



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE TECNOLOGIA**

**THIAGO DUARTE**

**USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA  
ELETROQUÍMICA PARA PREDIÇÃO DA RESISTÊNCIA  
À CORROSÃO DE DISTINTOS  
REVESTIMENTOS AUTOMOTIVOS**

**LIMEIRA-SP**

**2023**

**THIAGO DUARTE**

**USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA  
PREDIÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE DISTINTOS  
REVESTIMENTOS AUTOMOTIVOS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia, na Área de Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Wislei Riuper Ramos Osório

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO  
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA  
PELO ALUNO THIAGO DUARTE, E ORIENTADO  
PELO PROF. DR. WISLEI RIUPER OSÓRIO.

LIMEIRA-SP

2023

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Faculdade de Tecnologia  
Felipe de Souza Bueno - CRB 8/8577

D85u Duarte, Thiago, 1986-  
Uso da espectroscopia de impedância eletroquímica para predição da resistência à corrosão de distintos revestimentos automotivos / Thiago Duarte. – Limeira, SP : [s.n.], 2023.

Orientador: Wislei Riuper Ramos Osório.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia.

1. Aço. 2. Revestimentos. 3. Corrosão. 4. Propriedades eletroquímicas. 5. Espectroscopia de impedância eletroquímica. I. Osório, Wislei Riuper Ramos, 1974-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Tecnologia. III. Título.

#### Informações Complementares

**Título em outro idioma:** The usage of electrochemical impedance spectroscopy to predict the resistance to corrosion of distinct automotive coatings

**Palavras-chave em inglês:**

Steel

Coatings

Corrosion

Electrochemical properties

Electrochemical impedance spectroscopy

**Área de concentração:** Ciência dos Materiais

**Titulação:** Mestre em Tecnologia

**Banca examinadora:**

Wislei Riuper Ramos Osorio

Leandro César de Lorena Peixoto

Carlos Alberto Della Rovere

**Data de defesa:** 15-12-2023

**Programa de Pós-Graduação:** Tecnologia

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-4199-5844>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8883243685667170>

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Abaixo se apresentam os membros da comissão julgadora da sessão pública de defesa de dissertação para o Título de USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA PREDIÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE DISTINTOS REVESTIMENTOS AUTOMOTIVOS em Tecnologia na área de concentração de Ciência dos Materiais, a que submeteu o aluno Thiago Duarte, em 15 de Dezembro de 2023 na Faculdade de Tecnologia- FT/ UNICAMP, em Limeira/SP.

**Prof. Dr. Wislei Riuper Ramos Osório**

Presidente da Comissão Julgadora

**Prof. Dr. Leandro César de Lorena Peixoto**

IFSP – Caraguatatuba, SP

**Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere**

UFSCar – São Carlos, SP

Ata da defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria de Pós Graduação da FT.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico essa dissertação a todas as pessoas que conheci nos eventos aleatórios que a vida me propiciou. Isto vale tanto para aquelas que me trouxeram situações desafiadoras quanto, e principalmente, para aquelas que me proporcionaram ganho de potência.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a minha família, principalmente a minha mãe e meu pai, por todo suporte e apoio nas etapas fundamentais da minha vida. Sem seus esforços e dedicação, não teria as oportunidades que me levaram até aqui.

À minha esposa por ser minha companheira e mentora. Sou grato pelo seu apoio e por sempre me orientar nos caminhos da vida, me ajudando a me tornar uma pessoa cada vez melhor.

À minha filha pela sua chegada durante esse projeto, revolucionando minha visão de mundo e trazendo alegria em cada passo, em cada palavra e em cada afeto.

Ao Professor Dr. Wislei Riuper Ramos Osório que acreditou no meu potencial e neste projeto, concedendo a oportunidade de fazer parte deste grupo de pesquisa. Sou grato pela sua paciência e orientação a distância, ocorrido no período da pandemia, sendo este um desafio o qual não estávamos acostumados.

À PPG Industrial do Brasil pelo suporte e por conceder o tempo necessário para o desenvolvimento deste projeto. Em especial, agradeço aos meus gestores, Renato Costa Lima e Odair Destro, por me incentivarem e acreditarem na realização deste sonho.

Ao Professor Dr. Yuri Alexandre Meyer pelo tempo compartilhado na ajuda da execução das análises e nas discussões teóricas, durante seu período de doutorado.

Aos amigos do Laboratório de SPS da PPG Industrial do Brasil por todos esses anos de companheirismo e colaboração nas nossas atividades cotidianas e nos projetos mais complexos. Sou grato por toda troca de experiências profissional e pessoal.

À UNICAMP e à Faculdade de Tecnologia, à FAEPEX, à CAPES e ao CNPq por todo suporte técnico e infraestrutura disponibilizada para execução das atividades deste projeto.

Por fim, agradeço você leitor, que recorreu a essa dissertação como fonte de pesquisa ou para qualquer interesse técnico. Espero que a leitura seja agradável, didática e que possa contribuir para sanar seus questionamentos, ou até mesmo, aumentá-los.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*“Memento mori”*

## RESUMO

A proteção aos processos corrosivos em substratos metálicos utilizados no setor automotivo é de grande importância de estudo tanto no âmbito acadêmico quanto no âmbito industrial. Dentre os revestimentos normalmente utilizados para cumprir esta função protetiva, o recobrimento da superfície pelo fosfato tricatiônico (TCP) e a aplicação da tinta de eletrodeposição catódica (CED) são essenciais para garantir uma excelente performance dos automóveis e seus componentes ao longo de sua vida útil. Neste contexto, foram processados corpos de prova em substratos de aço-carbono laminado à frio (CRS) e substrato galvanizados (HDG) nas condições de tratamento com TCP + CED, somente CED e somente TCP. Além disso, essas condições foram testadas com os corpos de prova sem incisão e com incisão, expondo o substrato metálico. Estes corpos de prova foram submetidos aos ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia por impedância eletroquímica (EIE) imersos em uma solução salina de cloreto de sódio 0,5 mol/L após 10 minutos por imersão com a finalidade de comparar a resistência à corrosão entre eles, além de configurar um circuito elétrico equivalente para esse conjunto de revestimentos. Através dos resultados obtidos, concluiu-se que os corpos de prova apresentam a tendência de proteção contra corrosão de TCP + CED > CED > TCP tanto na presença quanto na ausência de incisão. Além disso, foi verificado o comportamento de eletrodo poroso para o processo corrosivo dos corpos de prova. Com a resposta destas análises, foi possível atribuir um circuito elétrico equivalente representado a interface eletrólito/revestimento, composto por um conjunto resistor/capacitor, e a interface revestimento/substrato, composto por um conjunto resistor/capacitor/componente de Warburg. Por fim, por meio de comparações de custo e performance corrosiva entre os corpos de prova e os revestimentos testados, foi possível atribuir uma correlação de custo-benefício, mostrando que a melhor correlação está associada a presença do revestimento TCP + CED e não necessariamente associada aos conjuntos que possuem maior espessura de revestimentos.

**Palavras-chave:** aço; revestimentos; corrosão; propriedades eletroquímicas; espectroscopia de impedância eletroquímica.

## ABSTRACT

Corrosion protection of metallic substrates, widely employed in the automotive industry, holds significant importance in both academic and industrial domains. Among the coatings commonly employed for corrosion protection in the automotive industry, the combination of tricationic phosphate (TCP) and cathodic electrodeposition (CED) plays a crucial role in ensuring the long-term performance of automobiles and their components. In this study, it was treated samples of cold-rolled steel (CRS) and hot-dip galvanized (HDG) substrates underwent treatment with TCP + CED, only CED, and only TCP. Additionally, both samples without incision and with incision were tested, exposing the metal substrate. These samples were subjected to potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) while immersed in a 0.5 mol/L sodium chloride saline solution after 10 minutes of immersion. This allowed for a comparative assessment of the corrosive resistance among the samples and the establishment of an equivalent electrical circuit for this set of coatings. The results indicated a corrosion protection tendency in the order of TCP + CED > CED > TCP, both in the presence and absence of incisions. Furthermore, a porous electrode behavior was observed during the corrosive process of the samples. Subsequent analysis enabled the creation of an equivalent electrical circuit representing the electrolyte/coating interface, consisting of a resistor/capacitor assembly, and the coating/substrate interface, consisting of a resistor/capacitor/Warburg component assembly. Finally, through comparisons of cost and corrosive performance among the specimens and coatings tested, a cost-benefit correlation was established. Interestingly, the best correlation was associated with the presence of the TCP + CED coating, rather than the samples with the thickest coating.

**Keywords:** steel; coatings; corrosion; electrochemical properties; electrochemical impedance spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: (a) Foto que retrata a pintura manual de carros nos anos 30 (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008) e Figura 1.1 (b) foto do processo de pintura por eletrodeposição atualmente (BROCK, 2017). 20
- Figura 1.2: Representação do layout dos revestimentos aplicados no setor automotivo para atribuir as características protetivas e decorativas necessárias ao substrato metálico (adaptado de AKAFUAH et al., 2016)..... 20
- Figura 2.1: Representação esquemática para o processo de fosfatização. A seta vermelha representa o fluxo de elétrons, as setas roxas representam o fluxo iônico em solução e as circunferências azuis representam a movimentação de gases. (adaptado de AKHTAR; WONG; MITCHELL, 2006). ..... 24
- Figura 2.2: Imagens de MEV de fosfato tricatiônico para a) substrato aço-carbono e para b) substrato galvanizado (DEBNATH, 2013)..... 27
- Figura 2.3: Representação do sistema cristalino dos cristais de (a) hopeita e (b) fosfofilita (HILL, 1977; HILL; JONES, 1976). ..... 27
- Figura 2.4: Representação química (a) de uma resina catiônica amino-epóxi com seu contra íon acetato (WICKS; WICKS, 2001) e (b) de um agente de cross-link poli isocianato bloqueado por um metanol (adaptado de MCCOLLUM; MAUER, 1990). ..... 29
- Figura 2.5: Representação esquemática da formação da micela da dispersão coloidal da mistura da blenda e da pasta em meio aquoso acidificado pelo ácido acético. A circunferência bege representa a fronteira entre os grupos funcionais com carga positiva da blenda. A circunferência cinza representa toda a parte de pigmentação, cargas e catalisador (adaptado de FEOLA; GOBEC, 2005; SUZUKI et al., 2003)..... 30
- Figura 2.6: Representação simplificada das etapas de deposição do filme de e-coat no cátodo e as reações de oxidação da água no ânodo, onde (a) representa as etapas de hidrólise da água e migração das micelas; (b) representa a neutralização e coagulação das micelas e a remoção da água por eletrosmose; e (c) representa a aglutinação e isolamento da superfície. As setas em vermelho representam o fluxo de elétrons. As setas azuis representam a liberação de gases. As setas roxas representam o fluxo de moléculas ou íons em meio aquoso. As setas pretas tracejadas representam a força do campo elétrico sobre as micelas (adaptado de BROCK, 2017; FETTIS, 1995; SUZUKI et al., 2003). ..... 32

Figura 2.7: Representação gráfica do isolamento da camada de e-coat depositada indicada pela corrente em função do tempo de aplicação e o crescimento da camada depositada indicada pela espessura em função do tempo (adaptado de STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).....	33
Figura 2.8: Esquema do mecanismo de reação de cross-link da resina base com o poli isocianato bloqueado por um metanol, evidenciando seu desbloqueio em temperatura elevada e participação do catalisador a base de estanho neste processo. (adaptado de BRITAIN; GEMEINHARDT, 1960; SILVA; BORDADO, 2004).....	34
Figura 3.1: Representação gráfica do processo corrosivo em um substrato aço-carbono, evidenciando a presença da zona anódica no interior do sistema corrosivo e a zona catódica ao redor da zona anódica. A seta vermelha indica a transferência de elétrons. As setas roxas indicam a transferência de massa (adaptado de AHMAD, 2006).....	35
Figura 3.2: Diagrama dos intermediários e produtos de corrosão em função das variáveis presentes no meio corrosivo (adaptado de MISAWA et al., 1971).....	36
Figura 3.3: (a) Representação esquemática do processo corrosivo no substrato HDG em meio salino. Está evidenciado a movimentação dos íons $\text{Na}^+$ e $\text{Cl}^-$ em relação as zonas catódica e anódica, respectivamente. Há a formação dos produtos de corrosão e o início da força de expansão do sistema corrosivo (FSS). (b) Ilustra o resultado da expansão do sistema corrosivo, formando uma nova zona catódica e anódica (adaptado de CHEN; PERSSON; LEYGRAF, 2008; NEUFELD et al., 2002).....	39
Figura 3.4: Resultado de polarização potenciodinâmica expresso em um gráfico $\log i$ vs. $E$ .....	42
Figura 3.5: Exemplo de um diagrama de <i>Nyquist</i> de duas curvas teóricas. ....	45
Figura 3.6: Exemplo de um diagrama de <i>Bode</i> de duas curvas teóricas. ....	46
Figura 3.7: Circuito equivalente genérico para substratos metálicos revestidos por materiais orgânicos (adaptado de MARGARIT-MATTOS, 2020).....	47
Figura 3.8: Circuito elétrico equivalente para sistemas com pré-tratamento e revestimento orgânico com inclusão de um elemento de Warburg (adaptado de TANG; VAN OOIJ; GÓRECKI, 1997) .....	48
Figura 4.1: Fluxograma referente ao processo de preparação dos corpos de prova e os métodos corrosivos os quais eles foram submetidos. ....	53
Figura 4.2: Representação gráfica da preparação dos corpos de prova.....	54

Figura 4.3: Imagens das faces frontais e traseiras, respectivamente, (a) de um corpo de prova sem incisão e (b) de um corpo de prova com incisão. ....	54
Figura 5.1: Resultados de polarização potenciodinâmica para os corpos de prova em aço-carbono sem incisão e suas as combinações de revestimento protetivo e o corpo de prova sem tratamento. ....	57
Figura 5.2: Imagem de MEV para a superfície do corpo de prova <b>CRS – TCP</b> evidenciando a presença de poros entre os cristais de TCP. ....	58
Figura 5.3: Resultados de polarização potenciodinâmica para os corpos de prova em aço-carbono com incisão e suas combinações de revestimento protetivo e o corpo de prova sem tratamento. ....	59
Figura 5.4: Imagem de MEV da superfície do corpo de prova <b>CRS – TCP + CED</b> com incisão evidenciando a exposição de todos os revestimentos aplicados e o substrato metálico. ....	60
Figura 5.5: Resultados de polarização potenciodinâmica para os corpos de prova HDG com incisão e suas as combinações de revestimento protetivo e o corpo de prova sem tratamento. ....	61
Figura 5.6: Resultados do grupo de amostras CRS (a) com incisão e (b) sem incisão em um gráfico de $\log Z_{im}$ vs. $\log f$ e o número de constantes de tempo presentes nas curvas representado pelo valor dos slopes nas curvas em questão. ....	62
Figura 5.7: Resultados do grupo de amostras HDG com incisão em um gráfico de $\log Z_{im}$ vs. $\log f$ e o número de constantes de tempo presentes nas curvas representado pelo valor dos slopes nas curvas em questão. ....	64
Figura 5.8: Resultados do grupo de amostras CRS com incisão nos diagramas de <i>Bode</i> . ....	65
Figura 5.9: Resultados do grupo de amostras CRS (a) sem incisão e (b) o grupo de amostras HDG com incisão no diagrama de <i>Bode</i> . ....	66
Figura 5.10: Representação do mecanismo de difusão do eletrólito entre os revestimentos aplicados até o substrato metálico em função das constantes de tempo e os diagrama de <i>Bode</i> . Modelo de difusão com três constantes de tempo, representando o grupo de amostras com CED e sem incisão. ....	71
Figura 5.11: Representação dos mecanismos de difusão do eletrólito entre os revestimentos aplicados até o substrato metálico em função das constantes de tempo e os diagramas de <i>Bode</i> . (a) Modelo de difusão com duas constantes de tempo, representando os o corpo de prova <b>CRS – TCP sem incisão</b> e (b) modelo de difusão com duas constantes de tempo, representando os o corpo de prova do grupo CRS com incisão. ....	72

Figura 5.12: Representação dos mecanismos de difusão do eletrólito entre os revestimentos aplicados até o substrato metálico em função das constantes de tempo e o diagrama de <i>Bode</i> . Modelo de difusão com duas constantes de tempo, representando os o corpo de prova grupo HDG com incisão. ....	73
Figura 5.13: Diagramas de <i>Nyquist</i> e as curvas de simulação CNLS (Complex Non-Linear Least Square) para o grupo de amostras CRS sem incisão com gráficos em escalas diferentes. (a) Mostra as curvas para os corpos de prova <b>CRS – TPC + CED sem incisão</b> e <b>CRS – CED sem incisão</b> , (b) mostra a curva para o corpo de prova <b>CRS – TCP sem incisão</b> . ....	74
Figura 5.14: Diagramas de <i>Nyquist</i> e as curvas de simulação CNLS (Complex Non-Linear Least Square) para o grupo de amostras CRS sem incisão. Mostra a curva para o corpo de prova <b>CRS sem tratamento</b> .....	75
Figura 5.15: Diagramas de <i>Nyquist</i> e as curvas de simulação CNLS (Complex Non-Linear Least Square) para o grupo de amostras CRS com incisão com gráficos em escalas diferentes. (a) Mostra as curvas para o corpo de prova <b>CRS – TPC + CED com incisão</b> e a (b) evidencia a curva para os corpos de prova <b>CRS – CED com incisão</b> , <b>CRS – TCP sem incisão</b> e <b>CRS sem tratamento</b> . A indicação de inclinações dos arcos e frequências específicas em função dos pontos são presentes nos diagramas. ....	76
Figura 5.16: Diagramas de <i>Nyquist</i> e as curvas de simulação CNLS (Complex Non-Linear Least Square) para o grupo de amostras HDG com incisão com gráficos em escalas diferentes. (a) Mostra as curvas para os corpos de prova <b>HDG – TPC + CED com incisão</b> e <b>HDG – CED com incisão</b> , (b) mostra a curva para o corpo de prova <b>HDG – TCP com incisão</b> .....	77
Figura 5.17: Diagramas de <i>Nyquist</i> e as curvas de simulação CNLS (Complex Non-Linear Least Square) para o grupo de amostras HDG com incisão. Mostra a curva para o corpo de prova <b>HDG sem tratamento</b> .....	78
Figura 5.18: (a) Representação do circuito equivalente utilizado na simulação CNLS, (b) associação dos conjuntos do circuito equivalente para o corpo de prova somente com a camada de TCP e (c) associação dos conjuntos do circuito equivalente para o corpo de prova com a camada de TCP e CED com incisão (adaptado de DUARTE; MEYER; OSÓRIO, 2022).....	81
Figura 5.19: (a) Representação do circuito equivalente utilizado na simulação CNLS e (b) associação dos conjuntos do circuito equivalente para o corpo de prova com a camada de zinco metálico, TCP e CED com incisão (adaptado de DUARTE; MEYER; OSÓRIO, 2022).....	83
Figura 5.20: Resultados fotográficos das amostras do grupo CRS avaliados antes e após 500 h em névoa salina de acordo com a norma ASTM B 117. (a) Corpo de prova TCP + CED, (b) corpo de prova CED e (c) corpo de prova TCP. ....	86

Figura 5.21: Resultados fotográficos das amostras do grupo HDG avaliados antes e após 500 h em névoa salina de acordo com a norma ASTM B 117. (a) Corpo de prova TCP + CED, (b) corpo de prova CED e (c) corpo de prova TCP. .... 87

Figura 5.22: Representação gráfica da eficiência contra corrosão ( $\eta_{\text{corr}_i}$ ) pela espessura total dos revestimentos (e) e os valores de relação de preço médio pela eficiência contra corrosão ( $\chi_{\text{TCP}}$ ) para as amostras do grupo CRS e HDG com incisão. .... 90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Constantes do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) para os sais primários e terciários de fosfato de zinco (CRAMER; COVINO, 2003). .....	25
Tabela 2.2: Potencial padrão de redução para as semi reações de redução para os cátions $Ni^{2+}$ , $Fe^{2+}$ e $Zn^{2+}$ (VANÝSEK, 2010). .....	26
Tabela 3.1: Classificação dos produtos corrosivos para substratos aço-carbono em função de sua nomenclatura e composição (adaptado de MISAWA; HASHIMOTO; SHIMODAIRA, 1974; MORCILLO et al., 2015b). .....	36
Tabela 3.2: Classificação dos produtos corrosivos para substratos HDG em função de sua nomenclatura, composição e nichos ambientais (adaptado de PERSSON; THIERRY; KARLSSON, 2017). .....	38
Tabela 3.3: Classificação do tipo de mecanismo corrosivo proposto em função dos tipos de testes corrosivos para substratos galvanizados (AMIRUDIN; THIERRY, 1996). .....	41
Tabela 3.4: Correlação de processos físico-químicos com os elementos do circuito equivalente (adaptado de WOLYNEC, 2002). .....	44
Tabela 4.1: Composição química média do substrato CRS (LANCASTER, 2020). .....	50
Tabela 4.2: Relação percentual dos elementos do banho e-coat. ....	50
Tabela 4.3: Parâmetros de aplicação utilizados para pintura dos corpos de prova. ....	51
Tabela 4.4: Identificação dos corpos de prova com sua descrição, espessura do filme de tinta e-coat depositada e peso de camada de fosfato tricatiônico. ....	52
Tabela 5.1: Valores de resistência do revestimento ao eletrólito ( $Z_{el}$ ) e resistência do substrato ( $Z_s$ ) obtidos pelo diagrama de <i>Bode</i> . .....	67
Tabela 5.2: Valores de impedância para os elementos do circuito equivalente obtidos pela simulação CNLS para o grupo de amostra CRS sem incisão. ....	82
Tabela 5.3: Valores de impedância para os elementos do circuito equivalente obtidos pela simulação CNLS para o grupo de amostra CRS com incisão. ....	82

Tabela 5.4: Valores de impedância para os elementos do circuito equivalente obtidos pela simulação CNLS para o grupo de amostra HDG com incisão. .... 84

Tabela 5.5: Correlação dos parâmetros: preço médio (PM), preço médio relativo ao corpo de prova Fe + TCP ( $PMR_{TCP}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), eficiência contra corrosão ( $\eta_{i_{corr}}$ ), eficiência de corrosão relativa ao corpo de prova Fe + TCP ( $\eta_{i_{TCP}}$ ), relação de preço médio pela eficiência contra corrosão ( $\chi_{TCP}$ ) e espessura total dos revestimentos (e) para as amostras do grupo CRS e HDG com incisão..... 89

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	19
1.1. A corrosão no setor automotivo .....	19
1.2. Objetivos gerais do projeto .....	21
1.2.1. Objetivos específicos.....	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	22
2.1. CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA DE PRÉ-TRATAMENTO .....	22
2.1.1. Estamparia dos metais.....	22
2.1.2. Desengraxantes.....	22
2.1.3. Ativadores .....	23
2.1.4. Fosfato Tricatiônico .....	23
2.2. CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA DE PINTURA POR ELETRODEPOSIÇÃO.....	28
2.2.1. Composição da tinta <i>e-coat</i> .....	28
2.2.2. Mecanismo de pintura <i>e-coat</i> .....	30
2.2.3. A cura da tinta <i>e-coat</i> .....	33
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
3.1. O processo corrosivo.....	35
3.2. Corrosão em substrato aço-carbono .....	36
3.3. Corrosão em substrato galvanizado.....	38
3.4. Corrosão em substratos revestidos .....	40
3.5. Técnicas avançadas para análise da performance contra corrosão.....	42
3.5.1. Análises das curvas de polarização potenciodinâmica.....	42
3.5.2. Análises das curvas de espectroscopia por impedância eletroquímica.....	43
3.6. Aplicação de técnicas avançadas para análise da performance contra corrosão .....	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	50
4.1. Tratamento superficial e preparação dos corpos de prova .....	50
4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica .....	55
4.3. Ensaio corrosivo acelerado por névoa salina .....	55
4.4. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva.....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57

5.1. Análises das curvas de polarização potenciodinâmica.....	57
5.2. Análises das curvas de espectroscopia por impedância eletroquímica.....	62
5.2.1. Análises das constantes de tempo .....	62
5.2.2. Análises dos diagramas de <i>Bode</i> .....	65
5.2.3. Análises dos diagramas de <i>Nyquist</i> , simulação dos circuitos equivalentes e ensaio de névoa salina.....	70
5.3. Relação custo-benefício dos revestimentos.....	88
6. CONCLUSÃO .....	92
6.1. Publicações gerais dos resultados obtidos.....	92
7. REFERÊNCIAS .....	93

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. A corrosão no setor automotivo

Desde o século passado, as sociedades são dependentes dos veículos automotivos (COHEN, 2012) e o processo corrosivo das estruturas metálicas destes automóveis é uma temática crítica para ser estudada. De acordo com Koch et. al., em 1998 nos Estados Unidos, foi estimado que o custo anual relacionado à corrosão neste setor atingiu um valor de U\$ 23,4 bilhões. Deste montante, 62% representam os custos com a depreciação veicular; 27% representam os custos com reparos; e 11% representam os custos com a implementação de novos materiais, como as ligas metálicas e tintas protetivas, para melhorar a performance contra corrosão durante a vida útil de um veículo. (BABOIAN, 1991; KOCH et al., 2005). Considerando toda a energia e tempo despendido ao longo dos anos nesta área, pode-se atribuir à indústria automotiva um dos casos mais bem sucedidos da história em relação ao controle dos processos corrosivos em larga escala (KOCH et al., 2016).

Um dos principais desafios para proteger um veículo contra a corrosão está associado ao volume de partes compostas por ligas de aço-carbono. Cerca de 60 – 70% da massa de um carro é referente a estas ligas, cuja mais comum dentre elas é a liga de aço laminado a frio (*Cold Rolled Steel – CRS*). Elas apresentam uma relação de custo e propriedades mecânicas ideais para confecção de uma carroceria, entretanto, este é um tipo de material mais propenso aos processos corrosivos (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008). Como uma das alternativas para minimizar estes processos, os fabricantes de automóveis iniciaram a utilização de ligas galvanizadas, as quais apresentam uma camada de zinco que auxilia na redução da taxa de corrosão. No Brasil, a liga galvanizada a quente (*Hot Dip Galvanized – HDG*) é a mais utilizada no setor industrial (DE AZEVEDO ALVARENGA; DE FREITAS CUNHA LINS, 2016; STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

Já a alternativa comumente utilizada desde os primórdios da manufatura de veículos para proteção dos processos corrosivos é o tratamento das superfícies metálicas. Inicialmente, os fabricantes de carros utilizavam uma espécie de verniz que necessitava ser reaplicado e retrabalhado manualmente, como é mostrada na Figura 1.1 (a) (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008). Com o passar das décadas, o desenvolvimento de novos materiais resultou em processos de tratamento superficiais mais rápidos e automatizados, como mostrada na Figura 1.1 (b) (BROCK, 2017). Assim, estes processos se tornaram mais eficientes na proteção dos substratos metálicos contra as intempéries ambientais, além de garantir ao consumidor final o aspecto visual desejado (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

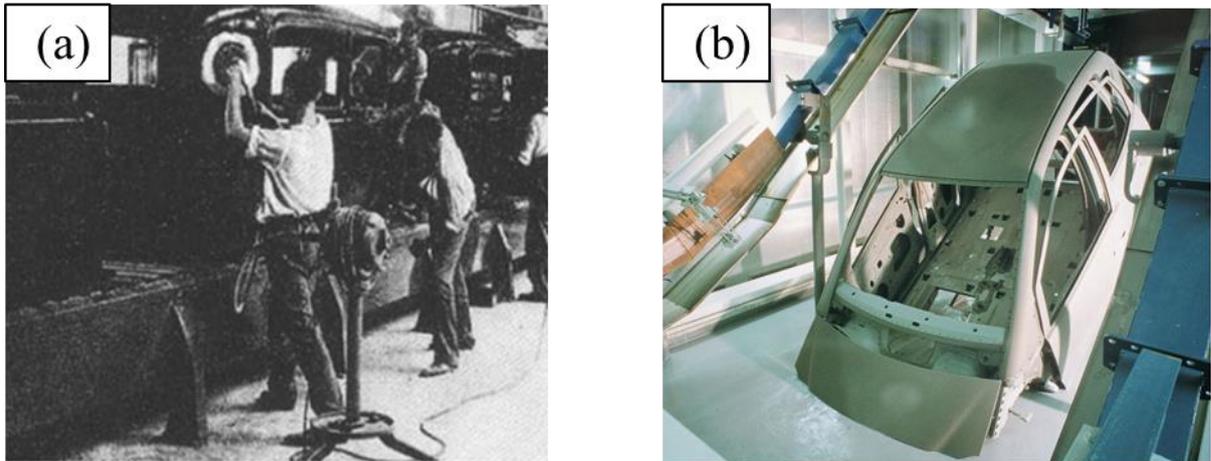


Figura 1.1: (a) Foto que retrata a pintura manual de carros nos anos 30 (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008) e Figura 1.1 (b) foto do processo de pintura por eletrodeposição atualmente (BROCK, 2017).

Para ilustrar o avanço mencionado anteriormente, a Figura 1.2 mostra o número padrão de camadas aplicadas em um substrato automotivo, junto de suas principais funções (AKAFUAH et al., 2016). O conjunto das três camadas mais externas, denominado de *top coat*, atribui as características visuais ao carro. O *clear coat*, ou verniz, é responsável por proporcionar o brilho, a proteção contra a radiação ultravioleta e a resistência a riscos para as demais camadas subsequentes. Em seguida, tem-se o *base coat*, que é responsável por definir a coloração ao carro. Logo abaixo, encontra-se o *primer*, um revestimento capaz de nivelar qualquer imperfeição dos processos anteriores, auxiliando na aparência final, além de proporcionar um reforço contra fraturas mecânicas mais severas. Por fim, os dois últimos revestimentos denominados de tinta por eletrodeposição (tinta *e-coat*), uma tinta aplicada pelo processo imersivo de eletrodeposição, e de fosfato tricatiónico, uma camada inorgânica composta por sais de fosfato, contribuem para proteção do sistema contra os processos corrosivos. (AKAFUAH et al., 2016; STREITBERGER; DÖSSEL, 2008). Nesta dissertação, somente estes dois últimos revestimentos descritos e suas principais características serão abordados.

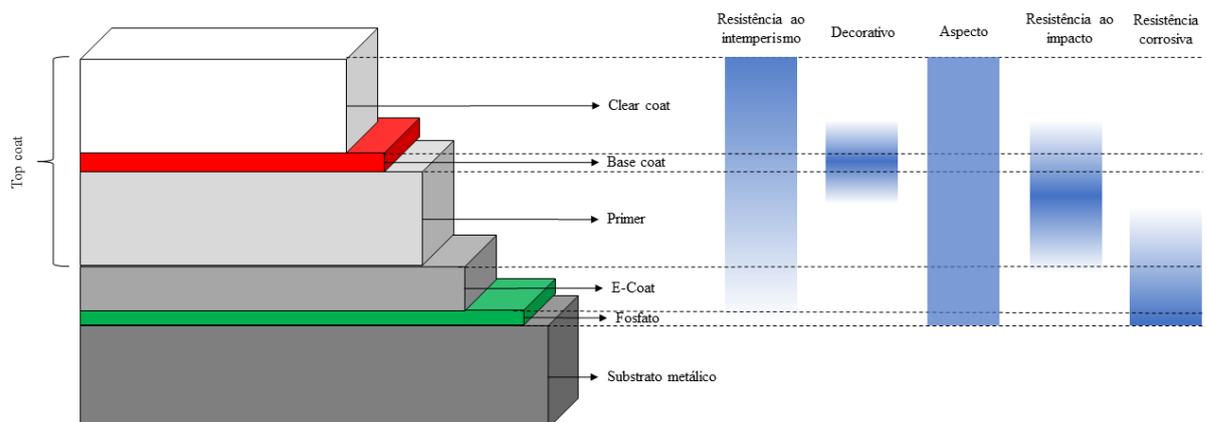


Figura 1.2: Representação do layout dos revestimentos aplicados no setor automotivo para atribuir as características protetivas e decorativas necessárias ao substrato metálico (adaptado de AKAFUAH et al., 2016).

## 1.2. Objetivos gerais do projeto

Diante do contexto apresentado anteriormente, a força motriz principal deste projeto se torna a compreensão e a avaliação dos processos corrosivos de cada um dos revestimentos anticorrosivos usualmente utilizados no setor automotivo. Os processos usuais de teste de performance contra corrosão aplicados, de uma forma geral nas indústrias, demandam muito tempo, como exemplo, a performance em névoa salina por 1000 h ou o ciclo estabelecido pela associação *Verband der Automobilindustrie* VDA 621-415 por 10 semanas (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008). A necessidade de respostas obtidas em algumas horas e a demanda de informações mais detalhadas sobre estas avaliações referentes ao processo corrosivo, torna a utilização das técnicas de polarização potenciodinâmica e a espectroscopia por impedância eletroquímica (EIE) opções alternativas mais viáveis. Além da maior velocidade na obtenção de resultados, estas técnicas trazem mais detalhamento para interpretar os distintos mecanismos de corrosão em seus respectivos substratos. Com isso, distintas etapas surgem e dentro delas alguns objetivos mais específicos foram planejados.

### 1.2.1. Objetivos específicos

1. Avaliar a performance contra corrosão dos substratos largamente utilizados no setor automotivo: CRS e HDG.
2. Correlacionar os resultados dos ensaios de corrosão de polarização potenciodinâmica e EIE com o ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.
3. Realizar uma análise de custo relativo em função dos revestimentos em estudo.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1. CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA DE PRÉ-TRATAMENTO**

#### **2.1.1. Estamparia dos metais**

Antes do início do processo de tratamento de superfícies automotivo, é de grande importância compreender as condições primárias dos substratos e suas transformações em partes da carroceria. De modo geral, o material metálico de uma carroceria é entregue pelas empresas siderúrgicas para as montadoras em forma de bobinas. Estas bobinas serão transformadas em suas respectivas partes através de etapas de corte, dobramento e conformação. Em todos estes estágios citados anteriormente, a utilização de óleos lubrificantes é essencial para evitar os processos corrosivos precoces e auxiliar na separação entre o substrato e o equipamento de estampagem, que é feito sob pressão (OMAR, 2011). Além da presença destes óleos, ao longo do processo de montagem da carroceria, o acúmulo de sujeiras particuladas, como poeira, respingos de solda e partículas metálicas, contribuirão para os processos de falhas nos processos seguintes de tratamento de superfície, caso alguns deles ainda continuem presentes no substrato em questão. Desta forma, a etapa de limpeza é considerada uma das mais importantes no processo de pintura automotivo (CLAUS; WENZ, 1981; OIL AND COLOUR CHEMISTS' ASSOCIATION, 1984; SANKARA NARAYANAN, 2005).

#### **2.1.2. Desengraxantes**

Como mencionado anteriormente, a principal função dos estágios de desengraxante é garantir a remoção dos óleos anticorrosivos, óleos de estamparia e partículas sólidas de origem variada da superfície dos substratos metálicos (CRAMER; COVINO, 2003). A presença dos dois primeiros contaminantes reduz a eficiência de deposição das demais camadas que serão aplicadas sobre o substrato, podendo ocasionar falhas adesivas e corrosivas. Já o último, poderá permanecer na superfície metálica após o processo de pintura e deverá ser removido manualmente, através do lixamento da camada de tinta, gerando reparos e retrabalhos excessivos na etapa de inspeção (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008). Estes estágios também tem a função de remover óxidos formados na superfície metálica e evitar que os contaminantes se depositem novamente ao final desta etapa (OIL AND COLOUR CHEMISTS' ASSOCIATION, 1984; SANKARA NARAYANAN, 2005).

Usualmente no setor automotivo, os banhos de desengraxantes são compostos por dois tipos de produtos concentrados: um produto de origem inorgânica (base alcalina) e um produto de origem orgânica (base de surfactantes). O produto de base alcalina possui em sua composição: hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, os quais são a fonte básica e são responsáveis pela hidrólise dos óleos do substrato (OIL AND COLOUR CHEMISTS' ASSOCIATION, 1984); silicatos, cuja função é inibir o ataque de substratos mais sensíveis em pH elevados, como o substrato HDG; fosfatos e polifosfatos, que agem como complexantes de cátions metálicos, como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ; e os gluconatos, que também são agentes complexantes, porém, voltados aos cátions metálicos que são eliminados do substrato

durante o processo de desengraxe, como exemplo, o  $Zn^{2+}$ . Para o produto a base de surfactantes, os surfactantes utilizados têm características não-iônicas e são moléculas do grupo do polietileno glicol ou polipropileno glicol. Estes grupos apresentam a melhor capacidade de emulsionar e remover o óleo que não foi consumido pela carga alcalina (CRAMER; COVINO, 2003).

### 2.1.3. Ativadores

O estágio de ativação se tornou obrigatório para os processos de conversão de fosfatos de zinco. Somente com o uso deste produto, é possível depositar uma camada de fosfato com cristais menores, uniformes, em menor tempo e menor temperatura (CRAMER; COVINO, 2003). Em 1943, Jernstedt descreveu a aplicação de um estágio anterior ao estágio de fosfato composto por um sal de titânio dissódio fosfato capaz de formar uma camada composta por cristais em toda a extensão do substrato, melhorando a resistência à corrosão e as propriedades adesivas do mesmo (JERNSTEDT, 1943). Desta forma, a implementação do sal de Jernstedt no tratamento de superfície se tornou um divisor de águas para os processos em larga escala, sendo utilizado ao longo das décadas de sua descoberta até os dias de hoje (GILES et al., 2009).

