UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

RAFAEL TOURNIER VIANA

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS COM DIFERENTES REVESTIMENTOS SUPERFICIAIS

CRICIÚMA
2021

RAFAEL TOURNIER VIANA

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS COM DIFERENTES REVESTIMENTOS SUPERFICIAIS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dra. Kétner Bendo Demétrio
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Junca.

CRICIÚMA
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

V614a Viana, Rafael Tournier.

Avaliação da resistência à corrosão de aços com diferentes revestimentos superficiais / Rafael Tournier Viana. – 2021.

109 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2021.
Orientação: Kétner Bendo Demétrio.
Coorientação: Eduardo Junca.

1. Aço – Resistência de materiais. 2. Aço - Corrosão. 3. Revestimento de zinco. 4. Pintura em metais. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.17

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla – CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back – UNESC

Rafael Tournier Viana

Avaliação da resistência à corrosão de aços com diferentes revestimentos superficiais.

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 03 de dezembro de 2021.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Elídio Angioletto
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Prof. Dr. Cristiano Binder
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Documento assinado digitalmente
Cristiano Binder
Data: 09/05/2022 09:27:20-0300
CPF: 026.079.129-62
Verifique as assinaturas em https://v.ufsc.br

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial meus pais por sempre acreditarem no meu potencial.

A minha esposa por todo o carinho e compreensão durante toda essa jornada.

Aos meus orientadores, professora Dra. Kétner Bendo Demétrio e Dr. Eduardo Junca pelo conhecimento compartilhado durante este período.

A professora Dra. Sabrina Arcaro pelas contribuições nas análises de espectroscopia Raman, análise de dados e auxílio com ferramentas para elaboração dos gráficos.

A equipe do laboratório de metalografia, microscópio óptico e caracterização de materiais (CCAM) e ao colega MSc Ramon Silveira Peyerl que ajudou no acompanhamento dos ensaios de salt spray.

Ao MSc Bruno Borges Ramos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, pelos ensaios e ajuda nas análises de polarização.

A Dra. Waleska Campos Guaglianoni da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, pelos ensaios e contribuições na análise de espectroscopia de Raman.

À empresa Usiminas pelo fornecimento das amostras de aço ZAR 550.

À empresa Isoeste Metálica pelo fornecimento das amostras de aço CIVIL 300 e ZAR400 e preparação de todas as amostras.

À instituição UNESC e o Iparque pelo espaço físico disponibilizado para a realização das análises.

RESUMO

A corrosão em materiais metálicos consome um relevante valor do PIB do Brasil, gerando custos referente a manutenção ou substituição dessas peças. Na área de estruturas de aço, destaca-se a importância no momento da escolha do sistema de proteção do substrato mais apropriado, levando em consideração o grau de agressividade do ambiente. Dentro das opções de proteção do aço, podemos citar a pintura caracterizando um mecanismo do tipo barreira. E outra possibilidade seria a galvanização por imersão a quente proporcionando proteção por barreira e catódica. Caso adote-se a combinação dos dois (sistema duplex), como será o seu desempenho? Pensando nisso, o objetivo deste trabalho consiste em avaliar o desempenho em relação a resistência à corrosão dos diferentes aços com suas respectivas camadas de revestimento de zinco e de tinta. Os sistemas foram avaliados por meio do ensaio de polarização, com amostras íntegras (sem incisão mecânica), e posteriormente também foram avaliadas amostras por meio do ensaio de *salt spray* com incisão mecânica e realizado o ensaio de delaminação nas amostras pintadas. Os produtos de corrosão foram analisados por meio do ensaio de espectroscopia Raman e a caracterização dos aços por meio de análise química, microscopia óptica e dureza. Os sistemas estudados foram: aço CIVIL 300 (baixo carbono) com pintura poliéster, aço CIVIL 300 com pintura epóxi, aço ZAR 400 (com revestimento 275 μm) natural; aço ZAR 400 com pintura poliéster, aço ZAR 550 (com revestimento de 350 μm) natural e aço ZAR 550 com pintura poliéster. Foram comparadas as áreas de corrosão de cada grupo de aço com sua respectiva proteção, e observado o tempo necessário para o atingimento de 5% da área superficial do substrato para a ocorrência da corrosão branca e vermelha. No ensaio de polarização foi medido o potencial de corrosão, densidade da corrente e calculada a taxa de corrosão. Os resultados da análise de polarização mostraram que as soluções com pintura se mostraram mais eficientes em todos os aços estudados, devido a tinta cumprir de maneira eficiente o seu papel de isolante físico e elétrico, proporcionando melhoria nas taxas de corrosão passando da ordem de grandeza de 10^{-2} para 10^{-7}, quando comparado a sistemas sem pintura ou apenas com zinco. Já os resultados oriundos de salt spray, em que o substrato foi exposto, o sistema duplex (zinco + pintura) se mostrou mais eficiente, levando 816 h para ocorrência de corrosão branca, os mesmos aços apenas com zinco e sem pintura levaram 672 h e no caso das amostras com aço CIVIL 300 a corrosão foi praticamente imediata, sendo corrosão do tipo vermelha. Contudo, foi possível identificar uma tendência de

comportamento dos sistemas com o intuito de auxiliar em futuras escolhas de sistemas de proteção visando uma maior vida útil da estrutura.

Palavras-chave: Corrosão. Aços. Revestimentos superficiais.

ABSTRACT

Corrosion in metallic materials consumes a relevant value of Brazil's GDP, generating costs related to maintenance or replacement of these parts. In the area of steel structures, the importance of choosing the most appropriate substrate protection system can be highlighted, taking into account the degree of aggressiveness of the environment. Among the steel protection options, mention is made of the painting featuring a barrier-type mechanism. And another possibility would be hot dip galvanizing providing barrier and cathodic protection. If a combination of the two is adopted (duplex system), how will its performance be? In this context, the objective of this work is to evaluate the performance in relation to corrosion resistance of different steels with their respective layers of zinc coating and paint. The systems were evaluated through the polarization test, with samples without mechanical incision, and later samples were also evaluated through the salt spray test with mechanical incision and the delamination test was performed on the painted samples. Corrosion products were analyzed through Raman spectroscopy and the characterization of steels through chemical analysis, optical microscopy and hardness. The systems studied were: CIVIL 300 steel (low carbon) with polyester paint, CIVIL 300 steel with epoxy paint, ZAR 400 steel (with Z275 coating mass) natural; ZAR 400 steel with polyester paint, natural ZAR 550 steel (with Z350 coating mass) and ZAR 550 steel with polyester paint. The corrosion areas of each steel group with their respective protection were compared, and the time required to reach 5% of the substrate surface area for the occurrence of white and red corrosion was verified. In the polarization test the corrosion potential was measured, current density is calculated and the corrosion rate. The results of the polarization analysis showed that the solutions with paint proved to be more efficient in all studied steels, because the paint efficiently fulfills its role as a physical and electrical insulator. An improvement in corrosion rates was observed, going from the order of magnitude of 10^{-2} to 10^{-7}, when compared to unpainted or zinc-only systems. As for the results from salt spray, in which the substrate was exposed, the duplex system (zinc + paint) proved to be more efficient, taking 816h for the occurrence of white corrosion. The same steels with only zinc and without painting took 672 hours. In the case of samples with CIVIL 300, corrosion was immediate, being of the red corrosion type. Therefore, it was possible to identify a behavior trend of the systems in order to assist in future choices protection systems, aiming at a longer useful life of the structure.

Keywords: Corrosion. Duplex. Polarization. Salt spray. Raman.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema tridimensional em que exibe os elementos que compõem um galpão metálico.. 18
Figura 2 – Micrografia evidenciando fases do revestimento do aço zincado em amostra preparada via polimento iônico. 23
Figura 3 – Tipos de acabamento dos cristais do aço ZAR (a) cristais normais e (b) cristais minimizados. 25
Figura 4 – Manchas de corrosão branca identificadas na superfície de peças metálicas que compõem uma cobertura de um galpão. 27
Figura 5 – Mecanismo de ação da tinta que atua como uma barreira. 29
Figura 6 – Ciclo de extração de minérios e obtenção de metais. 30
Figura 7 – Esquema de processo corrosão úmida de um aço carbono em um eletrólito contendo oxigênio. 32
Figura 8 – Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro. 33
Figura 9 – Imagens evidenciam os tipos de corrosão (a) uniforme, (b) por placas, (c) alveolar, (d) puntiforme ou pite, (e) intergranular, (f) intragranular, (g) filiforme, (h) esfoliação, (i) grafítica, (j) dezincificação, (k) empolamento por hidrogênio, (l) em torno do cordão da solda 37
Figura 10 – Representação de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. 40
Figura 11 – Curvas de polarização clássicas encontradas nos sistemas práticos de corrosão e duas respectivas correntes elétricas (i) e energia de passivação (Ep). 41
Figura 12 – Fluxograma com os tipos de amostras a serem analisadas. 44
Figura 13 – Pontos de medição da camada de zinco e tinta. 47
Figura 14 – Realização das (a) incisões e (b) ferramenta utilizada 50
Figura 15 – Vista interna da câmara de névoa salina. 51
Figura 16 – Micrografia dos aços (a) e (b) aço CIVIL300, (c) e (d) aço ZAR400, (e) e (f) aço ZAR550 com diferentes aumentos. 57
Figura 17 – Curvas de polarização das amostras de aço submetidas em solução de 3,5% de NaCl. 62
Figura 19 – Análise visual de corrosão dos aços após 1000h de ensaio de névoa salina das amostras (a) CIVIL300 com pintura poliéster, (b) CIVIL300 com pintura epóxi, (c) aço ZAR550 com pintura poliéster, (d) aço ZAR400 com pintura poliéster, (e) aço ZAR550 sem pintura e (f) ZAR400 sem pintura. 71
Figura 20 – Medição da corrosão após delaminação por meio de software ImageJ que quantifica a área por pixels. 74

Figura 21 – Aspecto visual após a realização da delaminação das amostras (a) CIVIL300 com pintura poliéster, (b) CIVIL300 com pintura epóxi, (c) aço ZAR550 com pintura poliéster, (d) aço ZAR400 com pintura poliéster, (e) aço ZAR550 sem pintura e (f) aço ZAR400 sem pintura. 79
Figura 22 – Regiões analisadas das amostras (a) região a esquerda, (b) região central, (c) região a direita. 80
Figura 23 – Fotografia das amostras submetidas à análise de espectroscopia Raman (a) CIVIL 300 com pintura poliéster, (b) CIVIL 300 com pintura epóxi, (c) ZAR 550 com pintura poliéster, (d) ZAR 400 com pintura poliéster, (e) ZAR 550 natural, (f) ZAR 400 natural. 81
Figura 24 – Valores obtidos da amostra 4A por meio do ensaio de espectroscopia Raman e respectiva imagem na região da incisão (a) região a esquerda da amostra, (b) região central da amostra e (c) região a direita da amostra. 82
Figura 25 – Espectro Raman da magnetita.. 83
Figura 26 – Espectro Raman da lepidocrocita. 84
Figura 27 – Espectro Raman da hematita.. 85
Figura 28 – Espectro Raman da lepidocrocita e hematita. 85
Figura 29 – Valores obtidos da amostra 8B por meio do ensaio de espectroscopia Raman e respectiva coloração na região da incisão (a) região a esquerda da amostra, (b) região central da amostra e (c) região a direita da amostra. 86
Figura 30 – Espectro Raman da goetita. 87
Figura 31 – Espectro Raman da goetita. 87
Figura 32 – Valores obtidos da amostra 12C por meio do ensaio de espectroscopia Raman e respectiva imagem na região da incisão (a) região a esquerda da amostra, (b) região central da amostra e (c) região a direita da amostra. 89
Figura 33 – Espectro Raman do produto de corrosão do zinco. 90
Figura 34 – Valores obtidos da amostra 16D por meio do ensaio de espectroscopia Raman e respectiva imagem na região da incisão (a) região a esquerda da amostra, (b) região central da amostra e (c) região a direita da amostra. 92
Figura 35 – Ruídos encontrados na espectroscopia Raman. 93
Figura 36 – Valores obtidos da amostra 20E por meio do ensaio de espectroscopia Raman e respectiva imagem na região da incisão (a) região a esquerda da amostra, (b) região central da amostra e (c) região a direita da amostra. 95

