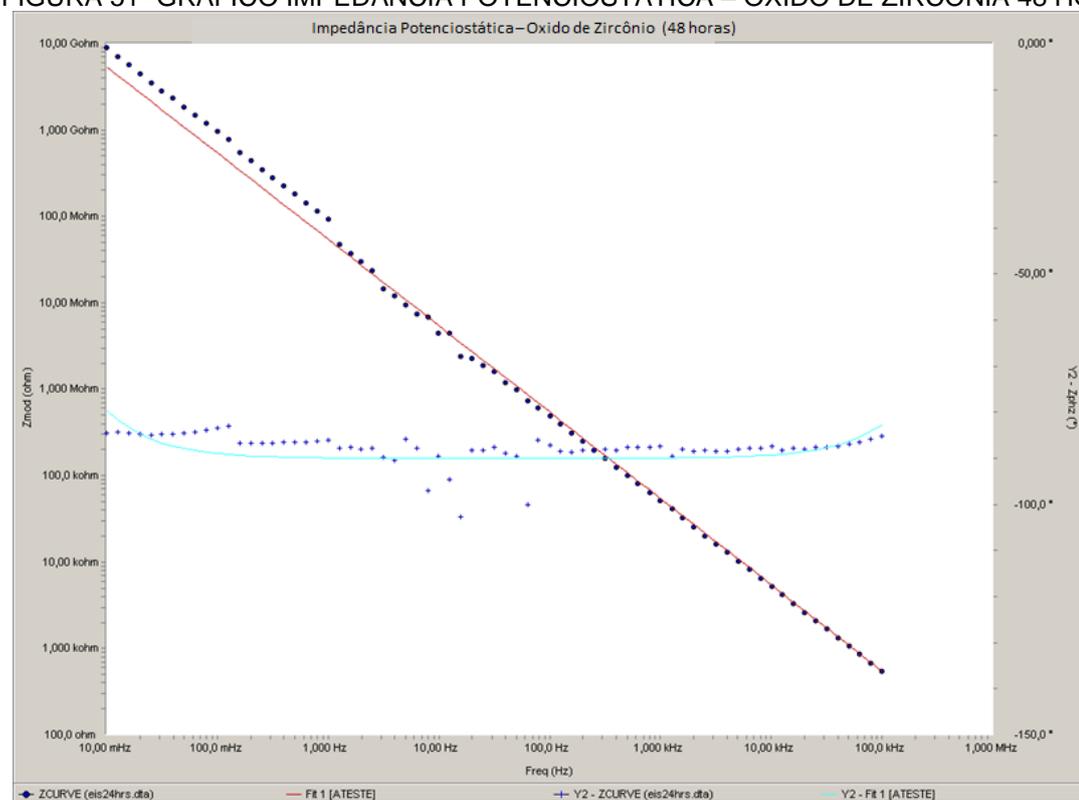
FONTE: O autor (2015).

FIGURA 50 - GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – OXIDO DE ZIRCÔNIA 24 HORAS



FONTE: O autor (2015).

FIGURA 51 - GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – OXIDO DE ZIRCÔNIA 48 HORAS

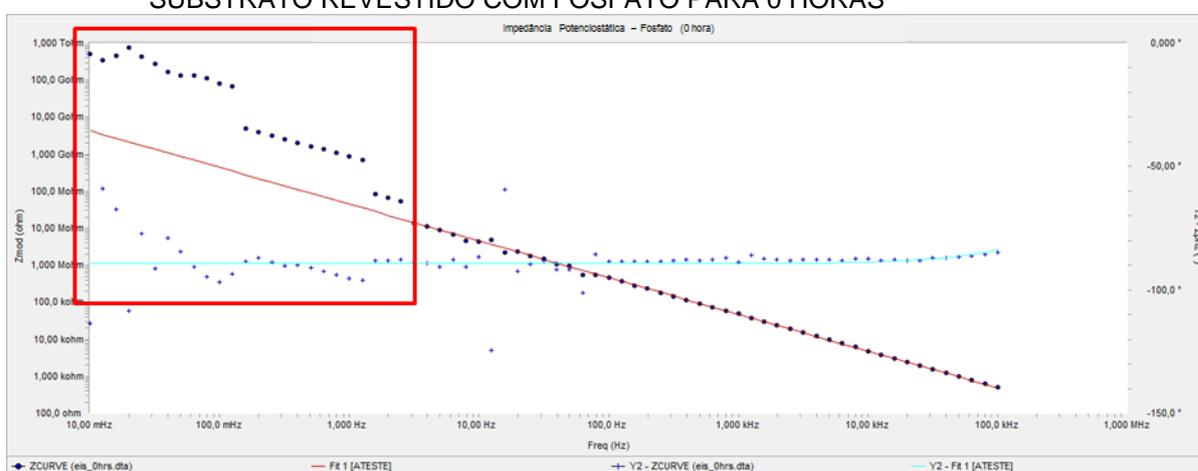


FONTE: O autor (2015).

Definida a sequência foram realizados testes de impedância potenciostática para cada revestimento nos momentos, 0 e 24 horas.

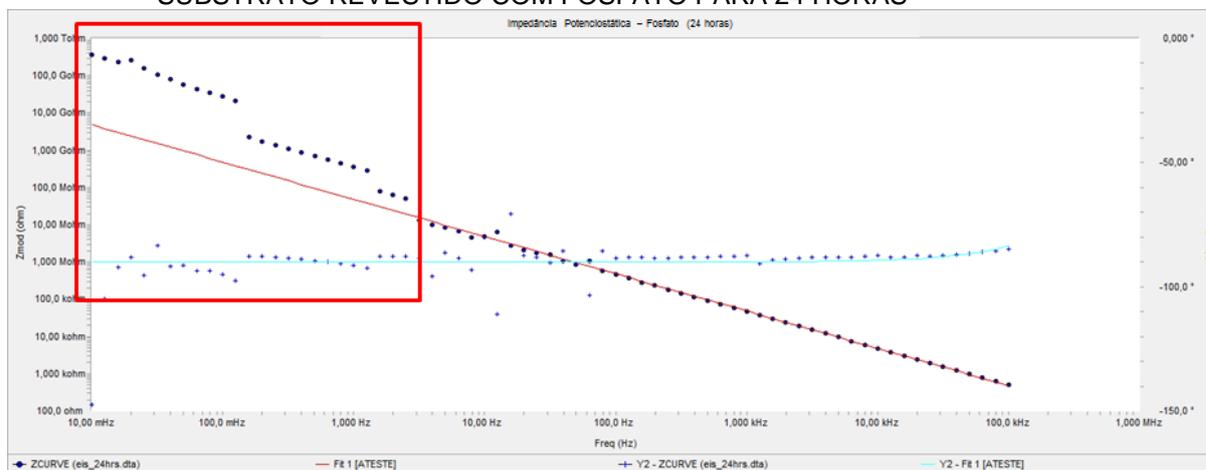
É possível observar que no início dos gráficos, mostrados nas Figuras 52 - 55, que ambos os revestimentos possuem o mesmo comportamento na medição de baixa frequência e com alta componente capacitiva apresentando dados fora do ajuste da curva, isto ocorreu, possivelmente, devido a estas medições serem realizadas no limite operacional do equipamento (na ordem de  $T\Omega$ ).