Um banho de ativador a base de titânio é composto por uma solução coloidal composta pelo sal  $Na_4TiO(PO_4)_2 \cdot 0-7 H_2O$ , que possui duas características a serem destacadas: sua prevalência na forma aniônica em meio aquoso e sua grande afinidade com cátions divalentes. Desta forma, quando o substrato é imerso neste banho, as partículas deste sal são adsorvidas na superfície metálica. Assim que este substrato entra em contato com o banho de fosfato de zinco, o processo de formação de núcleos de ativação para os cristais de fosfato irá ocorrer em duas etapas: primeiro, há a fixação das partículas coloidais através da neutralização delas, tornando-as menos solúveis em meio aquoso; e segundo, há a troca iônica entre os  $Ti^{4+}$  e o  $Zn^{2+}$ , que se encontram no banho de fosfato, formando agentes de nucleação para formação dos cristais em questão (TEGEHALL, 1990).

Uma característica negativa dos ativadores a base de titânio é a sua baixa estabilidade termodinâmica, a qual propicia a sua aglomeração em partículas maiores e a perda de sua performance. Assim, os efeitos de coagulação e sedimentação são usuais ao longo da vida útil destes ativadores. Frente a isso, novas formulações de ativadores a base de zinco são uma alternativa viável para contornar essa deficiência, graças a sua maior estabilidade ao longo do tempo (MIYAMOTO; NAKAZAWA; FUJIMOTO, 2004)

### 2.1.4. Fosfato Tricatiônico

Como mostrado no trabalho de revisão de Narayanan, S. (2005), o processo de fosfatização de superfícies metálicas vem sendo utilizado desde 1906 (SANKARA NARAYANAN, 2005), e ao longo das décadas, sua formulação foi aprimorada a fim de melhorar as propriedades adesivas e anticorrosivas destas superfícies em função das crescentes exigências do mercado automotivo

(DEBNATH, 2013). Vale ressaltar que a formulação utilizada em larga escala neste mercado é denominada de fosfato tricatiônico (JOHN HUFF; ZURILLA, 1986).

Usualmente, os banhos de fosfato tricatiônico são constituídos por uma solução ácida, proveniente do  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; por cátions divalentes, como  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ; por agentes acelerantes, como  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ; e por fluoretos livre para remoção de contaminantes, como  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  (CRAMER; COVINO, 2003). A fosfatização é um processo eletroquímico espontâneo que se inicia imediatamente quando o substrato metálico entra em contato com o banho ácido de fosfato. A essência deste processo é dada pela diferença de solubilidade em meio ácido entre os sais de fosfato com os cátions metálicos divalentes, cujo sais de fosfato primário solúveis são deslocados para os sais de fosfato terciários insolúveis. Desta forma, estes últimos sais são depositados na superfície metálica (RAMANAUSKAS, 2013).

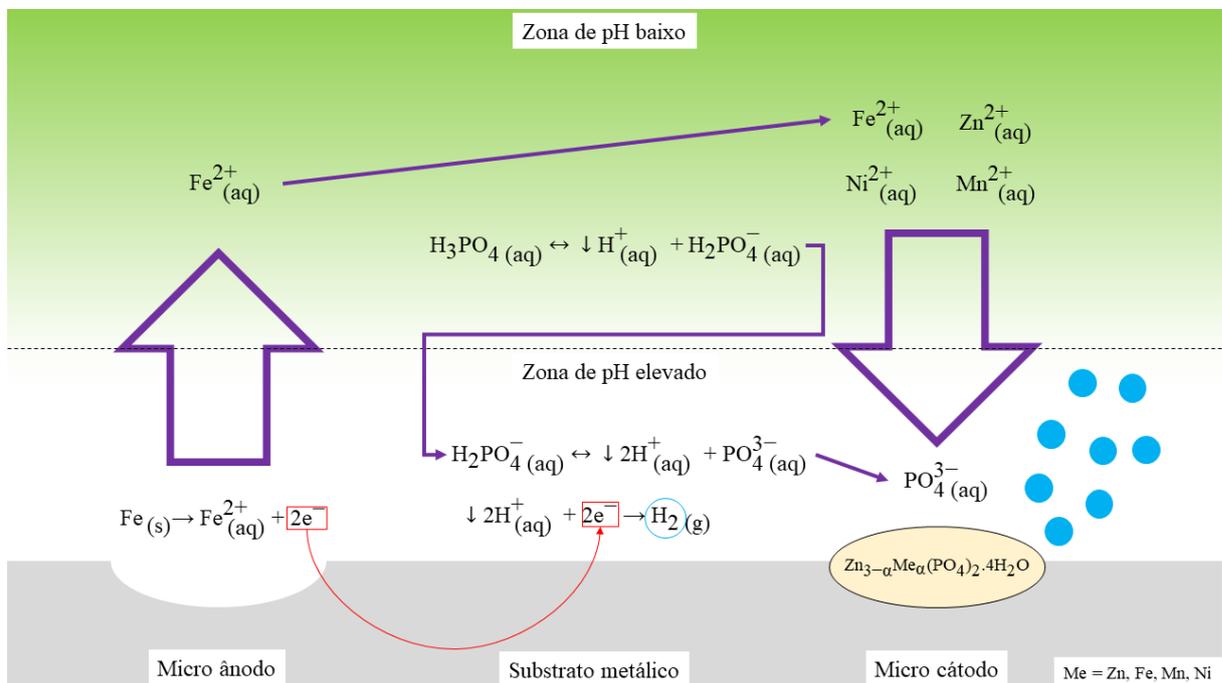
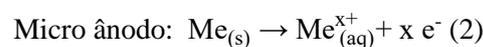
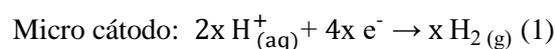


Figura 2.1: Representação esquemática para o processo de fosfatização. A seta vermelha representa o fluxo de elétrons, as setas roxas representam o fluxo iônico em solução e as circunferências azuis representam a movimentação de gases. (adaptado de AKHTAR; WONG; MITCHELL, 2006).

Conforme mostrada na Figura 2.1, a formação dos cristais de fosfato se inicia com a reação de redução do cátion  $\text{H}^+$ , o qual é transformado em gás hidrogênio, e a oxidação do substrato metálico, o qual é dissolvido em cátions metálicos. Desta forma, é possível caracterizar essas reações em regiões de micro cátodo e micro ânodo (ABDALLA et al., 2017; RAMANAUSKAS, 2013),



com  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Zn}$  ou  $\text{Al}$  e  $x = 2, 2$  ou  $3$ , respectivamente (CRAMER; COVINO, 2003).

O consumo de  $H^+$  nas regiões muito próximas da superfície metálica resulta em um aumento do pH do meio, e conseqüentemente, promove a dissociação do ácido fosfórico em sua espécie aniônica desprotonada, o  $PO_4^{3-}$ , como mostrada na Figura 2.1 (CRAMER; COVINO, 2003; SU; LIN, 2014).

Como dito anteriormente, há uma diferença de solubilidade entre os sais de fosfato de zinco primários e terciários em meio ácido, conforme é mostrada pelas Tabela 2.1 através das constantes do produto de solubilidade destes sais (CRAMER; COVINO, 2003):

Tabela 2.1: Constantes do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) para os sais primários e terciários de fosfato de zinco (CRAMER; COVINO, 2003).

Sal de fosfato de zinco	Produto de solubilidade ( $K_{ps}$ )
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$5 \cdot 10^{-36}$
$[ZnH_2PO_4]^+$	$10^{3,3}$
$ZnHPO_4$	$10^{1,6}$

Desta forma, a dissociação do ácido fosfórico em  $PO_4^{3-}$  na presença de  $Zn^{2+}$  favorece a formação de sais de fosfatos insolúveis na superfície metálica, com a composição típica de  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , chamado de hopeita (CRAMER; COVINO, 2003). Entretanto, a proporção da formação de hopeita será influenciada pela presença de outros cátions metálicos presentes na solução. Por exemplo, considerando que o metal tratado neste exemplo é um substrato aço-carbono, haverá a liberação de cátions  $Fe^{2+}$  na região de micro ânodo, como mostrado na Figura 2.1. Com isso, os cátions  $Fe^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  irão participar da fase de formação dos cristais, tornando-se também presente o sal de fosfato  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , chamado de fosfilita (TEGEHALL; VANNERBERG, 1991). Outros cátions já existentes na formulação do banho de fosfato tricatiônico, especificamente, os cátions  $Ni^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ , irão participar desse processo de precipitação, podendo formar sais com a composição variável, seguindo a fórmula de  $Zn_{3-\alpha}Me_{\alpha}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , com Me igual à Ni ou Mn (SATO, 1987).

Em um detalhamento maior, a presença de  $Ni^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  são importantes para o processo cinético de deposição dos cristais de fosfato. Naburo Satoh et al. (1987) demonstram em seu trabalho que o  $Mn^{2+}$  age como agente de nucleação para a formação dos cristais de fosfato. Tanto para os substratos zincados quanto para os substratos de aço-carbono, este cátion possui influência positiva no crescimento dos cristais de fosfato, entretanto, sua participação é maior na formação de cristais em substratos zincados. Como comentado anteriormente, substratos de aço-carbono terão uma concentração maior de  $Fe^{2+}$  na interface metal/solução na etapa de ataque ácido ao substrato, o que dificulta a participação dos cátions de menor concentração, como o  $Mn^{2+}$ , e favorece a formação do cristal de fosfilita. Já nos substratos zincados, a concentração de  $Mn^{2+}$  é mais expressiva devido à ausência do  $Fe^{2+}$  e sua participação na formação de cristais modificados de hopeita é favorecida

(SATO, 1987; SATO; MINAMI, 1988). Além disso, Hsiang-Yu Su et. al. (2014) identificaram o cristal  $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em um substrato eletro galvanizado tratado em um banho de fosfato contendo  $\text{Mn}^{2+}$  (SU; LIN, 2014).

Já a participação do cátion  $\text{Ni}^{2+}$  se difere no processo de fosfatização. Seu mecanismo de ação está relacionado com a formação de um par galvânico entre o  $\text{Ni}^{2+}$  e o substrato metálico. Tanto os substratos aço-carbono e galvanizados, por exemplo, serão oxidados pelo  $\text{Ni}^{2+}$ , conforme é indicado pelos potenciais de redução das espécies envolvidas, como mostrada na Tabela 2.2 (VANÝSEK, 2010):

Tabela 2.2: Potencial padrão de redução para as semi reações de redução para os cátions  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (VANÝSEK, 2010).

Semi reações de redução	Potencial padrão de redução ( $E^0$ )
$\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}_{(\text{s})}$	-0,257 V
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,447 V
$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,762 V

Desta forma, tanto a solubilização do ferro metálico quanto a solubilização do zinco metálico serão aceleradas pela presença de  $\text{Ni}^{2+}$ , auxiliando no processo de formação dos cristais de fosfato. Como consequência desse processo, o Ni será cementado ao redor do cristais de fosfato (DE FREITAS CUNHA LINS et al., 2006). Além disso, Hsiang-Yu Su et. al. (2014) também identificaram a presença de cristais  $\text{Zn}_{3-\alpha}\text{Ni}_\alpha(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , entretanto em uma quantidade menor quando comparado aos cristais análogos de manganês. É citado que a fração de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{\text{total}}$  é somente 26% enquanto a fração  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_{\text{total}}$  é de 89%, evidenciando a importância do  $\text{Ni}^{2+}$  como um agente de nucleação via par galvânico (SU; LIN, 2014).

Fisicamente, é possível identificar diferenças nas conformações desses cristais. Como é mostrada na Figura 2.2 pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (DEBNATH, 2013), os cristais formados em substrato aço-carbono apresentam geometrias mais regulares e menos alongadas quando comparados aos cristais formados em substratos galvanizados.

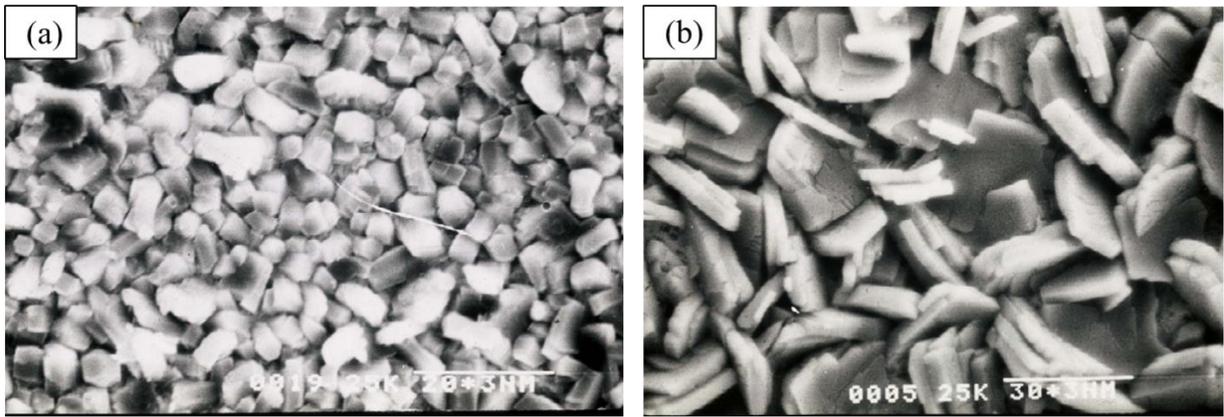


Figura 2.2: Imagens de MEV de fosfato tricatiônico para a) substrato aço-carbono e para b) substrato galvanizado (DEBNATH, 2013).

Esta diferença é intrínseca à composição dos cristais formados e seus sistemas cristalinos. Como discutido anteriormente, nos substratos aço-carbono haverá uma maior presença de cristais de fosfofilita e nos substratos galvanizados haverá uma maior presença de cristais de hopeita (RANI et al., 2012). Quando a estrutura cristalina de cada um destes cristais é analisada, observa-se que a fosfofilita apresenta o sistema cristalino monoclinico e a hopeita o sistema cristalino ortorrômbico, conforme mostrada na Figura 2.3 (HILL, 1977; HILL; JONES, 1976). Por conta destas características cristalinas, a técnica de Difratomia de Raios X (DRX) é viável para identificação destes cristais como encontrado na literatura (ABDALLA; RAHMAT; AZIZAN, 2013; RAMANAUSKAS, 2013; SINGH; RANI, 2014; TIAN et al., 2020)

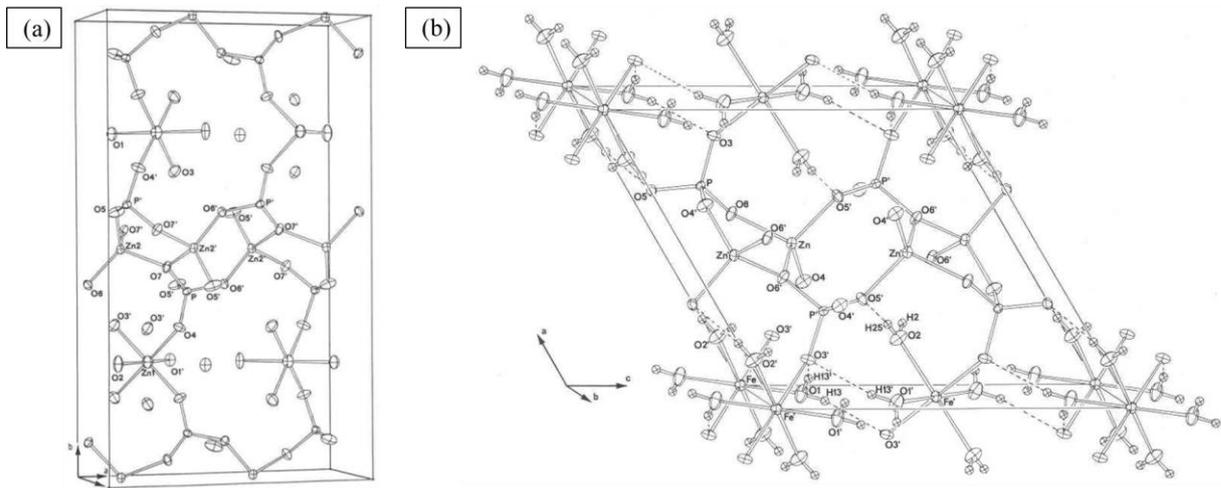


Figura 2.3: Representação do sistema cristalino dos cristais de (a) hopeita e (b) fosfofilita (HILL, 1977; HILL; JONES, 1976).

A caracterização da camada de fosfato é importante para avaliar a qualidade do processo de conversão. Através da técnica de MEV é possível avaliar o tamanho dos cristais de fosfato. Valores de tamanho de cristal entre 2 – 10  $\mu\text{m}$  são considerados aceitáveis para o processo de conversão com fosfatos tricatiônicos (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008). Além disso, a análise de peso de camada

também é utilizada como método avaliativo. O método consiste em mensurar a massa de sais depositada no substrato em função de sua área através da quantificação da massa da camada de fosfato antes e depois de um processo de decapagem. Valores de peso de camada entre 1,3 – 5,0 g/m<sup>2</sup> são considerados aceitáveis para o processo de conversão com fosfatos tricatiônicos (ABDALLA et al., 2017; STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

Por fim, é importante enfatizar outras duas características da camada de fosfato. Primeiramente, a natureza iônica da camada de fosfato confere a ela uma propriedade de isolante iônico e elétrico, com uma resistência na ordem de grandeza de 10<sup>6</sup> – 10<sup>7</sup> Ω.cm<sup>2</sup> (ÁCAMOVIĆ; DRAŽIĆ; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, 1995). Por conta disso, as reações de corrosão que poderão ocorrer no substrato metálico serão retardadas (FATHYUNES et al., 2017). Em segundo lugar, como a camada de fosfato é composta por vários cristais, ela também é constituída por diversos poros. Horst Gehmecker (2008) cita que, aproximadamente, 1% da área da camada de fosfato é composta por poros (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008). Assim, conclui-se que, majoritariamente, as reações que ocorrem no substrato metálico serão iniciadas entre os poros da camada de fosfato (ABDALLA; RAHMAT; AZIZAN, 2013).

## 2.2. CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA DE PINTURA POR ELETRODEPOSIÇÃO

Diferentemente dos processos de pintura convencional, a pintura *e-coat* ocorre pela aplicação de uma diferença de potencial e a passagem de corrente contínua entre o cátodo e o ânodo, onde ambos se encontram submersos no banho de tinta. Deste modo, a tinta poderá se depositar somente em um dos polos, sendo diferenciadas em tintas anódicas ou catódicas (OYABU et al., 1983).

As tintas *e-coat* surgiram nos anos 60, como um processo de melhoria significativo em relação as pinturas com tintas base solvente por imersão. Esta última apresentava grandes riscos para saúde, devido aos vapores orgânicos intensos, além dos riscos à explosões inerentes a sua alta solvência. Assim, as tintas *e-coat* foram desenvolvidas para suprir as necessidades de um processo de aplicação imersivo mais seguro, utilizando emulsões solúveis em água. Além disso, devido à natureza deste processo, superfícies metálicas com conformação complexa poderiam ser pintadas por toda sua extensão (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

Inicialmente, as tintas *e-coat* tinham características anódicas, porém, devido ao alto grau de dissolução metálica do substrato intrínseco a este processo, a proteção contra corrosão se mostrou inferior quando comparada as tintas catódicas (KRYLOVA, 2001). Assim, desde meados dos anos 70, as tintas *e-coat* catódicas são utilizadas em larga escala ao redor do mundo (AKAFUAH et al., 2016).

### 2.2.1. Composição da tinta *e-coat*.

De modo geral, as tintas *e-coat* catódicas são constituídas pela mistura em água de uma blenda de resinas catiônicas amino-epóxi, somado a um agente de *cross-link* a base de poli isocianato

bloqueado por álcoois alifáticos e uma pasta concentrada em cargas e pigmentos dispersos em uma resina de moagem catiônica amino-epóxi (BAKHTIARY-NOODEH; MORADIAN; RANJBAR, 2017; FETTIS, 1995; MCCOLLUM; MAUER, 1990; VALK et al., 1996; WICKS; WICKS, 2001). A Figura 2.4 (a) mostra uma representação química da resina e na Figura 2.4 (b) uma representação química de um agente de *cross-link*:

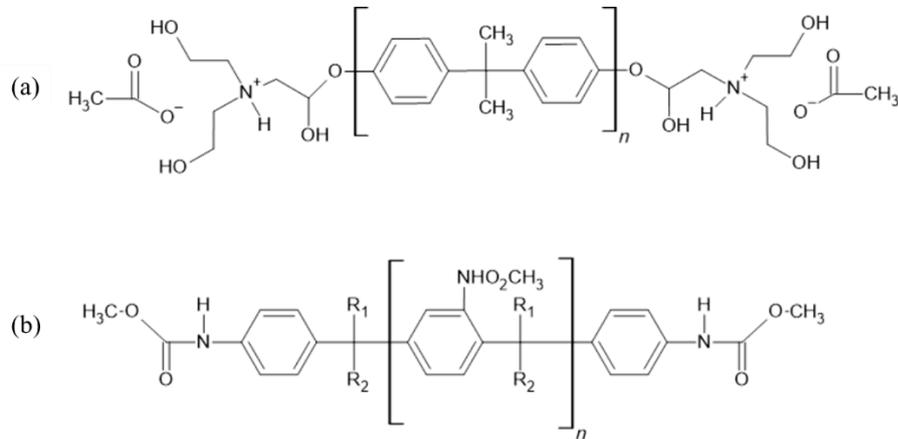


Figura 2.4: Representação química (a) de uma resina catiônica amino-epóxi com seu contra íon acetato (WICKS; WICKS, 2001) e (b) de um agente de *cross-link* poli isocianato bloqueado por um metanol (adaptado de MCCOLLUM; MAUER, 1990).

Tipicamente, a pasta catiônica é constituída por pigmentos, como TiO<sub>2</sub> que proporciona o preenchimento do filme de tinta e melhor resistência mecânica; negro de fumo que atribui a coloração preta ou cinza a pasta (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008); alumínio silicato que aumenta a performance contra corrosão do filme de tinta aplicado (FAYOMI et al., 2018); e um catalisador organometálico que acelera a reticulação da tinta durante o processo de cura (MORIARITY; GEIGER, 1983; SILVA; BORDADO, 2004).

Como dito inicialmente, a junção da blenda e da pasta em água deionizada, obrigatoriamente, constitui a montagem de um banho de tinta *e-coat*. Usualmente, a relação de adição entre pasta e blenda é na ordem de 1:4 à 1:5 (FETTIS, 1995). Isto resulta em um banho constituído por uma dispersão coloidal de micelas com cargas positivas em seu exterior e toda a parcela de resinas, pigmento e catalisadores no seu interior (BESRA; LIU, 2007), conforme mostrada na Figura 2.5:

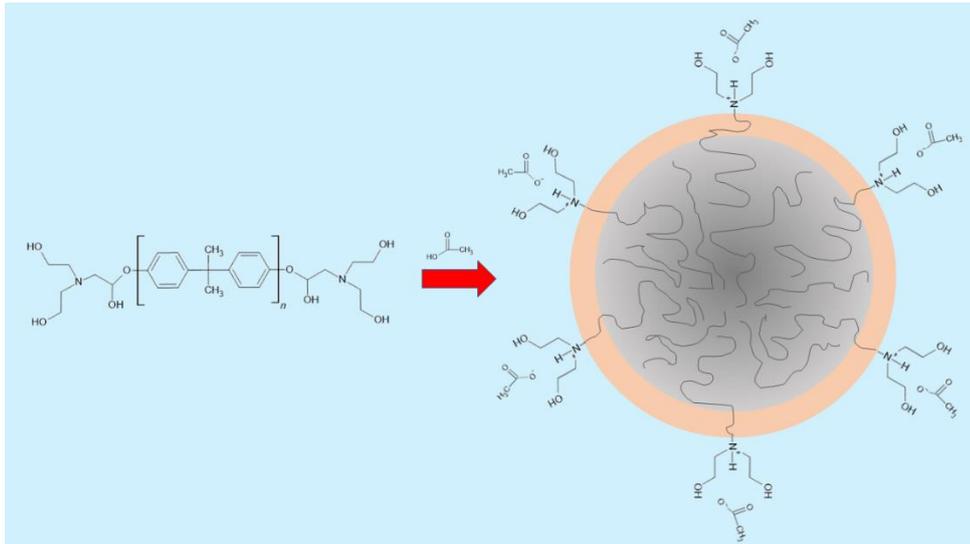


Figura 2.5: Representação esquemática da formação da micela da dispersão coloidal da mistura da blenda e da pasta em meio aquoso acidificado pelo ácido acético. A circunferência bege representa a fronteira entre os grupos funcionais com carga positiva da blenda. A circunferência cinza representa toda a parte de pigmentação, cargas e catalisador (adaptado de FEOLA; GOBEC, 2005; SUZUKI et al., 2003).

### 2.2.2. Mecanismo de pintura *e-coat*

O processo de pintura *e-coat* é dado por um processo imersivo. Imerso no banho de tinta encontram-se o cátodo, o eletrodo o qual a tinta será depositada, e o ânodo, cuja função é atuar como contra eletrodo para este processo. Um equipamento retificador é conectado entre os dois eletrodos, em seus respectivos polos, gerando um campo elétrico de corrente contínua (BESRA; LIU, 2007). AĆAMOVIĆ et. al. (1995), propõe que a deposição da tinta no cátodo pode ser dividida em 5 etapas (AĆAMOVIĆ; DRAŽIĆ; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, 1995) e esquematizada na Figura 2.6:

1. Hidrolise da água: no cátodo, a água irá reduzir, formando o gás  $H_2$  e o ânion  $OH^-$ . No ânodo, ocorrerá a oxidação da água para balancear o sistema em suas cargas, formando o gás  $O_2$  e cátion  $H^+$ .
2. Migração das micelas: a presença do campo elétrico promove a movimentação de massa em direção ao cátodo, graças a presença das cargas positivas ao redor das micelas.
3. Neutralização e coagulação das micelas: quando as micelas chegam na superfície do cátodo, elas encontram um ambiente com pH elevado devido à presença dos ânions  $OH^-$ . Assim, os grupos amina protonados ao redor das micelas são neutralizados, tornando-as insolúveis na superfície do cátodo.
4. Remoção da água por eletrosmose: no interior do filme de tinta que se depositou, o campo elétrico atinge valores na ordem de  $10^5$  V/cm, o qual exerce uma pressão eletrosmótica capaz de remover a água presente entre as micelas durante a deposição (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

5. Aglutinação e isolamento da superfície: a camada de tinta cresce exponencialmente nos primeiros instantes das etapas descritas anteriormente. Esse fenômeno de aglutinação propicia o aumento da resistência entre o cátodo e a tinta, tornando a corrente de aplicação constante após atingir a resistividade máxima do filme. A partir desse ponto, a camada de tinta cresce linearmente, conforme mostrada na Figura 2.7.

Após a pintura, a superfície metálica com a tinta depositada necessita ser submetida ao processo de cura para que as propriedades mecânicas e corrosivas atinjam o seu potencial máximo, conforme será apresentada na seção seguinte (AKAFUAH et al., 2016).

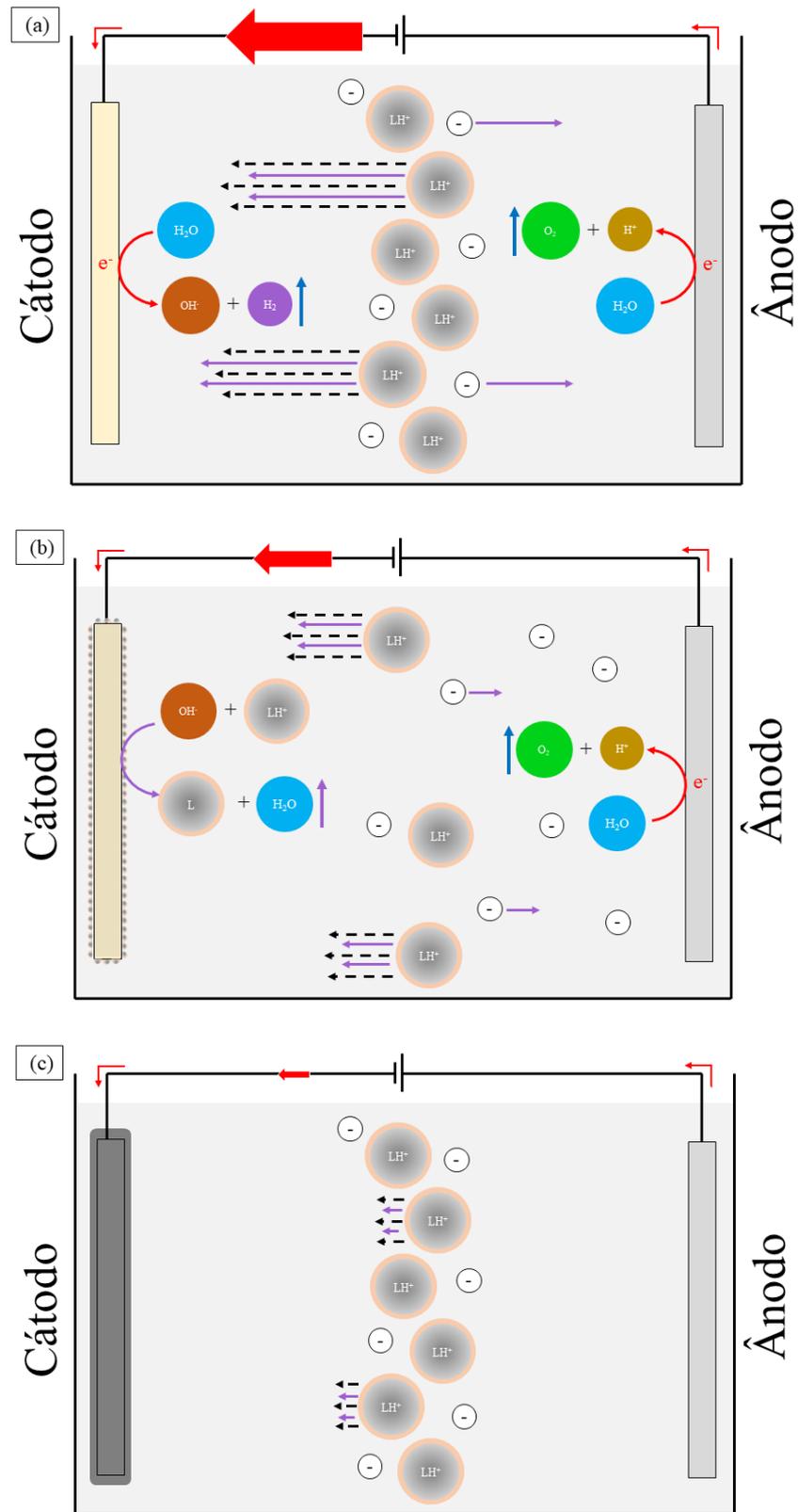


Figura 2.6: Representação simplificada das etapas de deposição do filme de *e-coat* no cátodo e as reações de oxidação da água no ânodo, onde (a) representa as etapas de hidrólise da água e migração das micelas; (b) representa a neutralização e coagulação das micelas e a remoção da água por eletrosmose; e (c) representa a aglutinação e isolamento da superfície. As setas em vermelho representam o fluxo de elétrons. As setas azuis representam a liberação de gases. As setas roxas representam o fluxo de moléculas ou íons em meio aquoso. As setas pretas tracejadas representam a força do campo elétrico sobre as micelas (adaptado de BROCK, 2017; FETTIS, 1995; SUZUKI et al., 2003).

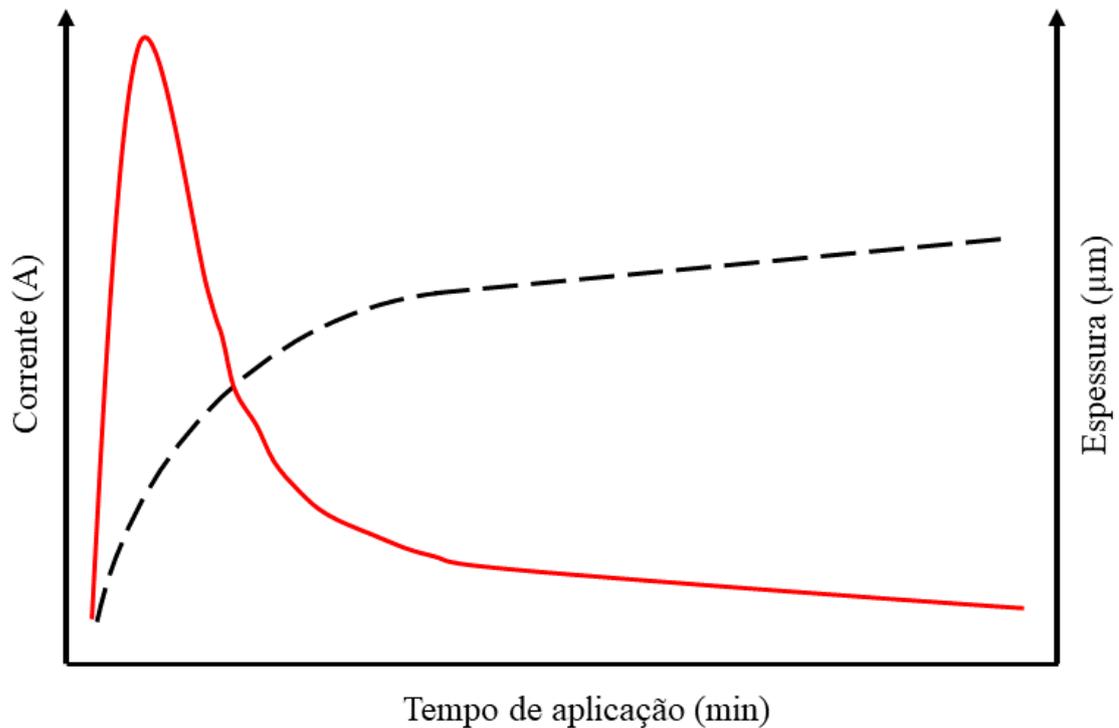


Figura 2.7: Representação gráfica do isolamento da camada de *e-coat* depositada indicada pela corrente em função do tempo de aplicação e o crescimento da camada depositada indicada pela espessura em função do tempo (adaptado de STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

### 2.2.3. A cura da tinta *e-coat*

O processo de cura da tinta *e-coat* ocorre no interior de uma estufa do tipo de convecção de ar. Nos momentos iniciais desse processo, o filme depositado sobre o substrato apresenta a redução de sua viscosidade (DANNINGER et al., 1990). Nesta fase, a tinta *e-coat* irá se alastrar sobre a superfície, melhorando o aspecto do filme após a cura e poderá facilitar que bolhas de gás  $H_2$  presentes no interior do filme possam ser liberadas. (OKADA et al., 2005). Assim que o substrato atinge a temperatura de 160 – 170 °C, inicia-se o processo de reticulação do filme (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

Conforme citado na seção 2.2.1, a tinta *e-coat* possui em sua composição os agentes de *cross-link* de poli isocianato bloqueado por álcoois alifáticos. Esses agentes se encontram bloqueados para evitar que o processo de reticulação do filme ocorra antes dessa etapa. Desta forma, quando o substrato atinge a temperatura inicial de reticulação, estes álcoois são volatizados, tornando os grupos isocianatos disponíveis para reagir com os grupos OH que se encontram distribuídos pela resina base (WICKS; WICKS, 2001). Esta reação também é acelerada pela presença dos catalisadores organometálicos, a base de estanho, que se encontram na pasta de *e-coat*. A Figura 2.8 ilustra o mecanismo deste processo:

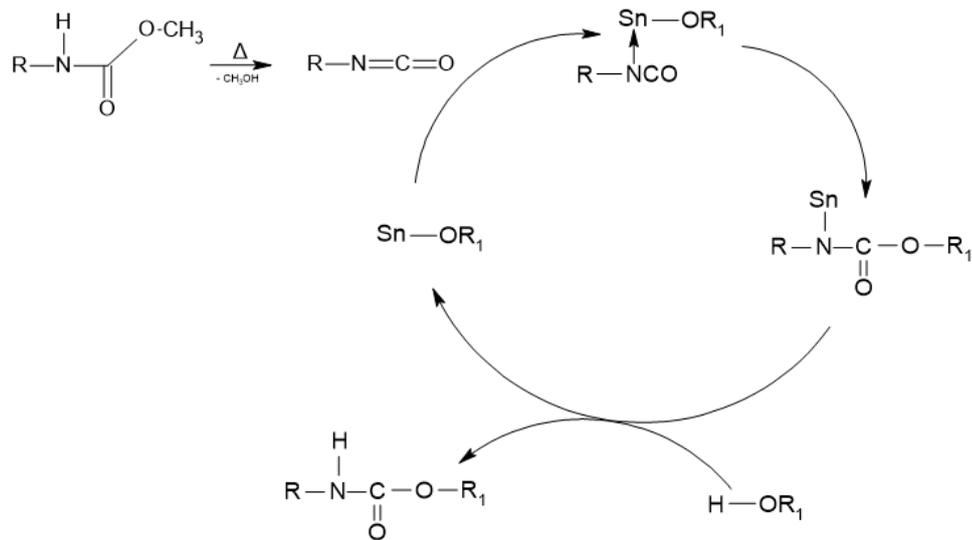


Figura 2.8: Esquema do mecanismo de reação de *cross-link* da resina base com o poli isocianato bloqueado por um metanol, evidenciando seu desbloqueio em temperatura elevada e participação do catalisador a base de estanho neste processo. (adaptado de BRITAIN; GEMEINHARDT, 1960; SILVA; BORDADO, 2004).