Figura 37 – Valores obtidos da amostra 24F por meio do ensaio de espectroscopia Raman e respectiva imagem na região da incisão (a) região a esquerda da amostra, (b) região central da amostra e (c) região a direita da amostra. 97
Figura 38 – Espectro Raman de hidroxicloreto de zinco encontrado na superfície da chapas de aço revestida de zinco. 98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações de chapas finas de aço por normas brasileiras para uso estrutural com respectivas nomenclaturas e propriedades mecânicas. 20
Tabela 2 – Descrição de chapas comerciais produzidas por siderúrgicas no Brasil e respectivas propriedades mecânicas. . 21
Tabela 3 – Massa de revestimento mínima em aços com diferentes camadas de zinco. 24
Tabela 4 – Série Galvânica para diferentes ligas. 26
Tabela 5 – Categoria de corrosividade da atmosfera. 34
Tabela 6 – Taxa de corrosão para o primeiro ano de exposição para cincos categorias de corrosividade, (Vm) taxa de corrosão em função da perda de massa por unidade de área e (Ve) taxa de corrosão em função da perda de espessura 35
Tabela 7 – Etapas da pesquisa e atividades a serem desenvolvidas em cada etapa. 45
Tabela 8 – Denominação das amostras. 46
Tabela 9 – Disposição das amostras dentro da névoa salina. 51
Tabela 10 – Composição química dos aços CIVIL 300, ZAR 400 e ZAR 550. 53
Tabela 11 – Espessuras de camada de revestimento e pintura dos aços CIVIL 300, ZAR 400 e ZAR 5500. 55
Tabela 12 – Resultado de ensaio de dureza Rockwell dos aços CIVIL 300, ZAR 400 e ZAR550. 59
Tabela 13 – Resultados eletroquímicos de corrosão obtidos em NaCl 3,5% a temperatura ambiente. 59
Tabela 14 – Tempo para ocorrência do primeiro ponto de corrosão branca (PB) corrosão branca (CB) , primeiro ponto de corrosão vermelha (PV) e corrosão vermelha (CV) das amostras de aço. 64
Tabela 15 – Grau de ataque por área corroída absoluta. 72
Tabela 16 – Grau de corrosão e respectivas área de corrosão das amostras de aço CIVIL300 .. 73
Tabela 17 – Medidas de delaminação por grupo de amostras. 77
Tabela 18 – Deslocamentos Raman característicos dos produtos de corrosão do zinco na região da incisão. 91

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
2 OBJETIVOS 17
2.1 OBJETIVO GERAL 17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18
3.1 GALPÕES INDUSTRIAIS 18
3.2 AÇOS ESTRUTURAIS 19
3.3 REVESTIMENTOS DE ZINCO EM AÇOS 22
3.4 PROTEÇÃO POR PINTURA 28
3.5 CORROSÃO 29
3.5.1 Mecanismo eletroquímico 30
3.5.2 Corrosão atmosférica de aços carbono 32
3.5.3 Classes de agressividade 34
3.5.4 Formas de corrosão 35
3.5.5 Polarização 38
3.5.6 Passivação 41
4 MATERIAIS E MÉTODOS 43
4.1 MATERIAIS 43
4.1.1 Zincagem 43
4.1.2 Pintura 43
4.2 MÉTODO 44
4.2.2 Caracterização das amostras 46
4.2.3 Ensaios. 48
4.2.3.1 Ensaio de dureza.....48
4.2.3.2 Polarização.....48
4.2.3.3 Salt Spray.....49
4.2.3.4 Espectroscopia Raman.....51

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 53
5.1 ANÁLISE QUÍMICA 53
5.2 ESPESSURAS DE CAMADAS DE ZINCO E TINTA 54
5.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL 56
5.4 DUREZA 57
5.5 POLARIZAÇÃO 59
5.6 SALT SPRAY 63
5.7 DELAMINAÇÃO 75
6 CONCLUSÃO 100
6.1 SUGESTÕES 100
BIBLIOGRAFIA 102

1 INTRODUÇÃO

A corrosão pode ser definida como a deterioração do material ou dano superficial em um ambiente agressivo. Pode ser um processo de oxidação química ou eletroquímica, em que o metal transfere elétrons para o meio ambiente podendo ser um meio líquido, gás ou híbrido. Esse meio ambiente também é denominado de eletrólito, uma vez que sua própria condutividade é usada para transferência de elétrons. O eletrólito é análogo a uma solução condutora, que irá conter íons carregados positivos e negativos, chamados cátions e ânions, respectivamente (PEREZ, 2004).

Na ocorrência do processo, o ferro entra em solução e deste modo o hidrogênio será liberado na presença de oxigênio ou agentes oxidantes. Com a presença do eletrólito, todo íon de ferro que surgir em um determinado local exigirá o desaparecimento de um íon hidrogênio em outro (ROBERGE, 2008).

Um estudo realizado em 2015 no Brasil, elaborado pela entidade *International Zinc Associaton* (IZA), com apoio da Universidade de São Paulo (USP), constatou que 4% do PIB cujo valor é aproximadamente de R$236 bilhões foram gastos com problemas relacionados à corrosão de materiais metálicos no país (GRANDES CONSTRUÇÕES, 2017).

Segundo Gentil (1996) esses danos econômicos são divididos em diretos e indiretos. O primeiro está relacionado aos custos de substituição das peças ou equipamentos, incluindo energia e mão de obra necessária, além das despesas oriundas da manutenção dos processos de proteção (catódica, pintura, etc.). As perdas indiretas são mais difíceis de mensurar, contudo contribuem para elevar esses valores. Nestas perdas inclui-se: paralisações acidentais, perda de eficiência, superdimensionamento nos projetos, entre outros.

Esses custos gerados pela corrosão metálica acabam ocorrendo em distintos setores tecnológicos. Por ser um processo termodinâmico favorável, torna-se difícil o seu controle. Portanto, diferentes metodologias podem ser adotadas com a intenção de evitar ou ao menos minimizar o processo corrosivo, podemos citar, a utilização de revestimentos protetores ou inibidores de corrosão (OLIVEIRA, et al., 2020).

Decisões sobre a integridade futura de uma estrutura ou seus componentes estarão relacionados a uma avaliação precisa das condições

que irão influenciar sua corrosão e taxa de deterioração (ROBERGE, 2008).

Em torno da metade da produção mundial de zinco é utilizada para proteger o aço da corrosão. Pode-se destacar os revestimentos metálicos de zinco, como o mais importante revestimento quando se trata de proteção contra a corrosão do aço. Os motivos que contribuem para a ampla aplicação estão relacionados ao preço competitivo, grandes reservas deste elemento, grande flexibilidade nos procedimentos de aplicação e a boa proteção catódica que o zinco apresenta em revestimentos dos aços, em geral (SCHWEITZER, 2010).

Ainda que quase qualquer problema relacionado a corrosão possa ser resolvido, é de extrema importância do ponto de vista comercial e econômico que uma avaliação inicial seja realizada em que contemple os custos de proteção e manutenção ao longo da vida útil. A eficácia de metais como materiais de construção deve ser baseada em uma compreensão das suas propriedades físicas, mecânicas e químicas; não podendo ser dissociado das condições ambientais prevalecentes (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 2000).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho consiste em avaliar o desempenho em relação à resistência à corrosão dos diferentes aços com suas respectivas camadas de zinco e/ou de tinta, de modo a dar subsídio técnico em futuras escolhas de sistemas de proteção buscando proporcionar uma maior vida útil da estrutura.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Comparar por meio de ensaios acelerados a resistência a corrosão dos aços estruturais ZAR 400, ZAR 550 e CIVIL 300 com diferentes revestimentos superficiais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a resistência à corrosão do aço CIVIL 300 com pinturas poliéster e epóxi a fim de identificar a forma de revestimento que proporciona maior proteção.
- Analisar por meio do ensaio de delaminação quais revestimentos apresentam os menores valores em relação ao "desplacamento" da tinta.
- Identificar os processos corrosivos e a resistência à corrosão de aços com revestimento metálico de zinco combinado com pintura.
- Medir por meio do ensaio de polarização os parâmetros de potencial de corrosão, densidade de corrente e obter as taxas de corrosão dos diferentes revestimentos superficiais.
- Identificar os produtos de corrosão dos aços CIVIL 300, ZAR 400 ZAR 550. após ensaio de corrosão acelerada.

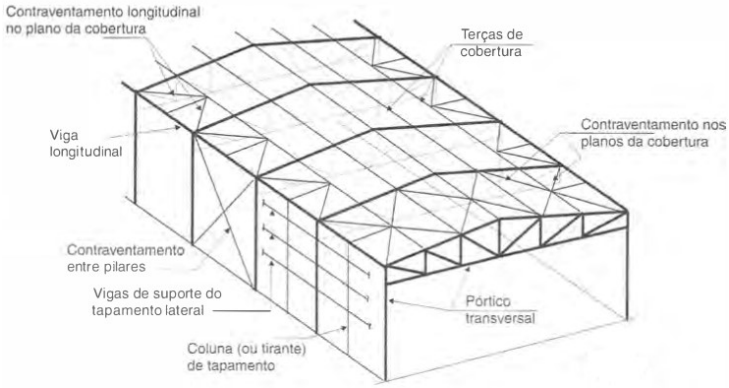
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GALPÕES INDUSTRIAIS

Os edifícios industriais são construções destinadas a cobrir grandes áreas destinadas a diversos fins, como fábricas, oficinas, almoxarifados, depósitos, hangares, etc, e normalmente compostos de um único pavimento (BELLEI, 2010).

As terças são vigas longitudinais dispostas nos planos da cobertura e fechamentos laterais que compõem a estrutura secundária da estrutura. Elas servem para transferir à estrutura principal (pórtico) as cargas atuantes naqueles planos, tais como peso das telhas, bem como sobrecargas e sobre pressões e sucções oriundas do vento (PFEIL, 2009).

Figura 1 – Esquema tridimensional em que exibe os elementos que compõem um galpão metálico.



Fonte: Pfeil (2009).

Em muitos dos casos esses elementos secundários são formados por perfis metálicos, sendo que normalmente o substrato é composto de chapas finas do grupo aço carbono, conforme nomenclatura da NBR14762. Podendo ter como proteção à corrosão a utilização de pintura, galvanização ou a combinação das duas soluções.

3.2 AÇOS ESTRUTURAIS

O aço e o ferro fundido são ligas de ferro e carbono, somado a outros elementos de dois tipos: elementos residuais decorrentes do processo de fabricação, como silício, manganês, fósforo e enxofre, e elementos adicionados com o intuito de melhorar as características físicas e mecânicas do material denominados elementos de liga (PFEIL, 2009).

No aço-carbono, o carbono tem a maior parcela na contribuição do aumento da resistência mecânica e em menor contribuição vem o manganês. Em projetos estruturais busca-se utilizar aços com teor de carbono limitados a 0,45% para que permita uma boa soldabilidade, pois este elemento contribui no aumento da resistência e dureza, reduzindo a ductilidade (BELLEI, 2010).

Já os aços de baixa liga quando acrescidos de certos elementos como nióbio, cobre, manganês, silício, os mesmos são responsáveis por provocar alterações da microestrutura para grãos finos proporcionando uma resistência mecânica elevada com um teor de carbono na ordem de 0,20% (BELLEI, 2010).

Na norma NBR 14762 (2010) constam os aços de chapa fina para perfis conformados à frio, bastante utilizados para o dimensionamento de estruturas. Estão presentes outros dois grupos de aços: aços resistentes à corrosão atmosférica e os aços com revestimento metálico (zinco).

A tabela 1 mostra as especificações de aço, com suas respectivas nomenclaturas, tensão de escoamento (fy), tensão de ruptura (fμ) e normas de acordo com o grupo. Os aços zincados pertencem ao grupo de chapas finas e bobinas finas com revestimentos metálicos.

Tabela 1 – Especificações de chapas finas de aço por normas brasileiras para uso estrutural com respectivas nomenclaturas e propriedades mecânicas.