FIGURA 52 - GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – COMPORTAMENTO TÍPICO PARA SUBSTRATO REVESTIDO COM FOSFATO PARA 0 HORAS



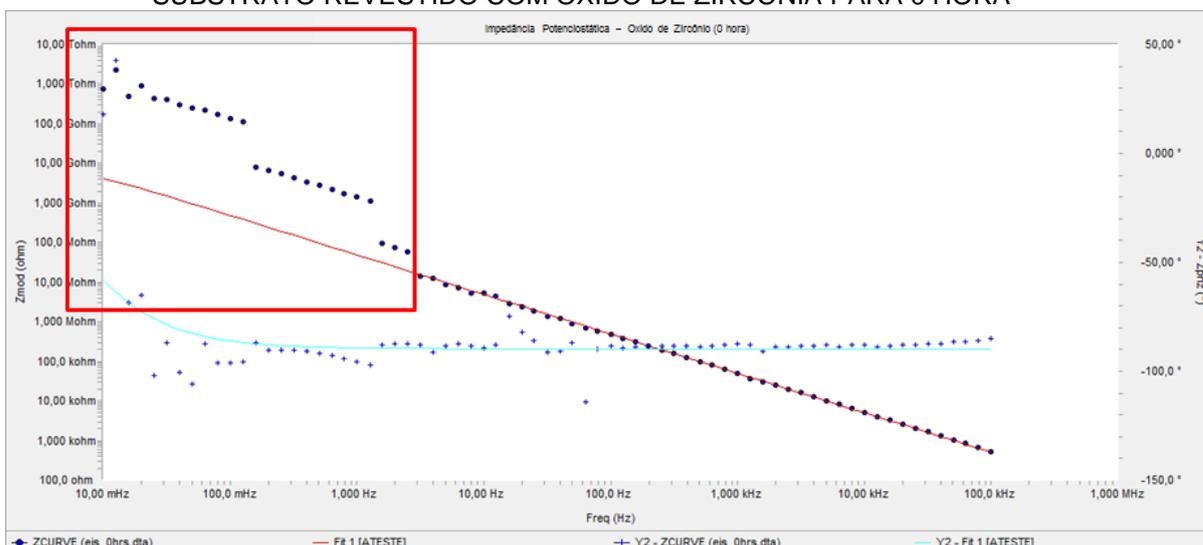
FONTE: O autor (2015).

FIGURA 53 - GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – COMPORTAMENTO TÍPICO PARA SUBSTRATO REVESTIDO COM FOSFATO PARA 24 HORAS



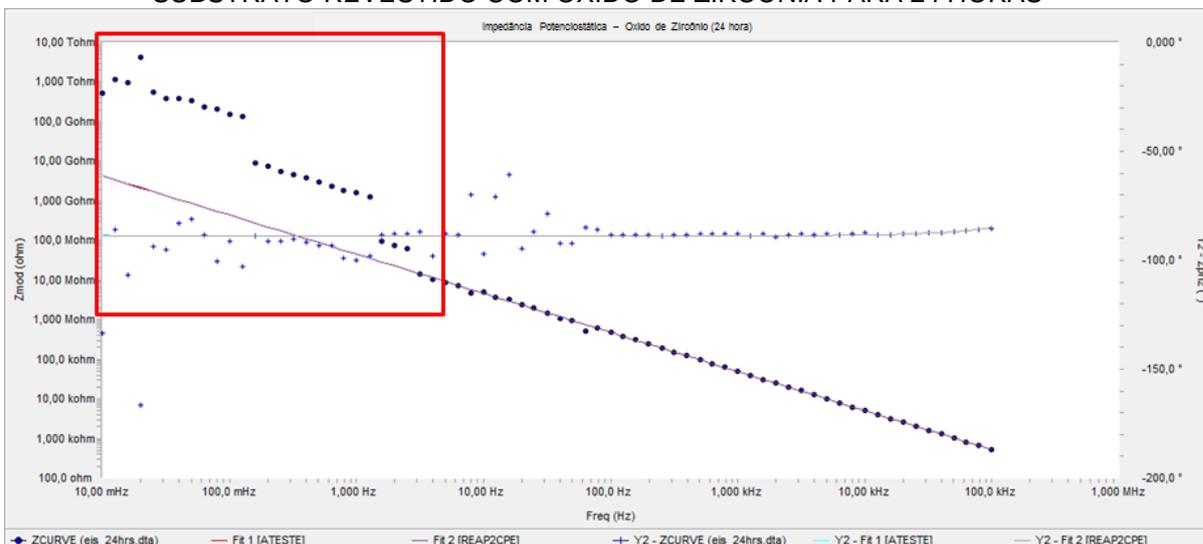
FONTE: O autor (2015).

FIGURA 54 - GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – COMPORTAMENTO TÍPICO PARA SUBSTRATO REVESTIDO COM OXIDO DE ZIRCÔNIA PARA 0 HORA



FONTE: O autor (2015).

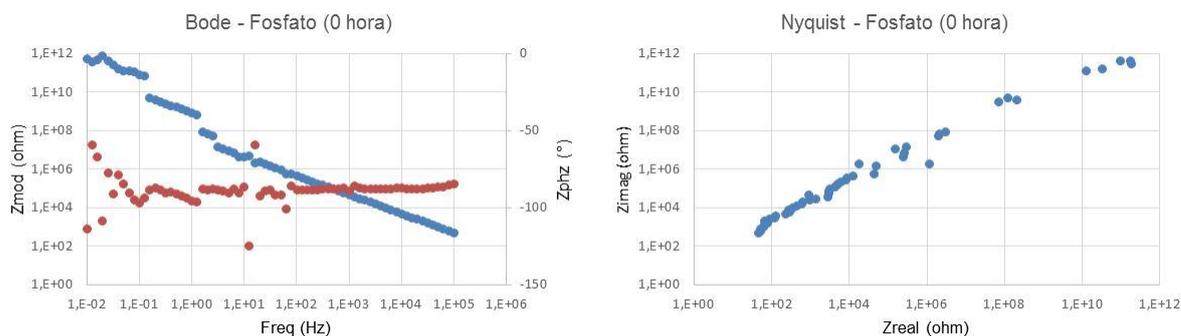
FIGURA 55 - GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – COMPORTAMENTO TÍPICO PARA SUBSTRATO REVESTIDO COM OXIDO DE ZIRCÔNIA PARA 24 HORAS



FONTE: O autor (2015).