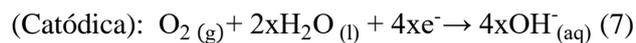
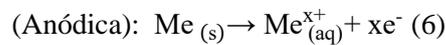
Assim, quando o filme atinge a temperatura de transição vítrea, ele apresenta uma elevação de sua viscosidade e o processo de cura está finalizado (BAKHTIARY-NOODEH; MORADIAN; RANJBAR, 2017). Em média, são necessários 10 – 20 minutos a partir do instante que o metal atinge a temperatura citada anteriormente. Ao final deste processo, no máximo, perde-se 18% da massa do filme depositado (STREITBERGER; DÖSSEL, 2008).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. O processo corrosivo

A corrosão de materiais é um fenômeno natural de deterioração que ocorre espontaneamente quando estes materiais são submetidos a ambientes reativos. Elementos como humidade, presença de oxigênio e ânions cloretos favorecem esse processo. Em materiais metálicos, as reações eletroquímicas corrosivas tendem a transformá-los em suas espécies mais estáveis, como as formas de óxidos, hidróxidos e sais. Assim, é possível compreender o processo corrosivo de espécies metálicas como o retorno destas espécies para o seu estado natural após serem submetidas as transformações metalúrgicas (AHMAD, 2006; POPOV, 2015).

Em um sistema aquoso com pH neutro, as reações de corrosão podem ser divididas em duas reações eletroquímicas principais:



Em uma representação gráfica, mostrada na Figura 3.1, no qual uma gota de água é sobreposta sobre a superfície metálica, é possível observar que a reação anódica ocorre no centro da gota e a reação catódica ocorre nas extremidades da gota.

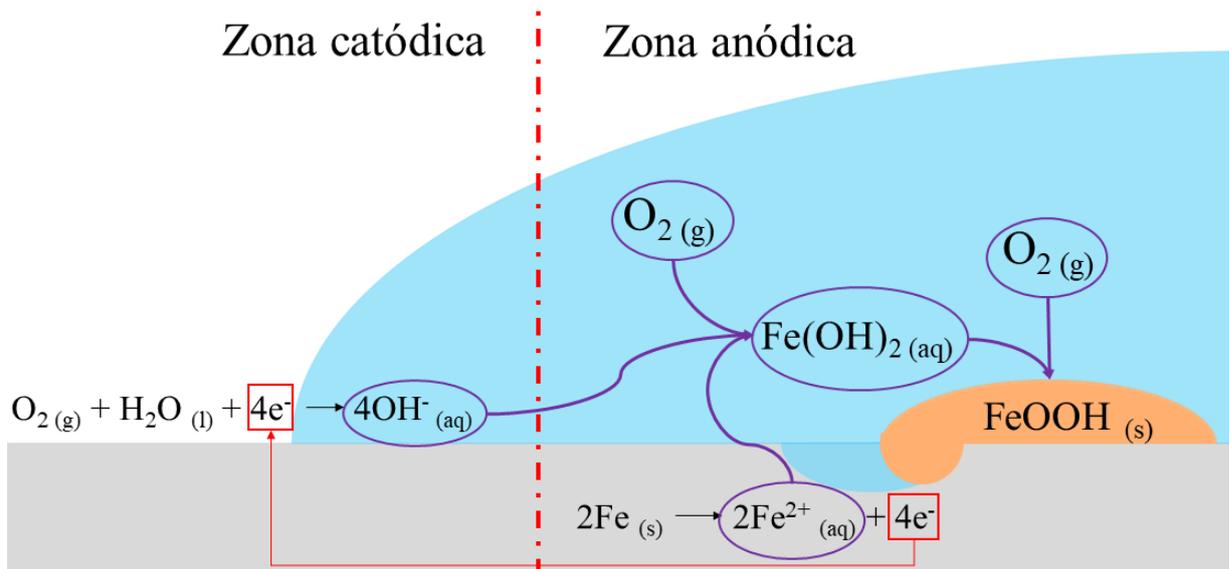


Figura 3.1: Representação gráfica do processo corrosivo em um substrato aço-carbono, evidenciando a presença da zona anódica no interior do sistema corrosivo e a zona catódica ao redor da zona anódica.

A seta vermelha indica a transferência de elétrons. As setas roxas indicam a transferência de massa (adaptado de AHMAD, 2006).

Após o início do processo corrosivo, os intermediários e os produtos serão definidos pelas variáveis físico-químicas do meio. Como exemplificação da complexidade deste processo,

a Figura 3.2 mostra as possibilidades do processo corrosivo em substratos aço-carbono (MISAWA et al., 1971):

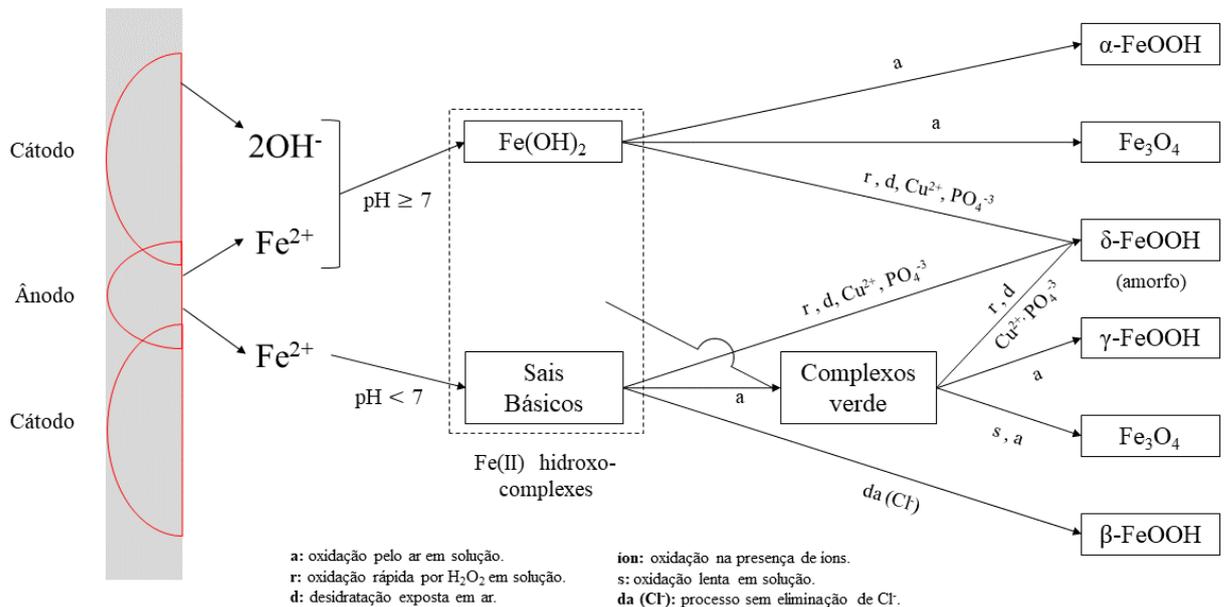


Figura 3.2: Diagrama dos intermediários e produtos de corrosão em função das variáveis presentes no meio corrosivo (adaptado de MISAWA et al., 1971).

### 3.2. Corrosão em substrato aço-carbono

Os mecanismos de corrosão em substratos de aço-carbono são objetos de estudo para diversos pesquisadores ao longo dos anos. Como dito anteriormente, a presença de cada um deles depende da composição do meio no qual o substrato está presente (MORCILLO et al., 2015b). A Tabela 3.1 mostra os produtos corrosivos relevantes em função de sua composição:

Tabela 3.1: Classificação dos produtos corrosivos para substratos aço-carbono em função de sua nomenclatura e composição (adaptado de MISAWA; HASHIMOTO; SHIMODAIRA, 1974; MORCILLO et al., 2015b).

Nomenclatura	Composição
Lepidocrocita	$\gamma$ -FeOOH
Goethita	$\alpha$ -FeOOH
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Akaganéita	$\beta$ -FeOOH
Ferroxita	$\delta$ -FeOOH

Tipicamente, a  $\gamma$ -FeOOH, a  $\alpha$ -FeOOH e a  $\text{Fe}_3\text{O}_2$  são as formas mais encontradas na ferrugem. É importante frisar que a  $\text{Fe}_3\text{O}_2$  tende a ser encontrada nas partes interiores da ferrugem porque trata-se de um produto formado em concentrações menores de oxigênio (MORCILLO et al., 2015a).

Além destas 3 espécies encontradas no processo corrosivo, existem outras duas as quais merecem destaque, sendo elas a  $\beta$ -FeOOH e a  $\delta$ -FeOOH. A presença de  $\beta$ -FeOOH está relacionada com o processo corrosivo em presença de névoa salina e a presença de  $\delta$ -FeOOH está relacionada com a participação de elementos anticorrosivos, como o ânion  $\text{PO}_4^{3-}$  (MISAWA; HASHIMOTO; SHIMODAIRA, 1974).

A formação da  $\beta$ -FeOOH necessita de um ambiente levemente ácido para se iniciar e a presença dos ânions  $\text{Cl}^-$  intensificam a hidrólise da água devido à estabilidade de cargas entre as espécies iônicas presentes no meio, proporcionando a formação de cátions  $\text{H}^+$ . A partir desse ponto, as espécies hidróxido-clorato ferrosas, como  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , são formadas e oxidadas para os Complexos Verdes (CV) ricos em  $\text{Cl}^-$ , como o  $\text{Fe}_4(\text{OH})_8\text{Cl}$ . Os CVs são submetidos aos processos oxidativos, dando origem ao  $\beta$ -FeOOH (MISAWA; HASHIMOTO; SHIMODAIRA, 1974; MORCILLO et al., 2015a).

Comparativamente, a espécie  $\beta$ -FeOOH apresenta um potencial de redução para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  maior do que para  $\gamma$ -FeOOH e  $\alpha$ -FeOOH, caracterizando a primeira espécie como um acelerante para o processo corrosivo. Isto se deve ao fato de que sua morfologia no formato de bastões e *spindle shape* confere ao material depositado uma estrutura mais porosa que os demais. Desta forma, o ingresso de água e oxigênio são facilitados e o processo corrosivo ocorre mais rapidamente (MORCILLO et al., 2015a; SONG et al., 2017)

Em contrapartida aos efeitos promotores da corrosão pelos ânions  $\text{Cl}^-$ , ânions como  $\text{PO}_4^{3-}$  promovem a formação de espécies que desaceleram os processos corrosivos. A principal delas em substratos aço-carbono é a  $\delta$ -FeOOH. Misawa et. al (1971) mostraram que, independentemente do hidróxido de ferro de partida ou do pH do meio, o ânion  $\text{PO}_4^{3-}$  catalisa a formação desta espécie. Ao contrário da  $\beta$ -FeOOH, a  $\delta$ -FeOOH apresenta uma morfologia amorfa, o que confere uma estrutura homogeneia com maior compactação quando depositado no substrato. Com isso, o ingresso dos elementos corrosivos são diminuídos (MISAWA et al., 1971).

Neste contexto, considerando a presença da camada de fosfato, é possível sugerir a sua ação no processo de proteção contra corrosão. Como dito na seção 2.4, fisicamente, a camada de fosfato reduz os processos corrosivos graças a formação de cristais, restringindo o acesso dos elementos oxidantes ao substrato metálico, além de servir como uma barreira isolante devido ao seu caráter iônico. Uma outra propriedade dos cristais de fosfato de zinco é a sua solubilidade elevada nas regiões catódicas e anódinas, principalmente na presença de  $\text{NaCl}$  (AMIRUDIN; THIERRY, 1996). Assim, é possível atribuir que a solubilização parcial dos cristais de fosfato irá liberar ânions  $\text{PO}_4^{3-}$ , forçando a formação da espécie  $\delta$ -FeOOH de menor propagação da corrosão.

### 3.3. Corrosão em substrato galvanizado

O processo corrosivo dos substratos galvanizados se inicia através do par galvânico entre metal, água e oxigênio, conforme descrito anteriormente na seção 3.1. Entretanto, a composição dos produtos corrosivos possui grande dependência das condições do meio os quais esses substratos foram submetidos. Na Tabela 3.2 mostram-se os possíveis produtos de corrosão encontrados nos substratos HDG quando submetidos em diferentes condições ambientais (PERSSON; THIERRY; KARLSSON, 2017):

Tabela 3.2: Classificação dos produtos corrosivos para substratos HDG em função de sua nomenclatura, composição e nichos ambientais (adaptado de PERSSON; THIERRY; KARLSSON, 2017).

Nomenclatura	Composição	Nicho ambiental
Simonkollita	$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$	Marítimo
Hidrozincita	$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	Urbano/Industrial/Marítimo
Gordaita	$Zn_4(SO_4)(OH)_6Cl \cdot 6H_2O$	Industrial/Marítimo
Zinco hidróxido sulfato	$Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$	Urbano/Industrial

É importante destacar o processo corrosivo dos substratos galvanizados em um ambiente com alta concentração de NaCl. Conforme mostrada na Figura 3.3 (a), o processo de oxidação se inicia pela formação do par galvânico, no qual o ânodo apresenta a reação de oxidação do substrato galvanizado em cátions  $Zn^{2+}$  e o cátodo apresenta a reação de redução do oxigênio em ânions  $OH^-$ . A presença destas cargas promove o transporte dos íons  $Cl^-$  e  $Na^+$ , respectivamente, para a região anódica e catódica. Desta forma, próximo a região anódica, os produtos de corrosão formados serão dados pela  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$ , majoritariamente, e a zincita ( $ZnO$ ) (DE AZEVEDO ALVARENGA; DE FREITAS CUNHA LINS, 2016).

Já na região catódica, a migração do cátion  $Na^+$  gera uma diferença de gradiente de transporte de massa no sentido externo a borda da gota e o pH mais elevado nesta região favorece a redução da tensão superficial do substrato. Estes dois efeitos resultam em uma força expansiva, denominada de *secondary spreading* (SS), que amplia a área da gota. Desta forma, observa-se o aumento da área catódica e a taxa de corrosão aumenta significativamente, conforme evidenciado por Chen et al. (2008) e Neufeld et al. (2002) em seus respectivos trabalhos e exemplificado na Figura 3.3 (b) (CHEN; PERSSON; LEYGRAF, 2008; NEUFELD et al., 2002).

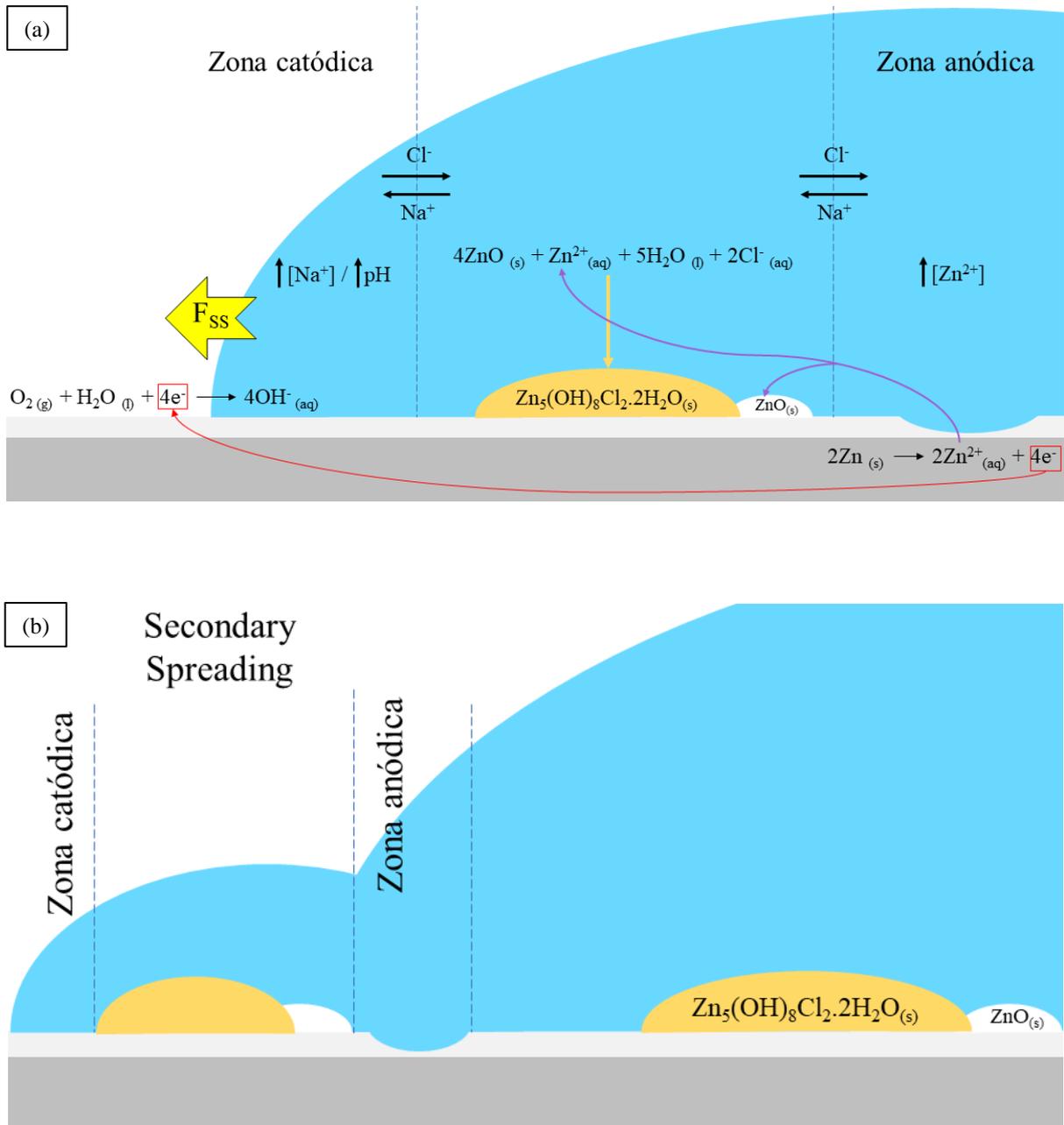
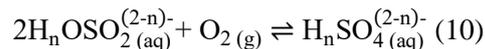
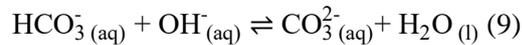
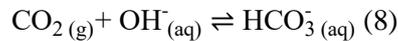


Figura 3.3: (a) Representação esquemática do processo corrosivo no substrato HDG em meio salino.

Está evidenciado a movimentação dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  em relação as zonas catódica e anódica, respectivamente. Há a formação dos produtos de corrosão e o início da força de expansão do sistema corrosivo (FSS). (b) Ilustra o resultado da expansão do sistema corrosivo, formando uma nova zona catódica e anódica (adaptado de CHEN; PERSSON; LEYGRAF, 2008; NEUFELD et al., 2002).

Em uma via contrária ao *secondary spreading*, a presença de espécimes gasosas da atmosfera como CO<sub>2</sub> e SO<sub>4</sub> retardam este fenômeno. Ambas as espécies possuem a capacidade de reduzir o pH do meio da zona catódica, devido à formação de seus respectivos ácidos, como mostrado nas reações a seguir (CHEN; PERSSON; LEYGRAF, 2008; NEUFELD et al., 2002):



Em ambientes com as presenças desses elementos atmosféricos, é possível encontrar produtos de corrosão como a Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a Zn<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>Cl.6H<sub>2</sub>O e o (Zn<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O) (PERSSON; THIERRY; KARLSSON, 2017).

Considerando as influências destes elementos no processo corrosivo dos substratos galvanizados, é possível sugerir que a solubilização dos cristais de fosfato na região catódica terá a capacidade de evitar o aumento do pH desta região, reduzindo o fenômeno de *secondary spreading*.

### 3.4. Corrosão em substratos revestidos

O processo corrosivo em substratos revestidos está intimamente ligado a capacidade de difusão do eletrólito e dos elementos oxidantes até o substrato metálico (SCHWEITZER, 2010). Revestimentos orgânicos, como as tintas *e-coat*, apresentam permeabilidade que possibilitam este processo de difusão (BAKHTIARY-NOODEH; MORADIAN; RANJBAR, 2017). Já quando a camada de revestimento sofre algum dano é possível haver a exposição da camada de fosfato ou até mesmo o substrato metálico, aumentando a taxa de ingresso destes agentes corrosivos (AMIRUDIN; THIERRY, 1996).

Além disso, o processo corrosivo também irá depender das características do meio em que o substrato é submetido. A presença de variações de umidade e atmosfera salina são exemplos os quais irão ditar os possíveis mecanismos corrosivos. Amirudin e Thierry (1996) descrevem dois principais mecanismos observados em alguns ciclos corrosivos usualmente utilizados para a avaliação corrosiva dos substratos (AMIRUDIN; THIERRY, 1996).

O primeiro mecanismo, denominado de delaminação catódica, ocorre na interface revestimento/substrato. Como visto anteriormente, as reações corrosivas catódicas liberam grupos OH<sup>-</sup>, que proporcional o aumento do pH do meio e o transporte de cargas positivas, como Na<sup>+</sup>, formando um *front* corrosivo catódico. Assim, as camadas de fosfato tricatiônico e da tinta *e-coat* são atacadas por esse meio alcalino, reduzindo a adesão dos revestimentos com o substrato metálico (LAMBERT et al., 1985). Além disso, o fenômeno do transporte das cargas positivas promove o

deslocamento do eletrólito para regiões distantes à região anódica, aumentando o efeito da delaminação (SØRENSEN et al., 2010). Somado a isso, a presença de ciclos com baixa umidade favorecem a precipitação dos íons solúveis nesta interface, ocasionando a delaminação mecânica e intensificando ainda mais o processo corrosivo (AMIRUDIN; THIERRY, 1996).

O segundo mecanismo, denominado de *undermining* anódico, normalmente, ocorre em substratos zincados que apresentam o substrato aço-carbono exposto ao meio corrosivo (OGLE; MOREL; MEDDAHI, 2005). Nesta configuração, a camada de zinco se torna o ânodo frente ao substrato de ferro. Desta forma, o *front* corrosivo tem caráter anódico e os produtos de corrosão se expandem no interior do defeito, gerando uma delaminação mecânica na interface revestimento/substrato (AMIRUDIN; THIERRY, 1996). Shastry e Townsend (1989) mostram que o processo de *undermining* ocorre em substratos aço-carbono quando estes são submetidos em ambientes com restrição do eletrólito ao defeito. Quando este substrato é submetido em câmara úmida, há uma limitação de acesso do eletrólito que impossibilita os efeitos de delaminação catódica. Assim, o processo corrosivo se assemelha ao descrito anteriormente (SHASTRY; TOWNSEND, 1989).

Por fim, se for considerada a complexidade dos fenômenos atmosféricos agindo sobre os substratos revestidos, como alterações na umidade, presença de névoa salina, variações térmicas etc., espera-se que estes mecanismos corrosivos coexistam em função das condições de cada uma destas variáveis. Como exemplo, Amirudin e Thierry (1996) correlacionaram estes dois mecanismos em função dos testes cíclicos aplicados para a avaliação dos processos corrosivos em sistemas de pintura automotiva, como mostrada na Tabela 3.3 (AMIRUDIN; THIERRY, 1996):

Tabela 3.3: Classificação do tipo de mecanismo corrosivo proposto em função dos tipos de testes corrosivos para substratos galvanizados (AMIRUDIN; THIERRY, 1996).

<b>Mecanismo corrosivo proposto</b>	<b>Tipo de teste corrosivo</b>
Delaminação catódica.	Exposição atmosférica (salina), teste cíclico.
<i>Undermining</i> anódico.	Exposição atmosférica, ciclo <i>scab</i> , corrosão de campo, teste cíclico.
<i>Undermining</i> anódico, delaminação mecânica.	Exposição atmosférica (salina), teste cíclico.
<i>Undermining</i> anódico, delaminação catódica.	Névoa salina, teste cíclico.
<i>Undermining</i> anódico alternado para delaminação catódica.	Teste cíclico GM.

### 3.5. Técnicas avançadas para análise da performance contra corrosão

#### 3.5.1. Análises das curvas de polarização potenciodinâmica

A técnica de polarização potenciodinâmica permite avaliar os efeitos cinéticos das reações de corrosão de um eletrodo em função da variação do potencial a partir do potencial de equilíbrio deste conjunto em análise (BAGOTSKY, 2006). A grandeza responsável pela medida da velocidade das reações que ocorrem na superfície deste eletrodo é denominada de densidade de corrente ( $i / [\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]$ ). Quando uma reação de oxirredução se encontra no equilíbrio, tem-se que tanto a reação catódica quanto a reação anódica possuem a mesma velocidade de reação, e desta forma,  $i_a = -i_c = i_o$ , onde  $i_o$  é denominada como densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2002). Neste mesmo ponto  $i_o$ , também se atribui um valor de potencial de equilíbrio ( $E_o / [\text{V}]$ ), cujo valor é determinado através do intermédio dos potenciais de equilíbrio das semirreações catódicas e anódicas (OSÓRIO, 2004).

Tendo como referência o potencial de equilíbrio, é possível impor um potencial externo, o qual irá exercer uma sobretensão ( $\eta$ ) sobre o eletrodo, tornando-o polarizado. Caso o valor da sobretensão seja positivo, tem-se uma polarização anódica; caso o valor da sobretensão seja negativo, tem-se uma polarização catódica (WOLYNEC, 2002). A partir deste conceito, a técnica de polarização potenciodinâmica irá registrar as variações de densidade de corrente sobre o eletrodo em ambos os segmentos da polarização, cujo resultado pode ser expresso por um gráfico de  $\log i$  vs.  $E$  (STANSBURY; BUCHANAN, 2000), como representada na Figura 3.4:

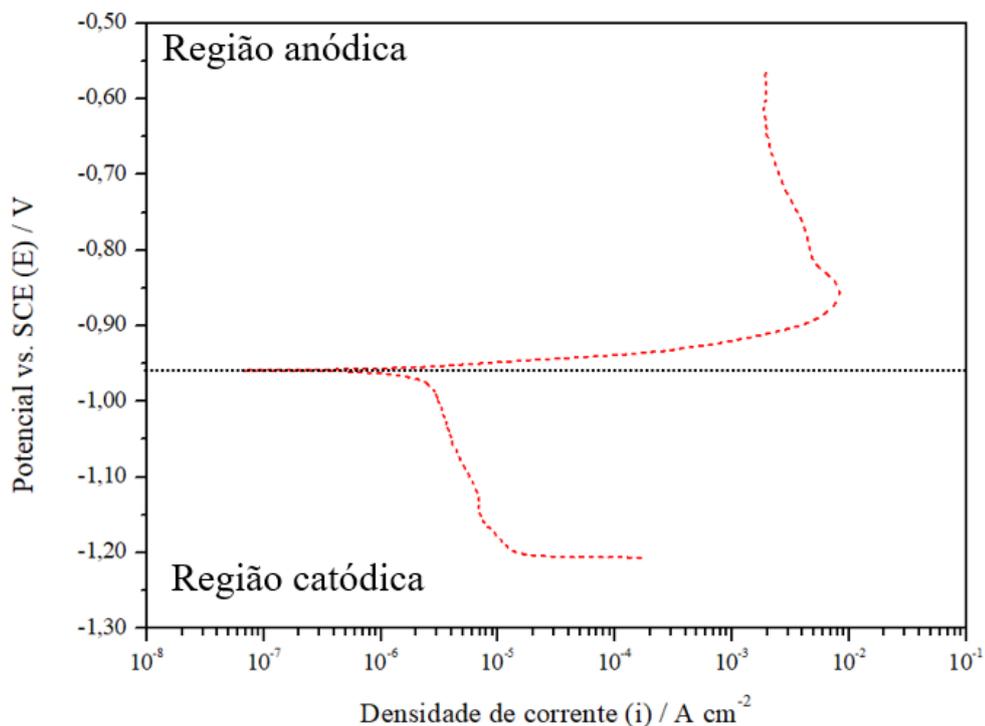


Figura 3.4: Resultado de polarização potenciodinâmica expresso em um gráfico  $\log i$  vs.  $E$ .

Para valores de potencial inferiores ao potencial de equilíbrio, encontra-se a região catódica. Nesta região são registradas as reações de redução de oxigênio e as reações de redução de outros elementos presentes no meio, como a redução da água em hidrogênio. Já para valores de potencial superiores ao potencial de equilíbrio, encontra-se a região anódica. Nesta região são registradas as reações de oxidação do metal, os efeitos de passivação pela formação dos produtos de oxidação e a solubilização deles em potenciais mais elevados.

Para sistema corrosivos, através do gráfico  $\log i$  vs.  $E$  é possível aplicar a metodologia da extrapolação de Tafel para determinação da densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ). A metodologia é aplicável para reações onde a formação dos produtos é mais favorável do que a reação inversa. Desta forma, a relação entre potencial e densidade de corrente é dada por:

$$E = a + b \times \log i \quad [1]$$

onde termos,  $a$  e  $b$  como constantes, e quando  $i = i_{\text{corr}}$ , tem-se que  $E = E_{\text{corr}}$  (MCCAFFERTY, 2005). De forma gráfica, a identificação do  $i_{\text{corr}}$  é dada pela intersecção das retas tangentes do seguimento catódico e anódico, referentes a primeira reação de oxirredução do eletrodo e a intersecção da reta definida pelo potencial de corrosão. Para fins de comparação, eletrodos que possuem maiores  $E_{\text{corr}}$  são mais nobres e serão menos suscetíveis ao processo corrosivo e eletrodos que possuem menores  $i_{\text{corr}}$  serão mais resistentes a corrosão.

### 3.5.2. Análises das curvas de espectroscopia por impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia por impedância eletroquímica (EIE) tem como princípio a avaliação de sistemas eletroquímicos, que envolvem um eletrodo em um eletrólito, utilizando um potencial de corrente alternada ( $\Delta E$ ) por diferentes valores de frequência (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015; WOLYNEC, 2002). A aplicação deste potencial irá gerar uma perturbação no eletrodo que produz como resposta uma nova corrente alternada ( $\Delta i$ ) com fase ( $\theta$ ) e amplitude diferentes do sinal original. Assim, a correlação entre  $\Delta E$ ,  $\Delta i$  e  $\theta$  resulta em valores de impedância ( $Z$ ) em função dos valores de frequência submetidos. Assim, os resultados obtidos são convertidos em circuitos elétricos equivalentes, simplificadamente, chamados de circuitos equivalentes (CE), constituídos por resistências, capacitores e indutores (MEYER, 2021; RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015; STANSBURY; BUCHANAN, 2000). Por fim, é possível atribuir para cada processo físico-químico que ocorre no eletrodo um determinado tipo de CE. Na Tabela 3.4 mostram-se as principais correlações existentes entre estes fenômenos e os seus CEs:

Tabela 3.4: Correlação de processos físico-químicos com os elementos do circuito equivalente (adaptado de WOLYNEC, 2002).

Processos físico-químicos	Elementos do circuito equivalente
Transferência de carga	Resistores: $R_e$ e $R_p$
Formação da dupla camada elétrica	Capacitor: $C_{dl}$
Fenômenos de adsorção	Pseudocapacitor: $C_w$ Resistor: $R$
Transporte de massa	Pseudocapacitor: $C_w$ Pseudoresistor: $R_w$

Legenda:

$R_e$ : resistência elétrica do eletrólito.

$R_p$ : resistência de polarização.

$C_{dl}$ : capacitância da dupla camada (double layer).

$C_w$ : capacitância de Warburg.

$R_w$ : resistência de Warburg.

Os principais resultados obtidos pela técnica de EIE são representados graficamente. Dentre eles, os diagramas de *Nyquist*, *Bode* e o logaritmo do módulo de impedância imaginária pelo logaritmo da frequência foram utilizados nesse projeto.

No diagrama de *Nyquist* é registrada a grandeza e a intensidade do vetor de impedância em cada ponto de frequência estabelecido. O vetor é constituído pela impedância real ( $Z_{Re}$ ), associada ao eixo das abscissas, e a impedância imaginária ( $Z_{Im}$ ), associada ao eixo das ordenadas. Os valores de  $Z_{Re}$  são relacionados aos elementos resistivos do CE e os valores de  $Z_{Im}$  são relacionados aos elementos capacitivos e/ou indutivos do CE (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015). Em termos práticos, os diagramas de *Nyquist* são representados por arcos, que apresentam variações de inclinação e tamanho destes vetores, conforme mostrada na Figura 3.5:

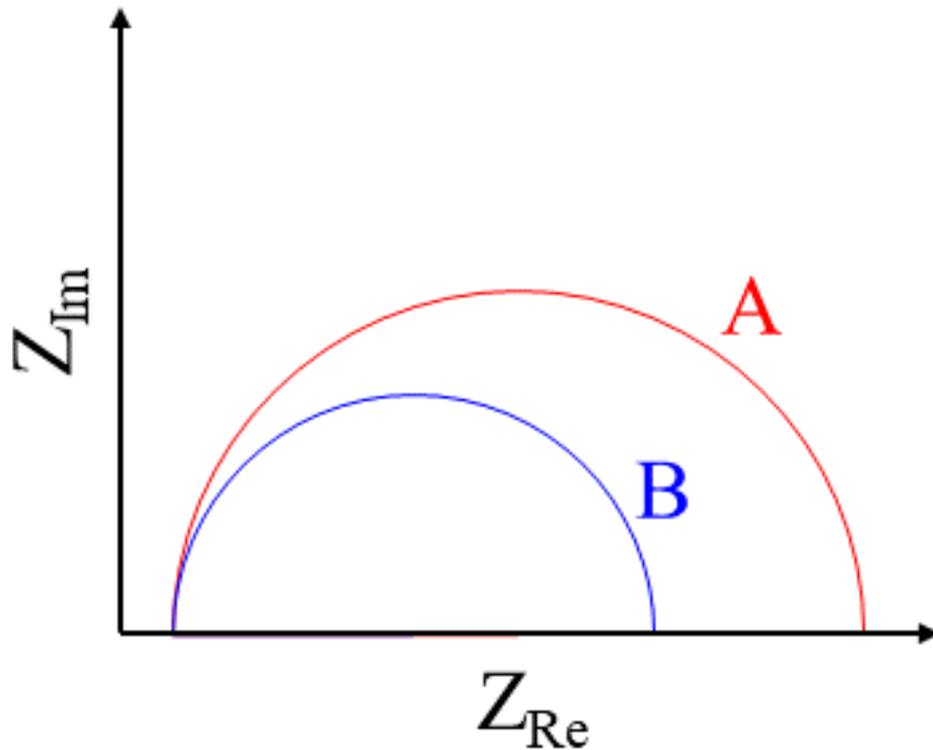


Figura 3.5: Exemplo de um diagrama de *Nyquist* de duas curvas teóricas.

Simplificadamente, pode-se atribuir a resistência à corrosão ao tamanho do arco presente no diagrama de *Nyquist*. Seguindo o exemplo da Figura 3.5, espera-se que o sistema A apresente uma resistência maior à corrosão do que o sistema B (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015). Uma análise mais detalhada traz informações sobre transporte de massa, presença de eletrodo poroso etc. Essas análises serão exploradas futuramente.

O diagrama de *Bode* mostra a variação do módulo da impedância ( $|Z|$ ) e a variação do ângulo de fase ( $\theta$ ) em função da frequência do potencial aplicado. Graficamente, o diagrama de *Bode* é formatado pelas informações de  $|Z|$  e  $\theta$ , sendo o eixo das abscissas a frequência em escala logarítmica, um dos eixos das ordenadas o  $|Z|$  em escala logarítmica e no outro eixo das ordenadas os valores de  $\theta$ . Na Figura 3.6 mostra-se um exemplo desse tipo de diagrama:

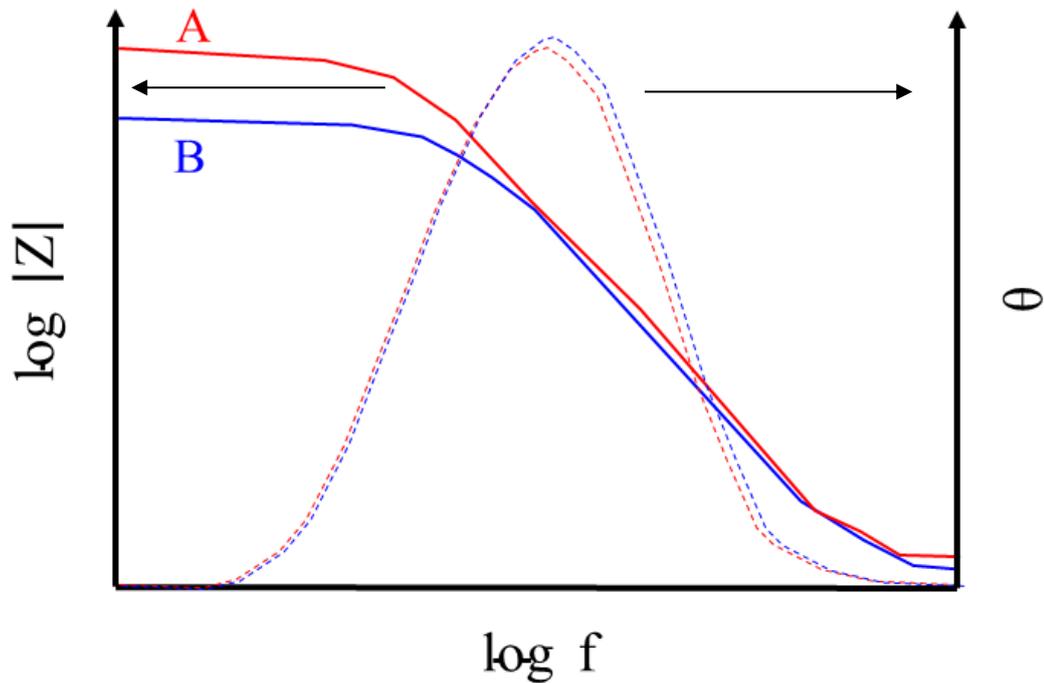


Figura 3.6: Exemplo de um diagrama de *Bode* de duas curvas teóricas.