Especificação	Grau	fy (MPa)	fu (Mpa)
ABNT NBR6649/ ABNT NBR 6650 Chapas finas (a frio/a quente) de aço carbono	CF-26	260/260	400/410
	CF-28	280/280	440/440
	CF-30	---/300	---/490
ABNT NBR 5004 Chapas finas de aço de baixa liga e alta resistência mecânica	F-32/Q-32	310	410
	F-35/Q-35	340	450
	Q-40	380	480
	Q-42	410	520
	Q-45	450	550
ABNT NBR 5920 / ABNT 5921 Chapas finas e bobinas finas (a frio/a quente), de aço de baixa liga, resistentes à corrosão atmosférica.	CFR 400	---/250	---/380
	CFR 500	310/370	450/490
ABNT NBR 7008 / ABNT NBR 7013 / ABNT NBR 14964 Chapas finas e bobinas com revestimento metálico	ZAR250	250	360
	ZAR280	280	380
	ZAR320	320	390
	ZAR345	345	430
	ZAR400	400	450

a A faixa de espessura disponível varia de acordo com o produtos de aço.
b Graus conforme ABNT NBR 7008.

Fonte: NBR 14762/10.

A tabela 2 mostra um resumo com os tipos de materiais disponíveis no mercado brasileiro. Nela constam os nomes comerciais e as respectivas propriedades mecânicas (DREHMER, 2005).

Tabela 2 – Descrição de chapas comerciais produzidas por siderúrgicas no Brasil e respectivas propriedades mecânicas.

Siderúrgica	Descrição Comercial	fy (MPa)	fu (Mpa)
CSN	CSN COR 420	300	420
	CSN COR 500	380	500
COSIPA	COS AR COR 400	250	380/520
	COS AR COR 400E	300	380/520
	COS AR COR 500	375	490/630
	COS CIVIL 300	300	400/550
	COS CIVIL 350	350	490
USIMINAS	USI SAC 250	250	402/510
	USI SAC 300	300	402
	USI SAC 350	350	490
	USI SAC 450	450	569/716
	USI CIVIL 300	300	400
	USI CIVIL 350	350	450
	USI FIRE 300	300	400
	USI FIRE 350	350	490/640
CSN - COSIPA - USIMINAS	ASTM A 36	250	400/550
	AST A 572 GRAU 50	345	450

Notas:
1- Equivalência com produtos antigos:
USI SAC 250 <---> SAC 41
USI SAC 300 <---> SAC 41E
USI SAC 350 <---> SAC50
2- Similaridades entre aços:
USI CIVIL 300 <---> ASTM A 572 Grau 42
USI CIVIL 350 <---> ASTM A 572 Grau 50
3 - Os aços USI FIRE 300 e 350 são aços que, além da resistência à corrosão atmosférica, têm a propriedade de manutenção da tensão de escoamento em temperaturas elevadas.
4 - fy= tensão de escoamento e fu= tensão de ruptura.

Fonte: Drehmer (2005).

A tabela 2 mostra que há similaridade entre aços, como por exemplo, USI-CIVIL 300 e ASTM A572 Grau 42, porém, não há igualdade entre eles.

3.3 REVESTIMENTOS DE ZINCO EM AÇOS

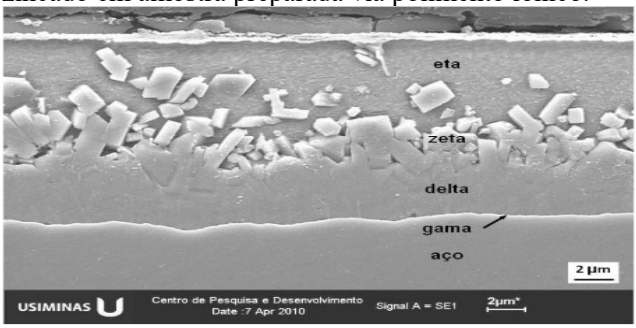
Atualmente a imersão a quente (HDG – *hot dip galvanizing*) e eletrodeposição (EG – *electrogalvanizing*) são os dois principais processos usados para a aplicação de revestimentos à base de zinco. A definição do método de aplicação do revestimento é com base nos seguintes fatores: espessura do revestimento, geometria e tamanho da peça e aparência estética (TOMACHUK; COSTA, 2015).

Na produção de aços eletrogalvanizados destaca-se a reação química em que ocorre a redução de zinco, proporcionando um revestimento de zinco praticamente puro. Já no processo de galvanização por imersão a quente (aços GI e GA ou *galvannealed)* a formação desta camada de zinco ocorre no instante em que a chapa de aço entra em contato com o zinco fundente. Assim são formados compostos intermetálicos de Fe-Zn em contato com a superfície do metal base e a camada externa de zinco puro. Se esse material passa por um tratamento térmico, a camada de revestimento apresentará apenas compostos intermetálicos Fe-Zn. Sendo denominado GI ou *hot dip* ao aço que após a galvanização por imersão a quente, não recebeu tratamento térmico e GA ou *galvannealed* àquele que passar por esse tratamento (PARANHOS; LINS; MACEDO, 2010).

Em condições normais de zincagem por esse processo, o revestimento é constituído das fases intermetálicas: uma fase gama (Y), contendo de 21 a 28% de Fe, acompanhada de duas camadas sucessivas e mais espessas de fase delta (Δ), composta de 7 a 12% de Fe; fase zeta, formada por cerca de 6% de Fe, e por fim a camada externa eta, de zinco puro (GENTIL, 2011).

Na figura 2 é possível observar cada uma das fases presentes (eta, zeta, denta e gama) no substrato de aço (PARANHOS; LINS; MACEDO, 2010).

Figura 2 – Micrografia evidenciando fases do revestimento do aço zincado em amostra preparada via polimento iônico.



Fonte: Usiminas (2010).

Na imersão ocorre o processo de difusão atômica, formando uma camada da liga na superfície do aço. A espessura desta camada poderá variar entre 5 a 55 µm quando o processo for contínuo (bobinas que entram e saem do banho a velocidade constante), e entre 35 a 400 µm quando descontínuo. (BIEHL; HACKENHAARL; SOUSA JUNIOR, 2014).

De acordo com a NBR 7008 (2012), a resistência à corrosão é diretamente proporcional à massa de revestimento das chapas e bobinas contínuas. A nomenclatura e massa mínima de revestimento (g/m²) em ambas as faces pode ser observada na tabela 3.

Tabela 3 – Massa de revestimento mínima em aços com diferentes camadas de zinco.

Designação do revestimento	Massa mínima de revestimento g/m²	
	Massa total nas duas faces (ensaio triplo)	Massa total nas duas faces (ensaio individual)
Z85 e ZF85	85	75
Z100 e ZF100	100	85
Z120 e ZF120	120	100
Z140 e ZF140	140	120
Z180 e ZF180	180	150
Z225	225	195
Z275	275	235
Z350	350	300
Z450	450	385
Z600	600	510

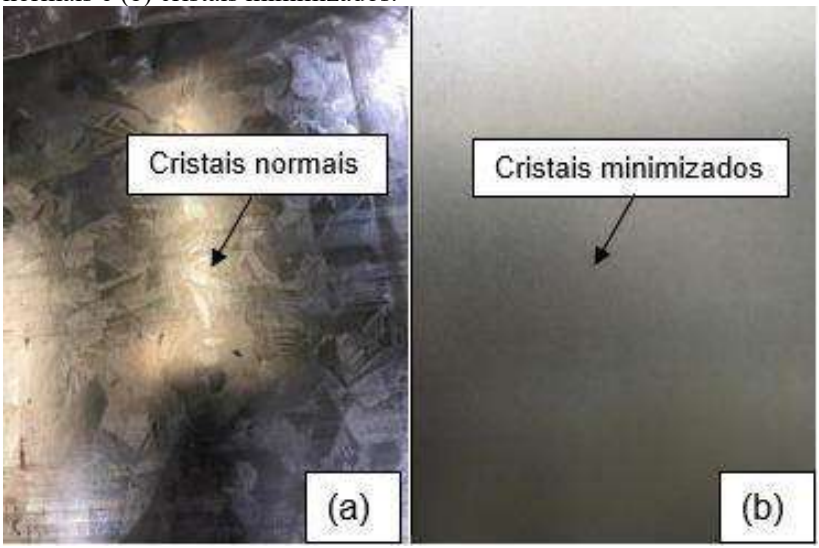
a Uma massa de revestimento de 100 g/m² (em ambas as faces) corresponde a uma espessura de revestimento de aproximadamente 7,1 µm por face.
b Valor médio de massa de revestimento determinada em três amostras de área conhecida, conforme a ABNT NBR 7013.
c Valor mínimo das massas de cada uma das três amostras utilizadas no ensaio triplo. Devido ás características do processo, o revestimento não pode ser igualmente distribuído entre as duas faces, ou entre centro e borda do produto. O valor mínimo por face corresponde a 40 % do valor mínimo do ensaio individual.

Fonte: NBR7008 (2012).

Em relação ao acabamento dos cristais do revestimento, poderão acontecer dois tipos: cristais normais e cristais minimizados. Os cristais normais de zinco são compostos por cristais com crescimento livre durante a solidificação. Podendo ocorrer diferentes tamanhos, falta de cristalização ou diferenças de brilho, entretanto não afeta a qualidade final do revestimento. Em relação aos cristais minimizados o crescimento desses cristais são controlados, tornando o aspecto visual brilhante e homogêneo (NBR 7008/2012).

Na figura 3 é possível observar os diferentes tipos de acabamentos dos cristais, acabamento normal e com acabamento minimizado, o segundo apresentando um aspecto mais homogêneo.

Figura 3 – Tipos de acabamento dos cristais do aço ZAR (a) cristais normais e (b) cristais minimizados.



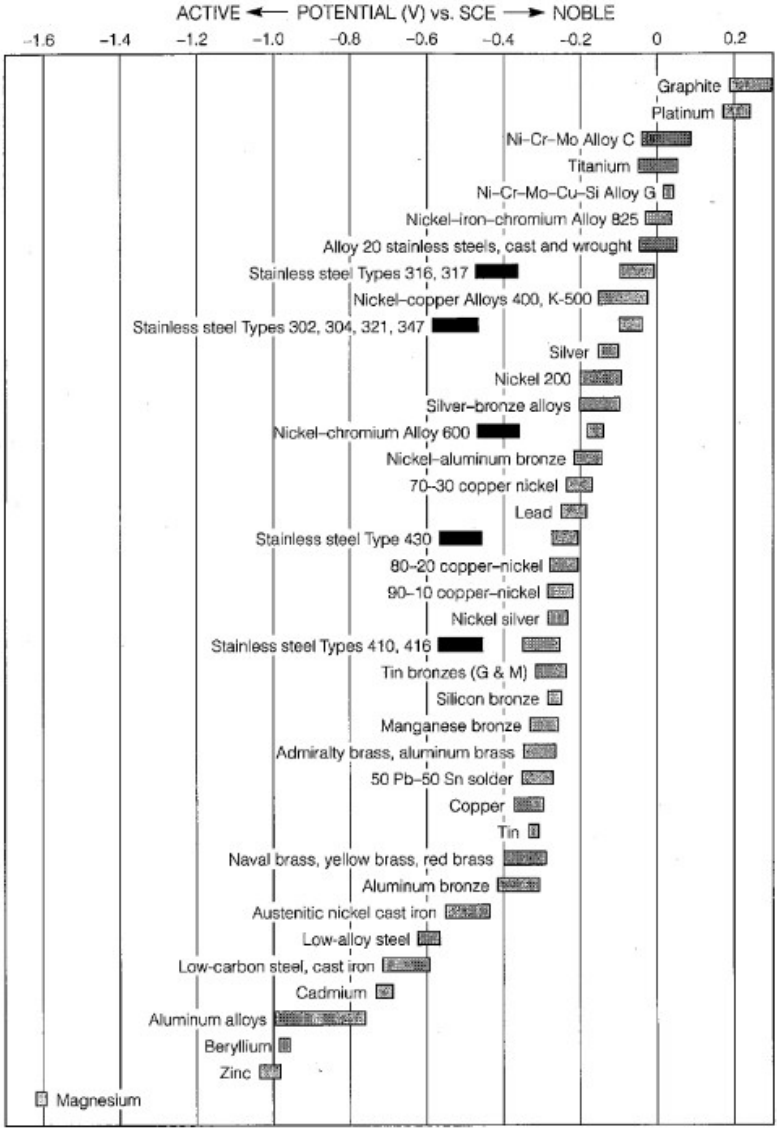
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Metais não nobres, como é o caso do zinco, protegem o substrato por meio de proteção catódica. O excesso de potencial catódico da superfície é aumentado pelo revestimento que o torna mais negativo que o substrato. Esses metais atuam como ânodos de sacrifício quando expostos à atmosfera de modo a proteger o aço (SCHWEITZER, 2010).