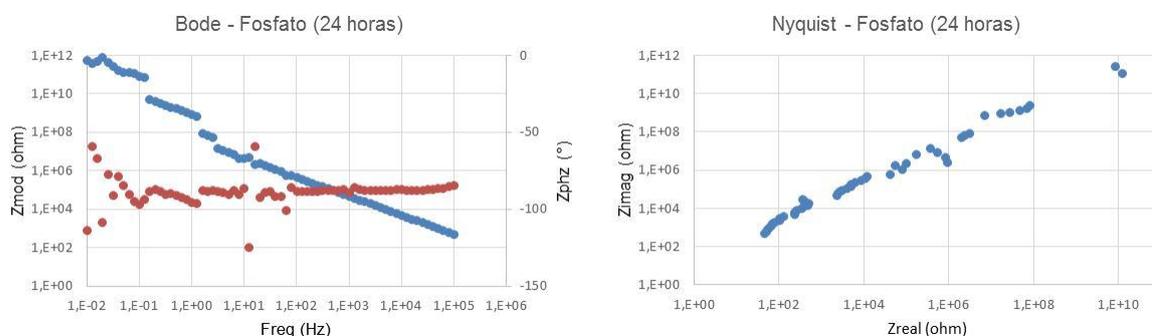
Analisando os gráficos de Bode e Nyquist para o revestimento a base de fosfato em uma das amostras (amostra 2), tanto para a medição realizada em 0 hora (GRÁFICO 3) e 24 horas (GRÁFICO 4), é possível avaliar o comportamento resistivo em Nyquist e capacitivo em Bode.

GRÁFICO 3 - GRÁFICO DE BODE E NYQUIST – FOSFATO 0 HORA



FONTE: O Autor.

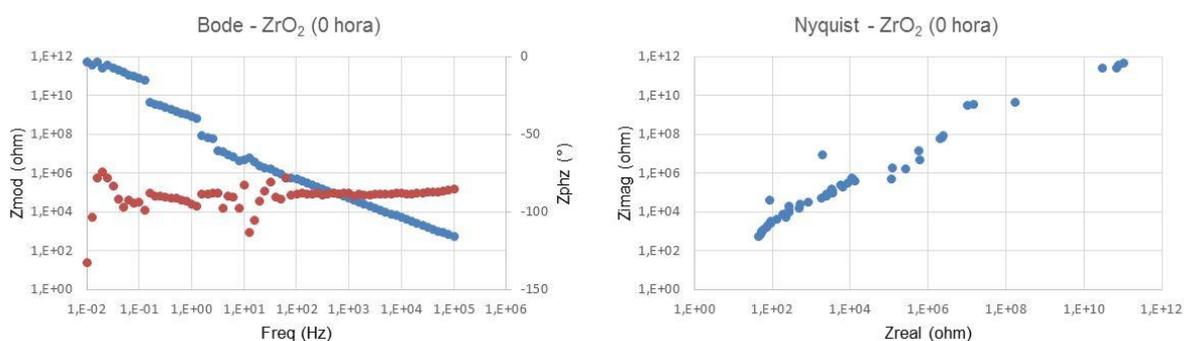
GRÁFICO 4 - GRÁFICO DE BODE E NYQUIST – FOSFATO 24 HORAS



FONTE: O Autor.

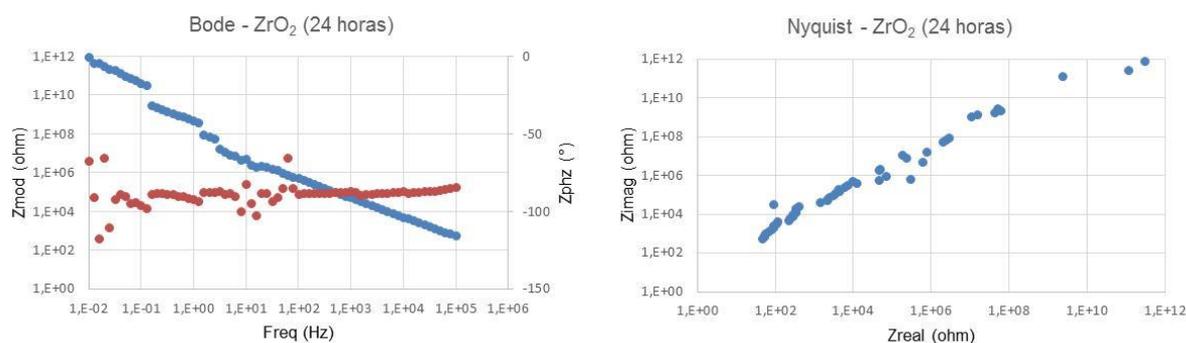
O substrato revestido com óxido de zircônia apresentou o mesmo comportamento, como mostram os (GRÁFICO 5) e (GRÁFICO 6).

GRÁFICO 5 - GRÁFICO DE BODE E NYQUIST – FOSFATO 24 HORAS



FONTE: O Autor.

GRÁFICO 6 - GRÁFICO DE BODE E NYQUIST – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA 24 HORAS



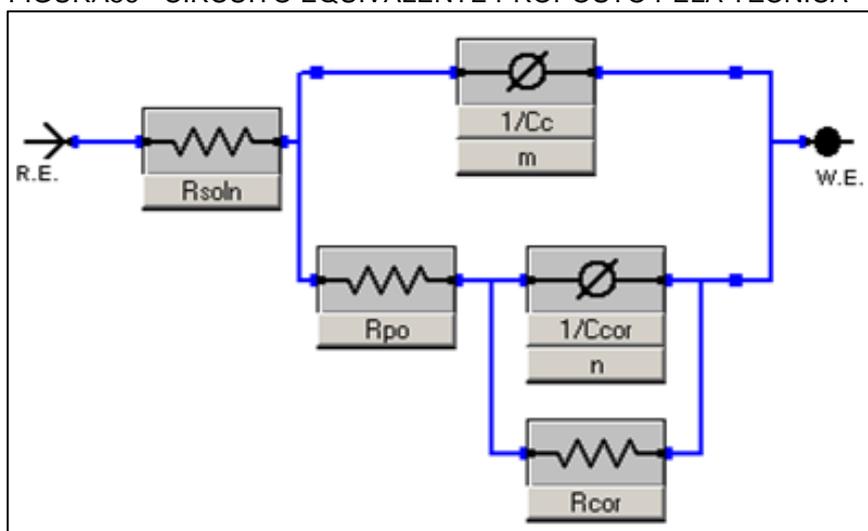
FONTE: O Autor.

#### 4.1.3 Análise dos dados através de circuito equivalente

A técnica propõe o uso de um circuito equivalente, demonstrado na FIGURA 56, entretanto este circuito não apresentou um bom ajuste para os resultados, como mostra a FIGURA 57.