Neste ponto, é importante ressaltar que a faixa de frequência utilizada para avaliação da técnica pode ser dividida em 3 regiões (MEYER, 2021):

- Região de alta frequência ( $10^5 \sim 10^3$  Hz): avaliar a resistência do eletrólito.
- Região de média frequência ( $10^3 \sim 1$  Hz): avaliar o processo de formação de dupla camada.
- Região de baixa frequência ( $1 \sim 10^{-2}$  Hz): avaliar os processos físico-químicos na superfície do eletrodo.

Matematicamente,  $|Z|$  é descrito como (WOLYNEC, 2002):

$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2} \quad [2]$$

Desta forma, a partir deste parâmetro é possível comparar a variação da resistência do sistema em cada etapa do processo corrosivo. Valores de  $|Z|$  maiores em região de baixa frequência atribuem maior resistência a corrosão ao sistema, por exemplo. Em complementação a análise, o variação de  $\theta$  indica a formação da dupla camada e sua característica capacitiva, ou a formação de intermediários isolantes e sua característica indutiva (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

Por fim, o gráfico de  $\log |Z_{\text{Im}}|$  em função de  $\log f$  auxilia na visualização do número distinto de processos físico-químicos existentes no eletrodo, que serão denominados de constante de tempo (CTE). A formação de intermediários, elementos anticorrosivos e fenômenos de transporte de massa poderão ser representados pela variação da angulação das curvas (*slope*) presentes nesse gráfico. Além disso, os valores dos *slopes* ajudam a indicar quais tipos de fenômenos estão ocorrendo. (HIRSCHORN et al., 2010; ORAZEM; PÉBÈRE; TRIBOLLET, 2006; VIDA et al., 2017)

### 3.6. Aplicação de técnicas avançadas para análise da performance contra corrosão

Como alternativa para os testes corrosivos já consolidados nas análises de revestimentos orgânicos sobre substratos metálicos, as técnicas de EIE e polarização potenciodinâmica são uma opção e elas passaram a ser foco de estudo por diversos grupos de pesquisa. Entre os anos de 1940 e 1950 tem-se os primeiros registros de medidas de resistência e capacitância nestes sistemas. Nos anos de 1970, as técnicas tiveram uma maior abrangência no meio científico devido aos avanços tecnológicos dos potenciostatos e sua acessibilidade comercial. Conseqüentemente, ao longo dos anos de 1980, muitos trabalhos que correlacionam os efeitos eletroquímicos e estes revestimentos foram publicados. Por fim, nas últimas décadas, publicações que contextualizam as características contra corrosão dos revestimentos em substratos metálicos, usualmente, apresentam dados experimentais obtidos através das técnicas de EIE e polarização potenciodinâmica (MARGARIT-MATTOS, 2020).

O uso da técnica de EIE permite transcrever os efeitos eletroquímicos e físico-químicos em circuitos elétricos. Para substratos metálicos revestidos por materiais orgânicos, atribui-se um circuito equivalente genérico (Figura 3.7) composto pelos seguintes elementos (LASIA, 2014; MARGARIT-MATTOS, 2020):

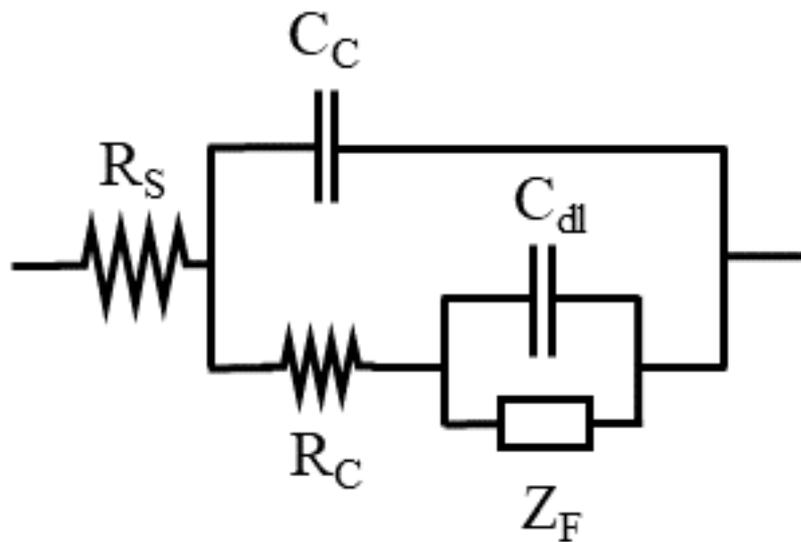


Figura 3.7: Circuito equivalente genérico para substratos metálicos revestidos por materiais orgânicos (adaptado de MARGARIT-MATTOS, 2020).

- $R_S$ : resistência do eletrólito.
- $R_C$ : resistência do revestimento.
- $C_C$ : capacitância do revestimento.
- $C_{dl}$ : capacitância da dupla camada na interface entre metal/substrato.
- $Z_F$ : impedância atribuída pelo processo de corrosão.

O elemento  $Z_F$  pode se desdobrar em outros componentes eletrônicos e estes são dependentes das características do meio corrosivo e das propriedades dos revestimentos aplicados sobre o substrato metálico. Uma das possibilidades encontradas na literatura é o desdobramento de  $Z_F$  em um resistor, um capacitor e um elemento de Warburg (TANG; VAN OOIJ; GÓRECKI, 1997), conforme mostrado na Figura 3.8:

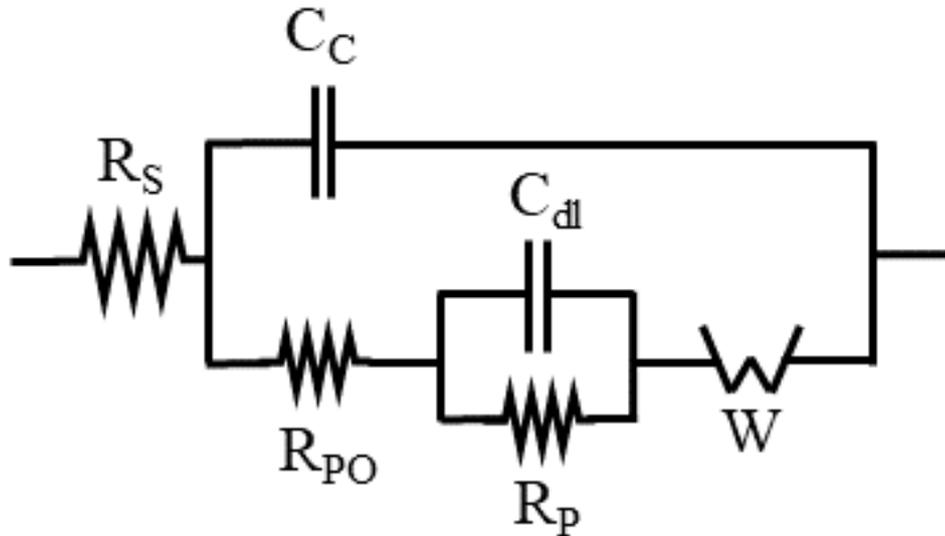


Figura 3.8: Circuito elétrico equivalente para sistemas com pré-tratamento e revestimento orgânico com inclusão de um elemento de Warburg (adaptado de TANG; VAN OOIJ; GÓRECKI, 1997)

Tang et al. (1997) indica em seu trabalho as correlações de cada um dos elementos e suas variações em função das respostas físico-químicas do processo corrosivo:

- $R_S$  representa a resistência do eletrólito.
- $R_{PO}$  representa a degradação do filme de revestimento, sendo esse associado a presença/formação de poros no mesmo.
- $C_C$  está vinculada ao processo de migração da água no revestimento, onde o aumento da magnitude deste parâmetro em função do tempo está associado ao avanço do ingresso deste elemento no filme orgânico.
- $R_P$  se relaciona com a resistência corrosiva frente ao processo corrosivo na dupla camada formada na interface entre metal/substrato.
- $C_{dl}$  auxilia na identificação dos processos de delaminação do filme (valores elevados de  $C_{dl}$ ) ou corrosão do substrato (valores baixos de  $C_{dl}$ ).
- $W$  é um elemento associado ao processo de difusão dos elementos oxidantes e redutores, onde coeficientes de difusão baixos e caminhos de difusão longos proporcionam valores altos de  $W$ .

Assim, um revestimento com boas propriedades contra corrosão terá a tendência de apresentar valores altos de  $R_{po}$ ,  $R_p$  e  $W$ , e valores baixos de  $C_c$  e  $C_{dl}$  (TANG; VAN OOIJ; GÓRECKI, 1997).

É importante frisar que a determinação destes elementos durante o processo de conversão em um circuito elétrico deve estar relacionada aos possíveis processos físico-químicos deste sistema, uma vez que, por artifícios matemáticos, é possível atribuir muitos destes elementos para minimizar os erros deste processo de simulação (MARGARIT-MATTOS, 2020).

Além dos revestimentos orgânicos, as técnicas de EIE e polarização potenciadinâmica são utilizadas para caracterização dos revestimentos inorgânicos. Tian et al. (2020) e Abdalla et al. (2014) mostram em seus trabalhos um circuito equivalente muito semelhante ao mostrado na Figura 3.7. Além disso, em ambos os trabalhos, é possível notar que a técnica de polarização consegue registrar o aumento do potencial e a redução da densidade de corrente devido à presença destes revestimentos (ABDALLA; RAHMAT; AZIZAN, 2014; TIAN et al., 2020).

Por fim, um registro interessante que pode ser obtido pelos gráficos gerados pela técnica de EIE é a natureza do tipo de eletrodo. Os trabalhos de Tian et al. (2020) e Abdalla et al. (2014) evidenciam a presença de um arco colapsado em domínios de frequências baixas nos gráficos de Nyquist para a avaliação de impedância nas amostras fosfatizadas. Para Tian et al. (2020) a distorção desse arco é correlacionada com a presença de um eletrodo poroso (ABDALLA; RAHMAT; AZIZAN, 2014; TIAN et al., 2020).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Tratamento superficial e preparação dos corpos de prova

Os substratos metálicos CRS e HDG utilizados para avaliação dos processos corrosivos foram adquiridos pelo fornecedor chamado ACT (ACT Test Panels LLC Company, Hillsdale, MI, USA) nas dimensões de 30 x 10 cm. A composição do substrato CRS segue o padrão ASTM 1008, com sua composição detalhada na Tabela 4.1 (LANCASTER, 2020). Já o substrato HDG apresenta uma camada de zinco com peso de camada de 40 g/m<sup>2</sup> e espessura na ordem de grandeza de 6 a 10 µm, depositado através de um banho de zinco com aditivação de baixas concentrações de alumínio (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2011; CRISTAUDO et al., 2021).

Tabela 4.1: Composição química média do substrato CRS (LANCASTER, 2020).

Elemento químico	Percentual em massa
C	0,10
Mn	0,60
P	0,04
Cu	0,20
S	< 0,035
Fe	Balanceado

Para a etapa de pré-tratamento, foi utilizado o sistema convencional de fosfatização, constituído pelos estágios de desengraxe alcalino com surfactantes; ativador à base de titânio; fosfato tricatiônico; e passivador à base de ácido fluorzircônio. Este tratamento superficial foi promovido pela ACT com os produtos da PPG (PPG Industries, Pittsburgh, PA, USA). Uma outra parte dos substratos foram apenas desengraxados com banho de desengraxante. Já estes painéis foram limpos na PPG Industrial do Brasil (PPG Industrial do Brasil, Sumaré, SP, Brasil).

Após este processo, parte dos substratos foram pintados com uma tinta *e-coat* também fornecida pela PPG Industrial do Brasil. O banho de tinta foi preparado pela mistura dos elementos descritos na Tabela 4.2 em um balde plástico de 20 L.

Tabela 4.2: Relação percentual dos elementos do banho *e-coat*.

Elementos do banho	Percentual em massa
Blenda catiônica	53,7%
Pasta catiônica	6,7%
Água deionizada	39,6%

O processo de eletrodeposição foi feito através de uma fonte programável de corrente contínua da Ametek® (AMETEK Inc, Devon-Berwyn, PA, USA), modelo XG 1500. O processo de aplicação foi feito manualmente por um processo imersivo. No cátodo da fonte programável foi conectado o corpo de prova. Já no ânodo foi conectado a um contra eletrodo de inox com dimensões 10 x 6 cm. Os parâmetros de aplicação utilizados para pintura dos corpos de prova são mostrados na Tabela 4.3 e foram atribuídos empiricamente para atingir a camada de *e-coat* desejada para cada condição dos corpos de provas:

Tabela 4.3: Parâmetros de aplicação utilizados para pintura dos corpos de prova.

<b>Corpo de prova</b>	<b>Voltagem (V)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Temperatura do banho <i>e-coat</i> (°C)</b>
CRS com fosfato	210	2:00	30
CRS sem fosfato	160	2:00	30
HDG com fosfato	200	2:50	30
HDG sem fosfato	180	3:20	30

Após a aplicação, os substratos foram enxaguados com água deionizada para remoção do excesso de tinta coagulado, o qual não possui adesão no substrato metálico. Para o processo de cura, os substratos foram submetidos a uma estufa elétrica com temperatura de 177 °C por 30 minutos.

Para sintetizar o conjunto de amostras preparadas, os corpos de prova com a presença a camada de fosfato serão denominados de TCP (*tricationic phosphate*) e os corpos de prova com a presença do filme de tinta *e-coat* serão denominados de CED (*cathionic electrodeposition*). Na Tabela 4.4 mostra-se a descrição de cada um deles com suas respectivas identificações, a espessura da camada de tinta *e-coat* depositada e o peso de camada de fosfato tricatiônico.

A espessura do filme de tinta *e-coat* foi medida através do medidor de camada da Fischer® (Fischer Group. Achern, Alemanha), modelo FISCHERSCOPE® MMS PC2, executando 6 leituras por corpo de prova.

Já a análise de peso de camada foi feita pelo princípio da variação da massa do corpo de prova, após a remoção da camada de fosfato, em função da área do corpo de prova testado. Para o processo de remoção da camada de fosfato foi utilizada uma solução alcalina à base de hidróxido de sódio, gluconato de sódio e trietilonamina (DOHOGNE,1971).

O tratamento superficial e a preparação dos corpos de prova estão expressos, resumidamente, pelo fluxograma mostrado na Figura 4.1:

Tabela 4.4: Identificação dos corpos de prova com sua descrição, espessura do filme de tinta *e-coat* depositada e peso de camada de fosfato tricatiônico.

<b>Identificação</b>	<b>Descrição do substrato</b>	<b>Com incisão</b>	<b>Sem incisão</b>	<b>Camada de CED (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Peso de camada TCP (<math>\text{g}/\text{m}^2</math>)</b>
CRS – TCP	Aço-carbono com fosfato tricatiônico.	X	X	NA	$2,46 \pm 0,56$
CRS – CED	Aço-carbono com tinta <i>e-coat</i> .	X	X	$15,8 \pm 0,6$	NA
CRS – TCP + CED	Aço-carbono com fosfato tricatiônico e tinta <i>e-coat</i>	X	X	$15,6 \pm 0,2$	NA
CRS – s/ tratamento	Aço-carbono limpo em banho de desengraxante.	NA	X	NA	NA
HDG – TCP	Galvanizado com fosfato tricatiônico.	X	X	NA	$5,12 \pm 0,84$
HDG – CED	Galvanizado com tinta <i>e-coat</i> .	X	X	$18,7 \pm 0,5$	NA
HDG – TCP + CED	Galvanizado com fosfato tricatiônico e tinta <i>e-coat</i> .	X	X	$17,3 \pm 0,9$	NA
HDG – s/ tratamento	Galvanizado limpo em banho de desengraxante.	NA	X	NA	NA

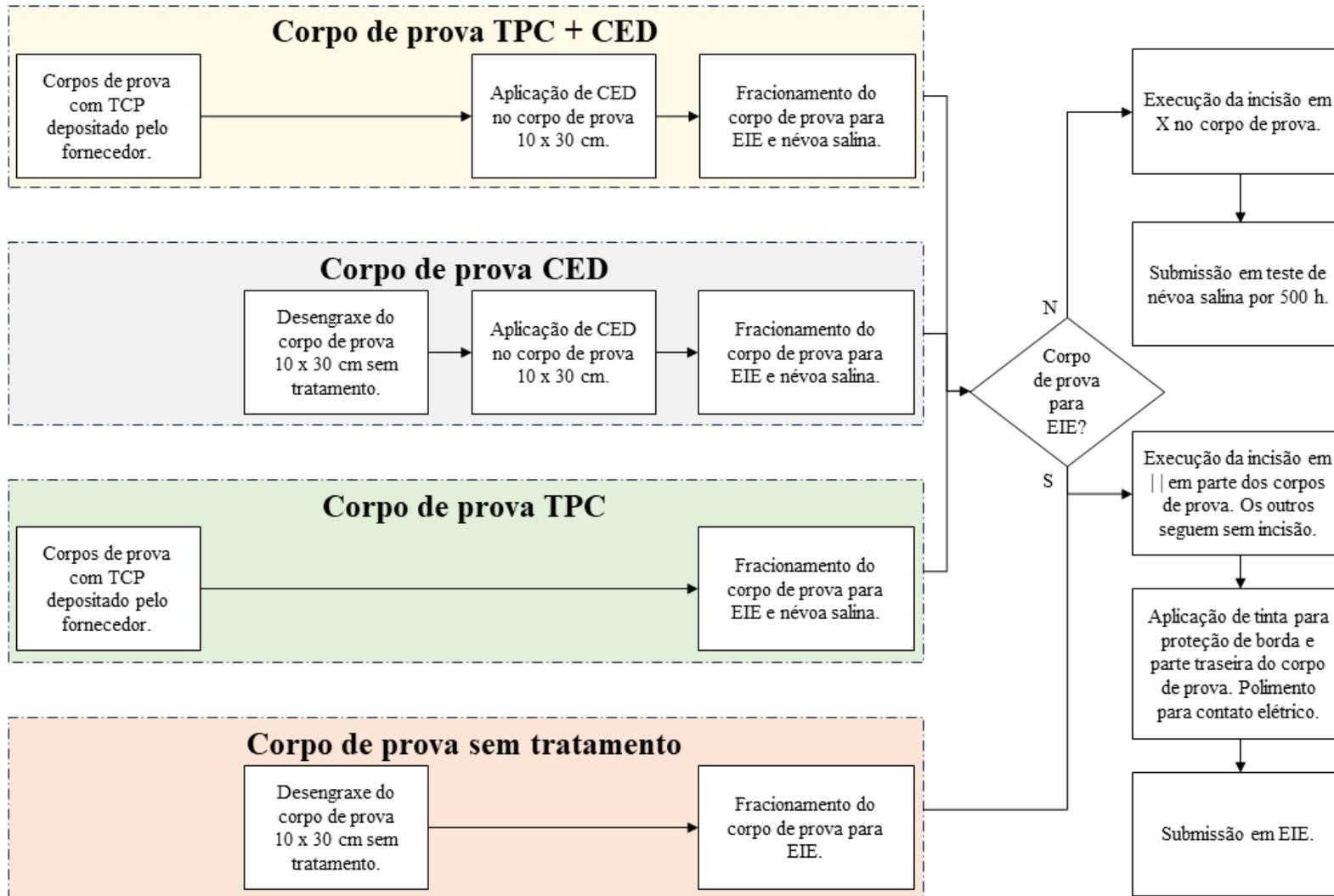


Figura 4.1: Fluxograma referente ao processo de preparação dos corpos de prova e os métodos corrosivos os quais eles foram submetidos.

Os corpos de prova para as técnicas de polarização potenciodinâmica e EIE foram dimensionados em 30 x 20 mm com uma região de 5 mm sem tratamento superficial (lixado e polido) para efetuar o contato elétrico com o potenciostato. Para minimizar o efeito de corrosão presente nas bordas e na parte traseira dos corpos de prova, foi aplicada nessas regiões uma tinta acrílica base solvente de alta resistência contra corrosão, fornecida pela PPG Industrial do Brasil. Neste grupo de corpos de prova, parte deles foram submetidos a duas incisões de 0,5 mm de largura com distanciamento entre elas de 2 mm, totalizando 20 mm<sup>2</sup> de área de exposição do substrato, aproximadamente. A outra parte dos corpos de prova, não foram submetidos ao processo de corte.

No outro segmento do substrato, foram desenvolvidos corpos de prova com dimensões de 15 x 10 cm para submissão em testes de névoa salina por 500 horas, conforme norma ASTM B 117 (G01 COMMITTEE, [s.d.]). Os corpos de prova foram submetidos a duas incisões de 0,5 mm em X com angulação de 45° entre elas. A Figura 4.2 exemplifica a sistemática utilizada para amostragem dos corpos de prova e nas Figuras 4.3 (a) e (b) mostram-se imagens dos corpos de prova de menor tamanho.

Todas os grupos de amostras foram reproduzidos em triplicata para os testes citados anteriormente.

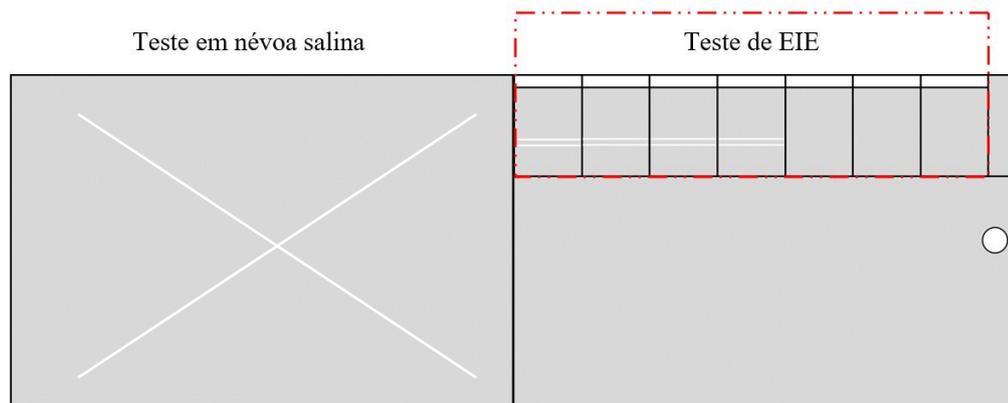


Figura 4.2: Representação gráfica da preparação dos corpos de prova.

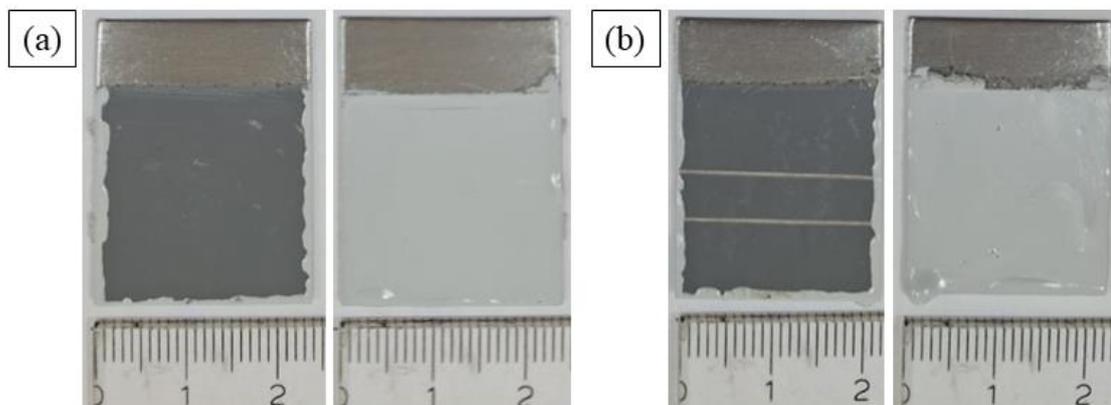


Figura 4.3: Imagens das faces frontais e traseiras, respectivamente, (a) de um corpo de prova sem incisão e (b) de um corpo de prova com incisão.

## 4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica

A avaliação da performance contra corrosão pela técnica de EIE e polarização potenciodinâmica foi realizada através do equipamento da Ametek® VersaSTAT 4 Potentiostat/Galvanostat, utilizando três eletrodos: um contra eletrodo de platina de dimensões 40 x 10 x 0,8 mm; um eletrodo de referência saturado de calomelano (SCE); e o eletrodo de trabalho, representado pelos corpos de prova. Para cada leitura, o sistema foi imerso em um recipiente de vidro, contendo 80 mL de eletrólito de cloreto de sódio em água deionizada, com concentração de 0,5 mol/L, à temperatura de 25 °C.

Antes de iniciar cada uma das leituras, os corpos de provas foram mantidos em imersão por 10 minutos, a fim de estabilizar as oscilações nas leituras (MEYER et al., 2021; OSÓRIO et al., 2009; OSÓRIO; PEIXOTO; GARCIA, 2010). Somente após a verificação de potencial em circuito aberto, com oscilações menores que 5 mV/s, que as leituras fossem iniciadas. Para as leituras de EIE, foi utilizado uma varredura em corrente alternada de frequências na região de  $10^{-2}$  –  $10^5$  Hz. A amplitude dos sinais de resposta foi de 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto, sendo coletados 10 pontos a cada deca de frequência. Já para as leituras de polarização potenciodinâmica, todos os corpos de prova foram avaliados em uma taxa de 0,167 mV/s em uma varredura de potencial de -250 mV à 1250 mV (vs. SCE). Ambos os testes descritos foram executados em triplicata para cada configuração dos corpos de prova.

O gerenciamento dos dados entre o equipamento e o sistema de eletrodos foi gerido pelo software VersaStudio versão 2.62.2 do fornecedor Ametek®. Estes dados foram extraídos e tratados em representações gráficas pelo software Microcal Origin® versão 8.5.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA) e correlacionados com circuitos equivalentes (CE) pelo software ZView® versão 2.1b (Scribner Ass. Inc., Southern Pines, NC, USA).

## 4.3. Ensaio corrosivo acelerado por névoa salina

Para avaliação do ensaio corrosivo acelerado por névoa salina foi utilizada a cabine do fornecedor Ten Billion, modelo SST-B (Ten Billion Co., Taiwan, China). A solução salina de cloreto de sódio utilizada possuía concentração de 5% p/p, com pH igual à 7 e permanência em temperatura ambiente. Os corpos de provas foram posicionados em suportes com uma inclinação de 30° em relação plano. A face do corte em X ficou posicionada para cima, mantendo sempre o contato com a solução salina (G01 COMMITTEE, [s.d.]).

## 4.4. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva

A avaliação da superfície dos corpos de prova antes dos ensaios eletroquímicos foi dada pela técnica de MEV. As imagens foram concedidas pelo Laboratório Multidisciplinar de Microscopia Eletrônica (LAMME) da FT/UNICAMP (Faculdade de Tecnologia, Campus 1, Limeira/SP) através do

equipamento do fabricante TESCAN<sup>®</sup>, modelo VEGA 3 (TESCAN, Brun, República Tchêquia) acoplado com Espectroscopia por Energia Dispersiva (EED) através do equipamento do fabricante da Bruker, modelo XFlash630m (Bruker Corporation, Billerica, MA, USA).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Análises das curvas de polarização potenciodinâmica

Os resultados de polarização potenciodinâmica das amostras do substrato CRS do grupo que não foram submetidas as incisões são mostrados na Figura 5.1:

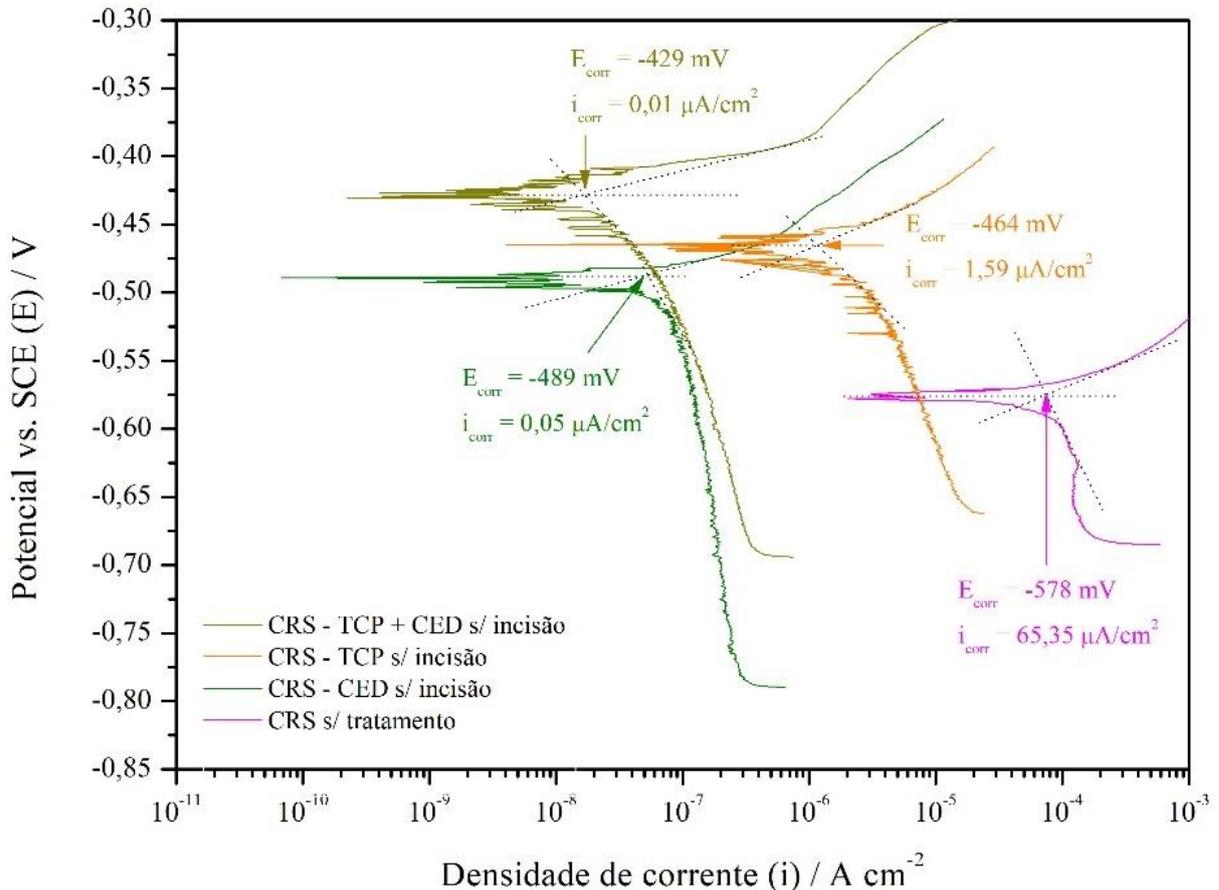


Figura 5.1: Resultados de polarização potenciodinâmica para os corpos de prova em aço-carbono sem incisão e suas as combinações de revestimento protetivo e o corpo de prova sem tratamento.

Como é possível observar pela estimativa da extrapolação Tafel, todos os processos de tratamento de superfície promovem o aumento do  $E_{\text{corr}}$  e a redução do  $i_{\text{corr}}$  quando comparados ao substrato **CRS sem tratamento** ( $E_{\text{corr}} = -578 \text{ mV (vs. SCE)} / i_{\text{corr}} = 65,35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Isto comprova que todas as formas de tratamento são capazes de reduzir a ação dos processos corrosivos no substrato. Já entre as amostras com tratamento superficial, nota-se que o corpo de prova **CRS – TCP + CED** ( $E_{\text{corr}} = -429 \text{ mV (vs. SCE)} / i_{\text{corr}} = 0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) possui a melhor performance contra corrosão.

Em seguida, com um potencial de corrosão subsequente, tem-se o corpo de prova **CRS – TCP** ( $E_{\text{corr}} = -464 \text{ mV (vs. SCE)} / i_{\text{corr}} = 1,59 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). A densidade de corrosão desta amostra é, aproximadamente, 150x maior quando comparada com ao corpo de prova **CRS – TCP + CED** e 30x maior quando comparada com o corpo de prova **CRS – CED** ( $E_{\text{corr}} = -489 \text{ mV (vs. SCE)} / i_{\text{corr}} = 0,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Conforme discutido na secção 2.1.4, a camada de TCP apresenta uma espessura média de  $1 \mu\text{m}$  e apresenta uma porosidade intrínseca ao seu processo de formação. Desta forma, o

eletrólito atinge o substrato mais facilmente e a eficiência contra corrosão é inferior quando comparada com a presença do revestimento de CED. Na Figura 5.2 mostra-se a imagem de MEV do corpo de prova **CRS – TCP** e a presença destes poros.

Resultados semelhantes de  $i_{\text{corr}}$  para o grupo de amostras **CRS – TCP** podem ser encontrados nos trabalhos de Tian et al. (2020) e Abdalla et al. (2014). Ambos os pesquisadores avaliaram os efeitos da deposição de fosfatos de zinco em substratos aço carbono, mostrando que a presença do revestimento de fosfato é capaz de reduzir o  $i_{\text{corr}}$  em 9x, aproximadamente, quando comparado ao substrato sem tratamento. Outro ponto de comparação destes trabalhos é a magnitude do  $i_{\text{corr}}$  para os corpos de provas fosfatizados. Tian et al. (2020) relatou  $i_{\text{corr}} = 1,16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e Abdalla et al. relatou  $i_{\text{corr}} = 1,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , sendo estes valores muito próximos aos resultados encontrados neste trabalho (ABDALLA; RAHMAT; AZIZAN, 2014; TIAN et al., 2020). Assim, todos os resultados evidenciados anteriormente concedem indícios da normalidade dos valores encontrados neste presente trabalho.

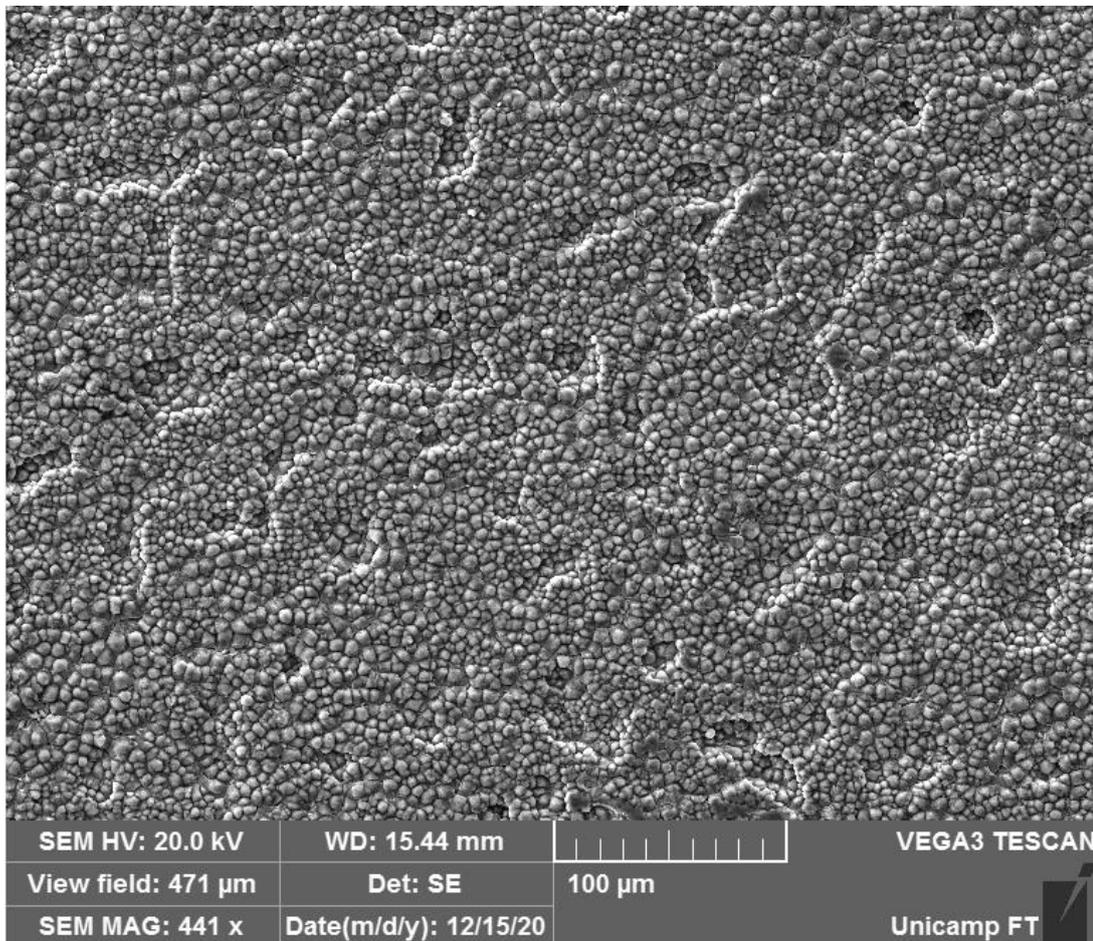


Figura 5.2: Imagem de MEV para a superfície do corpo de prova **CRS – TCP** evidenciando a presença de poros entre os cristais de TCP.

Por fim, o corpo de prova **CRS – CED** possui a  $i_{\text{corr}}$  na mesma ordem de grandeza do que o corpo de prova **CRS – TCP + CED**. Pode-se concluir que o revestimento orgânico de CED, que possui uma espessura média de 15  $\mu\text{m}$ , é uma barreira efetiva para a difusão do eletrólito.

É importante notar que a presença do revestimento de TCP confere um  $E_{\text{corr}}$  um pouco maior, reduzindo a tendência de oxidação das amostras que o possuem.