O processo corrosivo de uma estrutura metálica se caracteriza pelo surgimento de áreas anódicas e catódicas na superfície do metal. Quando na presença de uma corrente elétrica no sentido convencional das áreas anódicas para as áreas catódicas, por meio de um eletrólito, devido a diferença de potencial existente entre o metal a proteger e o outro escolhido como ânodo (exemplo zinco). O segundo desempenha o papel de proteger por ter um potencial mais negativo (GENTIL, 1996).

Na tabela 4 pode ser observado a série galvânica de ligas distintas para água do mar aerada em que foi utilizado eletrodo do tipo calomelano, quanto mais negativo, menos nobre é o material.

Tabela 4 – Série Galvânica para diferentes ligas.



Fonte: Jones (1996).

Mancha de armazenamento úmido é um termo usado para descrever os produtos de corrosão do zinco formado na superfície do aço

galvanizado durante o período de armazenamento e/ou transporte. Também denominado de ferrugem ou corrosão branca em que há presença de água, mas com presença limitada de oxigênio e dióxido de carbono (PORTER, 1994).

Na figura 4 é possível observar as manchas de corrosão branca, oriundas de mau armazenamento e/ou transporte do material até o canteiro de obras.

Figura 4 – Manchas de corrosão branca identificadas na superfície de peças metálicas que compõem uma cobertura de um galpão.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A mancha de armazenamento é úmida, volumosa, branca pulverulenta e ocorre quando o armazenamento é realizado sob condições úmidas e mal ventiladas. Na prática, a mancha de armazenamento úmido tem sua formação mais frequente por umidade condensada em ambientes confinados, em que a umidade relativa é alta. Em condições confinadas devido à ausência de circulação de ar e secagem, a corrosão branca é menos compacta e menos provável de ser convertida nos carbonatos de zinco mais protetores. Embora a mancha de armazenamento úmido possa afetar no aspecto estético, normalmente não chega a ser prejudicial em termos de desempenho de corrosão a longo prazo (ZHANG, 1996).

De acordo com Sobrinho (2018), o óxido de zinco é o produto de corrosão inicial do zinco exposto a atmosfera relativamente seca e é o produto da reação entre o zinco e o oxigênio presente. Na presença de umidade ocorre a conversão para hidróxido de zinco. O hidróxido de zinco somado ao óxido de zinco reage com o dióxido de carbono presente no ar para formar assim o carbonato de zinco. O carbonato de zinco é aderente e relativamente insolúvel, sendo o principal responsável pelo

bom comportamento de proteção anticorrosiva proporcionada pelo revestimento galvanizado. De maneira relativamente rápida o filme de carbonato de zinco é formado e a taxa de crescimento diminui com o tempo. Na restrição ou até mesmo ausência do dióxido de carbono atmosférico na superfície galvanizada, esse filme não se forma, ao invés disso, um depósito branco de uma mistura de óxido de zinco e hidróxido de zinco é formado, conhecido como corrosão branca.

Contudo, é necessário atenção em situações em que já se apresente pontos cinza escuro a pretos, sendo necessário avaliar se nessas áreas o ataque de corrosão avançou em estágios que a espessura do revestimento no local poderá não estar mais em níveis aceitáveis, comprometendo a proteção do substrato (PORTER, 1994).

3.4 PROTEÇÃO POR PINTURA

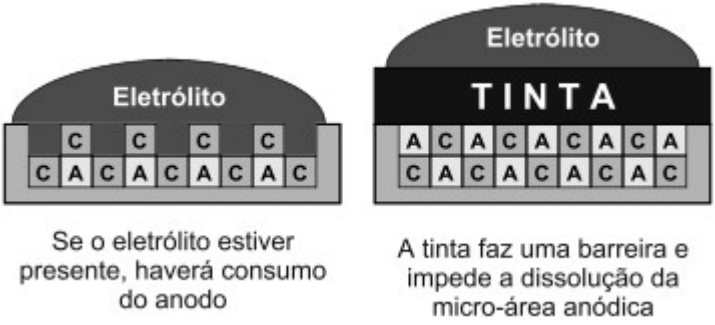
De acordo com Pannoni (2009), as superfícies zincadas podem ser pintadas por dois motivos: a necessidade de cores, com fins estéticos ou de identificação, ou; a maior durabilidade em meios agressivos.

No processo de definição do sistema de pintura de uma estrutura, deve-se levar em consideração o ambiente no qual a estrutura será utilizada. E verificar se os perfis metálicos terão a incidência de elementos ligados a intemperismo, assim como exposição à luz solar. Itens relacionados a utilidade da estrutura, como por exemplo a ação de agentes químicos agressores (SCHWEITZER, 2010).

A preparação da superfície também é um ponto a se destacar, numa pesquisa elaborada com amostras de aço galvanizadas e pintadas com exposição atmosférica em ambiente marinho, foi observado que o pré tratamento mais eficaz são o jateado leve, o desengraxamento ou o uso de híbrido (silanos à base de epóxi) (GOES, et al, 2018).

A tinta tem a função de isolar o metal do meio corrosivo com o auxílio da proteção por barreira, como é demonstrado na figura 5. Quanto mais tempo o vapor d'água, o oxigênio e os gases corrosivos levarem para atravessar a película, melhor será o seu desempenho (GNECCO; MARIANO; FERNANDES, 2003).

Figura 5 – Mecanismo de ação da tinta que atua como uma barreira.



Fonte: CBCA (2003).

Segundo Goes *et al.* (2018), o aço galvanizado por imersão a quente e pintado é empregado na proteção do aço nas situações em que o ambiente é altamente agressivo, como ambiente marinho, decorrente do alto desempenho apresentado relacionado a sinergia entre o aço galvanizado e a tinta.

Para uma pesquisa realizada na área da construção civil no segmento de óleo e gás, foram analisados o desempenho em campo dos vergalhões de aço galvanizado e/ou pintado, com tempo total de exposição atmosférica de 12 meses. O sistema duplex apresentou resultados superiores aos dos aços carbono apenas pintados e foi observado que nas regiões de incisão não foram exibidos sinais de destacamento da tinta, o mesmo não aconteceu para as amostras de aços apenas pintadas (GOES, et al, 2016).

A pintura poderá ser do tipo líquida ou a pó. No processo a pó este será pulverizado eletrostaticamente sobre a peça e posteriormente é realizada a etapa da cura. Tendo como vantagem um revestimento uniforme, livre de afundamentos, gotejamento, bolhas e/ou escorridos. No sistema duplex a camada de tinta externa atua de modo a diminuir a taxa de consumo do zinco, prolongando a vida útil do aço galvanizado, quando essa camada desgastar ou danificar, o zinco abaixo ainda estará disponível para atuar como proteção catódica e de barreira (AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION, 2012).

3.5 CORROSÃO

Gentil (2011) define corrosão como a deterioração de um material, normalmente metálico, seja por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Podendo admitir

que a corrosão seria o inverso do processo metalúrgico, cuja finalidade é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, já a corrosão seria a tendência de oxidar o metal. O resultado da corrosão desse metal seria semelhante ao minério do qual é originalmente extraído, logo, o metal tendendo a retornar a sua condição de estabilidade e ilustrado na figura 6.

Figura 6 – Ciclo de extração de minérios e obtenção de metais.

Fonte: ABRACO (2018).

Trata-se de um processo espontâneo no qual transforma os materiais metálicos em hidróxidos ferrosos, de modo, que reduz sua durabilidade e eficiência, deixando de satisfazer os fins que se destinam (GENTIL, 2011).

3.5.1 Mecanismo eletroquímico

Segundo Pannoni (2009), o processo de corrosão eletroquímica é composto por regiões anódicas (anodo da pilha de corrosão, reação de oxidação) que liberam elétrons que são conduzidos por meio do metal até as regiões catódicas, onde são consumidos (cátodo da pilha de corrosão, reação de redução).

A reação de oxidação-redução ou de oxirredução ocorre quando os reagentes sofrem uma variação no número de oxidação. No caso da oxidação há uma perda de elétrons, e o processo resulta no aumento no número de oxidação da espécie, já na redução há um ganho de elétrons, e o processo resulta na diminuição no número de oxidação. A espécie

causadora da oxidação é denominada agente oxidante e a que causa a redução é o agente redutor. Para que ocorra a oxidação, o agente oxidante precisará receber um ou mais elétrons da substância que está sendo oxidada, logo proporcionando ao agente oxidante uma redução (OLIVEIRA, 2009).

É conveniente escrever as reações de oxirredução em duas etapas, denominadas semirreações. A reação pode ser entendida como a soma de duas semirreações, desde que devidamente balanceadas:

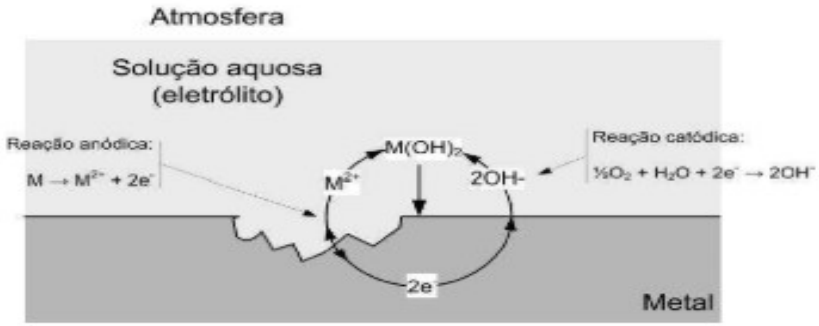
$$Fe^{+2} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe\,(s) \quad \text{semi-redução de redução}$$
$$Zn\,(s) \rightharpoonup Zn^{+2} + 2e^{-} \quad \text{semi-redução de oxidação}$$

No processo global, o número de elétrons doados tem que ser igual ao número de elétrons recebidos.

$$Fe^{2+} + Zn\,(s) \rightleftharpoons Fe\,(s) + Zn^{+2} \quad \text{reação de oxirredução}$$

Um fator necessário para a ocorrência desse fenômeno é que o ambiente externo ao metal esteja envolvido por um líquido condutor de eletricidade (eletrólito), aerado, em contato direto com o metal. Desse modo, o circuito elétrico é fechado por intermédio da condução de íons por meio do eletrólito e dos elétrons pelo metal. Na figura 7 pode-se observar uma célula eletroquímica; o potencial termodinâmico para o processo de corrosão, ou seja, a espontaneidade do processo está relacionada a diferença de potencial que ocorre entre as regiões anódicas e catódicas da superfície metálica (PANNONI, 2009).

Figura 7 – Esquema de processo corrosão úmida de um aço em um eletrólito contendo oxigênio.



Fonte: Gnecco; Mariano; Fernandes (2003).

3.5.2 Corrosão atmosférica de aços carbono

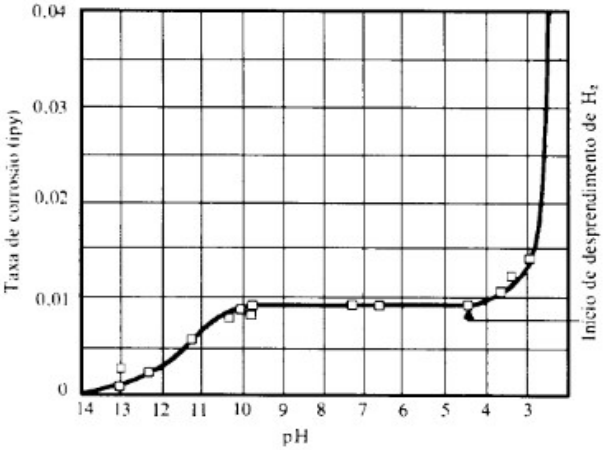
De acordo com Pannoni (2009), as condições climáticas e o tempo de exposição exercem influência na composição da corrosão. Podendo variar morfologicamente e quimicamente, da parte interna para o exterior da camada. A parte externa normalmente é porosa, desagregada e friável, sendo formada principalmente de goethita e lepidocrocita; a parte interna adjacente ao metal se apresenta densa e mais aderente composta por magnetita e fases amorfas da corrosão.