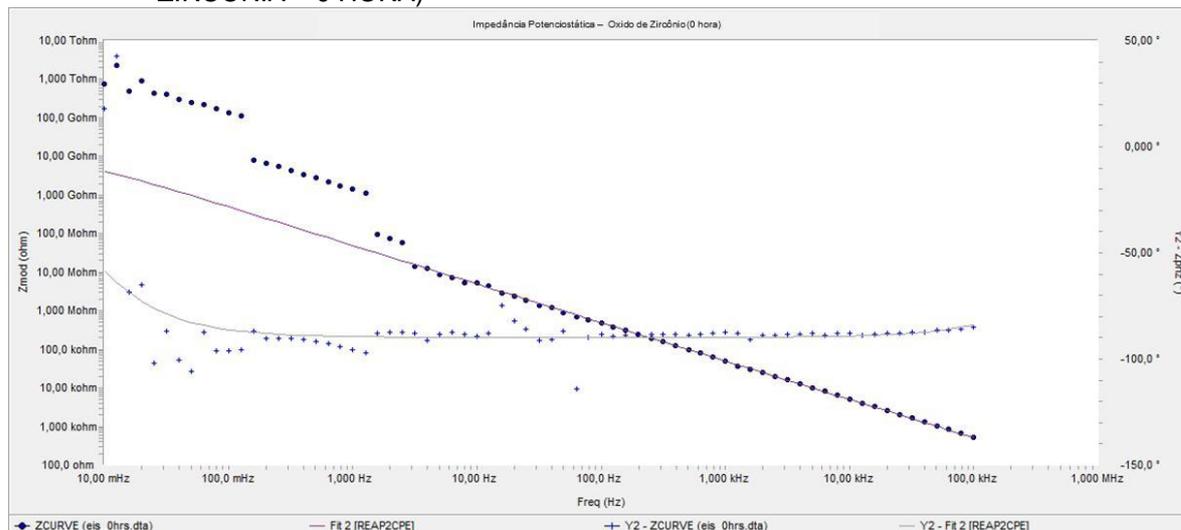
O circuito elétrico proposto pela técnica REAP, é composto por: resistores que tem o objetivo de simular o comportamento resistivo do eletrodo ( $R_{cor}$ ), eletrólito ( $R_{soln}$ ) e polímero ( $R_{po}$ ) que mede a resistividade através dos poros do polímero. Enquanto os capacitores tem a finalidade de simular o comportamento capacitivo nas interfaces eletrodo/polímero ( $C_c$ ) e polímero/eletrólito ( $C_{cor}$ ).

FIGURA56 - CIRCUITO EQUIVALENTE PROPOSTO PELA TÉCNICA



FONTE: Gamry Instrumentos

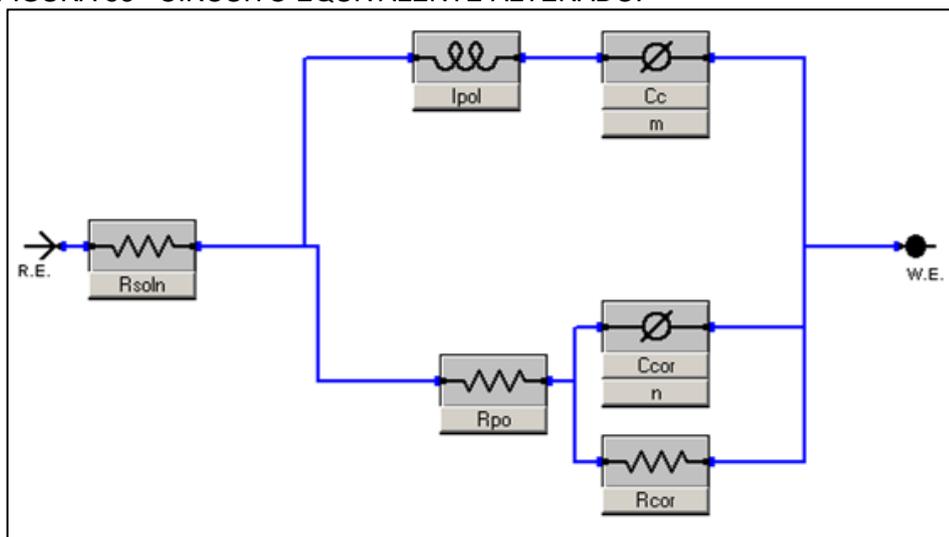
FIGURA 57 - AJUSTE COM CIRCUITO EQUIVALENTE PROPOSTO PELA TÉCNICA (ÓXIDO DE ZIRCÔNIA – 0 HORA)



FONTE: O autor (2015).

Desta forma, para um bom ajuste foi preciso levar em consideração as interações que acontecem na interface do revestimento/substrato onde foi aplicada a camada de fosfato ou óxido de zircônia. Foi adicionado ao circuito proposto pela técnica um indutor ( $I_{pol}$ ), que leva em consideração a difusão iônica através do sistema. Demonstrado na Figura 58.

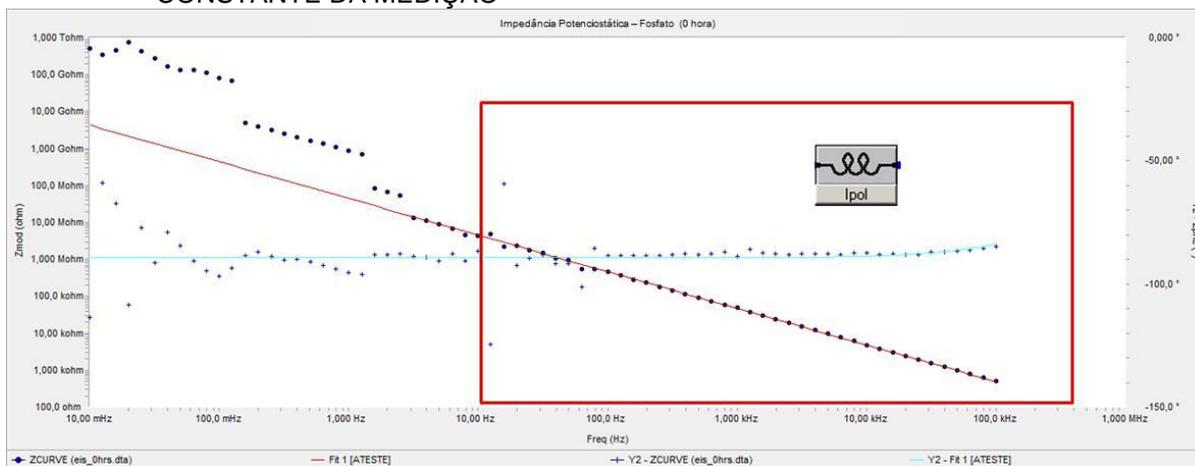
FIGURA 58 - CIRCUITO EQUIVALENTE ALTERADO.