A fim de acelerar os processos corrosivos, as amostras com tratamento superficial foram testadas sob a presença de incisões, tornando o substrato metálico exposto ao eletrólito. Os resultados de polarização potenciodinâmica das amostras do substrato CRS do grupo com incisões são mostrados na Figura 5.3.

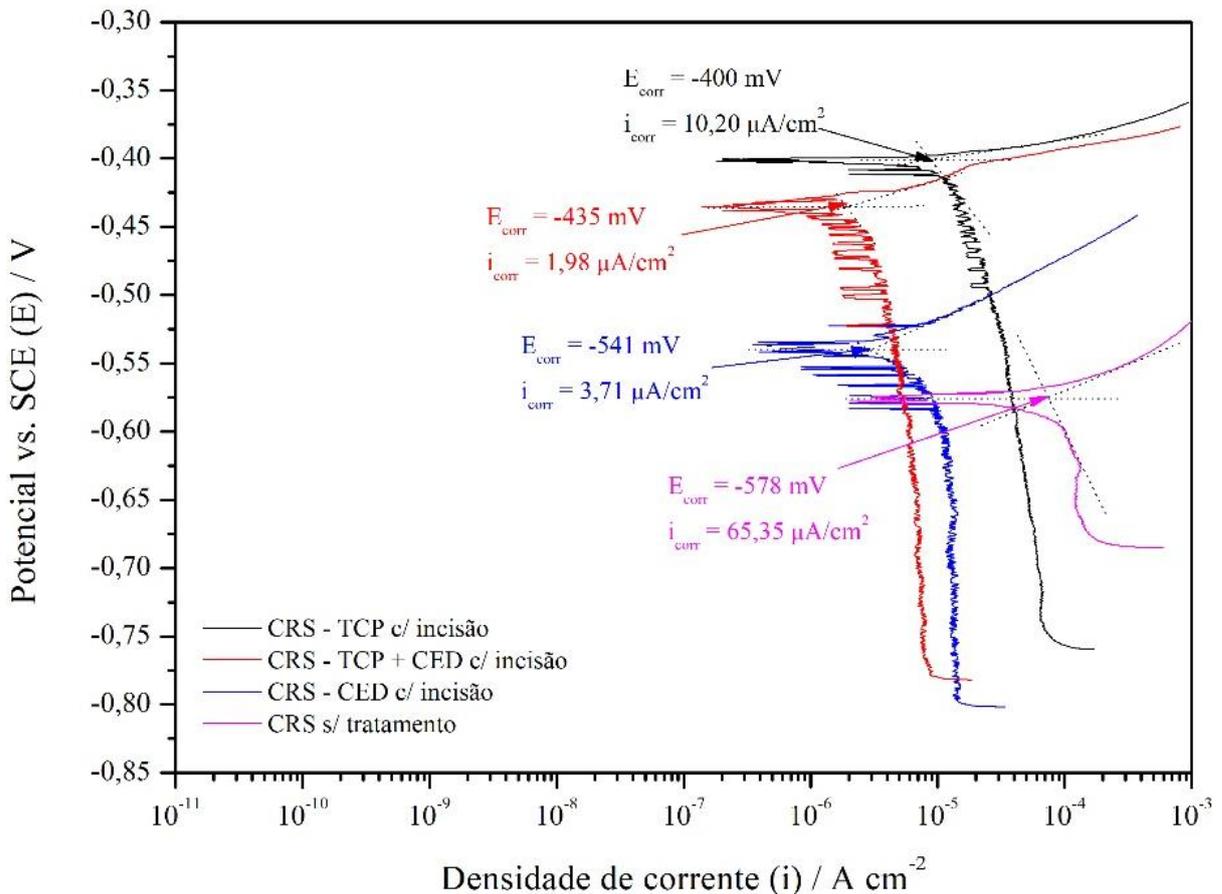


Figura 5.3: Resultados de polarização potenciodinâmica para os corpos de prova em aço-carbono com incisão e suas combinações de revestimento protetivo e o corpo de prova sem tratamento.

Quando comparado com o grupo de amostras sem incisão, observa-se um aumento significativo da  $i_{\text{corr}}$  para todos os corpos de prova com revestimento. O maior aumento é dado entre os corpos de prova **CRS – TCP + CED** ( $E_{\text{corr}} = -435$  mV (vs. SCE) /  $i_{\text{corr}} = 1,98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), com uma relação de aumento em 200x, aproximadamente. Entre os corpos de prova de **CRS – CED** ( $E_{\text{corr}} = -541$  mV (vs. SCE) /  $i_{\text{corr}} = 3,71 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), a relação de aumento é de 70x maior. Já entre os corpos de prova de **CRS – TCP** ( $E_{\text{corr}} = -400$  mV /  $i_{\text{corr}} = 10,20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), o aumento apresenta uma relação de 6x maior. Isto evidencia que a presença da incisão aumenta consideravelmente os processos corrosivos, uma vez que se tem a exposição do substrato metálico. Assim, a difusão do eletrólito é livre para o substrato, principalmente, para os corpos de prova com a presença de CED. Na Figura 5.4 mostra-se a imagem de MEV da superfície do corpo de prova **CRS – TCP + CED** com incisão,

podendo verificar a exposição de todas os revestimentos presentes sobre o substrato. Entretanto, mesmo com a exposição do substrato metálico, a  $i_{\text{corr}}$  para todos os corpos de prova são menores do que a  $i_{\text{corr}}$  do corpo de prova sem tratamento. Este efeito demonstra a eficiência contra corrosão dos revestimentos aplicados.

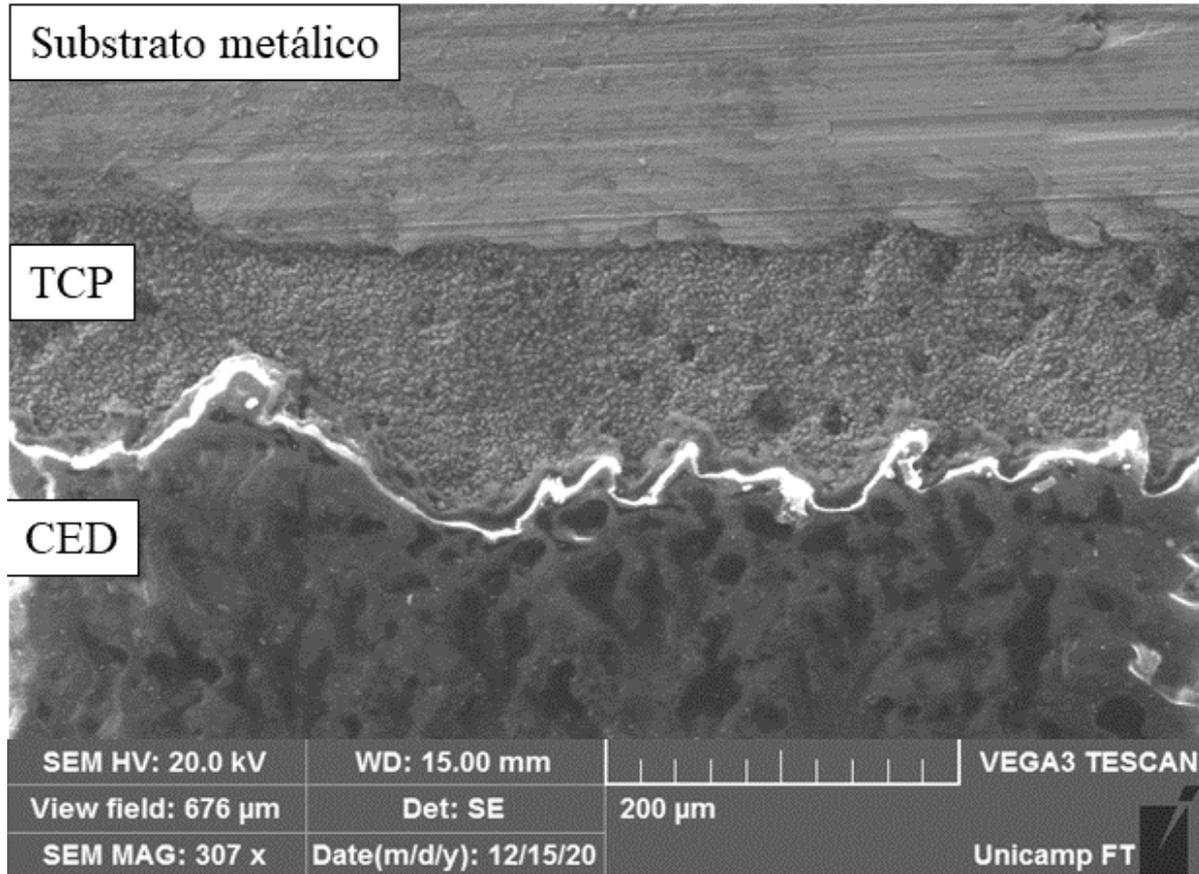


Figura 5.4: Imagem de MEV da superfície do corpo de prova **CRS – TCP + CED** com incisão evidenciando a exposição de todos os revestimentos aplicados e o substrato metálico.

Para ambas as condições discutidas, pode-se atribuir a sequência da melhor performance contra corrosão para os revestimentos avaliados no substrato CRS em função da  $i_{\text{corr}}$  da seguinte forma: **TPC + CED > CED > TCP**. Como é esperado, a presença do revestimento CED dificulta a difusão do eletrólito até o substrato metálico (BAKHTIARY-NOODEH; MORADIAN; RANJBAR, 2017) e somente a presença do revestimento TCP não apresenta a mesma performance devido a sua característica porosa (AMIRUDIN; THIERRY, 1996). Já ao avaliar o parâmetro de  $E_{\text{corr}}$ , nota-se que a presença do revestimento TCP torna o  $E_{\text{corr}}$  do corpo de prova mais nobre. Esta característica corrobora com as observações de Misawa et. al (1971) referentes a formação de intermediários corrosivos que retardam a corrosão na presença de ânions  $\text{PO}_4^{3-}$  (MISAWA et al., 1971).

Para comparar a influência da presença da deposição de zinco metálico sobre o substrato CRS, foram testadas as amostras do substrato HDG. Os resultados de polarização potenciodinâmica são mostrados na Figura 5.5:

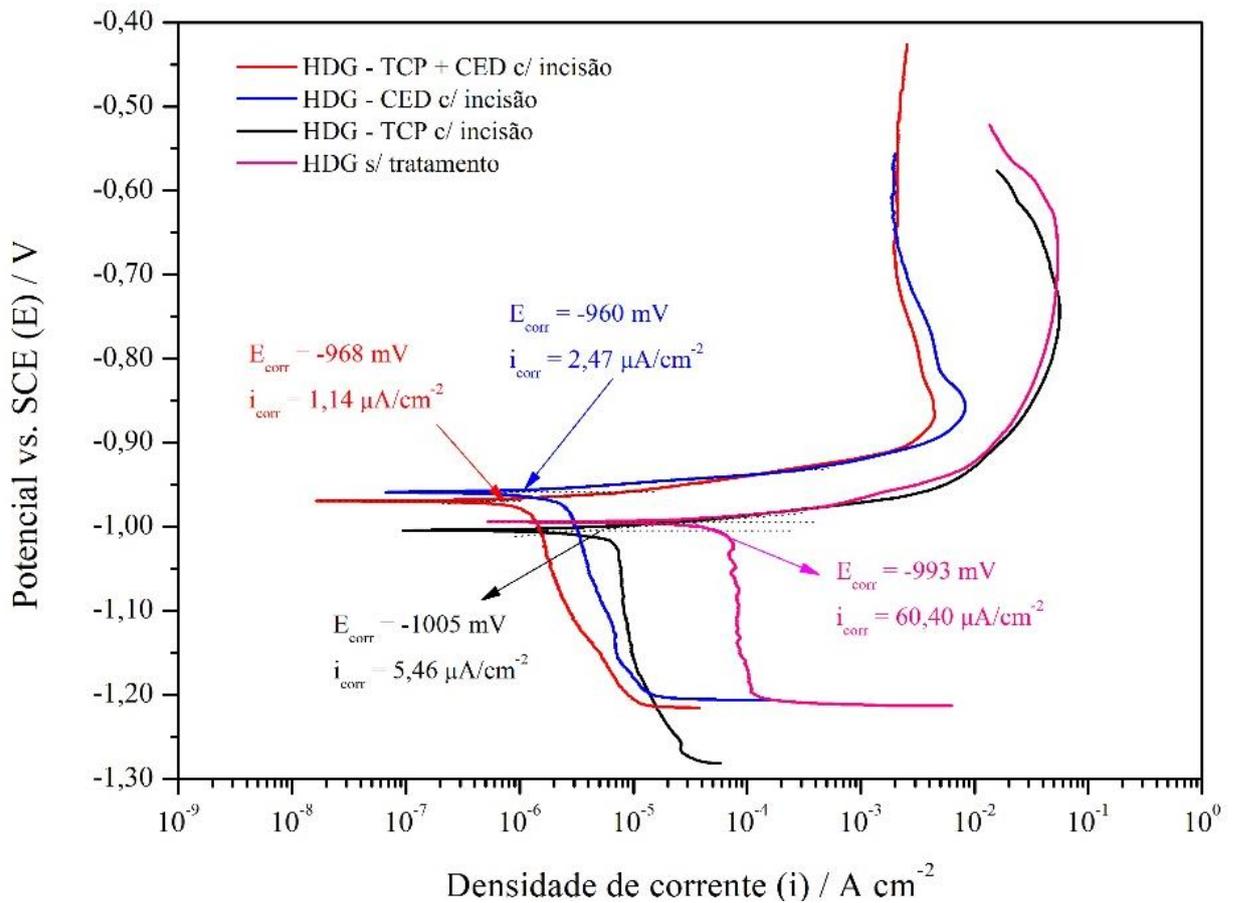


Figura 5.5: Resultados de polarização potenciodinâmica para os corpos de prova HDG com incisão e suas as combinações de revestimento protetivo e o corpo de prova sem tratamento.

O grupo de amostras referentes ao substrato HDG com incisão apresenta a mesma tendência de  $i_{\text{corr}}$  observada para o grupo de amostras do substrato CRS. Os corpos de prova **HDG - TCP + CED** ( $E_{\text{corr}} = -968 \text{ mV}$  /  $i_{\text{corr}} = 1,14 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e **HDG - CED** ( $E_{\text{corr}} = -960 \text{ mV}$  /  $i_{\text{corr}} = 2,47 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) apresentam  $i_{\text{corr}}$  menores quando comparados aos corpos de prova com **HDG - TCP** ( $E_{\text{corr}} = -1004 \text{ mV}$  /  $i_{\text{corr}} = 5,46 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e **HDG sem tratamento** ( $E_{\text{corr}} = -993 \text{ mV}$  /  $i_{\text{corr}} = 60,40 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Além disso, os corpos de prova do grupo de amostra do substrato HDG com incisão apresentam valores de  $i_{\text{corr}}$  menores do que os corpos de prova do grupo de amostra do substrato CRS com incisão. A redução dos valores é da ordem de grandeza de 1,5x, aproximadamente. Isto configura uma ligeira vantagem no processo contra corrosão para o substrato HDG frente ao substrato CRS.

É importante ressaltar que os valores de  $i_{\text{corr}}$  para os corpos de prova **HDG sem tratamento** e **HDG - TCP** se assemelham com os valores reportados na literatura. Tsai et al. (2010) reportaram valor de  $i_{\text{corr}} = 55 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para os corpos de prova **HDG sem tratamento** (TSAI et al., 2010) e Lin et al. (2007) reportaram valor de  $i_{\text{corr}} = 3,56 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para os corpos de prova **HDG - TCP**. Somado a isso, Lin et al. (2007) comprovam a eficiência dos revestimentos inorgânicos à base de fosfato de zinco como um promotor para redução da taxa corrosiva do substrato HDG (LIN et al., 2007).

Por fim, a comparação de  $E_{\text{corr}}$  entre os dois grupos de substratos revela que a presença do zinco metálico desloca o valor de potencial para regiões de menor potencial. Esta tendência é esperada uma vez que o potencial de redução do zinco metálico é menor do que do ferro metálico (VANÝSEK, 2010).

## 5.2. Análises das curvas de espectroscopia por impedância eletroquímica

### 5.2.1. Análises das constantes de tempo

Na Figura 5.6 mostram-se os resultados obtidos das amostras do grupo CRS com incisão e sem incisão para o gráfico de  $\log |Z_{\text{im}}|$  em função de  $\log f$ :

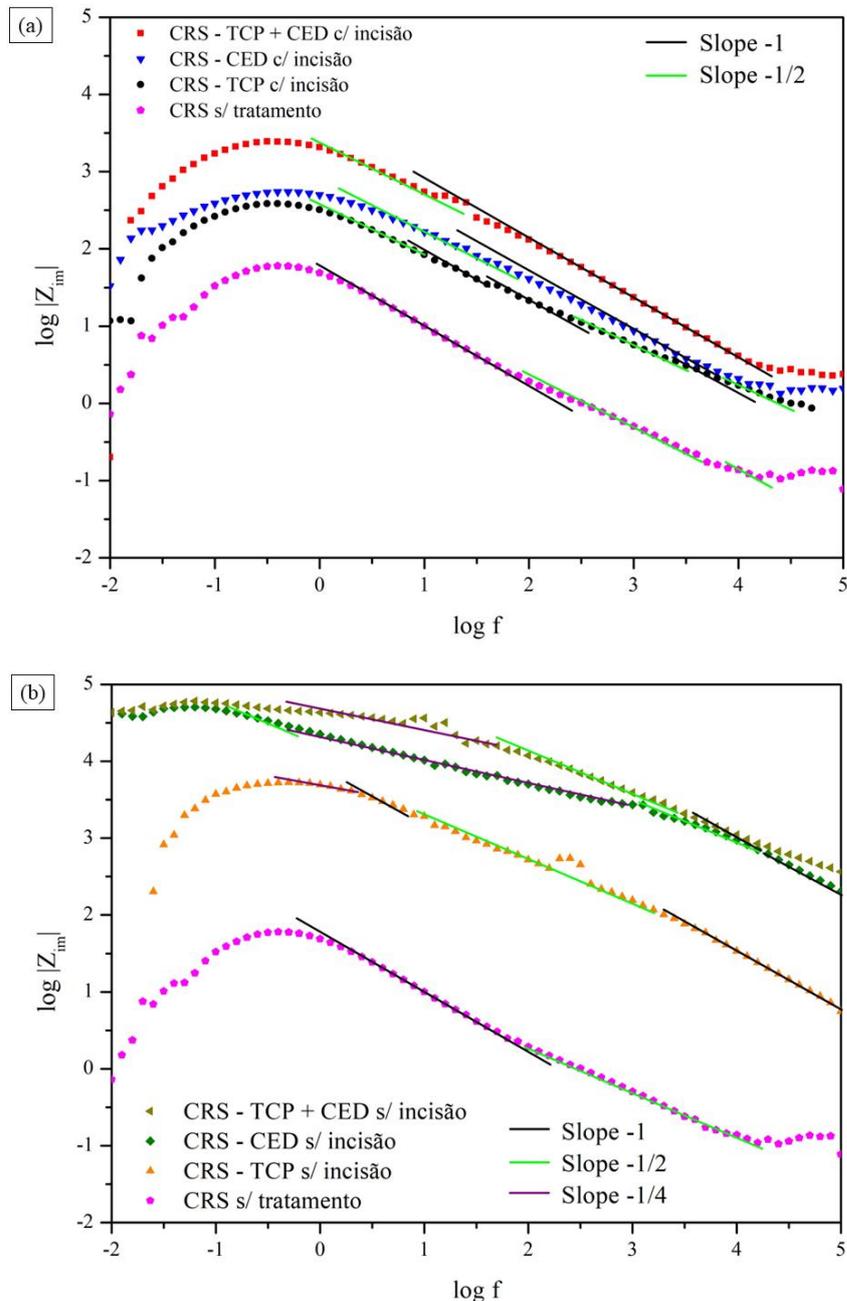


Figura 5.6: Resultados do grupo de amostras CRS (a) com incisão e (b) sem incisão em um gráfico de  $\log |Z_{\text{im}}|$  vs.  $\log f$  e o número de constantes de tempo presentes nas curvas representado pelo valor dos *slopes* nas curvas em questão.

Comparativamente, é possível observar que os corpos de prova que não possuem incisão apresentam 3 CTEs e os corpos de prova que possuem incisão apresentam apenas 2 CTEs. Para o primeiro grupo de corpos de prova, são observadas a predominância das CTEs com as seguintes características:

- Região de alta frequência com *slope* igual à -1: interação entre o eletrólito e o revestimento mais externo.
- Região de média frequência com *slope* igual à -1/2: interação entre o eletrólito e a interface entre o revestimento e o substrato metálico.
- Região de baixa frequência com *slope* igual à -1/4: interação entre o eletrólito com o substrato metálico.

Já para o segundo grupo de corpos de prova, são observadas a predominância das CTEs com as seguintes características:

- Região de alta e média frequência com *slope* igual à -1: interação entre o eletrólito e o revestimento mais externo.
- Região de baixa frequência com *slope* igual à -1/2: interação entre o eletrólito e a interface entre o revestimento e o substrato metálico.

A partir desta análise, é possível evidenciar que as amostras do grupo CRS possuem comportamento de eletrodo poroso no processo corrosivo, visto que foram encontrados *slopes* com valores de -1/2 e -1/4 para região de baixa frequência (BASTIDAS, 2007; MEYER et al., 2021; MURRAY, 1997). É importante notar que esse comportamento está presente no substrato CRS sem tratamento, visto que há a presença de um *slope* -1/2, sendo este comportamento de eletrodo poroso intrínseco às características do substrato CRS. De modo geral, a ausência de uma CTE para o grupo das amostras com incisão evidência o aumento na velocidade de corrosão quando o eletrólito possui livre acesso ao substrato metálico. Semelhantemente a esse grupo de amostras, o corpo de prova **CRS – TCP sem incisão** apresenta uma última CTE de predominância menor quando comparada com os demais CTEs dos corpos de prova deste mesmo grupo de amostra. Como o processo de difusão do eletrólito até o substrato metálico é facilitado pela presença de poros na camada de TCP, a terceira CTE pode ser desconsiderada (RAMEZANZADEH; MOHSENI; YARI, 2011; VAKILI; RAMEZANZADEH; AMINI, 2015).

Na Figura 57 mostram-se os resultados obtidos das amostras do grupo HDG com incisão para o gráfico de  $\log |Z_{im}|$  em função de  $\log f$ :

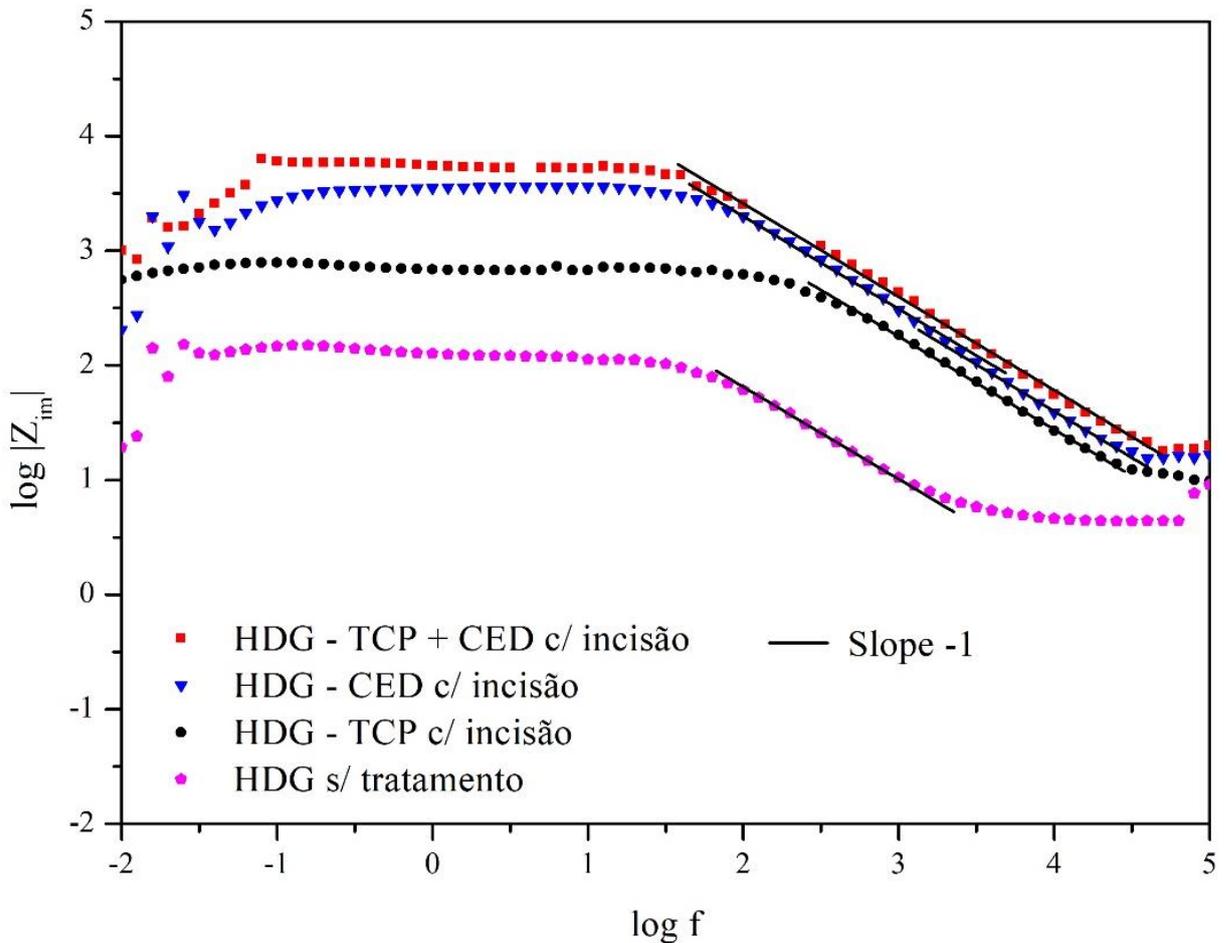


Figura 5.7: Resultados do grupo de amostras HDG com incisão em um gráfico de  $\log |Z_{im}|$  vs.  $\log f$  e o número de constantes de tempo presentes nas curvas representado pelo valor dos *slopes* nas curvas em questão.

Observa-se que em todas as condições testadas para o grupo do substrato HDG, há a presença de 2 CTEs com as seguintes características:

- Região de alta e média frequência com *slope* igual à -1: interação entre o eletrólito e o revestimento mais externo.
- Região de média e baixa frequência com *slope* igual à 0: interação entre o eletrólito e a interface entre o revestimento e o substrato metálico à base de zinco.

Diferentemente do substrato CRS, o substrato HDG parece não apresenta comportamento de eletrodo poroso, uma vez que não são observados *slopes* -1/2 e -1/4. Uma outra diferença expressiva entre os substratos referente as curvas em análise é a permanência do *slope* 0 em faixas de frequência entre  $10^{-1}$  e  $10^2$  Hz. Essa característica se deve aos processos corrosivos distintos que ocorrem na camada de zinco metálico depositado sobre o substrato de ferro. Desta forma, reforçam-se as existências das diferenças cinéticas do avanço da corrosão entre os dois substratos distintos.

### 5.2.2. Análises dos diagramas de *Bode*

A Figura 5.8 mostra o resultado do diagrama de *Bode* obtido das amostras do grupo CRS com incisão e nas Figuras 5.9 mostram os resultados dos diagramas de *Bode* obtidos das amostras do grupo CRS (a) sem incisão e (b) das amostras do grupo HDG com incisão:

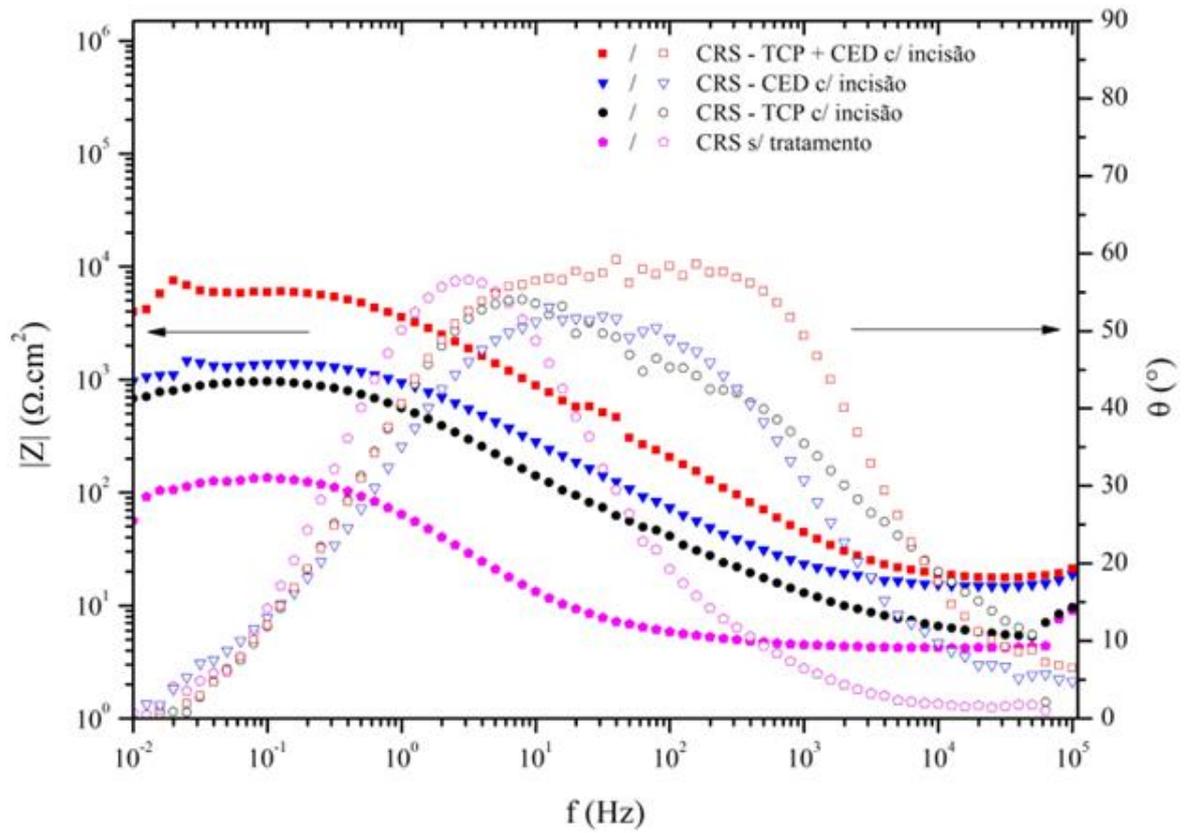


Figura 5.8: Resultados do grupo de amostras CRS com incisão nos diagramas de *Bode*.

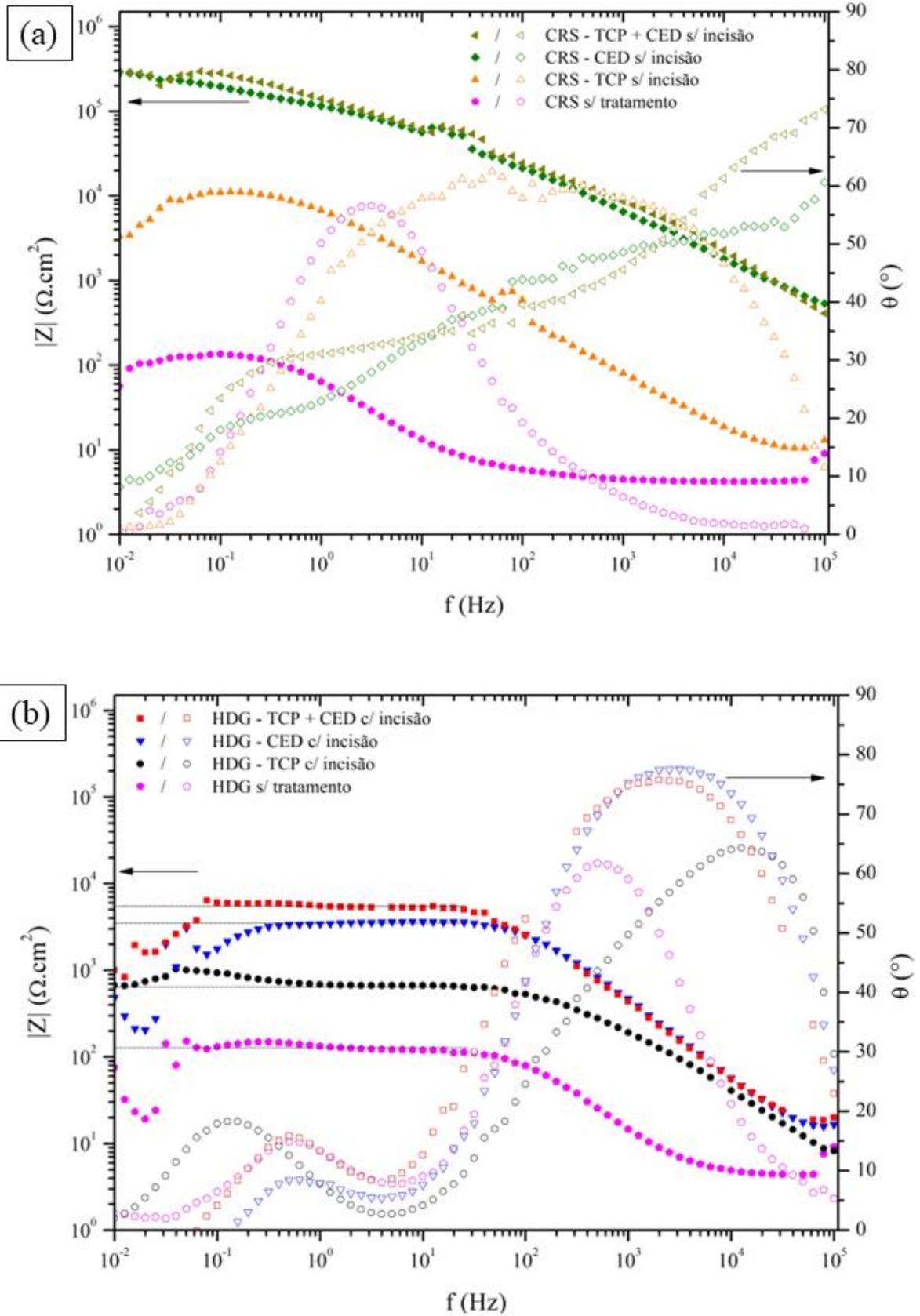


Figura 5.9: Resultados do grupo de amostras CRS (a) sem incisão e (b) o grupo de amostras HDG com incisão no diagrama de *Bode*.

Primeiramente, a avaliação de  $|Z|$  para valores de alta frequência evidenciam a resistência do eletrólito em relação ao revestimento mais externo. É esperado que com a exposição do substrato através da incisão, a resistência ao eletrólito seja mais baixa. Os valores de resistência do eletrólito ( $|Z|_{el}$ ) e resistência do substrato ( $|Z|_s$ ) advindos do diagrama de *Bode* e aferidos pelo software Origin® estão presentes na Tabela 5.1.:

Tabela 5.1: Valores de resistência do revestimento ao eletrólito ( $|Z|_{el}$ ) e resistência do substrato ( $|Z|_s$ ) obtidos pelo diagrama de *Bode*.

Corpo de prova	$ Z _{el}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$ Z _s$ ( $k\Omega.cm^2$ )
CRS sem tratamento	$9,1 \pm 0,6$	$0,12 \pm 0,01$
CRS – TCP + CED c/ incisão	$21,0 \pm 0,5$	$3,9 \pm 1,5$
CRS – CED c/ incisão	$18,7 \pm 0,9$	$0,9 \pm 0,8$
CRS – TCP c/ incisão	$9,6 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,1$
CRS – TCP + CED s/ incisão	$410 \pm 25$	$283 \pm 17$
CRS – CED s/ incisão	$534 \pm 60$	$283 \pm 21$
CRS – TCP s/ incisão	$13,0 \pm 2,3$	$3,3 \pm 0,7$
HDG sem tratamento	$9,2 \pm 0,4$	$0,18 \pm 0,02$
HDG – TCP + CED c/ incisão	$19,1 \pm 0,8$	$5,4 \pm 0,8$
HDG – CED c/ incisão	$16,3 \pm 0,9$	$3,5 \pm 0,5$
HDG – TCP c/ incisão	$8,7 \pm 0,8$	$0,6 \pm 0,1$

Como esperado, para os corpos de prova que apresentam a incisão, ambos os valores de modulo de impedância são menores. Conforme discutido na seção 5.1, a difusão direta do eletrólito contribui para a redução da resistência à corrosão do substrato.

É interessante observar a ordem de grandeza de  $|Z|_{el}$  para os corpos de prova com TCP em relação ao substrato **CRS sem tratamento**. Independentemente da presença da incisão, a porosidade do revestimento de TCP promove uma resistência do revestimento frente ao eletrólito muito semelhante ao sistema sem tratamento. Em contrapartida, os corpos de prova que possuem CED e sem incisão apresentam os maiores valores de  $|Z|_{el}$ , demonstrando a resistência que os revestimentos orgânicos possuem nos primeiros instantes do processo corrosivo.

Uma outra tendencia já esperada é a eficiência dos revestimentos aplicados em relação a resistência à corrosão entre a interação do eletrólito com o substrato metálico. Novamente, os corpos de prova que possuem CED sem incisão apresentam os maiores valores de  $|Z|_s$ . Isto se deve ao fato da resistência a difusão do eletrólito que este revestimento apresenta. Com a exposição do substrato devido à presença da incisão, o valor de  $|Z|_s$  reduz drasticamente. Por fim, nota-se que o revestimento de TCP contribui para reduzir o processo de corrosão. O corpo de prova **CRS – TCP + CED com incisão** possui  $|Z|_s$ , aproximadamente, 4x maior do que os demais corpos de prova com incisão.