A superfície do aço quando exposta à atmosfera, rapidamente é recoberta por uma fina camada de produtos de corrosão. A velocidade dessa reação está relacionada ao teor de umidade, o tempo de umedecimento, a composição do eletrólito e a temperatura, além da necessidade da presença do oxigênio para que o fenômeno ocorra. Na composição do eletrólito incluem os agentes poluentes atmosféricos, e dentre os principais, podemos citar os compostos de enxofre, normalmente oriundos da combustão de derivados de petróleo e carvão, e os cloretos são depositados principalmente em atmosferas marinhas na forma de pequenas gotas ou cristais oriundos da evaporação da névoa salina (PANNONI, 2009). Quando não há presença de umidade, os metais corroem a uma taxa desprezível. E no caso de climas em que a temperatura do ar for abaixo do ponto de congelamento da água ou da condensação aquosa na superfície do metal, a corrosão é desprezível porque o gelo é um mau condutor e não age como um eletrólito efetivo (SCHWEITZER, 2013).

A razão das áreas dos metais catódicos e anódicos também poderão influenciar na velocidade da corrosão, pois quando dois metais entram em contato elétrico, se o metal mais nobre conter uma área

superficial muito superior do que apresentado pelo metal menos nobre, nesse caso uma grande quantidade de elétrons será consumida nessa região de maneira acelerada. Portanto, busca-se trabalhar com a relação de áreas o mais próximo dentro do possível (PANNONI, 2009). Outro fator que influencia na velocidade da corrosão é o pH, conforme pode ser observado na figura 8, em região ácida pH < 4, o ferro fica em contato direto com o meio aquoso, o aumento da velocidade da corrosão é pelo motivo da redução de H^- além do O_2 presente no meio. Nota-se que entre os pH 4 e 10 a taxa de corrosão não interfere na taxa de corrosão e dependerá essencialmente da rapidez com que o oxigênio se difunde para a superfície metálica. E no caso de pH > 10 a taxa de corrosão diminui, devido ao fato do ferro se tornar passivo em presença de álcali e oxigênio dissolvido (GENTIL, 2011).

Figura 8 – Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro.



Fonte: Gentil (2011).

3.5.3 Classes de agressividade

A NBR14643 classifica a corrosividade da atmosfera em cinco categorias conforme a tabela 5.

Tabela 5 – Categoria de corrosividade da atmosfera.

Categoria	Corrosividade
C1	Muito baixa
C2	Baixa
C3	Média
C4	Alta
C5	Muito alta

Fonte: NBR14643 (2001).

Essa classificação da agressividade atmosférica dos metais e ligas metálicas leva em consideração dados atmosféricos como tempo de superfície úmida, teor de cloretos, taxa de sulfatação e/ou em medidas de taxas de corrosão de metais padrão.

Esta norma não caracteriza a corrosividade específica, exemplo atmosferas industriais, químicas ou metalúrgicas e nem características de projeto e fatores operacionais que podem influenciar a corrosão.

É necessário classificar a atmosfera em termos de superfície úmida, de contaminação e da taxa de corrosividade de metais-padrão, conforme descritos nos itens 6.1, 6.2 e 6.3 da norma. Valores numéricos da taxa de corrosão do primeiro ano para metais padrão (aço carbono, zinco, cobre e alumínio) são mostrados na tabela 6 para cada uma das categorias de corrosividade. Esses valores não podem ser extrapolados para prever o comportamento da corrosão a longo prazo (NBR 14643, 2001).

Tabela 6 – Taxa de corrosão para o primeiro ano de exposição para cinco categorias de corrosividade, (Vm) taxa de corrosão em função da perda de massa por unidade de área e (Ve) taxa de corrosão em função da perda de espessura.

Categoria de corrosividade	Taxas de corrosão de dos metais				
	Unidades	Aço carbono	Zinco	Cobre	Alumínio
C1	g/(m².a)	Vm ≤ 10	Vm ≤ 0,7	Vm ≤ 0,9	desprezível
	mg/(dm².d)	Vm ≤ 0,27	Vm ≤ 0,02	Vm ≤ 0,02	desprezível
	µm/a	Ve ≤ 1,3	Ve ≤ 0,1	Ve ≤ 0,1	-
C2	g/(m².a)	10 < Vm ≤ 200	0,7 < Vm ≤ 5	0,9 < Vm ≤ 5	Vm ≤ 0,6
	mg/(dm².d)	0,27 < Vm ≤ 5,48	0,02 < Vm ≤ 0,14	0,02 < Vm ≤ 0,14	Vm ≤ 0,02
	µm/a	1,3 < Ve ≤ 25	0,1 < Ve ≤ 0,7	0,1 < Ve ≤ 0,6	-
C3	g/(m².a)	200 < Vm ≤ 400	5 < Vm ≤15	5 < Vm ≤12	0,6 < Vm ≤ 2
	mg/(dm².d)	5,48 < Vm ≤ 10,96	0,14 < Vm ≤ 0,41	0,14 < Vm ≤ 0,33	0,02 < Vm ≤ 0,05
	µm/a	25 < Ve ≤ 50	0,7 < Ve ≤ 2,1	0,6 < Ve ≤ 1,3	-
C4	g/(m².a)	400 < Vm ≤ 650	15 < Vm ≤ 30	12 < Vm ≤ 25	2 < Vm ≤ 5
	mg/(dm².d)	10,96 < Vm ≤ 17,80	0,41 < Vm ≤ 0,82	0,33 < Vm ≤ 0,68	0,05 < Vm ≤ 0,14
	µm/a	50 < Ve ≤ 80	2,1 < Ve ≤ 4,2	1,3 < Ve ≤ 2,8	-
C5	g/(m².a)	650 < Vm ≤ 1500	30 < Vm ≤ 60	25 < Vm ≤ 50	5 < Vm ≤ 10
	mg/(dm².d)	17,80 < Vm ≤ 41,09	0,82 < Vm ≤ 1,64	0,68 < Vm ≤ 1,37	0,14 < Vm ≤ 0,27
	µm/a	80 < Ve ≤ 200	4,2 < Ve ≤ 8,4	2,8 < Ve ≤ 5,6	-

Notas:
1 - O critério de classificação é baseado nos métodos de determinação da taxa de corrosão de corpos de prova padrão (chapa plana) para a avaliação da corrosividade (ver NBR 6210).
2 - As taxas de corrosão expressas em g/(m².a) foram recalculadas e arredondadas em µm/a e em mdd.
3 - Os materiais estão caracterizados na ISO 9226.
4 - O alumínio sofre corrosão localizada, mas as taxas de corrosãos mostradas na tabela 6 estão calculadas como corrosão uniforme. Portanto, valores de penetração por unidade de tempo não são significativas.
5 - Taxas de corrosão excedendo os limites superiores na categoria C5 representam ambientes dora do escopo desta Norma.

Fonte: NBR14643 (2001).

3.5.4 Formas de corrosão

As formas ou tipos de corrosão podem ser definidas pela aparência ou forma de ataque e as distintas causas de corrosão e seus mecanismos. Desse modo, pode-se ter corrosão conforme (GENTIL, 2011):

- Morfologia – uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular (ou intercristalina), intragranular (ou transgranular ou transcristalina), filiforme, por esfoliação, grafítica, dezincificação, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- Causas ou mecanismos – por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante),

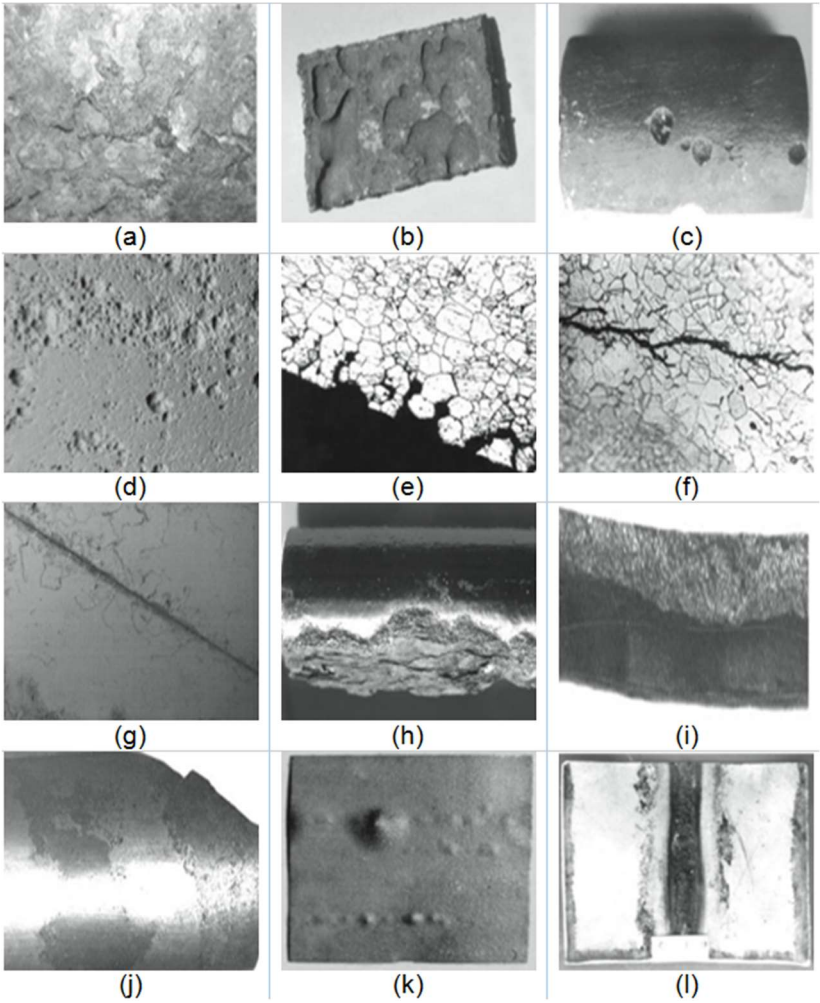
em torno de cordão de solda, seletiva (grafítica e dezincificação), empolamento ou fragilização pelo hidrogênio;

- Fatores mecânicos – sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- Meio corrosivo – atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos etc;
- Localização do ataque – por pite, uniforme, intergranular, transgranular etc.

A caracterização de acordo com a morfologia auxilia no entendimento do mecanismo e na determinação adequada de proteção, a seguir serão citadas diferentes formas de corrosão e suas respectivas características:

Do tipo uniforme, ilustrada na figura 9 (a), ocorre por toda a extensão da superfície, causando perda uniforme de espessura; por placas (b) se processa em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, forma placas com escavações; a alveolar (c) produz sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos com fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o diâmetro; puntiforme ou por pite (d) ocorre em pequenas áreas na superfície produzindo pites, que são cavidades em forma angulosa e profundidade normalmente menor que o diâmetro; intergranular (e) dá-se entre os grãos na rede cristalina do material metálico interferindo nas propriedades mecânicas. Intragranular (f) acontece nos grãos da rede cristalina do material metálico, impactando nas propriedades mecânicas; filiforme (g) sob forma de finos filamentos, não profundos, que se propagam em diferentes direções, ocorre normalmente em metais revestidos por tintas ou outros metais; esfoliação (h) se apresenta de forma paralela à superfície metálica, comum em chapas ou elementos extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados; corrosão grafítica (i) processada no ferro fundido cinzento em temperatura ambiente e o ferro é convertido em produtos de corrosão, restando a grafite intacta; dezincificação (j) recorrente em ligas de cobre-zinco, observa-se regiões com coloração avermelhada contrastando com a característica de cor amarela dos latões; Empolamento pelo hidrogênio (k) o hidrogênio atômico penetra no material metálico, difunde em regiões com descontinuidades, exercendo pressão e causando bolhas e por fim em torno do cordão de solda (l), comum em aços inoxidáveis não estabilizado ou com teores de carbono maiores que 0,03% (GENTIL, 2011).

Figura 9 – Imagens evidenciam os tipos de corrosão (a) uniforme, (b) por placas, (c) alveolar, (d) puntiforme ou pite, (e) intergranular, (f) intragranular, (g) filiforme, (h) esfoliação, (i) grafítica, (j) dezincificação, (k) empolamento por hidrogênio, (l) em torno do cordão da solda.



Fonte: Gentil (2011).

3.5.5 Polarização

De acordo com Stansbury (1985) e Sedriks (1986) apud Magnabosco (2001), as reações eletroquímicas que poderão ocorrer na interface das amostras serão influenciadas pelo potencial de eletrodo a qual a superfície estará exposta. O estudo destas reações pode ser realizado por meio da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Portanto a varredura contínua de potencial e a densidade da corrente provocada permitem o estudo do comportamento eletroquímico, proporcionando a curva de polarização deste material.