FONTE: O autor (2015)

A escolha do indutor no circuito está associada a fase constante da medição como mostra a FIGURA 59.

FIGURA 59 - GRÁFICO IMPEDÂNCIA POTENCIOSTÁTICA – COM DETALHE DA FASE CONSTANTE DA MEDIÇÃO



FONTE: Gamry Echem Analyst

Com o uso do circuito equivalente alterado (demonstrado na FIGURA 58) foi possível obter um ajuste de melhor qualidade conforme já apresentado nas FIGURAS 52 – 55, cujos dados obtidos nos experimentos estão apresentados na TABELA 08, para o fosfato e, TABELA 09 para o óxido de zircônia.

TABELA 08 - RESULTADOS OBTIDOS APÓS ANÁLISE PELO CIRCUITO EQUIVALENTE – FOSFATO (ATRAVÉS DO SOFTWARE GAMRY ECHEM ANALYST)

Parâmetro	Unidade	Amostra 1	
		0 Hora	24 Horas
$R_{soln}$	Ohm	2,918E+01	5,308E+01
$R_{cor}$	Ohm	1,099E+09	5,329E+09
$R_{por}$	Ohm	4,425E-06	7,770E-01
$C_{cor}$	F	3,379E-09	3,313E-09
$C_c$	F	9,614E-12	2,048E-11
$I_{pol}$	H	1,062E+07	0,282E-1

Parâmetro	Unidade	Amostra 2	
		0 Hora	24 Horas
$R_{soln}$	Ohm	0,577E+01	5,500E+01
$R_{cor}$	Ohm	1,379E+12	1,177E+01
$R_{por}$	Ohm	0,101E+01	2,087E+10
$C_{cor}$	F	3,876E-09	2,598E-08
$C_c$	F	9,585E-14	3,385E-09
$I_{pol}$	H	7,977E-02	2,040E-11

Parâmetro	Unidade	Amostra 3	
		0 Hora	24 Horas
$R_{soln}$	Ohm	4,200E-03	1,288E+01
$R_{cor}$	Ohm	3,440E-09	1,079E+10
$R_{por}$	Ohm	7,923E-02	5,330E-01
$C_{cor}$	F	3,789E-09	3,844E-09
$C_c$	F	3,894E-10	5,871E-11
$I_{pol}$	H	3,204E-01	8,823E-01

FONTE: O autor (2015).

TABELA 9 - RESULTADOS OBTIDOS APÓS ANÁLISE PELO CIRCUITO EQUIVALENTE – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA (ATRAVÉS DO SOFTWARE GAMRY ECHEM ANALYST)

Parâmetro	Unidade	Amostra 1	
		0 Hora	24 Horas
$R_{soln}$	Ohm	3,530E-01	2,081E-03
$R_{cor}$	Ohm	4,428E+09	9,150E+07
$R_{por}$	Ohm	5,855E+01	2,661E+11
$C_{cor}$	F	3,210E-09	2,293E-07
$C_c$	F	8,292E-15	3,615E-09
$I_{pol}$	H	3,177E-03	1,722E-08
Parâmetro	Unidade	Amostra 2	
		0 Hora	24 Horas
$R_{soln}$	Ohm	6,253E+01	1,027E+02
$R_{cor}$	Ohm	1,334E+03	4,489E-06
$R_{por}$	Ohm	4,221E+09	6,565E+09
$C_{cor}$	F	8,625E-10	2,209E-07
$C_c$	F	3,367E-09	3,307E-09
$I_{pol}$	H	1,659E-06	3,606E-08
Parâmetro	Unidade	Amostra 3	
		0 Hora	24 Horas
$R_{soln}$	Ohm	0,390E+01	4,517E-03
$R_{cor}$	Ohm	5,009E+09	1,753E+03
$R_{por}$	Ohm	3,434E+06	8,435E+09
$C_{cor}$	F	1,197E-15	1,267E-07
$C_c$	F	3,437E-09	5,083E-09
$I_{pol}$	H	2,127E-07	9,056E-05

FONTE: O autor (2015).

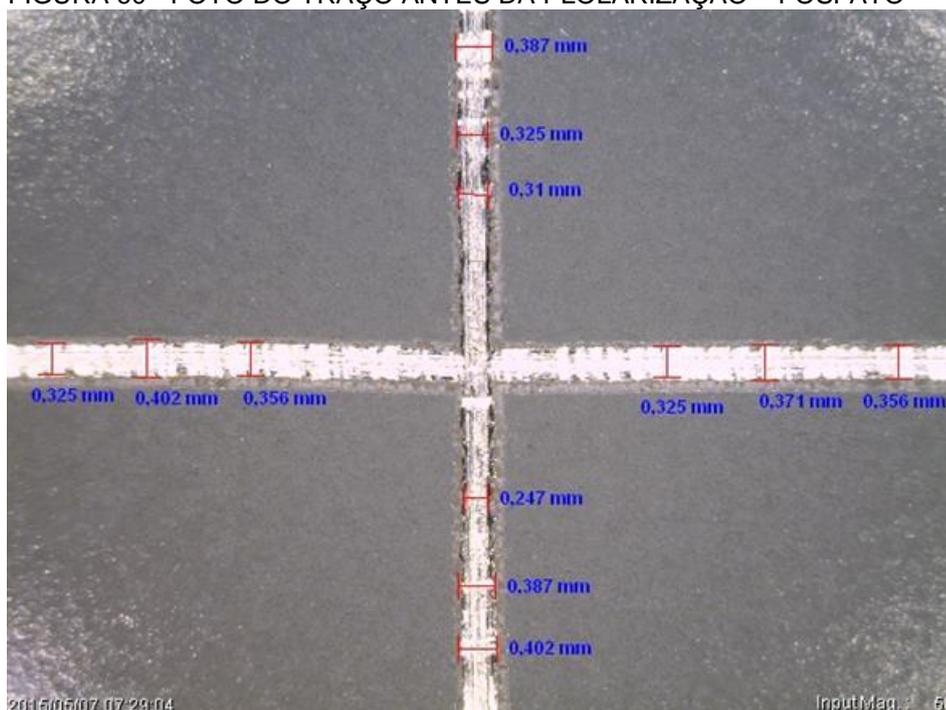
A redução do valor do indutor demonstra a quebra do dieletrico do polímero, o que mostra que ocorre a queda da resistência do polímero.

#### 4.1.4 Deslocamento

Após a análise de impedância, as mesmas amostras, em outra região, foram submetidas à polarização e posterior deslocamento do filme conforme descrito na seção 3.2.2.3 do capítulo 3.