Quando comparado os resultados de  $|Z|_{el}$  dos grupos de amostra com incisão entre os substratos CRS e HDG, observa-se que a presença da camada de zinco não proporciona alterações entre a interação do eletrólito e o revestimento mais externo, pois os valores encontrados entre os pares do grupo CRS e grupo HDG são próximos entre si, apresentando valores de resistência próximos à  $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para os corpos de prova revestidos de TCP + CED; valores de resistência próximos à  $17 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para os corpos de prova revestidos de CED; e valores de resistência próximos à  $9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para os corpos de prova revestidos de TCP. Assim, conclui-se que a presença da incisão e a exposição de todos os revestimentos ao eletrólito reduz a resistência contra corrosão do grupo de amostra HDG. Esta mesma tendência é observada para os resultados de  $|Z|_s$  entre os dois grupos de estudo, visualizada pela proximidade da ordem de grandeza de  $|Z|_s$  entre os pares do grupo CRS e grupo HDG. É importante notar uma discrepância referente aos valores encontrados para conjunto **HDG – CED com incisão** e **CRS – CED com incisão** que apresentam uma diferença de  $|Z|_s$  4x maior, aproximadamente.

Os resultados de variação angular encontrados no diagrama de *Bode* auxiliam a ilustrar os mecanismos de corrosão nos corpos de prova estudados. Utilizando como referência a variação de fase do corpo de prova **CRS sem tratamento**, pode-se dizer que a formação de um capacitor, dado pelo início da formação da dupla camada entre eletrólito e o substrato, se inicia em regiões de média frequência. Abdalla et al. (2017) demonstram resultados similares ao resultado encontrado nesse trabalho (ABDALLA et al., 2017).

De modo geral, observa-se que quanto maior for a barreira de difusão entre o eletrólito e o substrato metálico, maior é a presença de um efeito capacitivo. Assim sendo, a formação da dupla camada é dada primeiramente nos revestimentos mais externos. Os corpos de prova com o revestimento CED e sem incisão apresentam valores de  $\theta$  de  $60^\circ$  a  $80^\circ$  em regiões de alta frequência (RAMEZANZADEH; MOHSENI; YARI, 2011; VAKILI; RAMEZANZADEH; AMINI, 2015). Já o corpo de prova **CRS – TCP sem incisão** e os demais corpos de prova com incisão possuem  $\theta$  próximo de zero nesta mesma região de frequência. Estes corpos de prova apresentam uma resistência menor para a difusão do eletrólito, ocorrendo através dos poros do revestimento de TCP ou diretamente pela exposição do substrato (TIAN et al., 2020).

Para valores de médias frequências, o comportamento da diferença de fase são diversos entre os grupos de amostra. Primeiramente, os corpos de prova com o revestimento CED e sem incisão possuem um declínio gradativo, o que configura o processo de difusão no interior da camada de CED ou CED + TCP antes de atingir o substrato metálico (RAMEZANZADEH; MOHSENI; YARI, 2011; VAKILI; RAMEZANZADEH; AMINI, 2015). Nota-se também que entre  $10^{-2}$  e  $10^{-1}$  Hz há uma queda acentuada de  $\theta$ , representando o intervalo da dissipação da dupla camada e o início dos processos corrosivos entre eletrólito e substrato. Já para o corpo de prova **CRS – TCP sem incisão**, observa-se o início do comportamento capacitivo na região de alta frequência quando comparado com as demais amostras sem incisão. Isto se deve ao fato da menor espessura da camada de revestimento neste grupo de amostra e a maior facilidade de difusão do eletrólito.

De modo geral, a exposição do substrato através da presença da incisão promove a queda dos valores capacitivos quando estes são comparados com o grupo de corpos de prova sem incisão. Os valores máximos de  $\theta$  encontram-se na faixa entre  $50^\circ$  e  $60^\circ$ . Entretanto, entre as amostras presentes no grupo dos corpos de prova com incisão, nota-se um deslocamento do efeito capacitivo para frequências mais altas em função do número de revestimentos aplicados no substrato. A sequência **CRS sem tratamento, CRS – TCP com incisão, CRS – CED com incisão e CRS – TCP + CED com incisão**, indica a característica capacitiva que o revestimento mais externo proporciona ao processo corrosivo.

Para o grupo de amostra HDG, observa-se a formação de dois elementos capacitivos, sendo o primeiro presente entre  $10^2$  e  $10^5$  Hz e o segundo presente entre  $10^{-2}$  e 10 Hz. A presença destes dois elementos é dada pela formação da dupla camada na interface do revestimento de zinco metálico, somado aos revestimentos aplicados sobre ele quando estes estão presentes, com o eletrólito e a formação da dupla camada na interface do zinco metálico e o substrato ferroso com o eletrólito, respectivamente. Como é observado, os corpos de prova **HDG – TCP + CED com incisão e HDG – CED com incisão** apresentam os valores de  $\theta$  tendendo à  $90^\circ$  em regiões de alta frequência. Já para os corpos de prova **HDG – TCP com incisão e HDG sem tratamento** os valores de  $\theta$  são próximos à  $60^\circ$ . Através dessa comparação existe subsídio de que o revestimento CED possui o maior efeito capacitivo entre os revestimentos presentes neste grupo de amostra, mesmo na presença da incisão entre estes revestimentos.

Quando comparado os grupos de amostra HDG e CRS com incisão e na presença do revestimento CED, observa-se que os corpos de prova do primeiro grupo se aproximam de um capacitor “*quasi-ideal*” frente ao segundo. A presença do revestimento de zinco metálico proporciona a formação de intermediários corrosivos distintos que alteram e retardam o processo corrosivo sobre o substrato ferroso.

É importante observar que as amostras deste grupo exibem valores de  $\theta$  entre  $0^\circ$  e  $20^\circ$  em regiões de baixa frequência. Este efeito configura a dissipação da primeira dupla camada, o início do processo corrosivo do revestimento de zinco metálico e a formação da dupla camada referente ao substrato ferroso. Esta convergência citada anteriormente mostra o efeito da migração facilitada do eletrólito em função da exposição do substrato frente aos demais revestimentos. É esperado que a presença de revestimentos de espessuras maiores sobre o substrato retarde o processo de migração do eletrólito. Entretanto, devido à presença da incisão, é visto que este efeito ocorre simultaneamente para todas as amostras deste grupo.

É possível atribuir dois modelos de difusão do eletrólito para os grupos de amostras apresentados. Como é mostrado na Figura 5.10, os corpos de prova com CED e sem incisão do grupo de amostra CRS possuem um modelo de difusão de eletrólito o qual possui três CTEs, que podem ser associadas com a etapa de formação da dupla camada entre a superfície do CED com eletrólito; a difusão do eletrólito pelo revestimento associado a formação da dupla camada na interface entre CED

e TCP; e a difusão do eletrólito entre os poros da camada de TCP e a formação da dupla camada entre TCP e o substrato metálico.

Já para o corpo de prova **CRS – TCP sem incisão** e aos corpos de prova CRS com incisão, possuem um outro modelo de difusão de eletrólito, como mostrado na Figura 5.11 (a) e (b), respectivamente. Como o eletrólito encontra uma barreira menor para atingir o substrato, dada pela espessura aproximada de 1  $\mu\text{m}$  do revestimento de TCP ou diretamente pela exposição dos revestimentos promovidos pela incisão, apenas duas CTEs podem ser associadas ao modelo. Assim, a primeira CTE se relaciona com a formação da dupla camada na interface os revestimentos e o eletrólito, e a segunda CTE se relaciona com a difusão do eletrólito entre os revestimentos e a formação da dupla camada entre o revestimento e o substrato metálico.

Este último modelo também é observado para o grupo de amostra HDG com incisão. Entretanto, as CTEs presentes neste modelo estão associadas com a formação da dupla camada entre o eletrólito e o revestimento de zinco metálico acima do substrato ferroso, e a segunda CTE se relaciona com a difusão do eletrólito entre estes revestimentos e a formação da dupla camada entre esta camada e a superfície ferrosa, como mostrado na Figura 5.12.

### **5.2.3. Análises dos diagramas de Nyquist, simulação dos circuitos equivalentes e ensaio de névoa salina**

Nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15 mostram-se os resultados em diagramas de *Nyquist* obtidos para a grupo de amostras sem incisão e com incisão respectivamente. Qualitativamente, quando avaliado os resultados dos dois grupos de amostras, observa-se a mesma tendência vista na análise de polarização potenciodinâmica. As magnitudes de  $Z_{Re}$  e  $Z_{Im}$  apresentam uma ordem crescente para os corpos de prova com o revestimento  $TCP > CED > TCP + CED$ , independentemente da presença ou ausência de incisão. Nota-se também que a ausência dos revestimentos proporciona magnitudes baixas para os valores de impedância. Assim, reforça-se a eficiência do processo contra corrosão dos revestimentos utilizados sobre o substrato. Além disso, quando comparado os dois grupos de amostras, nota-se uma queda significativa dos valores de  $Z_{Re}$  e  $Z_{Im}$  quando há a presença da incisão. Este fato evidencia o impacto do contato direto do eletrodo com o substrato em seu processo corrosivo.

Em uma análise mais profunda, serão atribuídas algumas características dos arcos presentes para descrever o processo corrosivo destes corpos de provas. A Figuras 5.13 (a) e (b) mostram que para o grupo de amostras CRS sem incisão, em domínios de alta frequência até 10 Hz, os arcos formam uma reta com ângulo de  $45^\circ$  com o eixo  $Z_{Re}$ . Essa configuração, somada a presença dos três valores de *slopes* iguais à -1, -1/2 e -1/4 presentes no gráfico de  $\log |Z_{Im}|$  em função de  $\log f$  (Figura 5.6), caracterizam a presença de um eletrodo poroso (BASTIDAS, 2007; MACDONALD, 2006; MURRAY, 1997).

[Capture a atenção do leitor com uma ótima citação do documento ou use este espaço para enfatizar um ponto-chave. Para colocar essa caixa de texto em qualquer lugar na página, basta arrastá-la.]

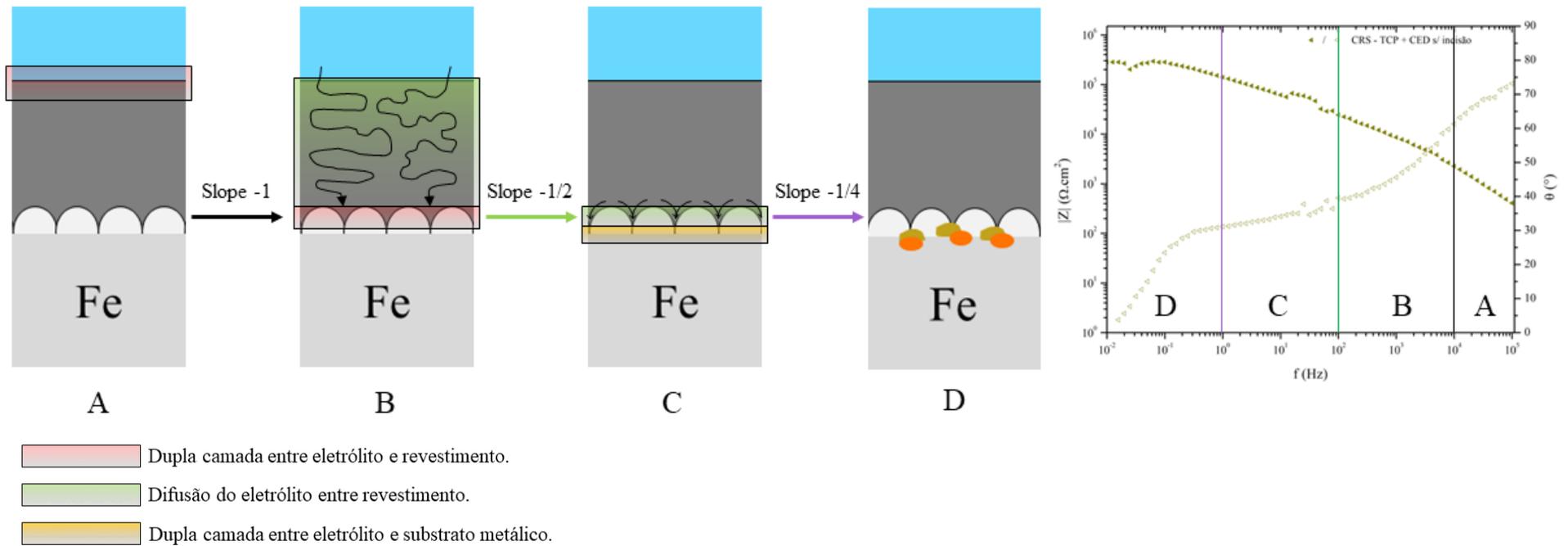


Figura 5.10: Representação do mecanismo de difusão do eletrólito entre os revestimentos aplicados até o substrato metálico em função das constantes de tempo e o diagrama de *Bode*. Modelo de difusão com três constantes de tempo, representando o grupo de amostras com CED e sem incisão.

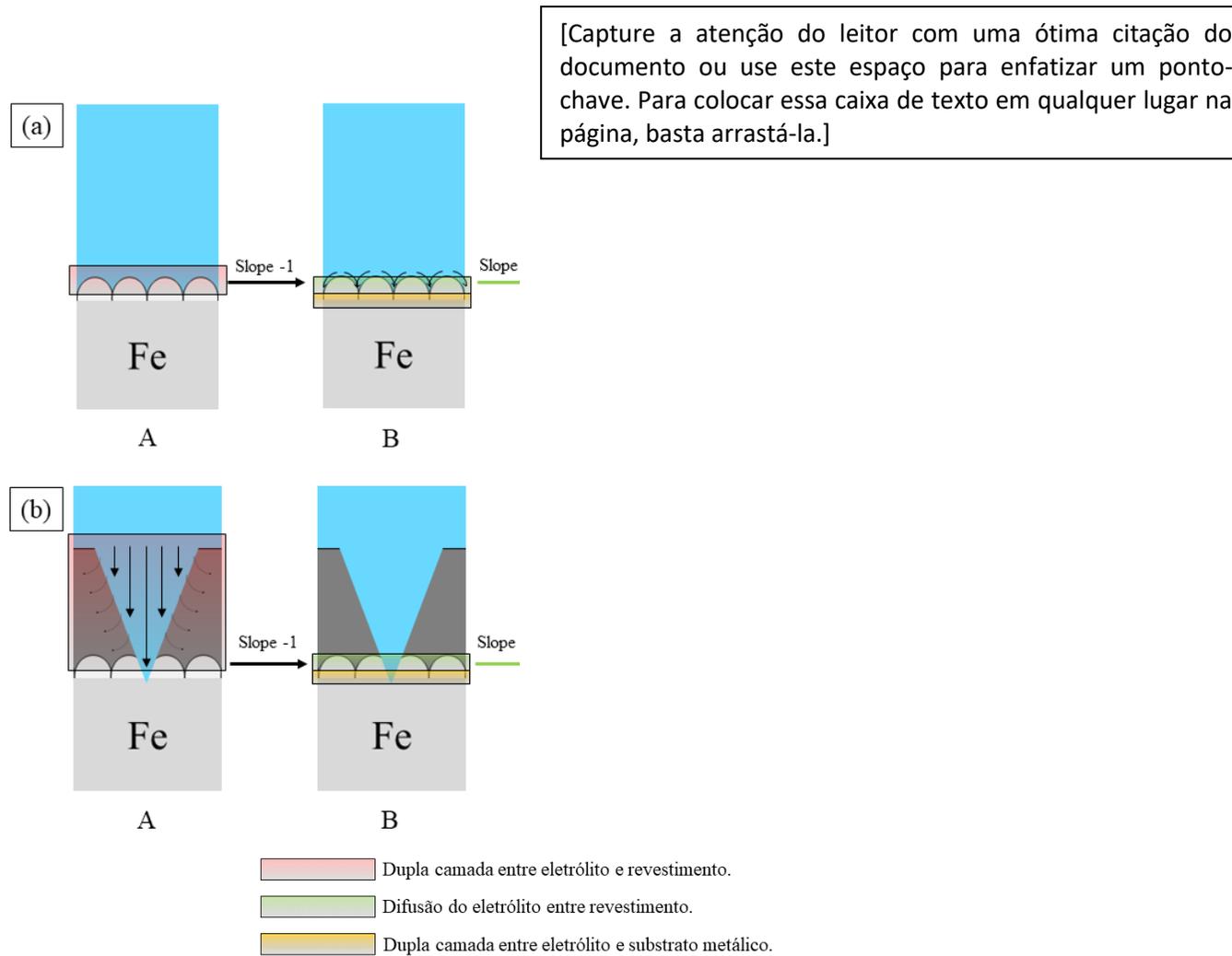


Figura 5.11: Representação dos mecanismos de difusão do eletrólito entre os revestimentos aplicados até o substrato metálico em função das constantes de tempo e os diagramas de *Bode*. (a) Modelo de difusão com duas constantes de tempo, representando os o corpo de prova **CRS – TCP sem incisão** e (b) modelo de difusão com duas constantes de tempo, representando os o corpo de prova do grupo CRS com incisão.

[Capture a atenção do leitor com uma ótima citação do documento ou use este espaço para enfatizar um ponto-chave. Para colocar essa caixa de texto em qualquer lugar na página, basta arrastá-la.]

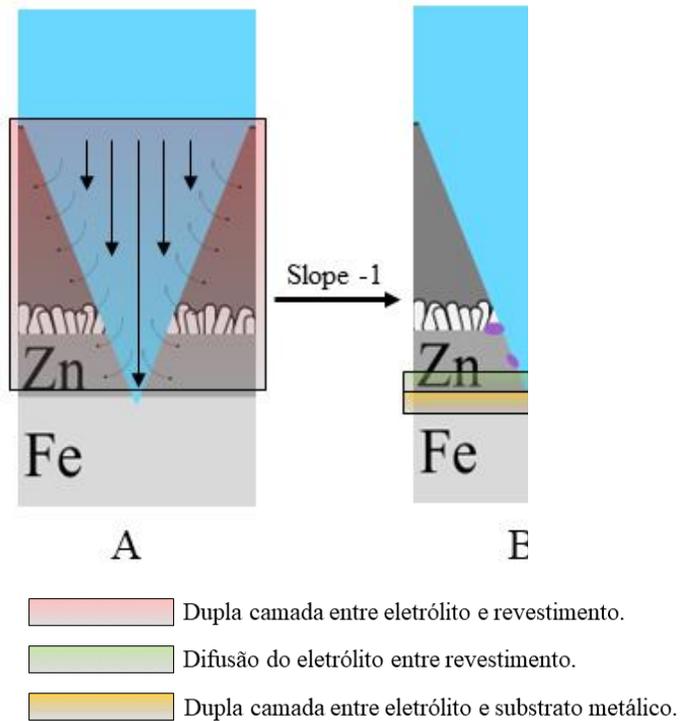


Figura 5.12: Representação dos mecanismos de difusão do eletrólito entre os revestimentos aplicados até o substrato metálico em função das constantes de tempo e o diagrama de *Bode*. Modelo de difusão com duas constantes de tempo, representando os o corpo de prova grupo HDG com incisão.

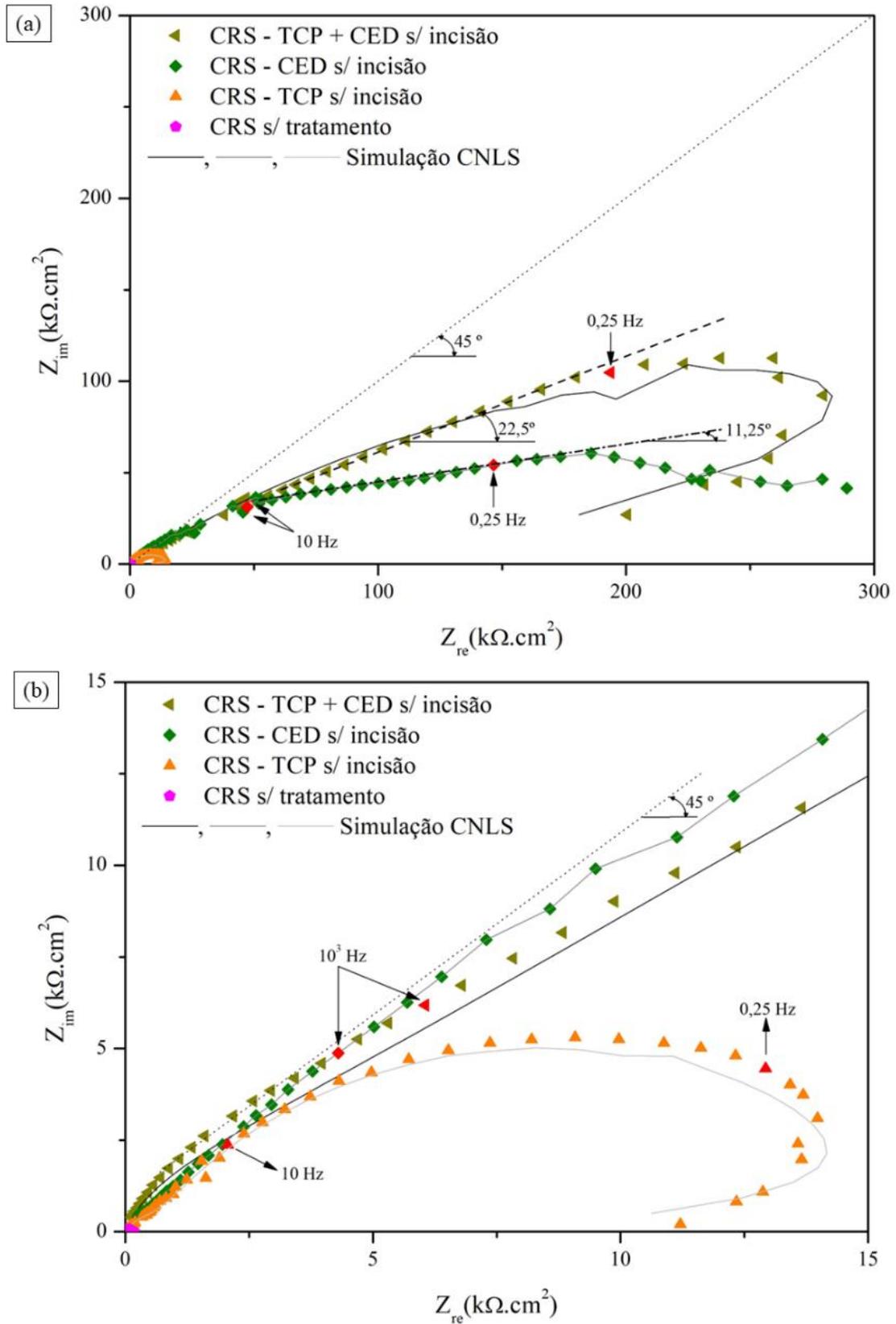


Figura 5.13: Diagramas de *Nyquist* e as curvas de simulação CNLS (*Complex Non-Linear Least Square*) para o grupo de amostras CRS sem incisão com gráficos em escalas diferentes. (a) Mostra as curvas para os corpos de prova **CRS – TPC + CED sem incisão** e **CRS – CED sem incisão**, (b) mostra a curva para o corpo de prova **CRS – TCP sem incisão**.

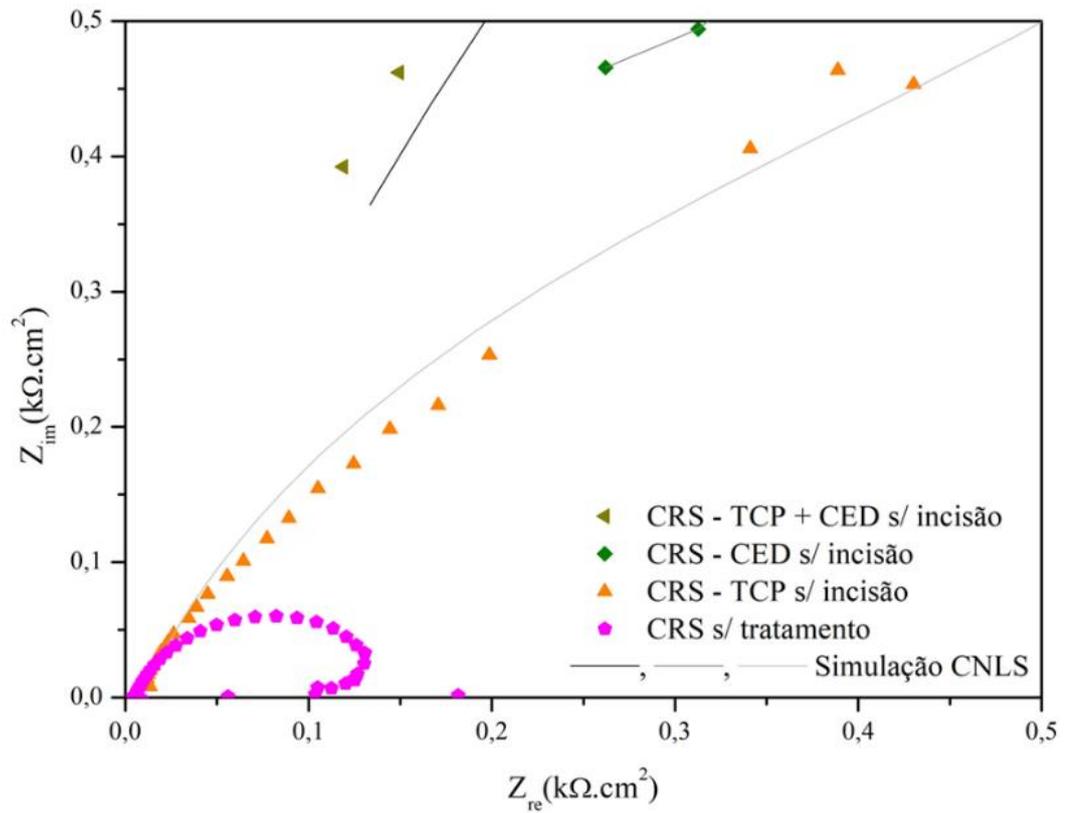


Figura 5.14: Diagramas de *Nyquist* e as curvas de simulação CNLS (*Complex Non-Linear Least Square*) para o grupo de amostras CRS sem incisão. Mostra a curva para o corpo de prova **CRS sem tratamento**.

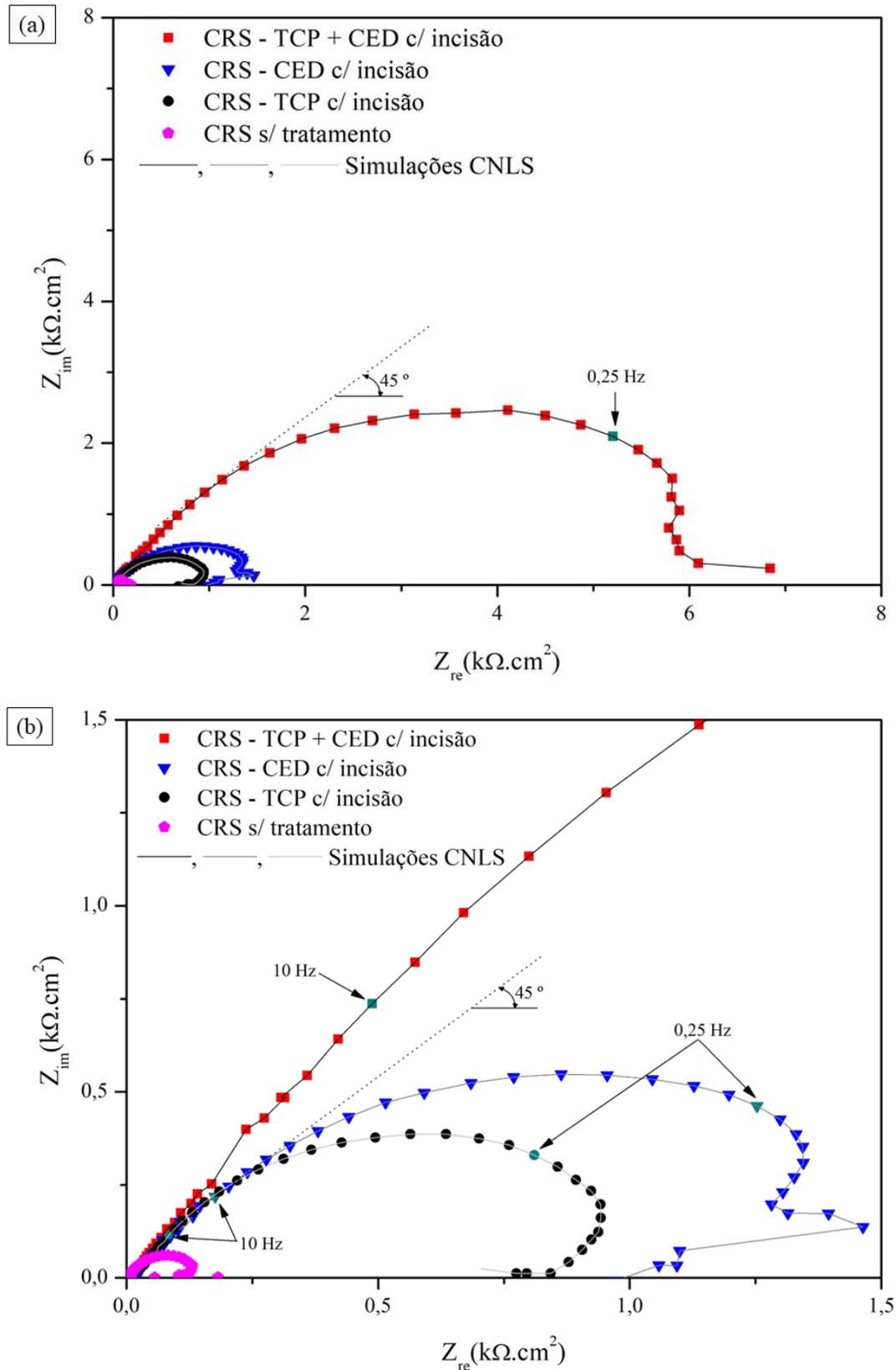


Figura 5.15: Diagramas de *Nyquist* e as curvas de simulação CNLS (*Complex Non-Linear Least Square*) para o grupo de amostras CRS com incisão com gráficos em escalas diferentes. (a) Mostra as curvas para o corpo de prova **CRS – TPC + CED com incisão** e a (b) evidencia a curva para os corpos de prova **CRS – CED com incisão**, **CRS – TCP sem incisão** e **CRS sem tratamento**. A indicação de inclinações dos arcos e frequências específicas em função dos pontos são presentes nos diagramas.

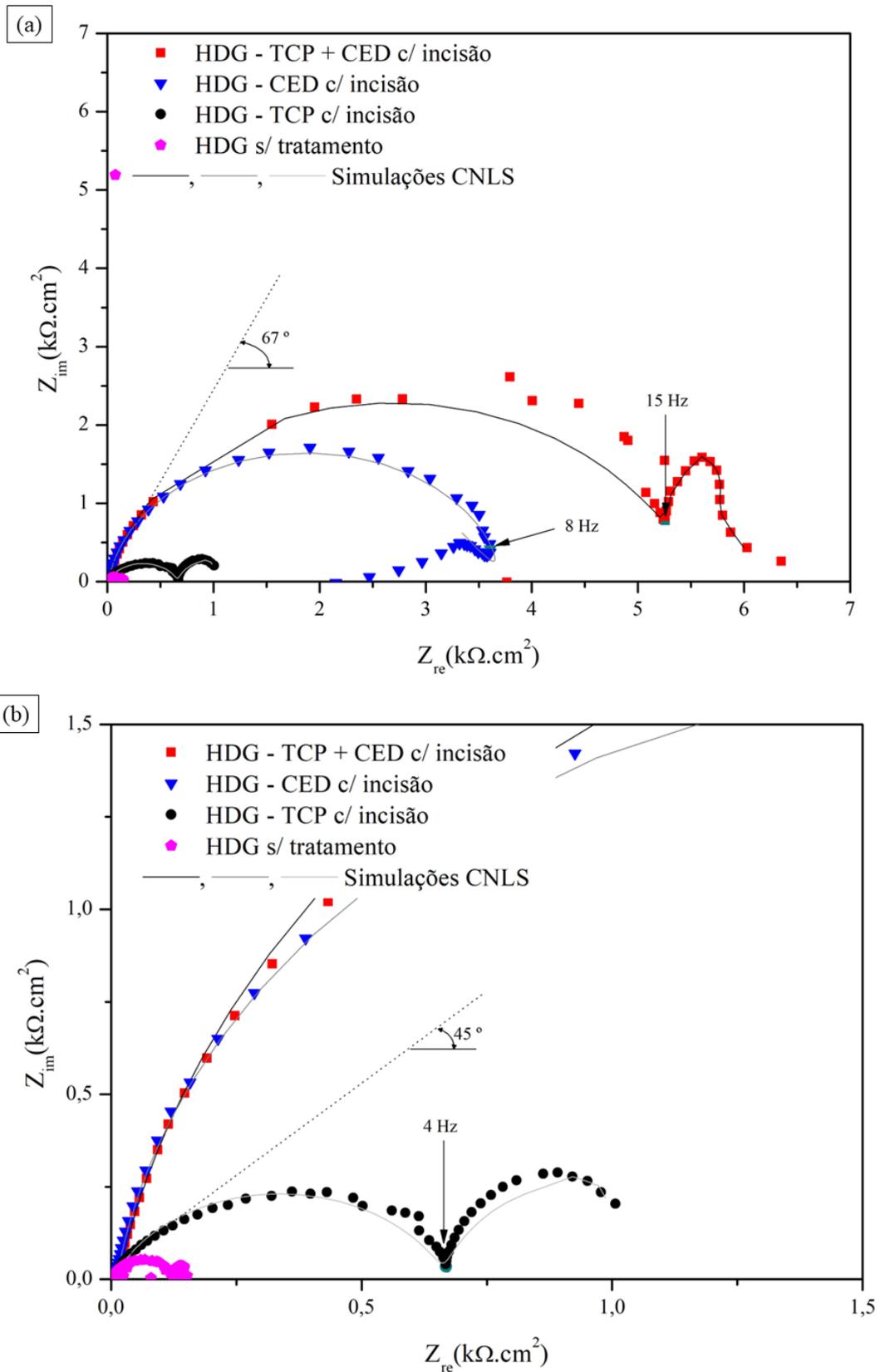


Figura 5.16: Diagramas de Nyquist e as curvas de simulação CNLS (*Complex Non-Linear Least Square*) para o grupo de amostras HDG com incisão com gráficos em escalas diferentes. (a) Mostra as curvas para os corpos de prova **HDG – TPC + CED com incisão** e **HDG – CED com incisão**, (b) mostra a curva para o corpo de prova **HDG – TCP com incisão**.

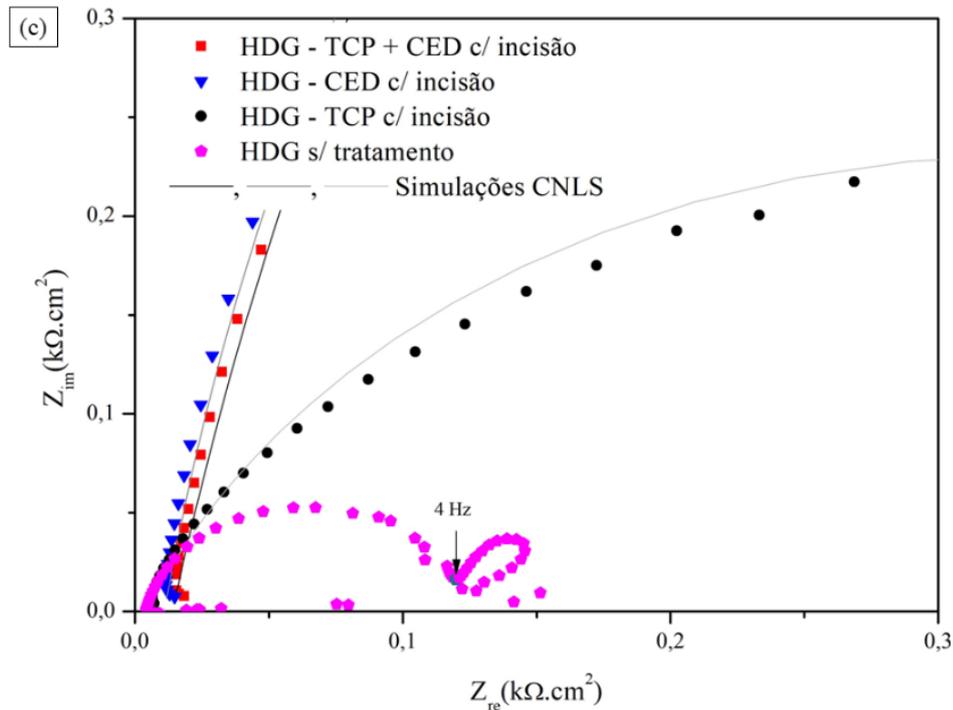


Figura 5.17: Diagramas de *Nyquist* e as curvas de simulação CNLS (*Complex Non-Linear Least Square*) para o grupo de amostras HDG com incisão. Mostra a curva para o corpo de prova **HDG sem tratamento**.