Numa resistência intermediária no circuito, quando uma corrente atua e os potenciais de ambas as reações de meia célula se deslocam levemente uma em direção a outra, essa mudança de potencial é conhecida como polarização. A resistência do circuito irá ser influenciada por vários fatores, incluindo a resistividade do meio, dos filmes de superfície e do próprio metal. Os dados de polarização poderão ser úteis na elaboração de uma estimativa de taxa de corrosão. Além disso, a extensão de polarização poderá prever o tipo e a gravidade da corrosão. (SCHWEITZER, 2013).

Todo metal imerso numa solução formada pelos próprios íons, sem interferência de outras reações, apresenta um potencial E, dado pela equação de Nernst.

(eq. 1)

$$\eta = E' - E$$

No caso de uma corrente atuar nesse eletrodo, haverá alteração no potencial, e o novo valor de potencial E' dependerá da corrente aplicada. Essa diferença de potencial é conhecida como sobrepotencial (GENTIL, 2011).

O potencial inicial poderá ser diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, por motivo das reações e fenômenos que podem impactar no processo. É o caso mais comum em corrosão, tornando esse valor conhecido como potencial de corrosão ou potencial misto, variando também ao circular uma corrente pelo eletrodo, e essa variação denomina-se polarização. Na ligação de dois metais distintos e quando mergulhados em um eletrólito, ocorre uma diferença de potencial entre os eletrodos resultantes. Fechando-se o circuito externo poderá ser observada uma diminuição dessa diferença de potencial com o tempo,

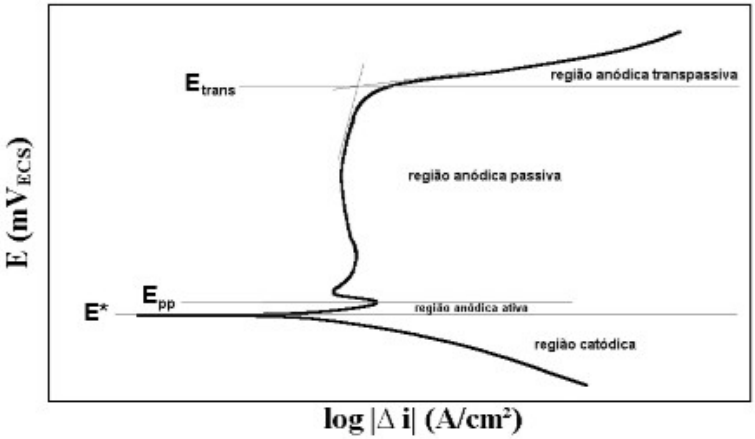
chamado de polarização dos elementos, ou seja, polarização anódica no ânodo e polarização catódica no cátodo (GENTIL, 2011).

A polarização potenciodinâmica é a técnica utilizada para a obtenção de curvas de polarização e prevê a varredura contínua do potencial. Tendo início no potencial de corrosão, definido quando da imersão do material na solução e chamado de potencial de circuito aberto. Outra possibilidade quando em potenciais em que predominam reações catódicas, por serem menores que o potencial de corrosão, elevam o potencial da taxa de varredura para constante. A composição da solução, a velocidade de varredura, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio poderão influenciar nos resultados das curvas de polarização. A corrente nas curvas de polarização é exibida em valores absolutos e é dividida pela área de material exposta as reações, dessa forma, conhecido como densidade de corrente (STANSBURY, 1985; SEDRIKS, 1986 apud MAGNABOSCO, 2001).

Segundo Gentil (2011) a polarização pode ser dividida em três tipos: polarização por concentração, por ativação e ôhmica. A polarização por concentração é oriunda da variação de concentração entre a área do eletrólito que está em contato com o eletrodo e o resto da solução. A polarização por ativação é resultante de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação). E por último a polarização ôhmica é originada da queda da densidade de corrente que circula numa célula eletroquímica e de qualquer resistência existente entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (metal sob polarização).

Na figura 10 é ilustrado um esquema típico de curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido, em que são identificadas regiões catódicas e anódicas, esta última dividida em ativa, passiva e transpassiva.

Figura 10 – Representação de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido.



Fonte: Magnabosco (2001).

Na região catódica ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E*), a taxa de dissolução de metal é baixa. Com o acréscimo do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir desse ponto temos o trecho anódico na curva. Por todo o trecho anódico apresentado na curva de polarização poderá ocorrer a dissolução anódica (corrosão) do metal ou reações de interface metal/solução, podendo proporcionar uma redução ou oxidação de compostos da solução utilizada. Na região anódica ativa a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, típico da dissolução anódica do metal. Já em alguns materiais, como no caso de aços inoxidáveis, quando atingido um valor máximo de corrente, ocorre devido a formação de películas passivas aderentes ou a estabilização de um determinado equilíbrio (metal/íon, metal/óxido ou metal/hidróxido) com redução da densidade da corrente, proporcionando o início da região anódica passiva, caracterizada nos aços inoxidáveis por baixa densidade de corrente e como consequência baixa ou praticamente nenhuma taxa de corrosão (MAGNABOSCO, 2001).

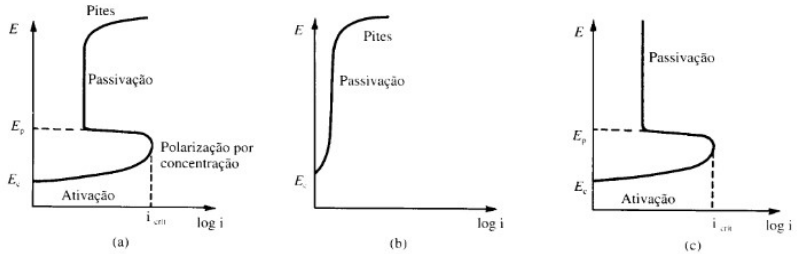
O ensaio de polarização potenciodinâmica, proporcionam curvas que são amplamente utilizadas em estudos de corrosão, pelo fato de exibir informações importantes como potencial de corrosão (Ecorr), potencial de passivação, a densidade de corrente de corrosão (Icorr), esse último sendo um parâmetro que permite relacionar a partir da curva de polarização, os resultados dos testes eletroquímicos de corrosão ao tempo de vida útil do material no meio (BERTOL, 2019).

3.5.6 Passivação

Alguns metais normalmente ativos, em condições ambientais particulares, acabam por perder sua reatividade química tornando-se inertes, cujo fenômeno é conhecido como passivação. O metal coberto por um hidróxido, após o envelhecimento, poderá alcançar uma fase estável, e a partir de um certo potencial exibirá um filme protetor na sua superfície, no qual reduz a corrente de dissolução a valores desprezíveis. Alguns exemplos de metais e ligas, por exemplo, cromo, níquel, molibdênio, titânio, zircônio, aços inoxidáveis se passivam ao ar (GENTIL, 2011).

Na figura 11 são mostradas as curvas clássicas de polarização que ocorrem nos sistemas de corrosão e podem auxiliar na identificação do sistema metal/meios passiváveis.

Figura 11 – Curvas de polarização clássicas encontradas nos sistemas práticos de corrosão e duas respectivas correntes elétricas (i) e energia de passivação (Ep).



Fonte: Gentil (2011).

De acordo com Gentil (2011) a corrente crítica ($i_{crít}$) precisa ser atingida durante a polarização para que o metal sofra passivação, quanto menor o ($i_{crít}$) mais facilmente o metal se passiva. O potencial de passivação (Ep) quanto mais próximo estiver do potencial de corrosão (Ec), menor a polarização que o metal necessita para passivar. Numa faixa de potencial cujo metal permanece passivo; há, portanto, a possibilidade de ocorrência de corrosão por pites em potenciais mais altos. Caso não seja possível eliminá-lo, recomenda-se que o potencial em que ela ocorra seja a mais alta possível, de modo a dificultar a ocorrência do fenômeno em condições naturais. Na curva (b), uma variação da curva (a) desde o potencial de corrosão o metal encontra-se passivo; entretanto na curva (c)

já diferencia, pois não aparece o ataque localizado, o filme passivo permanece na interface sem sofrer ruptura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

No presente estudo, foram utilizados dois grupos de aços, o primeiro conforme a NBR 7008 referente a chapas com revestimento metálico (zincado) do tipo ZAR 400 e ZAR 550 com cristais minimizados, no qual essa numeração corresponde a tensão de escoamento do material em MPa. E no segundo grupo o aço carbono do tipo CIVI L300 em que apresenta similaridade ao aço ASTM A572 Grau 42 da NBR8800/08. Dessa maneira, totalizando três tipos de substrato, nos quais são bastante utilizados para a conformação de elementos estruturais tanto que compõem a estrutura principal (pórticos) e também secundária (terças e acessórios de travamento).

4.1.1 Zincagem

A massa de revestimento de zinco do ZAR 400 foi o Z275, no qual corresponde a 275 g/m² de zinco em ambas as faces e também o aço ZAR 550 com 350 g/m² de revestimento. O aço CIVIL 300 não apresenta qualquer tipo de revestimento metálico.

4.1.2 Pintura

A preparação da superfície das amostras foi realizada na planta industrial da Isoeste Metálica, portanto não tendo acesso aos parâmetros de rugosidade por amostra. Posteriormente tentou-se a medição em laboratório, entretanto nas amostras já pintadas os resultados foram inconclusivos. Contudo, o jateamento realizado na planta industrial foi do tipo automático (modelo Kaltenbach), por se mostrar mais eficiente quando comparado a decapagem química, anteriormente esse segundo chegou a ser utilizado na planta, porém eventualmente apresentava problemas relacionados a desplacamentos.

A velocidade de operação do jato foi de 5 m/min para materiais isentos de oxidação (ZAR) e 2 m/min para os que apresentam oxidação superficial (CIVIL 300), por meio de granalha do tipo S330, o padrão de rugosidade seguido pelo setor de qualidade da empresa é Sa 2, seguindo as recomendações da (NBR 7348, 2017).

Com o impacto das partículas abrasivas na superfície a carepa de laminação é retirada e parte do metal também, proporcionando uma aspereza na superfície. A rugosidade gerada pelo abrasivo na superfície pode ser medida por um equipamento conhecido por rugosímetro, em que

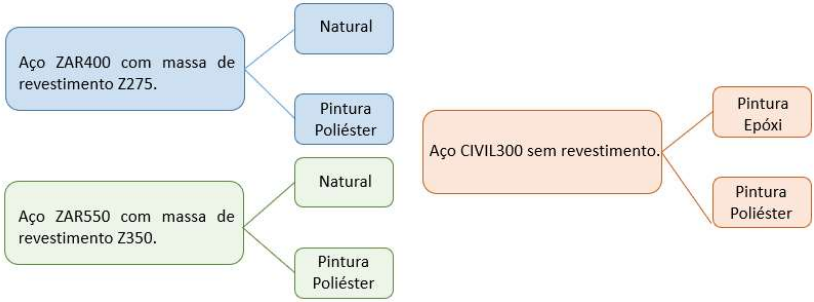
a diferença entre o plano dos picos e os fundos dos vales é medido em micrômetros e essa medida é chamada de perfil de rugosidade ou perfil de ancoragem. O perfil deve ser controlado, pois quando muito alto poderá apresentar picos fora da camada de tinta, áreas propícias ao início da corrosão e quando muito baixa a tinta poderá não aderir de maneira satisfatória (GNECCO; MARIANO; FERNANDES, 2003).

No caso dos aços com revestimento metálico (zincado) o objetivo é proporcionar rugosidade para que haja a correta aderência da tinta, já no caso do aço CIVIL 300 visa-se a remoção da oxidação superficial, garantindo que os materiais fiquem livres de óleo, graxa ou qualquer outro tipo de impurezas.

O tipo de pintura utilizado é a pó eletrostática e o esquema de pintura para os materiais zincados (ZAR) será de camada única poliéster 60 µm e para os aços CIVIL 300 consiste em poliéster de 60 µm e também uma segunda opção em camada única de epóxi de 100 µm, a velocidade de operação da linha foi de 1,6 m/min e com uma temperatura média de 215 °C.

Na figura 12 consta o resumo das amostras por tipologia a serem analisadas.