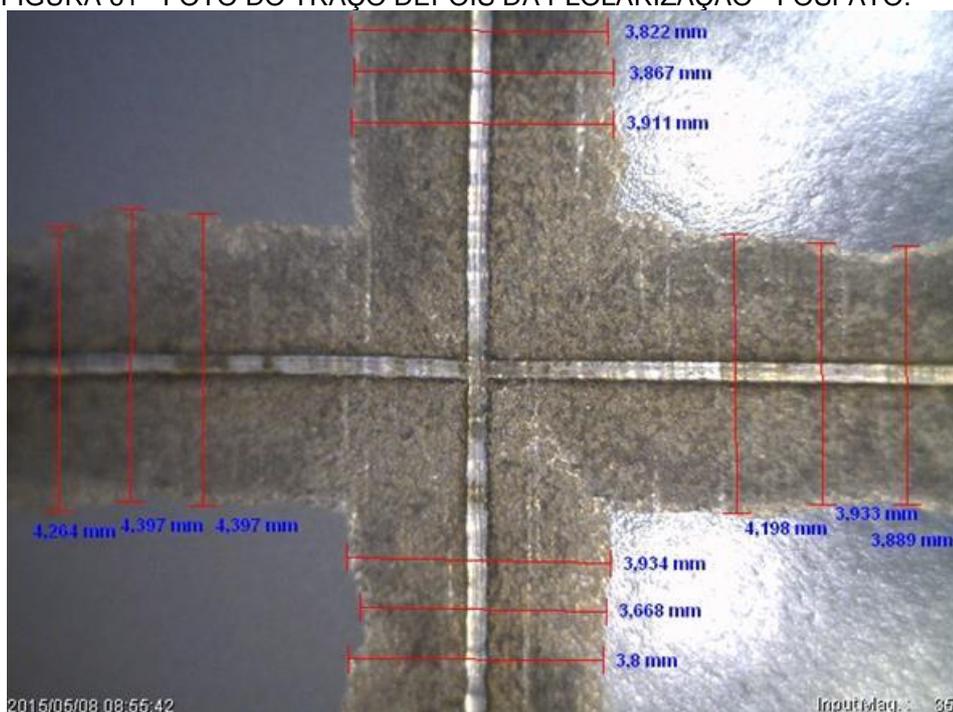
Após a polarização por 24 horas, para o substrato revestido com fosfato, foi possível verificar o traço antes (FIGURA 60) e após (FIGURA 61) o deslocamento da chapa.

FIGURA 60 - FOTO DO TRAÇO ANTES DA PLOLARIZAÇÃO – FOSFATO



FONTE: O autor (2015)

FIGURA 61 - FOTO DO TRAÇO DEPOIS DA PLORARIZAÇÃO - FOSFATO.

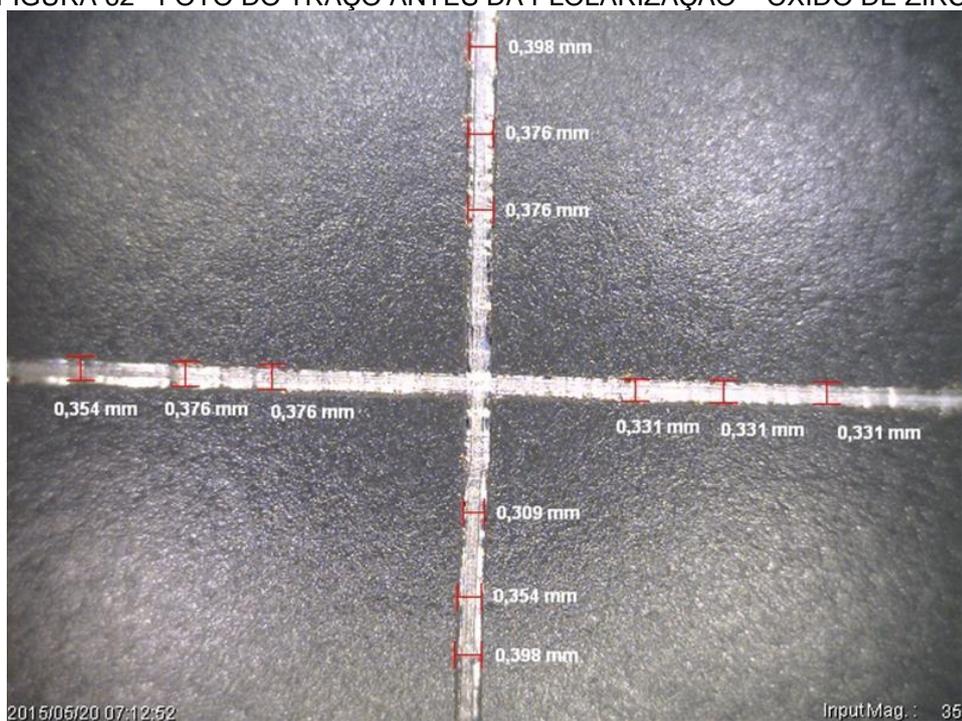


FONTE: O autor (2015).

Através da imagem é possível verificar que o deslocamento ocorre de forma uniforme e sem a presença de corrosão uniforme, reproduzindo desta forma o resultado obtido no teste de ciclo misto.

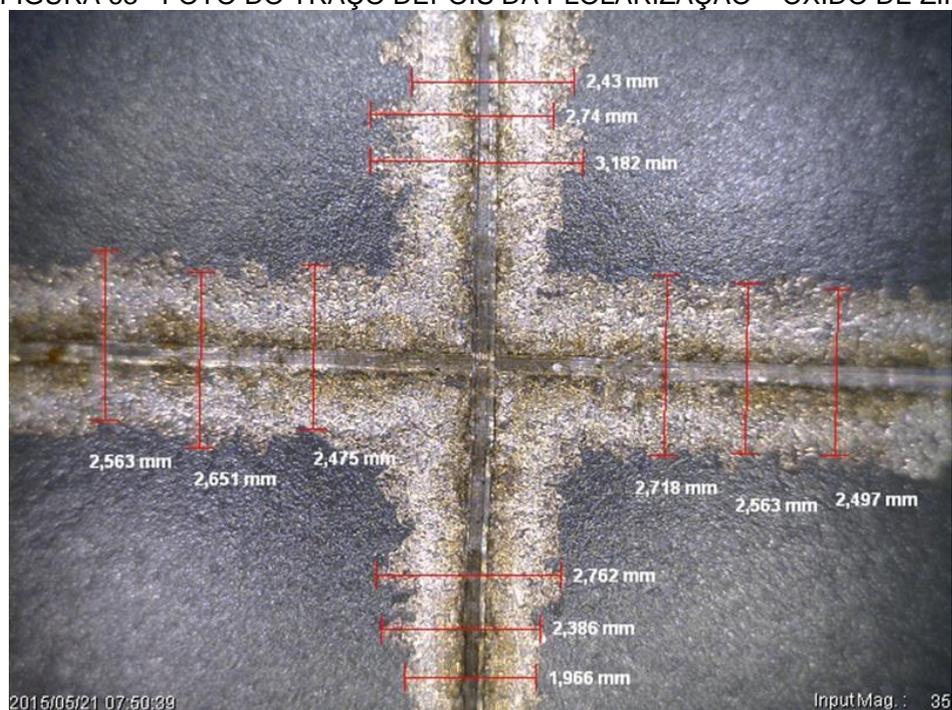
O mesmo procedimento foi realizado para o óxido de zircônia. É possível verificar o traço antes (FIGURA 62) e após (FIGURA 63) o deslocamento da chapa, após a polarização por 24 horas.