Entre 10 Hz até 0,25 Hz, para o corpo de prova **CRS – TCP + CED** sem incisão é observada uma reta com ângulo de  $22,5^\circ$  em relação ao eixo  $Z_{re}$  e para o corpo de prova **CRS – CED** sem incisão é observada uma reta com ângulo de  $11,25^\circ$  em relação ao eixo  $Z_{re}$  nesta mesma região de frequência. Ambas as angulações remetem a presença de um eletrodo planar, o que indica uma maior resistência ao processo de difusão do eletrólito. Entretanto, a diferença angular presente entre as retas é justificada pela diferença de porosidade do filme de CED depositado em cada corpo de prova. Aćamović et al. (1995) mostraram em seu trabalho que existe uma diferença significativa na porosidade da camada de CED quando a tinta é aplicada diretamente sobre o substrato metálico em relação a deposição sobre uma camada de TCP. Nesta primeira configuração, a camada de CED é depositada diretamente no substrato, o qual apresenta uma alta condutividade, e desta forma, a camada inicial depositada é mais compacta. Em contrapartida para a segunda configuração, o processo de deposição irá se iniciar entre os poros dos sais de fosfato, uma vez que estes sais se comportam como isolantes elétricos. Assim, a formação de  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_2$ , originários da hidrólise da água, ocorre entre os poros da camada de fosfato e a movimentação dessas espécies torna a camada interna do filme de CED mais porosa, justificando a diferença de angulação entre os arcos do corpo de prova **CRS – CED sem incisão** e **CRS – TPC + CED sem incisão** (AĆAMOVIĆ; DRAŽIĆ; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, 1995).

É interessante observar que para o corpo de prova **CRS – TCP + CED sem incisão** no intervalo de frequência entre 0,25 Hz até os domínios de baixa frequência há a presença de um arco capacitivo distorcido. Este arco está associado a presença de uma componente de Warburg, a qual

caracteriza os fenômenos de transferência de carga e massa que ocorrem durante o processo de oxidação entre o eletrólito e o substrato metálico (BASTIDAS, 2007; MACDONALD, 2006; MURRAY, 1997). Já para o corpo de prova **CRS – CED sem incisão**, não há a presença desse arco distorcido, uma vez que a difusão do eletrólito é mais lenta nesta camada de CED menos porosa, conforme discutido anteriormente.

A primeira característica observada no arco referente ao corpo de prova **CRS – TCP sem incisão** em relação as demais amostras de seu grupo é a redução nas magnitudes de  $Z_{re}$  e  $Z_{im}$ . Esta diferença está associada as características da camada de TCP em relação a sua espessura e porosidade. Como visto na Tabela 4.4, a espessura da camada de TCP é 15x menor que a camada de CED, conferindo uma barreira menor para difusão do eletrólito até o substrato metálico. Somado a essa característica, a presença dos poros em TCP favorece ainda mais a permissibilidade do eletrólito através do revestimento. Entre 10 Hz até 0,25 Hz, não é observada a presença de uma reta com angulação definida, o que reforça as características descritas anteriormente em relação a facilidade da difusão do eletrólito pela camada de TCP. Por fim, entre 0,25 Hz até os domínios de baixa frequência também é observado a componente de Warburg, evidenciando o processo corrosivo do substrato metálico.

Ao observar as Figuras 5.15 (a) e (b), nota-se que o efeito da incisão tem um impacto significativo no mecanismo de difusão do eletrólito até o substrato metálico. Quando os arcos dos corpos de prova revestidos com CED com incisão são comparados com os arcos dos corpos de prova com CED sem incisão, não é possível observar a presença de retas com angulação definida no domínio das médias frequências. Graças a exposição do substrato metálico, não é possível observar a CTE referente ao processo de difusão através do filme de CED até o substrato metálico. Além disso, o arco referente ao corpo de prova **CRS – TCP sem incisão** apresenta o mesmo formato visto para o grupo de amostra com incisão, evidenciando a equivalência temporal no mecanismo de difusão entre um filme de TCP poroso e a exposição do substrato. Essas evidências reforçam os mecanismos de difusão mostrados na Figura 5.11 (a) e (b).

Semelhantemente aos demais arcos discutidos, para o domínio de alta frequência, há a presença de uma reta com ângulo de  $45^\circ$  com o eixo  $Z_{re}$ , atribuindo a característica de eletrodo poroso ao eletrodo em análise; e para o domínio de frequência baixa, há a presença de um arco associado a uma componente de Warburg, referente ao processo de oxidação do substrato metálico pela ação do eletrólito. Como é mostrado na Figura 5.14, estas características também são observadas no substrato **CRS sem tratamento**, tornando evidente a influência do substrato metálico para o processo corrosivo destes corpos de prova.

Para o grupo de amostras do substrato HDG com incisão, os gráficos de *Nyquist* são mostrados nas Figura 5.16 e Figura 5.17. Primeiramente, observar-se a presença de dois arcos capacitivos nas curvas de *Nyquist* deste grupo em relação ao grupo de amostras do substrato CRS (KONG et al., 2011; RAMEZANZADEH; ATTAR, 2011; ZHANG et al., 2019). Isto se deve ao fato à formação de duas duplas camadas que precedem as etapas de corrosão para o revestimento de zinco metálico e o

substrato ferroso, respectivamente. Entre os corpos de prova do grupo de amostra HDG, nota-se que nas curvas de *Nyquist* para os corpos de prova **HDG – TCP + CED com incisão** e **HDG – CED com incisão** não há a presença de retas com angulação de 45° em domínios de alta frequência. Desta forma, esse conjunto de corpos de prova não apresentam características de eletrodo poroso como visto nas amostras do grupo de amostra CRS com incisão.

Como discutido anteriormente, o grupo de amostras CRS revestidas com CED e com incisão, é observado um comportamento de eletrodo poroso. Comparativamente, os corpos de prova HDG revestidos com CED e com incisão, na região de alta frequência é visto um comportamento de eletrodo planar, dada a presença de uma reta com angulação de 68° em relação ao eixo  $Z_{re}$ , como evidenciado na Figura 5.16 (a). Esta característica está intrinsicamente associada à espessura dos revestimentos, que ao apresentarem espessura maiores que 22  $\mu\text{m}$  proporcionam a predominância de um eletrodo planar. Ramezanzadeh et al. (2011) e Jegdić et al. (2011) reportaram resultados similares em estudos com conjuntos de revestimentos que possuem espessura de 60  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Assim, os corpos de prova do grupo de amostra HDG nestas condições possuem a melhor proteção contra corrosão (JEGDIĆ et al., 2011; RAMEZANZADEH; ATTAR, 2011).

Baseado nas informações discutidas anteriormente e em estudos reportados na literatura (MARGARIT-MATTOS, 2020; ROUT, 2007; TIAN et al., 2018; YANG et al., 2020), o CE escolhido para execução da simulação CNLS (*Complex Non-Linear Least Square*) é apresentada na Figura 5.17 (a). Normalmente, as interfaces entre as camadas que constituem o revestimento são associadas a um CE constituído por uma resistência em paralelo com um elemento capacitivo denominado de CPE (*Constant Phase Element*). É importante ressaltar que uso do CPE é atribuído para adequar os desvios dos resultados obtidos frente aos valores esperados a um capacitor ideal. Fisicamente, o uso do CPE está associado a presença de eletrodos sólidos com superfícies rugosas (LAZANAS; PRODROMIDIS, 2023). A impedância de CPE é descrita pela seguinte equação:

$$Z_{CPE} = Y_0(j\omega)^n \quad [3]$$

Onde,  $Y_0$  [ $F.s^{n-1}$ ] é uma constante com informações referentes a capacitância e  $n$  é uma constante com valores possíveis no intervalo de 0 a 1, a qual prediz o desvio em relação ao comportamento ideal capacitivo. Assim, caso  $n = 1$ , o CPE apresenta um comportamento de capacitor ideal; caso  $n = 0$ , o CPE apresenta um comportamento de resistor; e caso  $n = 0,5$ , o CPE apresenta um comportamento de impedância de Warburg (LAZANAS; PRODROMIDIS, 2023).

Para as amostras CRS testadas neste trabalho, foram identificadas duas interações principais: a interação entre o eletrólito e o revestimento; e a interação do eletrólito com o substrato metálico. Desta forma, os revestimentos TCP + CED foram consolidados como um único revestimento neste modelo.

Assim, os elementos presentes no CE serão descritos da seguinte forma:  $R_{e1}$  representa a resistência intrínseca ao eletrólito;  $R_1$  representa a resistência entre a interface eletrólito e parte externa do revestimento e  $R_2$  representa a resistência entre a interface entre a parte interna do revestimento e o substrato metálico;  $Z_{CPE1}$  está associado ao fenômeno capacitivo presente na formação da dupla

camada na parte externa do revestimento e  $Z_{CPE2}$  está associado ao fenômeno capacitivo presente na formação da dupla camada sobre o substrato metálico;  $W$  é o componente de Warburg referente aos processos corrosivos no substrato metálico. Nas Figuras 5.18 (b) e (c) correlacionam-se estes elementos e as camadas estudadas neste trabalho. Nas Tabelas 5.2 e 5.3 é mostrada a correlação destes elementos obtidos pela simulação CNLS para os grupos de amostra CRS sem incisão e com incisão, respectivamente.

Primeiramente, observa-se a tendência da eficiência contra corrosão dada pela presença dos revestimentos sobre o substrato metálico quando comparado os valores da somatória de todas as resistências presentes no CE em questão, sendo:

$$R_T = R_1 + R_2 + R_w \text{ [4]}$$

Assim, nota-se que a resistência anticorrosiva é seguida por  $TCP + CED > CED > TCP$  tanto para o grupo de amostras CRS sem incisão e com incisão, como observada nos resultados de polarização potenciodinâmica, *Bode* e *Nyquist*. Além disso, é possível comparar a diferença da magnitude de  $R_T$  entre as amostras do grupo CRS sem incisão e com incisão. Os valores de  $R_T$  para as amostras sem incisão apresentam um valor médio e aproximado de magnitude 20x maior frente aos valores de  $R_T$  para as amostras com incisão. Assim, fica nítido o impacto da exposição do substrato metálico.

Em uma análise mais detalhadas entre o grupo de amostra sem incisão em relação ao grupo de amostra com incisão,  $R_2$  apresenta uma redução significativa para todas as condições testadas, evidenciando a fragilidade que a exposição do substrato metálico proporciona no sistema de pintura. Além disso, em um sentido contrário as resistências, o valor da capacitância  $Z_{CPE2}$  entre os dois grupos de amostras apresentou um acréscimo relevante. Esta tendência é atribuída a facilidade da formação da dupla camada entre o eletrólito e o substrato metálico devido à remoção dos revestimentos pela incisão. É importante evidenciar que os valores de  $R_1$  para ambas as situações não seguem a expectativa esperada. Os valores de  $R_1$  para as amostras que possuem  $TCP + CED$  apresentam um decaimento inesperado se comparado com as amostras que possuem somente  $CED$ .

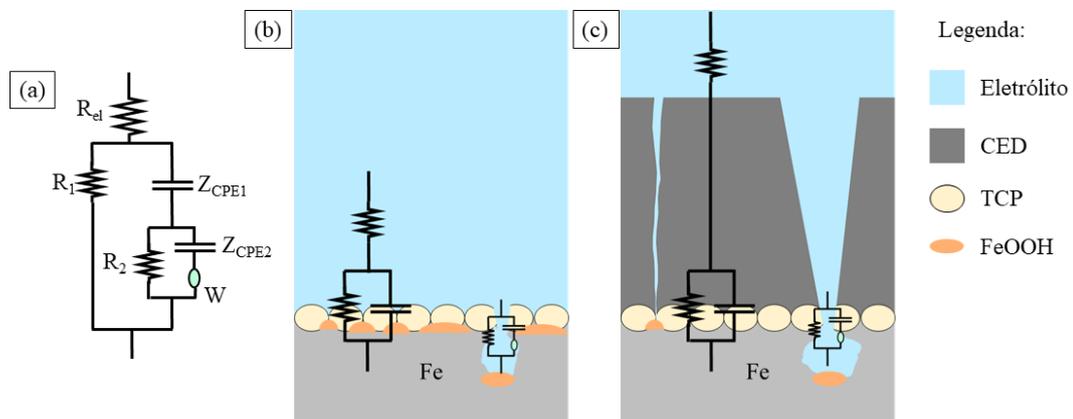


Figura 5.18: (a) Representação do circuito equivalente utilizado na simulação CNLS, (b) associação dos conjuntos do circuito equivalente para o corpo de prova somente com a camada de TCP e (c) associação dos conjuntos do circuito equivalente para o corpo de prova com a camada de TCP e CED com incisão (adaptado de DUARTE; MEYER; OSÓRIO, 2022).

Tabela 5.2: Valores de impedância para os elementos do circuito equivalente obtidos pela simulação CNLS para o grupo de amostra CRS sem incisão.

<b>Parâmetros</b>	<b>CRS – TCP sem incisão</b>	<b>CRS – CED sem incisão</b>	<b>CRS – TCP + CED sem incisão</b>
$R_{el}$ ( $\Omega.cm^2$ )	8,5 ( $\pm 0,5$ )	14 ( $\pm 2$ )	15 ( $\pm 2$ )
$Z_{CPE1}$ ( $10^{-6}$ F.cm <sup>2</sup> )	2,80 ( $\pm 0,06$ )	0,96 ( $\pm 0,03$ )	0,12 ( $\pm 0,06$ )
$R_1$ ( $k\Omega.cm^2$ )	0,98 ( $\pm 0,07$ )	125 ( $\pm 8$ )	0,91 ( $\pm 2,1$ )
$n_1$	0,80	0,57	0,91
$Z_{CPE2}$ ( $10^{-6}$ F.cm <sup>2</sup> )	15,4 ( $\pm 0,6$ )	7,4 ( $\pm 0,8$ )	2,5 ( $\pm 0,5$ )
$R_2$ ( $k\Omega.cm^2$ )	15,5 ( $\pm 0,5$ )	187 ( $\pm 22$ )	543 ( $\pm 18$ )
$n_2$	0,70	0,60	0,41
$R_W$ ( $k\Omega.cm^2$ )	0,29 ( $\pm 0,03$ )	125 ( $\pm 12$ )	49 ( $\pm 4$ )
$R_T$ ( $k\Omega.cm^2$ )	16,8 ( $\pm 0,5$ )	437 ( $\pm 26$ )	592 ( $\pm 18$ )
$\chi^2$	198 $10^{-4}$	59 $10^{-4}$	86 $10^{-4}$
Soma dos quadrados	0,72	0,77	0,99

Tabela 5.3: Valores de impedância para os elementos do circuito equivalente obtidos pela simulação CNLS para o grupo de amostra CRS com incisão.

<b>Parâmetros</b>	<b>CRS – TCP com incisão</b>	<b>CRS – CED com incisão</b>	<b>CRS – TCP + CED com incisão</b>
$R_{el}$ ( $\Omega.cm^2$ )	5,0 ( $\pm 0,5$ )	5 ( $\pm 2$ )	15 ( $\pm 2$ )
$Z_{CPE1}$ ( $10^{-6}$ F.cm <sup>2</sup> )	246 ( $\pm 0,06$ )	0,01 ( $\pm 0,08$ )	19,1 ( $\pm 1,2$ )
$R_1$ ( $k\Omega.cm^2$ )	0,08 ( $\pm 0,02$ )	9,5 ( $\pm 0,2$ )	1,1 ( $\pm 0,1$ )
$n_1$	0,68	0,98	0,90
$Z_{CPE2}$ ( $10^{-6}$ F.cm <sup>2</sup> )	96 ( $\pm 36$ )	192,0 ( $\pm 0,2$ )	36 ( $\pm 2$ )
$R_2$ ( $k\Omega.cm^2$ )	0,98 ( $\pm 0,02$ )	1,60 ( $\pm 0,02$ )	6,4 ( $\pm 0,1$ )
$n_2$	0,85	0,69	0,70
$R_W$ ( $k\Omega.cm^2$ )	0,035 ( $\pm 0,002$ )	5,2 ( $\pm 0,7$ )	21 ( $\pm 5$ )
$R_T$ ( $k\Omega.cm^2$ )	1,10 ( $\pm 0,03$ )	16,3 ( $\pm 0,7$ )	28,5 ( $\pm 5,0$ )
$\chi^2$	48 $10^{-4}$	82 $10^{-4}$	51 $10^{-4}$
Soma dos quadrados	0,58	0,99	0,60

Dentro do grupo de amostras sem incisão e seguindo a ordem dos corpos de prova TCP, CED e TPC + CED, notam-se as tendências de uma série crescente de  $R_2$  e uma série decrescente para  $Z_{CPE2}$ . Estas tendências evidenciam a eficiência já esperada contra corrosão destes revestimentos e suas combinações. Entretanto, o componente  $W$  não apresenta a tendência esperada. O corpo de prova **CRS – CED sem incisão** possui um valor de  $R_W$  maior do que o corpo de prova **CRS – TCP + CED sem incisão**. Este desvio está relacionado a formação de uma camada mais compacta de CED, como mostrado por Aćamović et al. (1995). Assim, este corpo de prova possui uma resistência maior frente aos processos inerentes às reações no substrato quando comparado corpo de prova **CRS – TCP + CED sem incisão** (AĆAMOVIĆ; DRAŽIĆ; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, 1995).

Por fim, a análise dos elementos do CE para o grupo de amostra com incisão não apresenta uma tendência definida tanto aos elementos de  $R$  e quanto aos elementos  $Z_{CPE}$  para os corpos de prova **CRS – CED com incisão** e **CRS – TCP + CED com incisão**. Isto se deve ao fato da exposição do substrato metálico aumentar as possibilidades de permeabilidade do eletrólito entre os revestimentos. Porém,  $R_W$  possui um valor para cada corpo de prova que atribui a tendência esperada para resistência à corrosão de cada um deles, independentemente, da presença da natureza da porosidade da camada de CED.

Semelhantemente ao que foi proposto para o grupo de amostra CRS, os resultados obtidos para os corpos de prova em HDG corroboram para a utilização de um mesmo CE. Assim, a presença de dois conjuntos elétricos, compostos por uma resistência em paralelo à um CPE, irão representar a interação do eletrólito até o revestimento de zinco metálico; e a interação do eletrólito com o substrato metálico, respectivamente. Nas Figuras 5.19 (a) e (b) correlacionam-se o CE aos revestimentos presentes no grupo de amostra HDG e na Tabela 5.4 mostram-se os valores de cada elemento do CE obtidos pela simulação CNLS para este grupo de amostra.

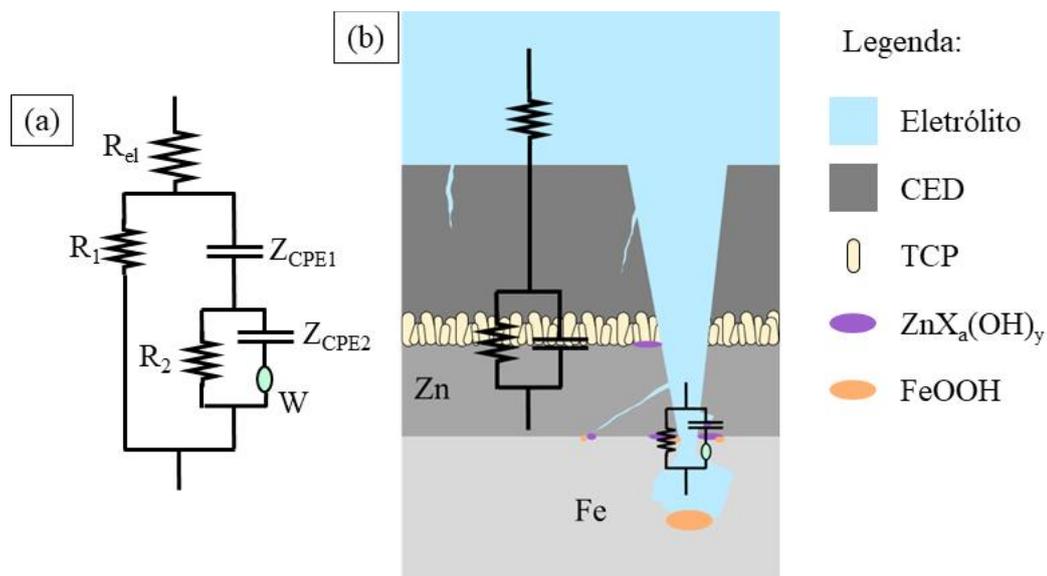


Figura 5.19: (a) Representação do circuito equivalente utilizado na simulação CNLS e (b) associação dos conjuntos do circuito equivalente para o corpo de prova com a camada de zinco metálico, TCP e CED com incisão (adaptado de DUARTE; MEYER; OSÓRIO, 2022).

Tabela 5.4: Valores de impedância para os elementos do circuito equivalente obtidos pela simulação CNLS para o grupo de amostra HDG com incisão.

<b>Parâmetros</b>	<b>HDG – TCP com incisão</b>	<b>HDG – CED com incisão</b>	<b>HDG – TCP + CED com incisão</b>
$R_{el}$ ( $\Omega.cm^2$ )	4 ( $\pm 1$ )	11,0 ( $\pm 0,5$ )	14 ( $\pm 2$ )
$Z_{CPE1}$ ( $10^{-6}$ F.cm <sup>2</sup> )	5,3 ( $\pm 0,3$ )	0,64 ( $\pm 0,04$ )	0,89 ( $\pm 0,03$ )
$R_1$ ( $k\Omega.cm^2$ )	0,67 ( $\pm 0,07$ )	3,40 ( $\pm 0,03$ )	5,30 ( $\pm 0,07$ )
$n_1$	0,77	0,93	0,90
$Z_{CPE2}$ ( $10^{-6}$ F.cm <sup>2</sup> )	2357 ( $\pm 258$ )	1,7 ( $\pm 0,5$ )	576 ( $\pm 55$ )
$R_2$ ( $k\Omega.cm^2$ )	0,42 ( $\pm 0,07$ )	0,33 ( $\pm 0,02$ )	12,3 ( $\pm 0,6$ )
$n_2$	0,98	0,99	0,54
$R_W$ ( $k\Omega.cm^2$ )	1,1 ( $\pm 0,2$ )	38 ( $\pm 5$ )	69,8 ( $\pm 8,8$ )
$R_T$ ( $k\Omega.cm^2$ )	2,19 ( $\pm 0,22$ )	41,73 ( $\pm 5,00$ )	87,4 ( $\pm 8,8$ )
$\chi^2$	93 $10^{-4}$	44 $10^{-4}$	141 $10^{-4}$
Soma dos quadrados	0,99	0,45	1,21

Seguindo o mesmo modo avaliativo utilizado anteriormente, nota-se que os valores de  $R_T$  mostram a tendência esperada para a resistência corrosiva: TCP + CED > CED > TCP. Comparativamente, é observado que os valores de  $R_T$  para as amostras do grupo HDG com incisão frente aos valores encontrados para as amostras do grupo CRS com incisão são, em média e aproximadamente, 2,5x maiores. Assim, observa-se o ganho em resistência corrosiva atribuída pela presença do revestimento de zinco metálico.

É importante observar que o valor de  $R_W$  para as amostras do grupo HDG é responsável pelos valores maiores de  $R_T$ , como visto na comparação discutida anteriormente. Isto se deve ao fato da formação de produtos intermediários no processo corrosivo do revestimento de zinco, representado de modo genérico como  $ZnX_a(OH)_y$  (AMIRUDIN; THIERRY, 1996; FANG et al., 2010; PERSSON; THIERRY; KARLSSON, 2017; REICHINGER; BREMSER; DORNBUSCH, 2017; TSAI et al., 2010). Além disso, conforme discutido na Seção 3.3, estes produtos apresentam mecanismos de formação mais complexos do que os produtos corrosivos presentes ao substrato ferroso, contribuindo para que o componente de Warburg possua valores de  $R_W$  elevados quando as amostras do grupo HDG são comparadas com as amostras do grupo CRS.

Por fim, é importante correlacionar os resultados apresentados anteriormente com os resultados corrosivos obtidos após 500 horas em névoa salina dos corpos de provas em questão. Nas Figuras 5.20 e 5.21 mostram-se os corpos de prova antes e após a submissão ao teste corrosivo, tornando visível o alastramento da corrosão em cada corpo de prova. É possível concluir que os resultados obtidos através do teste de névoa salina seguiram a mesma tendência observada para os demais testes eletroquímicos avaliados, onde a série de proteção corrosiva dada por

TCP + CED > CED > TCP, é respeitada para as amostras do grupo CRS e amostras do grupo HDG. Como esperado, os corpos de prova CRS apresentam a corrosão vermelha e os corpos de prova HDG apresentam a corrosão branca como produto corrosivo.

Desta forma, considerando que as tendências em relação a característica à proteção corrosiva foram similares em ambas as técnicas avaliativas, o uso das técnicas eletroquímicas é mais atrativa em relação ao ensaio de névoa salina, pois o tempo de resposta para avaliação das propriedades corrosivas pode ser reduzido na escala de dias para a escala de horas; a sensibilidade e detalhes de informações obtidas são maiores; há a maior precisão no controle operacional do equipamento; e entre outras vantagens.

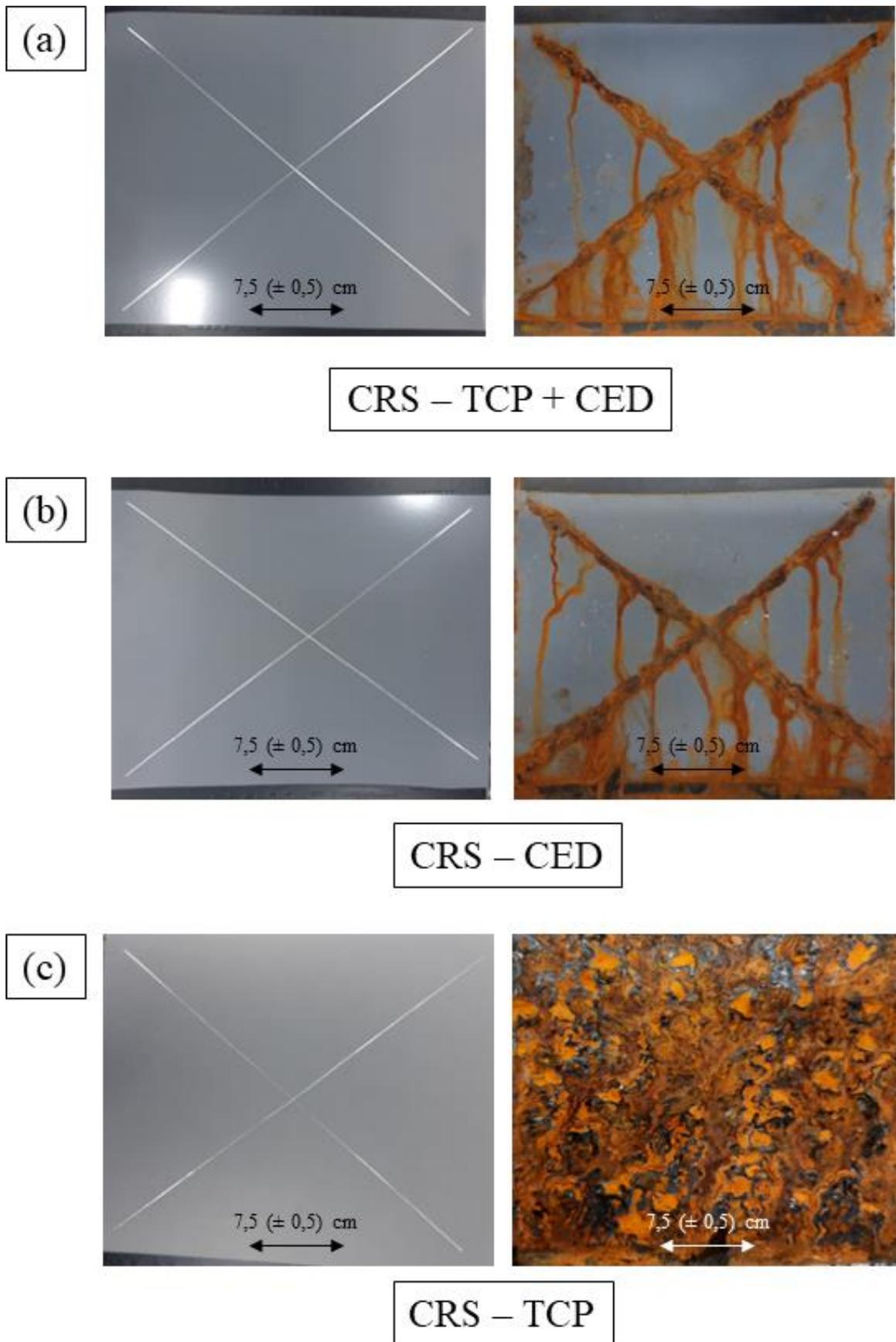


Figura 5.20: Resultados fotográficos das amostras do grupo CRS avaliados antes e após 500 h em névoa salina de acordo com a norma ASTM B 117. (a) Corpo de prova TCP + CED, (b) corpo de prova CED e (c) corpo de prova TCP.

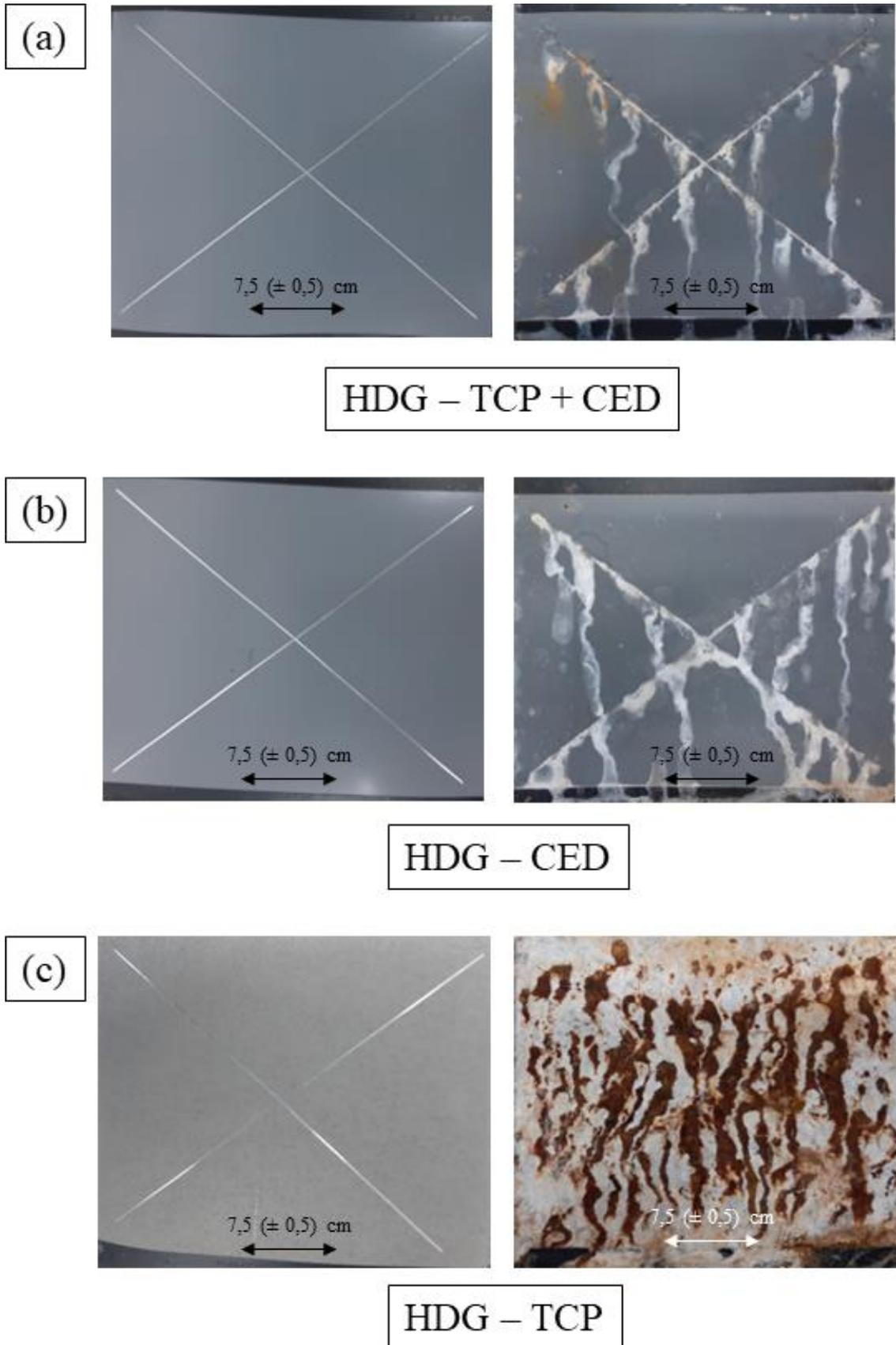


Figura 5.21: Resultados fotográficos das amostras do grupo HDG avaliados antes e após 500 h em névoa salina de acordo com a norma ASTM B 117. (a) Corpo de prova TCP + CED, (b) corpo de prova CED e (c) corpo de prova TCP.

### 5.3. Relação custo-benefício dos revestimentos

Nesta seção apresentam-se argumentos para responder a seguinte questão: dentre as possíveis considerações de revestimentos apresentados anteriormente, qual seria a combinação que contribui com o menor custo aplicado ao usuário e a maior proteção contra corrosão ao substrato metálico?

Para responder essa questão, é importante correlacionar o custo aplicado, a proteção contra corrosão e parâmetros físicos de cada um dos revestimentos associados ao substrato ferroso (Fe) e ao revestimento de zinco metálico (Zn). Resumidamente, estes parâmetros são mostrados na Tabela 5.5.

O preço de cada um dos corpos de prova foi fornecido pela empresa ACT, sendo ele atribuído para corpos de prova com área média de 300 cm<sup>2</sup>. A fim de normalizar o parâmetro em questão, o preço médio (PM) é a correlação do preço, em dólar, dividido pela área do corpo de prova. Com o intuito de estabelecer uma comparação direta entre os revestimentos, o preço médio foi comparado com o revestimento TCP (PMR<sub>TCP</sub>), pois ele apresenta o menor valor de PM. Assim, o valor de PM de cada um dos revestimentos foi dividido pelo valor de PM do revestimento TCP.

Para verificar a comparação da eficiência contra corrosão, tomou-se como base os resultados de  $i_{\text{corr}}$  obtidos pelas Figura 5.3 e Figura 5.5. Para atribuição desta característica, utilizou-se a variação de  $i_{\text{corr}}$  em relação ao substrato CRS sem tratamento. Este corpo de prova é isento de qualquer revestimento, sendo ele a referência inicial para os incrementos para proteção contra corrosão em relação aos demais revestimentos aplicados sobre ele. Desta forma, a eficiência contra corrosão ( $\eta_{i_{\text{corr}}}$ ) é dada pela expressão matemática a seguir, onde X representa cada um dos corpos de prova:

$$\eta_{i_{\text{corrX}}} = \left( \frac{i_{\text{corrCRS sem revestimento}} - i_{\text{corrX}}}{i_{\text{corrCRS sem revestimento}}} \right) \cdot 100\% \quad [4]$$

A fim de manter a base comparativa utilizada em PMR<sub>TCP</sub>,  $\eta_{i_{\text{corr}}}$  também foi comparado com o revestimento TCP. Desta forma, a eficiência contra corrosão relativa ao revestimento TCP ( $\eta_{i_{\text{TCP}}}$ ) é expressa pela divisão de  $\eta_{i_{\text{corr}}}$  de cada revestimento pelo valor de  $\eta_{i_{\text{corr}}}$  do revestimento TCP. Para correlacionar o preço médio de cada revestimento e a sua eficiência contra corrosão ( $\chi_{\text{TCP}}$ ), os valores de PMR<sub>TCP</sub> foram divididos pelos valores de  $\eta_{i_{\text{TCP}}}$  de seus respectivos revestimentos. Como PMR<sub>TCP</sub> e  $\eta_{i_{\text{TCP}}}$  estão relativizados ao revestimento TCP,  $\chi_{\text{TCP}}$  mantém esta relação.

Para comparar a relação de  $\chi_{\text{TCP}}$  com o dimensionamento físico dos revestimentos, a espessura total dos revestimentos (e) foi utilizada como comparativo.

Tabela 5.5: Correlação dos parâmetros: preço médio (PM), preço médio relativo ao corpo de prova Fe + TCP ( $PMR_{TCP}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), eficiência contra corrosão ( $\eta_{i_{corr}}$ ), eficiência de corrosão relativa ao corpo de prova Fe + TCP ( $\eta_{i_{TCP}}$ ), relação de preço médio pela eficiência contra corrosão ( $\chi_{TCP}$ ) e espessura total dos revestimentos (e) para as amostras do grupo CRS e HDG com incisão.

Revestimentos sobre CRS	PM (\$/cm <sup>2</sup> )	$PMR_{TCP}$ ( )	$i_{corr}$ (μA/cm <sup>2</sup> )	$\eta_{i_{corr}}$ (%)	$\eta_{i_{TCP}}$ ( )	$\chi_{TCP}$ ( )	e (μm)
Fe (CRS sem revestimento)	0,004	0,6	65,3	0,0	0,00	-	0,0
Fe + Zn	0,011	1,7	60,4	7,5	0,09	19,4	6,0
Fe + TCP	0,007	1,0	10,2	84,4	1,00	1,0	1,5
Fe + CED	0,014	2,1	3,7	94,3	1,12	1,9	16,0
Fe + TCP + CED	0,021	3,1	1,9	97,1	1,15	2,7	17,9
Fe + Zn + TCP	0,018	2,7	5,4	91,7	1,09	2,5	7,5
Fe + Zn + CED	0,025	3,8	2,4	96,	1,14	3,3	22,0
Fe + Zn + TCP + CED	0,032	4,8	1,1	98,3	1,17	4,1	23,5

Em uma análise preliminar, observa-se a tendência esperada do aumento dos valores de  $PMR_{TCP}$  em função do aumento do número de revestimentos depositados sobre o substrato ferroso. Além disso, como discutido nas seções anteriores, é observado o aumento dos valores de  $\eta_{i\,TCP}$  nesta mesma correlação em função do número de revestimentos depositados. Em uma análise mais detalhada, nota-se que a presença do revestimento de zinco metálico atribui um ganho de espessura de 6  $\mu\text{m}$  em relação as amostras somente em substrato ferroso.