Figura 12 – Fluxograma com os tipos de amostras a serem analisadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.2 MÉTODO

As atividades desenvolvidas nessa pesquisa foram organizadas em quatro etapas: obtenção das amostras, caracterização dos materiais, realização dos ensaios e análises dos resultados. A tabela 7 apresenta as etapas e atividades a serem elaboradas em cada etapa.

Tabela 7 – Etapas da pesquisa e atividades a serem desenvolvidas em cada etapa.

Etapas	Atividades
Obtenção das amostras	Obtenção das amostras de aço com e sem pintura;
Caracterização dos materiais	Medição de espessura de zinco e pintura; análise química e morfológica (microscopia óptica).
Ensaios	Dureza, polarização, delaminação, espectroscopia Raman, polarização e *salt spray*.
Análise dos resultados	- Análise dos resultados e discussões.

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.2.1 Obtenção das amostras

Os aços ZAR 400 e CIVIL 300 utilizados nos experimentos foram fornecidos pela empresa Isoeste Metálica localizada no município de Anápolis/GO. Já o aço ZAR 550 foi fornecido pela empresa Usiminas localizada em Ipatinga/MG.

A confecção, a preparação da superfície e a execução da pintura das amostras foram realizadas nas instalações industriais da empresa Isoeste Metálica.

Neste momento, as amostras serão denominadas para facilitar a citação das mesmas ao longo do texto no presente estudo, conforme exibido na tabela 8.

Tabela 8 – Denominação das amostras.

Numeração das Amostras	Grupo	Denominação
1 a 4	A	CIVILPOL
5 a 8	B	CIVILEPO
9 a 12	C	Z550POL
13 a 16	D	Z400POL
17 a 20	E	Z550NAT
21 A 24	F	Z400NAT

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.2.2 Caracterização das amostras

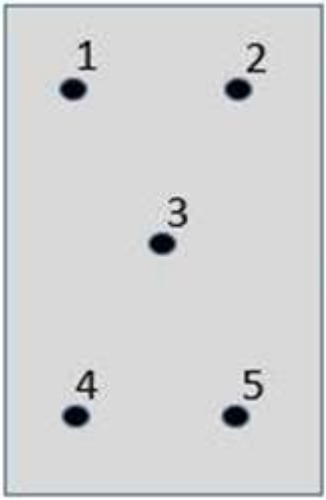
A caracterização dos materiais tem como intuito conhecer algumas das suas características físicas, químicas e morfológicas. Na caracterização foram medidas as camadas de zinco e de pintura e realizadas as análises da composição química de cada tipo de substrato e a análise metalográfica.

A análise química dos três aços estudados foi realizada pela empresa Usipe, localizada na cidade de Içara/SC, por meio do espectrômetro de emissão óptica, marca GNR e modelo Metallab 75-80J.

Inicialmente, realizou-se a medição das espessuras de zinco e tinta das amostras, por meio do equipamento da marca INSTRUTHERM, modelo ME-240 *Coating thickness meter* com resolução das lâminas de 0,1 µm (quando de 0 a 99 µm) e 1 µm (acima de 100 µm) e precisão de $\pm$ 1 a 3% ou 2,5 µm, o que for maior.

A figura 13 indica a disposição dos pontos em que foram medidas as camadas de zinco e/ou pintura em cada amostra.

Figura 13 – Pontos de medição da camada de zinco e tinta.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para a análise das imagens por meio do microscópio óptico, foi necessário o preparo de uma amostra de cada tipo de aço na condição sem pintura.

O equipamento utilizado foi *Cuttoff, modelo Arotech Arco120* e as dimensões cortadas das amostras foram 12mm x 9 mm, de maneira que fosse possível realizar o embutimento posteriormente.

O embutimento foi feito no equipamento Fortech, modelo CF30. Após a introdução da amostra dentro do equipamento, foi preenchido com baquelite (polímero termorrígido) do tipo MP39 e aplicado a carga até chegar a pressão de 1000 kgf/cm² e mantido pelo período de 15 minutos. Quando necessário era aplicado ou aliviada a carga para manter a pressão constante.

De posse das amostras embutidas, a etapa seguinte foi o lixamento, no qual foram utilizadas as lixas 80, 100, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200.

Para o início do procedimento foi colocada água na lixa e do número menor da lixa até a maior, em cada troca de lixa era mudada a direção seguindo as recomendações da norma ASTM E3.

E por fim foram levadas as amostras até a lixadeira e politriz da marca Fortel, modelo PLF, após inserido o pano de polimento foi acrescentado alumina e polido em torno de 1 minuto, a máquina

rotacionava no sentido horário e a amostra era movimentada no sentido anti-horário até que a superfície ficasse com um aspecto espelhado.

Após concluída essas etapas, foi realizado o ataque químico com a solução nital 3% (3 ml HNO_3 + 97 ml álcool etílico). O nital foi inserido na amostra por 2 segundos, lavado em água corrente e colocado álcool e depois seco com auxílio de um secador.

Finalizado, as amostras foram analisadas por meio de um microscópio da marca Olympus, modelo BX41M-LED.

4.2.3 Ensaios

4.2.3.1 Ensaio de dureza

O ensaio de dureza é baseado na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136°, sob uma determinada carga. O ensaio foi realizado no equipamento de marca Fortel, modelo TRB, com uma aplicação de carga no valor de 100 kgf, por um período de 15 segundos. A esfera de diamante do indentador foi de diâmetro de 1/16'', sendo realizadas 10 indentações por amostra com a distância mínima de 20 mm da borda da amostra e entre elas, para evitar a sobreposição de tensões.

A escala utilizada foi a vermelha de dureza Rockwell B e foram seguidas as recomendações normativas da ASTM E-18.

No início do procedimento foi aplicado uma pré carga de 10 kgf e na sequência aplicado a carga de 100 kgf, por um período de 15 segundos para que fosse atingida uma deformação plástica e não elástica, proporcionando a leitura da dureza. O valor já é calculado e mostrado automaticamente no visor do aparelho.

4.2.3.2 Polarização

As curvas de polarização são descritas em função do log da densidade de corrente e potencial de eletrodo, de modo a determinar a densidade de corrosão e o potencial de corrosão.

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM G5-94, foram utilizados como eletrodos de trabalho os metais de base, com área geométrica de 0,7854 cm^2, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano. Antecedendo cada ensaio os eletrodos de trabalho foram imersos em solução de NaCl 3,50 % da massa, pelo período 3600 segundos com a finalidade de obter o potencial de circuito aberto (OCP).

A medição foi realizada em meio não agitado à temperatura ambiente, o intervalo de varredura foi de sobre tensão de 0,50 segundos e velocidade de varredura de 1E-6 V/s.

A taxa de corrosão foi calculada por meio do auxílio do software NOVA 2.1 e os parâmetros utilizados para densidade do aço foi de 7,87 g/cm³ e 7,13 g/cm³ para o zinco, com peso equivalente de 27,92 g/mol e 32,69 g/mol respectivamente (JONES, 1996).

As amostras de cada grupo analisadas foram preparadas com dimensão de 25 x 25mm e nesse caso não foi realizado nenhum tipo de incisão ou defeito na superfície. Para as amostras pintadas foram realizados 4 testes por grupo, os demais foram realizados 3 testes por grupo.

4.2.3.3 Salt Spray

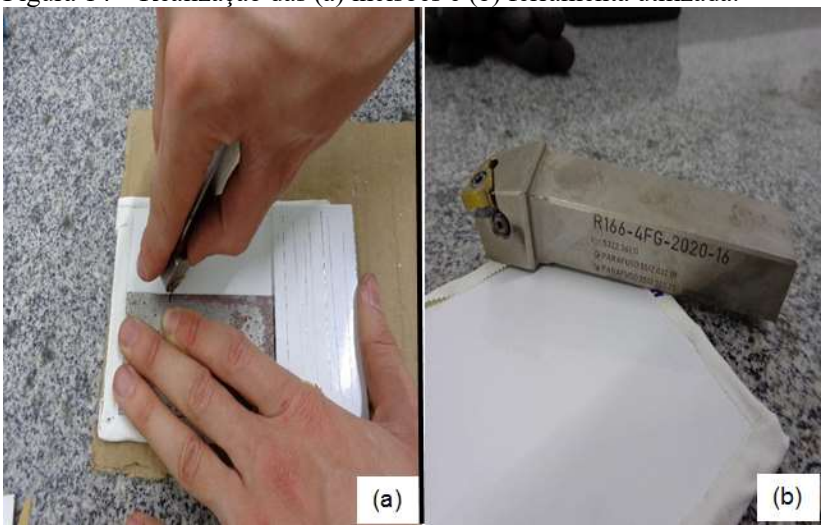
O ensaio foi realizado seguindo as recomendações das normas ASTM B-117, D1654, ISO4628 e NBR8094.

Nas amostras a serem expostas à névoa salina, foi provocado um defeito mecânico artificial de 70 mm, conforme recomendações da ISO4628, paralelo à maior dimensão das chapas, localizado na parte central dos revestimentos estudados. Em todo o perímetro e região dos furos foi aplicada cola epóxi e posteriormente envolvido por esparadrapo, com intuito de isolar essas regiões onde normalmente tem uma camada menor de revestimento.

As amostras 4A, 8B, 12C, 16D, 20E E 24F foram cortadas, de modo, que ficassem com dimensão 100 x 100 mm, devido a limitação do aparelho de espectroscopia de Raman, no qual foram realizadas a análise do produto de corrosão.

O defeito foi realizado com o objetivo de avaliar o progresso da corrosão a partir de uma falha no revestimento. O dispositivo utilizado para a incisão consta na figura 14, a execução foi realizada de modo, que penetrasse em todas as camadas e fosse possível observar o substrato do material.

Figura 14 – Realização das (a) incisões e (b) ferramenta utilizada.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para o ensaio foi utilizado água destilada, sendo colocados 1050 gramas de cloreto de sódio para cada 20 litros de água, resultando em uma concentração de 5% da massa em que era pulverizada constantemente na câmara. A temperatura de operação da câmara foi mantida entre 33,5 °C e 35,8 °C, o pH entre 6,5 e 7, e o tempo do experimento totalizou 1000 horas. As medições desses parâmetros do relatório fotográfico foram realizadas em intervalos de 48 horas.

A cada pausa para análise das amostras, eram retirados os bastões que possuíam quatro amostras cada, lavadas em água corrente e secas com papel para registro fotográfico.

Na sequência as amostras foram colocadas de maneira que ficassem dispostas na vertical, e que ficassem levemente inclinadas dentro da câmara. As amostras foram distribuídas na câmara, de maneira alternada, buscando aleatoriedade e as posições são demonstradas na figura 15.

Figura 15 – Vista interna da câmara de névoa salina.

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na tabela 9 pode-se observar como as amostras foram distribuídas dentro do equipamento.

Tabela 9 – Disposição das amostras dentro da névoa salina.

Bastão1	Bastão2	Bastão3	Bastão4	Bastão5	Bastão6
13D	6B	22F	15D	8B	24F
9C	2A	18E	11C	4A	20E
5B	21F	14D	7B	23F	16D
1A	17E	10C	3A	19E	12C

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.2.3.4 Espectroscopia Raman

Na realização do ensaio de espectroscopia Raman, quando combinado com um microscópio óptico, possibilita a análise não destrutiva com elevada resolução espacial. Cada molécula tem o seu próprio espectro característico e por meio do ensaio é possível determinar a composição molecular da substância.

As energias vibracionais dos produtos de corrosão presentes nas amostras foram analisados por espectroscopia Raman por meio do equipamento micro Raman, modelo Invia Raman Spectrometer System da empresa Renishaw, no qual foi utilizada a biblioteca Rruff para identificação dos espectros, além de literaturas complementares. Normalmente nos ensaios de corrosão são exibidos resultados entre 100 a 1600 cm^{-1}, deste modo, sendo adotado esse intervalo de deslocamento Raman para a análise das amostras.

O laser incidente nas amostras possui comprimento de onda de 532 nm com potência nominal de 50 mW, sendo utilizada a potência de 5 mW, com tempo de exposição de 15 segundos e número de acumulações, ou seja, vezes que a amostra foi exposta ao laser foi de 3.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE QUÍMICA

Neste capítulo, inicialmente serão apresentados os resultados da caracterização química e física dos aços, na tabela 10 são exibidas a composição química dos aços estudados.

Tabela 10 – Composição química dos aços CIVIL 300, ZAR 400 e ZAR 550.