FIGURA 62 - FOTO DO TRAÇO ANTES DA PLOLARIZAÇÃO – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA



FONTE: O autor (2015)

FIGURA 63 - FOTO DO TRAÇO DEPOIS DA PLOLARIZAÇÃO – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA



FONTE: O autor (2015)

Através da imagem (FIGURA 63) é possível verificar que na região do deslocamento ocorre a formação de corrosão filiforme, reproduzindo desta forma o resultado obtido previamente no teste de ciclo alternado em câmara para o óxido de zircônia.

Com o auxílio de análise de microscopia estereoscópica, foi possível realizar medições do traço antes e após a polarização, conforme mostra a TABELA 10 para o fosfato e óxido de zircônia. Com estas medições foi possível realizar o cálculo da variação do traço em 24 horas.

TABELA 10 - RESULTADOS OBTIDOS APÓS A POLARIZAÇÃO

		Antes (mm)	Depois (mm)	$\Delta$ (mm)
Fosfato	Amostra 1	0,275	1,847	1,572
	Amostra 2	0,292	1,734	1,442
	Amostra 3	0,299	1,613	1,314
ZrO <sub>2</sub>	Amostra 1	0,342	2,567	2,225
	Amostra 2	0,337	2,434	2,097
	Amostra 3	0,343	1,985	1,642

FONTE: O autor (2015).

#### 4.1.5 Cálculo da vida útil do filme (TTF)

Com os dados obtidos na seção 4.1.3 e 4.1.4 deste Seção, foi possível calcular a vida útil do filme (TTF).

A Tabela 11 e 12 demonstra os valores encontrados para os substratos avaliados.

TABELA 11 - VIDA ÚTIL DO FILME (TTF) – FOSFATO

	$R_{cor}$	$C_0$	$C_t$	$dx/dt$	%v	TTF
	(ohms)	(F)	(F)	(mm/h)		(Horas)
Amostra 1	5,329E+09	9,614E-12	2,048E-11	0,0327	-17,2575	1397,8
Amostra 2	1,177E+01	9,585E-14	3,385E-09	0,0300	-238,978	11031,9
Amostra 3	1,079E+10	3,894E-10	5,871E-11	0,0274	43,1763	-1455,6

FONTE: O autor (2015).

TABELA 12 - VIDA ÚTIL DO FILME (TTF) – ÓXIDO DE ZIRCÔNIA

	$R_{cor}$	$C_0$	$C_t$	$dx/dt$	%v	TTF
	(ohms)	(F)	(F)	(mm/h)		(Horas)
Amostra 1	9,150E+07	8,292E-15	3,615E-09	0,0464	-296,3312	14567,8
Amostra 2	4,489E-06	3,367E-09	3,307E-09	0,0437	0,4103	-1250,8
Amostra 3	1,753E+03	3,437E-09	5,083E-09	0,0342	-8,9297	229,6

FONTE: O autor (2015).

Mesmo com a alteração do circuito proposto com a adição de um indutor, que tem a função de manter o sistema em funcionamento mesmo em altas frequências (> 1 Hz), o modelo REAP como está proposto não funciona para sistemas de alta resistência.

Outro fator que pode ter influenciado no não funcionamento da utilização da técnica proposta para este tipo de revestimento é que o estudo que dá embasamento para técnica foi realizado em um sistema de revestimento composto por uma camada de tinta aplicada diretamente sobre uma chapa de aço. Já os revestimentos aplicados por eletrodeposição catódica apresentaram grande evolução, principalmente no que se refere à proteção contra corrosão.

Devido à utilização de parâmetros de medição pré-definidos pela proposta da técnica REAP, além da faixa de medição do equipamento estar fora da faixa de

resistividade do revestimento, não foi possível obter de forma confiável a vida útil dos revestimentos.

Uma melhor avaliação sobre o potencial, frequência, e amplitude a ser aplicado durante o ensaio de impedância poderia ajustar as condições propostas pelo ensaio REAP às características do revestimento utilizado neste estudo e desta forma apresentar valores confiáveis.

Entretanto a técnica de deslocamento que foi realizada através da polarização com a aplicação do potencial catódico de  $-1,05$  V mostrou-se eficaz. Sendo possível correlacionar os dados deslocamento (aproximadamente entre 0,6 – 1,8) para o teste de ciclo misto e o delta de deslocamento (aproximadamente entre 1,3 – 2,2) para a técnica REAP.

Outro ponto a ser observado é a morfologia em torno do deslocamento tanto para o teste de ciclo misto quanto para o proposto na técnica REAP, pois ambos os testes apresentaram o mesmo comportamento para o óxido de zircônia com a formação de corrosão filiforme. Este ponto é bastante interessante, pois o teste de ciclo misto demanda um longo período para realização, aproximadamente 90 dias para 60 ciclos, enquanto o deslocamento proposto pela técnica necessita apenas de 24 horas.

## 5 CONCLUSÃO

Desta forma, o presente estudo busca uma melhor compreensão na correlação dos resultados encontrados pelas técnicas convencionais (ciclo misto) e o método de avaliação através da impedância eletroquímica para validar a vida útil de revestimentos poliméricos quando se refere à proteção contra corrosão.

Para o teste de ciclo misto foi possível observar que ambos os revestimentos foram aprovados, porém os resultados encontrados para o fosfato foram superiores, pois apresentou menor migração no traço (Ponto A: 0,676; Ponto B: 0,843).

Outro ponto importante a ser observado é que para a variação entre o ponto A e o ponto B, o fosfato também obteve melhor resultado com uma variação de aproximadamente 25% enquanto para o óxido de zircônia esta diferença foi de aproximadamente 59%.

Com relação à proposta de correlação entre os resultados obtidos através do teste convencional em relação aos resultados obtidos pela técnica REAP, verifica-se a necessidade de revisão dos parâmetros propostos para a avaliação da absorção de água (%v) e resistência a corrosão ( $R_{cor}$ ).

Entretanto em relação ao deslocamento proposto pela técnica REAP, esta reproduz de forma bastante coerente tanto à morfologia de corrosão quanto a faixa de deslocamento.

Desta forma torna-se possível obter uma correlação entre um ensaio acelerado de 24 horas com um teste de ciclo misto de 60 ciclos, o que equivale a aproximadamente 90 ciclos.