Idealmente, pode-se atribuir como melhor revestimento aquele que apresentar menor preço, menor espessura e maior eficiência contra corrosão. Assim, dentre os revestimentos avaliados na Figura 5.22 mostra a correlação destas características.

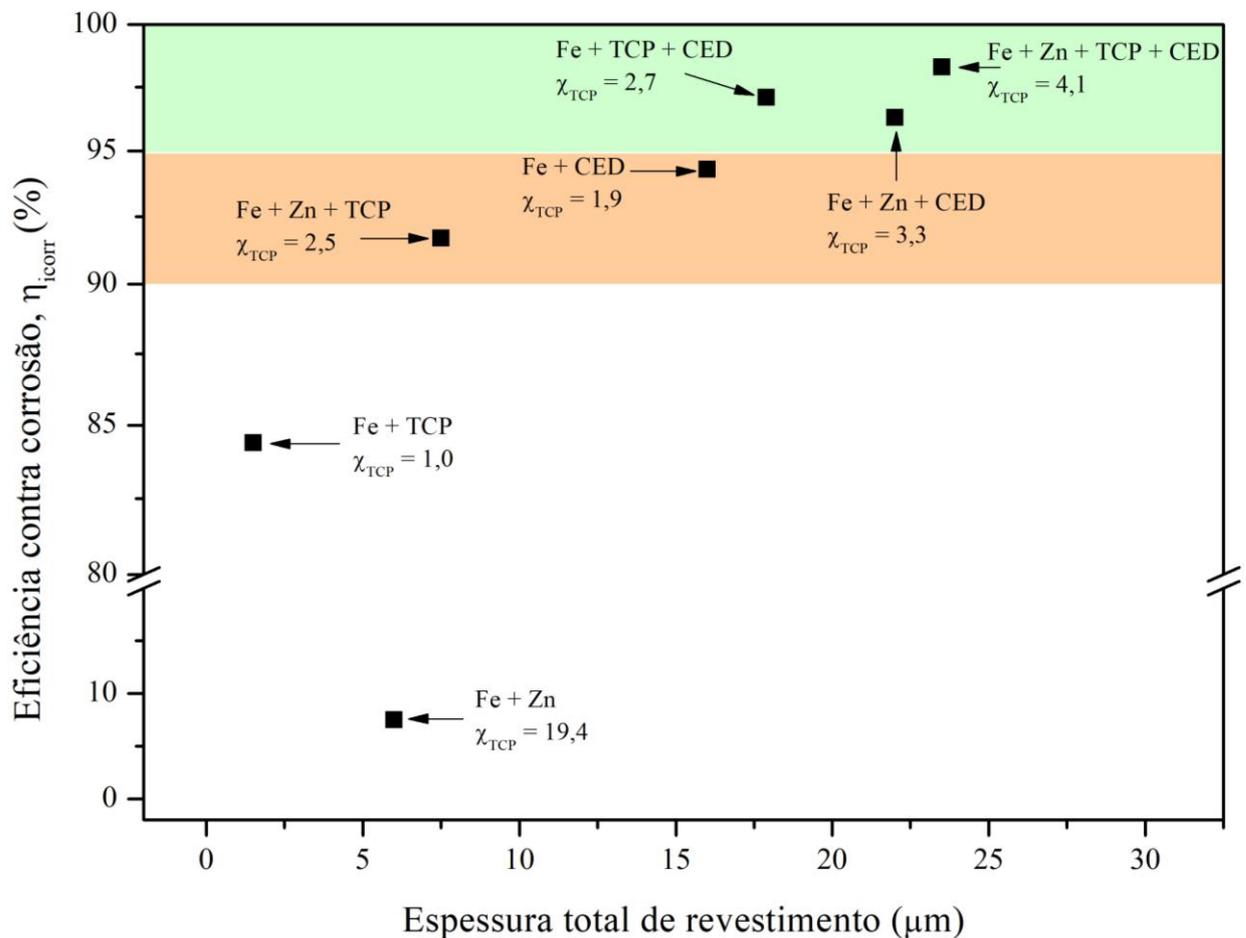


Figura 5.22: Representação gráfica da eficiência contra corrosão ( $\eta_{i\,corr}$ ) pela espessura total dos revestimentos ( $e$ ) e os valores de relação de preço médio pela eficiência contra corrosão ( $\chi_{TCP}$ ) para as amostras do grupo CRS e HDG com incisão.

Observa-se que o conjunto Fe + TCP + CED apresenta a melhor relação custo-benefício dentre os demais, uma vez que ele possui  $\eta_{i\,corr}$  entre 95% e 100% e a menor espessura nesta região de  $\eta_{i\,corr}$ . O valor de  $\chi_{TCP}$  não é o menor presente dentre todos os elementos do grupo, entretanto as duas características anteriores são essenciais para a melhor performance contra corrosão e o baixo consumo dos revestimentos presentes. Em segunda posição, tem-se o conjunto Fe + Zn + TCP + CED. Mesmo

que este conjunto apresente o segundo maior valor de  $\chi_{TCP}$  e o maior valor de espessura, ele possui o maior valor de  $\eta_{i_{corr}}$ . Além disso, é importante reforçar o ganho em propriedades mecânicas de revestimentos orgânicos aplicados sobre camadas de TCP, como as características adesivas, justificando o ranqueamento dos dois conjuntos em questão (JEGDIĆ et al., 2011; RAMEZANZADEH; MOHSENI; YARI, 2011).

Em terceira posição, tem-se o conjunto Fe + Zn + CED. Este conjunto tem características de  $\eta_{i_{corr}}$ ,  $\chi_{TCP}$  e espessura próximas ao conjunto de segunda posição. Porém, como pontuado anteriormente, a ausência do revestimento TCP atribui deficiências nas propriedades mecânicas, posicionando este conjunto nesta posição. Por fim, em quarta posição se encontra o conjunto Fe + CED. Mesmo que os valores de  $\chi_{TCP}$  e espessura sejam significativamente melhores em relação aos demais conjuntos, seu valor de  $\eta_{i_{corr}}$  se encontra abaixo de 95%, tornando-o menos apropriado para aplicações que envolvem proteção contra corrosão. Os demais conjuntos que não apresentam CED não foram ranqueados, pois a ausência desse revestimento não proporciona a proteção contra corrosão esperada, como pode ser observado pelos corpos de prova submetidos à nevoa salina por 500 h (Figura 5.20 e Figura 5.21).

## 6. CONCLUSÃO

As técnicas de polarização potenciodinâmica e a EIE foram utilizadas para avaliar a performance contra corrosão em revestimentos usualmente utilizados no setor automotivo. Estas técnicas proporcionaram avaliações comparativas das propriedades contra corrosão, os mecanismos de propagação do eletrólito entre os revestimentos, as características de eletrodo dos corpos de prova e a configuração de um circuito elétrico equivalente.

De modo geral, as técnicas de polarização potenciodinâmica e EIE são promissoras para a avaliação dos revestimentos de TCP, CED e suas combinações. Através delas é possível caracterizar a eficiência contra corrosão em um tempo significativamente menor do que é normalmente utilizado pelos fornecedores de veículos e a cadeia de fornecimento envolvida nos processos de pintura. Além disso, as técnicas revelam informações sobre as características dos processos corrosivos em relação aos revestimentos, as quais podem ser utilizadas para trabalhos de aprimoramentos deles ou investigações de defeitos relacionados às falhas corrosivas.

Os comportamentos de eletrodo poroso e eletrodo planar não estão correlacionados com a redução ou aumento da proteção corrosiva. A presença destes comportamentos está associada a espessura dos revestimentos, os quais revestimentos de menor espessura tendem a apresentar comportamento de eletrodo poroso e revestimentos de maior espessura tendem a apresentar comportamento de eletrodo plano. Já o comportamento corrosivo está associado a interação entre os revestimentos e suas contribuições para propriedades mecânicas, como a adesão entre os revestimentos.

Através do presente estudo foi verificado que apenas as deposições de TCP e a camada de zinco metálico para o substrato HDG não ofereceram a melhor proteção contra corrosão. Quando as camadas de TCP e HDG são aplicadas, é possível atingir a maior eficiência contra corrosão, principalmente na presença de uma camada de CED.

Por fim, a relação custo-benefício mostra que os melhores resultados não necessariamente estão associados aos conjuntos de revestimentos que apresentam a maior espessura ou que contêm comportamento de eletrodo planar. As melhores correlações se encontram em conjuntos que possuem TCP associados a CED. Desta forma, o estado da arte envolvido nos processos de pintura foi comprovado conforme esperado.

### 6.1. Publicações gerais dos resultados obtidos

O trabalho apresentado nesta qualificação gerou um artigo "*The Holes of Zn Phosphate and Hot Dip Galvanizing on Electrochemical Behaviors of Multi-Coatings on Steel Substrates*" publicado na revista *Metals* na data de publicação de 18/05/2022 (DOI: <https://doi.org/10.3390/met12050863>).

## 7. REFERÊNCIAS

ABDALLA, K.; RAHMAT, A.; AZIZAN, A. Influence of activation treatment with nickel acetate on the zinc phosphate coating formation and corrosion resistance: Influence of activation treatment on zinc phosphate coating. **Materials and Corrosion**, [S. l.], v. 65, n. 10, p. 977–981, 2014. ISSN: 09475117. DOI: 10.1002/maco.201307009.

ABDALLA, Khalid; RAHMAT, Azmi; AZIZAN, A. Effect of copper (II) acetate pretreatment on zinc phosphate coating morphology and corrosion resistance. **Journal of Coatings Technology and Research**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 133–139, 2013. ISSN: 1547-0091, 1935-3804. DOI: 10.1007/s11998-012-9423-9.

ABDALLA, Khalid; ZUHAILAWATI, H.; RAHMAT, Azmi; AZIZAN, A. Characteristics of Zinc Phosphate Coating Activated by Different Concentrations of Nickel Acetate Solution. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [S. l.], v. 48, n. 2, p. 771–779, 2017. ISSN: 1073-5623, 1543-1940. DOI: 10.1007/s11661-016-3876-x.

AĆAMOVIĆ, N. M.; DRAŽIĆ, D. M.; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, V. B. Influence of substrate on the formation and growth kinetics of cathodic electrocoat paint. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 25, n. 3, p. 293–307, 1995. ISSN: 03009440. DOI: 10.1016/0300-9440(94)00511-X.

AHMAD, Zaki. **Principles of corrosion engineering and corrosion control**. 1st ed ed., Amsterdam ; Boston, Mass: Elsevier/BH, 2006. 656 p. ISBN: 978-0-7506-5924-6.

AKAFUAH, Nelson K.; POOZESH, Sadegh; SALAIMEH, Ahmad; PATRICK, Gabriela; LAWLER, Kevin; SAITO, Kozo. Evolution of the Automotive Body Coating Process—A Review. **Coatings**, [S. l.], v. 6, n. 2, 2016. ISSN: 2079-6412. DOI: 10.3390/coatings6020024.

AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 28, n. 1, p. 59–75, 1996. ISSN: 03009440. DOI: 10.1016/0300-9440(95)00554-4.

ASKELAND, Donald R.; FULAY, Pradeep P.; WRIGHT, Wendelin J. **The science and engineering of materials**. 6th ed ed., Stamford, CT: Cengage Learning, 2011. 921 p. ISBN: 978-0-495-29602-7.

BABOIAN, Robert. State of the Art in Automobile Cathodic Protection. **SAE Transactions**, [S. l.], v. 100, p. 1098–1105, 1991. ISSN: 0096736X, 25771531.

BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of electrochemistry**. 2nd ed ed., Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2006. 722 p. (The Electrochemical Society series). ISBN: 978-0-471-70058-6.

BAKHTIARY-NOODEH, Marzieh; MORADIAN, Siamak; RANJBAR, Zahra. Improvement of the edge protection of an automotive electrocoating in presence of a prepared epoxy-amine microgel. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 103, p. 111–125, 2017. ISSN: 0300-9440. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.10.026.

BASTIDAS, D. M. Interpretation of Impedance Data for Porous Electrodes and Diffusion Processes. **CORROSION**, [S. l.], v. 63, n. 6, p. 515–521, 2007. ISSN: 0010-9312, 1938-159X. DOI: 10.5006/1.3278402.

BESRA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**, [S. l.], v. 52, n. 1, p. 1–61, 2007. ISSN: 00796425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2006.07.001.

BRITAIN, J. W.; GEMEINHARDT, P. G. Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 4, n. 11, p. 207–211, 1960. ISSN: 00218995, 10974628. DOI: 10.1002/app.1960.070041112.

BROCK, Thomas. Elektrotauchlackierung: Synergie von Wasser-, Elektro- und Lackchemie. **Chemie in unserer Zeit**, [S. l.], v. 51, n. 5, p. 300–307, 2017. ISSN: 00092851. DOI: 10.1002/ciuz.201700742.

CHEN, Z. Y.; PERSSON, D.; LEYGRAF, C. Initial NaCl-particle induced atmospheric corrosion of zinc—Effect of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 50, n. 1, p. 111–123, 2008. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.06.005.

CLAUS, J. J.; WENZ, R. P. The Cleaning and Preparation of Autobody Steel for Improved Corrosion Resistance. **SAE Transactions**, [S. l.], v. 90, p. 578–586, 1981. ISSN: 0096736X, 25771531.

COHEN, Maurie J. The future of automobile society: a socio-technical transitions perspective. **Technology Analysis & Strategic Management**, [S. l.], v. 24, n. 4, p. 377–390, 2012. ISSN: 0953-7325, 1465-3990. DOI: 10.1080/09537325.2012.663962.

CRAMER, Stephen D.; COVINO, Bernard S. (ORG.). Phosphate Conversion Coatings. *Em: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. [s.l.] : ASM International, 2003. p. 712–719. ISBN: 978-1-62708-182-5. DOI: 10.31399/asm.hb.v13a.a0003678. Disponível em: <https://dl.asminternational.org/books/book/46/chapter/541344/phosphate-conversion-coatings>. Acesso em: 11 out. 2021.

CRISTAUDO, Vanina; BAERT, Kitty; LAHA, Priya; LYN LIM, Mary; BROWN-TSENG, Elizabeth; TERRY, Herman; HAUFFMAN, Tom. A combined XPS/ToF-SIMS approach for the 3D compositional characterization of Zr-based conversion of galvanized steel. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 562, p. 150166, 2021. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150166.

DANNINGER, H.; BLASCH, B.; JANGG, G.; KNÖFLER, B.; OTTO, R. Improving the corrosion resistance of PM precision parts by cathodic electrocoating. **Metal Powder Report**, [S. l.], v. 45, n. 11, p. 747–749, 1990. ISSN: 00260657. DOI: 10.1016/0026-0657(90)90458-S.

DE AZEVEDO ALVARENGA, Evandro; DE FREITAS CUNHA LINS, Vanessa. Atmospheric corrosion evaluation of electrogalvanized, hot-dip galvanized and galvanized interstitial free steels using accelerated field and cyclic tests. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 306, p. 428–438, 2016. ISSN: 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.04.021.

DE FREITAS CUNHA LINS, Vanessa; DE ANDRADE REIS, Geraldo Francisco; DE ARAUJO, Carlos Roberto; MATENCIO, Tulio. Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 253, n. 5, p. 2875–2884, 2006. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.06.030.

DEBNATH, Narayan Chandra. Importance of Surface Preparation for Corrosion Protection of Automobiles. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, [S. l.], v. 03, n. 01, p. 94–105, 2013. ISSN: 2161-4881, 2161-489X. DOI: 10.4236/jsemat.2013.31A014.

DOHOGNE, Charles L. **Alkaline bath removal of scale from titanium workpieces**, US3553015A, 1971.

DUARTE, Thiago; MEYER, Yuri A.; OSÓRIO, Wislei R. The Holes of Zn Phosphate and Hot Dip Galvanizing on Electrochemical Behaviors of Multi-Coatings on Steel Substrates. **Metals**, [S. l.], v. 12, n. 5, p. 863, 2022. ISSN: 2075-4701. DOI: 10.3390/met12050863.

FANG, Feng; JIANG, Jing-hua; TAN, Shu-Yong; MA, Ai-bin; JIANG, Jian-qing. Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 204, n. 15, p. 2381–2385, 2010. ISSN: 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.01.005.

FATHYUNES, L.; AZADBEH, M.; TANHAEI, M.; SHEYKHOLESLAMI, S. O. R. Study on an elaborated method to improve corrosion resistance of zinc phosphate coating. **Journal of Coatings Technology and Research**, [S. l.], v. 14, n. 3, p. 709–720, 2017. ISSN: 1547-0091, 1935-3804. DOI: 10.1007/s11998-016-9890-5.

FAYOMI, O. S. I.; AYODEJI, A. A.; OMONIYI, E. B.; OKOLIE, S. T. Influence of aluminum silicate stabilizer on the coating structural composition and characteristics of multifunctional developed composite coating: a buildup for defense application. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [S. l.], v. 99, n. 9–12, p. 2579–2584, 2018. ISSN: 0268-3768, 1433-3015. DOI: 10.1007/s00170-018-2655-9.

FEOLA, R.; GOBEC, M. New waterborne cationic binders for primer applications. *Em*: 2005, Nürnberg, Alemanha. **Anais [...]. Em: 8TH NÜRNBERG CONGRESS, CREATIVE ADVANCES IN COATINGS TECHNOLOGY**. Nürnberg, Alemanha Disponível em: <https://www.pcimag.com/articles/83276-new-waterborne-cationic-binders-for-primer-applications>. Acesso em: 28 out. 2022.

FETTIS, Gordon (ORG.). **Automotive paints and coatings**. 1st ed ed., Weinheim ; New York: VCH, 1995. 240 p. ISBN: 978-3-527-28637-9.

G01 COMMITTEE. **Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus**. [s.l.] : ASTM International,[s.d.]. DOI: 10.1520/B0117-19. Disponível em: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?B117-19>. Acesso em: 29 nov. 2022.

GILES, Terrence R.; GOODREAU, Bruce H.; FRISTAD, William E.; KROEMER, Jens; FRANK, Michael. An Update of New Conversion Coating for the Automotive Industry. **SAE International Journal of Materials and Manufacturing**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 575–581, 2009. ISSN: 19463979, 19463987.

HILL, Roderick J. The crystal structure of phosphophyllite. **American Mineralogist**, [S. l.], v. 62, p. 812–817, 1977.

HILL, Roderick J.; JONES, J. B. The crystal structure of hopeite. **American Mineralogist**, [S. l.], v. 61, p. 987–995, 1976.

HIRSCHORN, Bryan; ORAZEM, Mark E.; TRIBOLLET, Bernard; VIVIER, Vincent; FRATEUR, Isabelle; MUSIANI, Marco. Determination of effective capacitance and film

thickness from constant-phase-element parameters. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 55, n. 21, p. 6218–6227, 2010. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.10.065.

JEGDIĆ, B. V.; BAJAT, J. B.; POPIĆ, J. P.; STEVANOVIĆ, S. I.; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, V. B. The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO<sub>2</sub> in the phosphating bath. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 53, n. 9, p. 2872–2880, 2011. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.05.019.

JERNSTEDT, George. New Phosphate Coatings with Unusual Corrosion Resistance. [S. l.], v. 83, n. 1, p. 361, 1943. DOI: 10.1149/1.3071550.

JOHN HUFF; ZURILLA, Ronald W. **Alkaline resistant manganese-nickel-zinc phosphate conversion coatings and method of application**, 4,596,607, 1986.

KOCH, Gerhardus H.; BRONGERS, Michiel P. H.; THOMPSON, Neil G.; VIRMANI, Y. Paul; PAYER, Joe H. Cost of corrosion in the United States. In: **Handbook of Environmental Degradation of Materials**. [s.l.] : Elsevier, 2005. p. 3–24. ISBN: 978-0-8155-1500-5. DOI: 10.1016/B978-081551500-5.50003-3.

KOCH, Gerhardus H.; VARNEY, Jeff; THOMPSON, Neil; MOGHISSI, Oliver; GOULD, Melissa; PAYER, Joe. **NACE INTERNATIONAL IMPACT - International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**. Houston, Texas, USA: NACE International, 2016. Disponível em: <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>. Acesso em: 9 out. 2021.

KONG, Gang; LINGYAN, Liu; LU, Jintang; CHE, Chunshan; ZHONG, Zheng. Corrosion behavior of lanthanum-based conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel in aerated 1M NaCl solution. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 53, n. 4, p. 1621–1626, 2011. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.01.038.

KRYLOVA, I. Painting by electrodeposition on the eve of the 21st century. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 42, n. 3–4, p. 119–131, 2001. ISSN: 03009440. DOI: 10.1016/S0300-9440(01)00146-1.

LAMBERT, Michael R.; TOWNSEND, Herbert E.; HART, Robert G.; FRYDRYCH, Daniel J. Accelerated corrosion tests of precoated sheet steels for automobiles. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, [S. l.], v. 24, n. 3, p. 378–384, 1985. ISBN: 0196-4321.

LANCASTER, Robert. **ACT Test Panels Product Certification**. 2020.

LASIA, Andrzej. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. New York, NY: Springer New York, 2014. ISBN: 978-1-4614-8932-0. DOI: 10.1007/978-1-4614-8933-7. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-8933-7>. Acesso em: 19 jun. 2023.

LAZANAS, Alexandros Ch.; PRODROMIDIS, Mamas I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. **ACS Measurement Science Au**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 162–193, 2023. ISSN: 2694-250X, 2694-250X. DOI: 10.1021/acsmesuresciau.2c00070.

LIN, Bi-ian; LU, Jin-tang; KONG, Gang; LIU, Jun. Growth and corrosion resistance of molybdate modified zinc phosphate conversion coatings on hot-dip galvanized steel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [S. l.], v. 17, n. 4, p. 755–761, 2007. ISSN: 10036326. DOI: 10.1016/S1003-6326(07)60169-1.

MACDONALD, Digby D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 51, n. 8–9, p. 1376–1388, 2006. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.02.107.

MARGARIT-MATTOS, I. C. P. EIS and organic coatings performance: Revisiting some key points. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 354, p. 136725, 2020. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136725.

MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 47, n. 12, p. 3202–3215, 2005. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.05.046.

MCCOLLUM, Gregory J.; MAUER, George W. **COMPOSITIONS COMPRISING IONIC RESINS AND CAPPED POLYISOCYANATE MIXTURES CONTAINING A DIPHENYL-2,4'-DIISOCYANATE AND A DIPHENYL-4,4'-DIISOCYANATE**, EP0236050B1, 1990.

MEYER, Yuri A. **Estudo da microestrutura e resistência à corrosão de compósitos à base de Al-Cu**. 2021. 170 f. Tese de doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia, Campinas, SP, 2021. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1641448>. Acesso em: 8 nov. 2022.

MEYER, Yuri A.; BONATTI, Rodrigo S.; BORTOLOZO, Ausdinir D.; OSÓRIO, Wislei R. Electrochemical behavior and compressive strength of Al-Cu/xCu composites in NaCl solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [S. l.], v. 25, n. 4, p. 1303–1317, 2021. ISSN: 1432-8488, 1433-0768. DOI: 10.1007/s10008-020-04890-x.

MISAWA, T.; HASHIMOTO, K.; SHIMODAIRA, S. The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 14, n. 2, p. 131–149, 1974. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/S0010-938X(74)80051-X.

MISAWA, T.; KYUNO, T.; SUËTAKA, W.; SHIMODAIRA, S. The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 35–48, 1971. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/S0010-938X(71)80072-0.

MIYAMOTO, Satoshi; NAKAZAWA, Toshiko; FUJIMOTO, Daisuke. **Zinc phosphate-containing conditioning agent for phosphate conversion-treatment of steel plate and corresponding product**, EP 1 378 586 A1, 2004.

MORCILLO, M. et al. Environmental Conditions for Akaganeite Formation in Marine Atmosphere Mild Steel Corrosion Products and Its Characterization. **CORROSION**, [S. l.], v. 71, n. 7, p. 872–886, 2015 a. ISSN: 0010-9312, 1938-159X. DOI: 10.5006/1672.

MORCILLO, Manuel; ALCÁNTARA, Jenifer; DÍAZ, Iván; CHICO, Belén; SIMANCAS, Joaquín; DE LA FUENTE, Daniel. Marine atmospheric corrosion of carbon steels. **Revista de Metalurgia**, [S. l.], v. 51, n. 2, p. e045, 2015 b. ISSN: 1988-4222, 0034-8570. DOI: 10.3989/revmetalm.045.

MORIARITY, Thomas C.; GEIGER, William J. **Ungelled polyepoxide-polyxyalkylenepolyamine resins, aqueous dispersions thereof, and their use in cationic electrodeposition**, 4423166, 1983.

MURRAY, John N. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part III: Multiple test parameter measurements. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 31, n. 4, p. 375–391, 1997. ISSN: 03009440. DOI: 10.1016/S0300-9440(97)00099-4.

NEUFELD, A. K.; COLE, I. S.; BOND, A. M.; FURMAN, S. A. The initiation mechanism of corrosion of zinc by sodium chloride particle deposition. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 44, n. 3, p. 555–572, 2002. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00056-7.

OGLE, K.; MOREL, S.; MEDDAHI, N. An electrochemical study of the delamination of polymer coatings on galvanized steel. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 47, n. 8, p. 2034–2052, 2005. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/j.corsci.2004.08.017.

OIL AND COLOUR CHEMISTS' ASSOCIATION. **Surface Coatings: Vol 2-Paints and their applications**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1984. ISBN: 978-94-010-9812-0. DOI: 10.1007/978-94-010-9810-6. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-010-9810-6>. Acesso em: 11 out. 2021.

OKADA, Eisaku; HOSONO, Hiroshi; NITO, Takehiro; KOJIMA, Yoshio. Development of High Throw Power E-coat. *Em: 2005, Anais [...]. Em: SAE 2005 WORLD CONGRESS & EXHIBITION*. [s.l.: s.n.] p. 2005-01–0619. DOI: 10.4271/2005-01-0619. Disponível em: <https://www.sae.org/content/2005-01-0619/>. Acesso em: 14 nov. 2021.

OMAR, Mohammad A. **The automotive body manufacturing systems and processes**. Chichester, West Sussex, United Kingdom ; Hoboken, N.J: Wiley, 2011. 372 p. ISBN: 978-0-470-97633-3.

ORAZEM, Mark E.; PÉBÈRE, Nadine; TRIBOLLET, Bernard. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 153, n. 4, p. B129, 2006. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.2168377.

OSÓRIO, W. R.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, A. Electrochemical corrosion behaviour of a Ti-IF steel and a SAE 1020 steel in a 0.5 M NaCl solution: Corrosion behaviour of a Ti-IF steel and a SAE 1020 steel. **Materials and Corrosion**, [S. l.], v. 61, n. 5, p. 407–411, 2010. ISSN: 09475117. DOI: 10.1002/maco.200905420.

OSÓRIO, W. R.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, L. R.; GARCIA, A. Electrochemical corrosion response of a low carbon heat treated steel in a NaCl solution: Electrochemical corrosion response of a low carbon heat treated steel. **Materials and Corrosion**, [S. l.], v. 60, n. 10, p. 804–812, 2009. ISSN: 09475117. DOI: 10.1002/maco.200805181.

OSÓRIO, W. R. R. **Análise da influência dos parâmetros estruturais da solidificação de metais e ligas na resistência à corrosão**. 2004. Tese de doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

OYABU, Yoshiaki; FURUNO, Nobuo; HIRASAWA, Yoji; OMORI, Hiroshi. Electrodeposition coating process for automobile bodies. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, [S. l.], v. 23, n. 11, p. 994–1008, 1983. ISSN: 0021-1583, 1881-1183. DOI: 10.2355/isijinternational1966.23.994.

PERSSON, D.; THIERRY, D.; KARLSSON, O. Corrosion and corrosion products of hot dipped galvanized steel during long term atmospheric exposure at different sites world-wide. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 126, p. 152–165, 2017. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.06.025.

POPOV, Branko N. **Corrosion engineering: principles and solved problems**. [s.l.: s.n.]. ISBN: 978-0-444-62727-8. Disponível em: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/concordiaab-ebooks/detail.action?docID=1977749>. Acesso em: 16 nov. 2021.

RAMANAUSKAS, R. The effect of phosphate coatings on carbon steel protection from corrosion in a chloride-contaminated alkaline solution. *Em*: 2013, **Anais [...]**. [s.l.: s.n.]

RAMEZANZADEH, B.; ATTAR, M. M. An evaluation of the corrosion resistance and adhesion properties of an epoxy-nanocomposite on a hot-dip galvanized steel (HDG) treated by different kinds of conversion coatings. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 205, n. 19, p. 4649–4657, 2011. ISSN: 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.001.

RAMEZANZADEH, B.; MOHSENI, M.; YARI, H. On the electrochemical and structural behavior of biologically degraded automotive coatings; Part 1: Effect of natural and simulated bird droppings. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 71, n. 1, p. 19–31, 2011. ISSN: 03009440. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.12.003.

RANI, Nitu; SINGH, Arun K.; ALAM, Sarfaraz; BANDYOPADHYAY, N.; DENYS, M. B. Optimization of phosphate coating properties on steel sheet for superior paint performance. **Journal of Coatings Technology and Research**, [S. l.], v. 9, n. 5, p. 629–636, 2012. ISSN: 1547-0091, 1935-3804. DOI: 10.1007/s11998-012-9395-9.

REICHINGER, M.; BREMSER, W.; DORNBUSCH, M. Interface and volume transport on technical cathodic painting: A comparison of steel, hot-dip galvanized steel and aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 231, p. 135–152, 2017. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.02.013.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, [S. l.], v. 8, n. 4, p. 529–546, 2015. ISSN: 1983-4195. DOI: 10.1590/S1983-41952015000400007.

ROUT, Tapan K. Electrochemical impedance spectroscopy study on multi-layered coated steel sheets. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 49, n. 2, p. 794–817, 2007. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.06.008.

SANKARA NARAYANAN, T. S. N. Surface Pretreatment by Phosphate Conversion Coatings - A Review. **Reviews on Advanced Materials Science**, [S. l.], v. 9, n. 2, p. 130–177, 2005.

SATOH, Noboru. Effects of heavy metal additions and crystal modification on the zinc phosphating of electrogalvanized steel sheet. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 30, n. 2, p. 171–181, 1987. ISSN: 02578972. DOI: 10.1016/0257-8972(87)90141-1.

SATOH, Noboru; MINAMI, Tatsuo. Relationship between the formation of zinc phosphate crystals and their electrochemical properties. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 34, n. 3, p. 331–343, 1988. ISSN: 02578972. DOI: 10.1016/0257-8972(88)90123-5.

SCHWEITZER, Philip A. **Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010. 403 p. (Corrosion technology). ISBN: 978-1-4200-6770-5.

SHASTRY, C. R.; TOWNSEND, H. E. Mechanisms of Cosmetic Corrosion in Painted Zinc and Zinc-Alloy-Coated Sheet Steels. **CORROSION**, [*S. l.*], v. 45, n. 2, p. 103–119, 1989. ISSN: 0010-9312, 1938-159X. DOI: 10.5006/1.3577827.

SILVA, Ana L.; BORDADO, João C. Recent Developments in Polyurethane Catalysis: Catalytic Mechanisms Review. **Catalysis Reviews**, [*S. l.*], v. 46, n. 1, p. 31–51, 2004. ISSN: 0161-4940, 1520-5703. DOI: 10.1081/CR-120027049.

SINGH, A. K.; RANI, N. Study of role of phosphate coating properties on electrophoretic paint performance by EIS and simulated corrosion tests. **Transactions of the IMF**, [*S. l.*], v. 92, n. 3, p. 153–160, 2014. ISSN: 0020-2967, 1745-9192. DOI: 10.1179/0020296713Z.000000000125.

SONG, Yarong; JIANG, Guangming; CHEN, Ying; ZHAO, Peng; TIAN, Yimei. Effects of chloride ions on corrosion of ductile iron and carbon steel in soil environments. **Scientific Reports**, [*S. l.*], v. 7, n. 1, p. 6865, 2017. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-017-07245-1.

SØRENSEN, P. A.; DAM-JOHANSEN, K.; WEINELL, C. E.; KIIL, S. Cathodic delamination of seawater-immersed anticorrosive coatings: Mapping of parameters affecting the rate. **Progress in Organic Coatings**, [*S. l.*], v. 68, n. 4, p. 283–292, 2010. ISSN: 03009440. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.03.012.

STANSBURY, E. E.; BUCHANAN, R. A. **Fundamentals of electrochemical corrosion**. Materials Park, OH: ASM International, 2000. 487 p. ISBN: 978-0-87170-676-8.

STREITBERGER, Hans-Joachim; DÖSSEL, Karl-Friedrich (ORG.). **Automotive paints and coatings**. 2., completely rev. and extended ed ed., Weinheim: Wiley-VCH-Verl, 2008. 493 p. ISBN: 978-3-527-30971-9.

SU, Hsiang-Yu; LIN, Chao-Sung. Effect of additives on the properties of phosphate conversion coating on electrogalvanized steel sheet. **Corrosion Science**, [*S. l.*], v. 83, p. 137–146, 2014. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.02.002.

SUZUKI, Yo-ichiro; FUKUI, Hirokazu; TSUCHIYA, Kazuyo; ARITA, Satoru; OGATA, Yukio H. Effects of Resin Blend and Solvent on Film Formation Mechanism of Cationic Electropaint System. **Journal of The Electrochemical Society**, [*S. l.*], v. 150, n. 4, p. C251, 2003. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1559133.

TANG, Nie; VAN OOIJ, Wim J.; GÓRECKI, George. Comparative EIS study of pretreatment performance in coated metals. **Progress in Organic Coatings**, [*S. l.*], v. 30, n. 4, p. 255–263, 1997. ISSN: 03009440. DOI: 10.1016/S0300-9440(96)00691-1.

TEGEHALL, P. E.; VANNERBERG, N. G. Nucleation and formation of zinc phosphate conversion coating on cold-rolled steel. **Corrosion Science**, [*S. l.*], v. 32, n. 5–6, p. 635–652, 1991. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/0010-938X(91)90112-3.

TEGEHALL, Per-Erik. The mechanism of chemical activation with titanium phosphate colloids in the formation of zinc phosphate conversion coatings. **Colloids and Surfaces**, [*S. l.*], v. 49, p. 373–383, 1990. ISSN: 01666622. DOI: 10.1016/0166-6622(90)80118-N.

TIAN, Shu; LIU, Zhixiong; SHEN, Luli; PU, Jibin; LIU, Wenqing; SUN, Xiaofeng; LI, Zhanming. Performance evaluation of mercapto functional hybrid silica sol–gel coating and

its synergistic effect with f-GNs for corrosion protection of copper surface. **RSC Advances**, [S. l.], v. 8, n. 14, p. 7438–7449, 2018. ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C7RA11435D.

TIAN, Yuqin; HUANG, Haowei; WANG, Huihui; XIE, Yuhui; SHENG, Xinxin; ZHONG, Li; ZHANG, Xinya. Accelerated formation of zinc phosphate coatings with enhanced corrosion resistance on carbon steel by introducing  $\alpha$ -zirconium phosphate. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 831, p. 154906, 2020. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154906.

TSAI, Cheng-Yang; LIU, Jen-Shou; CHEN, Pei-Li; LIN, Chao-Sung. Effect of Mg<sup>2+</sup> on the microstructure and corrosion resistance of the phosphate conversion coating on hot-dip galvanized sheet steel. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 52, n. 12, p. 3907–3916, 2010. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.08.007.

VAKILI, H.; RAMEZANZADEH, B.; AMINI, R. The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversion coatings. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 94, p. 466–475, 2015. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.02.028.

VALK, Joseph T.; FAUCHER, Phillippe; KARABIN, Richard F.; MORIARITY, Thomas C.; ESWARAKRISHNAN; VAN BUSKIRK, Ellor J.; MCCOLLUM, Gregory J.; KOLLAH, Raphael O. **Cationic resin and capped polyisocyanate curing agent suitable for use in electrodeposition**, 5582704, 1996.

VANÝSEK, Petr. ELECTROCHEMICAL SERIES. *Em*: 2010, **Anais** [...]. [s.l.: s.n.]

VIDA, T. A.; FREITAS, E. S.; CHEUNG, N.; GARCIA, N.; OSÓRIO, W. R. Electrochemical Corrosion Behavior of as-cast Zn-rich Zn-Mg Alloys in a 0.06M NaCl Solution. **International Journal of Electrochemical Science**, [S. l.], p. 5264–5283, 2017. ISSN: 14523981. DOI: 10.20964/2017.06.37.

WICKS, Douglas A.; WICKS, Zeno W. Blocked isocyanates III. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 41, n. 1–3, p. 1–83, 2001. ISSN: 03009440. DOI: 10.1016/S0300-9440(00)00164-8.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2002.

YANG, Hong-Qi; ZHANG, Qi; LI, Yi-Min; LIU, Gang; HUANG, Yi. Effects of mechanical stress on protective properties of a marine coating on mild steel substrate. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 177, p. 108986, 2020. ISSN: 0010938X. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108986.

ZHANG, Xiaoran; MA, Ruina; DU, An; LIU, Qi; FAN, Yongzhe; ZHAO, Xue; WU, Jianjun; CAO, Xiaoming. Corrosion resistance of organic coating based on polyhedral oligomeric silsesquioxane-functionalized graphene oxide. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 484, p. 814–824, 2019. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.04.158.