## 6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando complementar e continuar as investigações iniciadas neste estudo, e considerando os resultados aqui obtidos, são apresentadas as seguir sugestões para trabalhos futuros:

- a) Avaliação dos parâmetros utilizados durante a medição de impedância;
- b) Validar quais mecanismos não está sendo controlados durante a medição REAP que podem gerar instabilidade durante a aquisição de dados;
- c) Estudo prévio dos parâmetros de potencial, frequência e amplitude para determinar as condições de linearidade, causalidade e estabilidade.

Validar a técnica para outros substratos metálicos e com outros revestimentos.

## REFERÊNCIAS

ABOUZARI, M. R. S.; BERKEMEIER, F.; SCHMITZ, G.; WILMER, D. **On physical interpenetration of constant phase elements**. Solid State Ionics, Vol. 180, pp. 922 – 927, 2009.

ADHIKRI, S.; UNOCIC, K. A.; ZHAI, Y.; FRANKEL, G. S.; ZIMMERMAN, J.; FRISTAD, W. **Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment**. Electrochimica Acta, Vol. 56, pp. 1912 – 1924, 2011.

AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. **Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings**. Progress in Organic Coatings, Vol. 28, pp. 59 – 76, 1996.

BEHZADNASAB, M.; MIRABEDINI, A. M.; KABIRI, K.; JAMALI, S. **Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution**. Corrosion Science, Vol. 53, pp. 89 – 98, 2011.

BEM, P. P. T. **Minimização do efluente gerado em pré-tratamento de pintura automotiva: um caso industrial**. Curitiba, 2008.

BIERWAGEN, G.; TALLMAN, D.; LI, J.; HE, L.; JEFFCOATE, C. **EIS studies of coated metals in accelerated exposure**. Progress in Organic Coatings, Vol. 46, pp. 148 – 157, 2003.

EROL, P.; THOMING, J. **Eco-optimization of pre-treatment processes in metal finishing**. Computers and Chemical Engineering, pp. 587 – 598, 2005.

ESFAHANI, S. L.; RANJBAR, Z.; RASTEGAR, S. **An electrochemical and mechanical approach to the corrosion resistance of cathodic electrocoatings under combined cyclic and DC polarization conditions**. Progress in Organic Coatings, Vol. 77, pp. 1264 – 1270, 2014.

FORSGREN, AMY **Corrosion Control Through Organic Coatings** – CRC, ISBN 0-8493-7278-X.

HENRY LEIDHEISER, JR **Corrosion Control by Organic Coatings** – NACE Press, Catalog Number 81-84733

FEDEL, M.; DRUART, M. –E.; OLIVIER, M.; POELMAN, M.; DEFLORIAN, F.; ROSSI, S. **Compatibility between cathodic electro-coating and silane surface layer for the corrosion protection of galvanized steel**. Progress in Organic Coatings, Vol. 69, pp. 118 – 125, 2010.

FEDEL, M.; OLIVIER, M.; POELMAN, M.; DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; DRUART, M. –E. **Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel**. Progress in Organic Coatings, Vol. 66, pp. 118 – 128, 2009.

GEENEN, F. M.; WIT, J. H. W. **As impedance spectroscopy study of the degradation mechanism for a model epoxy coating on mild steel.** Progress in Organic Coatings, Vol. 18, pp. 299 – 312, 1990.

GHALI, E. L.; POTVIN, R. J. A. **The mechanism of phosphating of steel.** Corrosion Science, Vol. 12, pp. 583 – 594, 1972.

HOU, F.; WANG, W.; GUO, H. **Effect of the dispersibility of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles in Ni-ZrO<sub>2</sub> electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings.** Applied Surface Science, Vol. 252, pp. 3812 – 3817, 2006.

LINS, V. F. C.; REIS, G. F. A.; ARAUJO, C. R.; MATENCIO, T. **Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steel.** Applied Surface Science, Vol. 253, pp. 2875 – 2884, 2006.

LOSCH, A.; KLUSMANN, E.; SCHULTZE, J. W. **Electrochemical investigations of phosphate layers by metal deposition and cathodic painting.** Electrochimica, Vol. 39, pp 1183 – 1187, 1994.

KENDIG, M.; JEANJAQUET, S.; BROWN, R.; THOMAS, F. **Rapid electrochemical assessment of paint, Journal of Coatings Technology,** Vol. 68, N° 863, pp. 39 – 47, 1996.

KENDIG, M.; MANSFELD, F.; TSAI, S. **Determination of the long term corrosion behavior of coated steel with A.C. impedance measurements.** Corrosion Science, Vol. 23, pp. 317 – 329, 1983.

KENDIG, M.; JEANJAQUET, S.; BROWN, R.; THOMAS, F. **Rapid electrochemical assessment of paint.** Journal of Coatings Technology, Vol. 68, pp. 39 – 47, 1996.

MANSFELD, F.; JEANJAQUET, S. L.; KENDING, M. W. **An electrochemical impedance spectroscopy study of reactions at the metal/coatings interface.** Corrosion Science, Vol. 26, pp. 735 – 742, 1986.

MOHAMMADLOO, H. E.; SARABI, A. A.; ALVANI, A. A. S.; SAMEI, H.; SALIMI, R. **Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study.** Surface and Coatings Technology, Vol. 206, pp. 4132 – 4139, 2012.

PETSCHER, M. **Pollution Prevention and Conversion Coating in the Automobile Industry.** Metal Finishing, pp. 26 – 29, 1996.

Rausch, Dr Werner **The Phosphating of Metals,** ASM International, ISBN 0-904477-11-8.

SHEN, R.; SHAFRIR, S. N.; MIAO, C.; WANG, M.; LAMBROPOULOS, J. C.; JACOBS, S. D.; YANG, H. **Synthesis and corrosion study of zirconia-coated**

**carbonyl iron particles.** Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 342, pp. 49 – 56, 2010.

VATHSALA, K; VENKATESHA, T.V. **Zn-ZrO<sub>2</sub> nonocomposite coatings: Electrodeposition and evolution of corrosion resistance.** Applied Surface Science, Vol. 257, pp. 8929 – 8936, 2011.

UGAS-CARRIÓN, R.; SITTNER, F.; YEKEHTAZ, M.; FLEGE, S.; BRÖTZ, J.; ENSINGER, W. **Influence of stabilizing agents on structure and protection performance of zirconium oxide films.** Surface and Coatings Technology, Vol. 204, pp. 2064 – 2067, 2010.

WELDON, DWIGHT G. **Failure Analysis of Paints and Coatings.**– Wiley, ISBN 978-0-470-69753-5

WESTING, E. P. M. V.; FERRARI, G. M.; WIT, J. H. **The determination of coating performance using electrochemical impedance spectroscopy.** Electrochimica Acta, Vol. 39, pp. 899 – 910, 1994.