CIVIL 300	**C%**	**Si%**	**Mn%**	**S%**	**Cr%**	**Ni%**	**Al%**	**Cu%**	**Ti%**
	0,180	0,020	0,651	0,009	0,024	0,014	0,038	0,010	0,002
	Nb%	**B%**	**Fe%**						
	0,003	0,003	99,046						
ZAR 400	**C%**	**Si%**	**Mn%**	**S%**	**Cr%**	**Ni%**	**Al%**	**Cu%**	**Ti%**
	0,085	0,247	1,119	0,008	0,016	0,018	0,043	0,011	0,002
	Nb%	**B%**	**W%**	**Zr%**	**Fe%**				
	0,031	0,003	0,007	0,001	98,41				
ZAR 550	**C%**	**Si%**	**Mn%**	**S%**	**Cr%**	**Ni%**	**Al%**	**Cu%**	**Ti%**
	0,128	0,035	1,580	0,009	0,021	0,019	0,049	0,014	0,002
	Nb%	**B%**	**W%**	**Zr%**	**Fe%**				
	0,035	0,003	0,010	0,002	98,093				

Fonte: Usipe (2020).

No aço CIVIL 300, por se tratar de um aço carbono, o seu teor de carbono ficou em 0,18%. O carbono é um elemento conhecido por influenciar nas propriedades mecânicas, pois o seu percentual impacta no limite elástico, dureza e resistência ao desgaste. O manganês cujo percentual ficou em 0,65% também age nessas propriedades já mencionadas (PIRES apud SOARES, 2009). O teor de carbono dos aços estruturais normalmente é limitado em torno de 0,3% ou menos, dependendo dos outros elementos presentes e da soldabilidade e a tenacidade almejadas (BELLEI, 2011).

No segundo grupo de aço estudado, aços com revestimento metálico, o aço ZAR 400 exibiu menor teor de carbono (0,085%), entretanto maior teor (1,12%) do elemento de manganês.

O aço ZAR 550, formado por 98,09 % de ferro, com teor de carbono intermediário quando comparado ao aço CIVIL 300 e ZAR 400, sendo 0,13% desse elemento e com maior percentual (1,58%) de manganês entre os três aços analisados.

Ambos os aços galvanizados atenderam aos valores máximos permitidos dos elementos C (máx 0,20%), P (máx 0,20%) e S (máx 0,04%), conforme estipulado pela (NBR 7008, 2012).

De acordo com (BREPOHL, 2013) na fabricação do aço galvanizado (GI) é realizado um pequeno acréscimo de percentual de alumínio durante o processo de produção. Esse elemento concentra quase que sua totalidade na interface aço/camada de zinco, de modo a formar a camada inibidora Fe_2Al_5, característicos dos aços GI.

5.2 ESPESSURAS DE CAMADAS DE ZINCO E TINTA

Os valores obtidos nas medições de espessuras de camadas de zinco e tinta são demonstrados na tabela 11.

Tabela 11 – Espessuras de camada de revestimento e pintura dos aços CIVIL 300, ZAR 400 e ZAR 550.

Espessura de camada (µm)															
Amostras:		Zinco							Tinta						
		Pontos de amostragem							Pontos de amostragem						
		1	2	3	4	5	Média	σ	1	2	3	4	5	Média	σ
CIVIL300	1A	-	-	-	-	-	-	-	117,0	116,0	105,0	109,0	108,0	**111,0**	**5,2**
	2A	-	-	-	-	-	-	-	85,9	90,4	112,0	86,0	94,8	**93,8**	**10,8**
	3A	-	-	-	-	-	-	-	86,0	79,1	77,2	91,7	72,2	**81,2**	**7,7**
	4A	-	-	-	-	-	-	-	88,0	78,4	70,4	81,9	78,2	**79,4**	**6,4**
	5B	-	-	-	-	-	-	-	159,0	106,0	136,0	131,0	109,0	**128,2**	**21,7**
	6B	-	-	-	-	-	-	-	120,0	80,9	127,0	124,0	119,0	**114,2**	**18,9**
	7B	-	-	-	-	-	-	-	86,8	98,8	96,1	93,6	102,0	**95,5**	**5,8**
	8B	-	-	-	-	-	-	-	107,0	124,0	119,0	121,0	125,0	**119,2**	**7,2**
ZAR550	9C	32,6	33,7	35,7	31,8	32,3	**33,2**	**1,6**	188,0	130,0	151,0	116,0	148,0	**146,6**	**27,1**
	10C	30,7	31,9	32,0	30,8	32,2	**31,5**	**0,7**	135,0	134,0	134,0	151,0	128,0	**136,4**	**8,6**
	11C	31,9	32,6	31,5	30,9	33,5	**32,1**	**1,0**	128,0	95,9	131,0	151,0	121,0	**125,4**	**19,9**
	12C	31,8	30,6	34,0	30,8	30,5	**31,5**	**1,5**	126,0	125,0	116,0	130,0	141,0	**127,6**	**9,1**
ZAR400	13D	23,5	24,4	27,0	26,1	27,5	**25,7**	**1,7**	95,0	103,0	128,0	115,0	113,0	**110,8**	**12,5**
	14D	24,2	23,2	27,4	25,8	26,1	**25,3**	**1,7**	106,0	90,8	110,0	95,0	101,0	**100,6**	**7,8**
	15D	23,2	22,5	27,3	26,0	25,6	**24,9**	**2,0**	110,0	92,3	133,0	109,0	113,0	**111,5**	**14,5**
	16D	22,8	24,1	26,1	27,9	26,7	**25,5**	**2,0**	136,0	129,0	120,0	126,0	109,0	**124,0**	**10,2**
ZAR550	17E	31,5	28,6	30,9	31,0	30,0	**30,4**	**1,1**	-	-	-	-	-	-	-
	18E	30,6	32,7	32,2	30,7	32,2	**31,7**	**1,0**	-	-	-	-	-	-	-
	19E	35,1	34,7	35,1	32,1	36,2	**34,6**	**1,5**	-	-	-	-	-	-	-
	20E	31,7	31,5	29,5	31,1	30,3	**30,8**	**0,9**	-	-	-	-	-	-	-
ZAR400	21F	23,0	24,3	27,2	26,4	27,8	**25,7**	**2,0**	-	-	-	-	-	-	-
	22F	23,7	23,5	27,4	25,4	25,3	**25,1**	**1,6**	-	-	-	-	-	-	-
	23F	22,9	21,8	25,5	26,1	26,4	**24,5**	**2,1**	-	-	-	-	-	-	-
	24F	24,3	25,5	27,1	28,0	28,4	**26,7**	**1,7**	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Com os valores medidos nas amostras, calculou-se por meio de planilha excel a espessura média das camadas e os respectivos desvios padrões, ou seja, o grau de dispersão dos valores em relação ao médio dos números. Observou-se que as camadas da tinta medidas apresentaram grande variação de espessura de 79,4 a 146,6 µm, conforme pode ser visto na tabela 8. Vale lembrar que as chapas dos aços foram fornecidas zincadas e/ou pintadas para o presente estudo. Por outro lado, a camada zincada não apresentou grande variação de espessura nos grupos de aço ZAR 550 a variação foi de 30,4 a 34,6 µm e nos aços ZAR 400 ficando entre 24,7 e 26,7 µm, como pode ser observado na tabela 8. Isto se deve

ao processo ser mais rigoroso para este tratamento superficial em relação à pintura.

Por meio da equação 2 é possível realizar a conversão das unidades de medida da gramatura de zinco na superfície da chapa (µm em g/m² e vice-versa), conforme (DIN 10327, 2004).

(eq. 2)

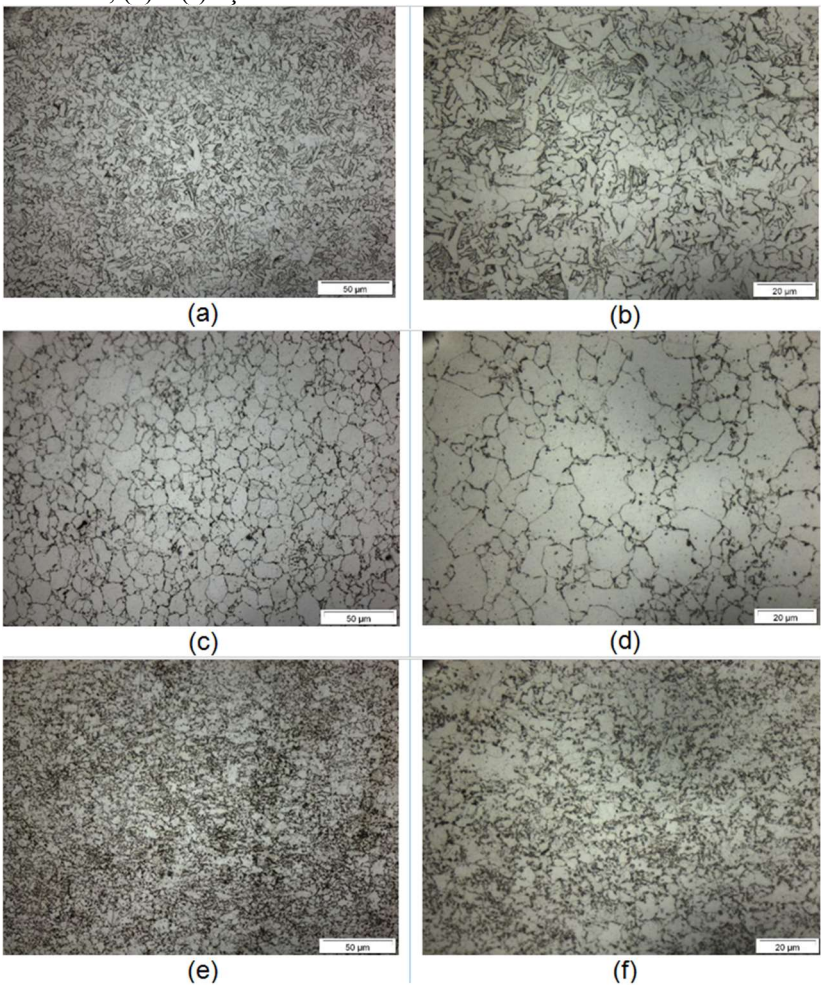
$$espessura\ de\ zinco\ (\mu m\ por\ face) = \frac{massa\ de\ zinco\ g/m^2 (ambas\ as\ faces)}{2x7{,}1\ gcm^3}$$

5.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A figura 16 apresenta as micrografias que permitem a identificação dos constituintes microestruturais por meio da microscopia óptica.

Pelas imagens pode-se observar um aspecto homogêneo das amostras. O aço CIVIL 300 apresenta microestrutura refinada, com grãos alongados em sua maioria, com dimensão aproximada de 4,58 µm. O ZAR 400 apresenta em sua microestrutura grãos arredondados e maiores, em torno de 18,3 µm com fases presentes nos contornos de grãos. Já o aço ZAR 550 apresenta microestrutura bastante refinada, com grãos por volta de 2,71 µm, medidos com auxílio do software ImageJ.

Figura 16 – Micrografia dos aços (a) e (b) aço CIVIL 300, (c) e (d) aço ZAR 400, (e) e (f) aço ZAR 550 com diferentes aumentos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

5.4 DUREZA

O ensaio de dureza Rockwell, escala B, foi realizado nas amostras CIVIL 300, ZAR 400 e ZAR 550, nos casos dos aços zincados foram mantidos os seus respectivos revestimentos. Observa-se que os

aços com grãos mais refinados, CIVIL 300 e ZAR 550, apresentaram dureza média com valores em torno de 70 HRB e com desvio padrão relativamente pequeno (2,3 e 4,7, respectivamente). Por outro lado, o aço ZAR 400 apresentou dureza Rockwell média de 59 HRB e também pequeno desvio padrão (< 3,9), como mostra a tabela 10. Uzun et al. (UZUN, F.; BILGE, 2015) utilizaram aço com baixo teor de carbono (0,092 % C em peso) no seu trabalho e a dureza encontrada foi de 74,5 HRB, valor próximo ao resultado obtido neste trabalho.

Além disso, estes resultados corroboram com as microestruturas, ou seja, quanto mais refinados os grãos da microestrutura, maior a dureza, como era esperado, o contorno de grão age como uma restrição ao movimento das discordâncias (CALLISTER, 1999). Como por exemplo, no momento que dois grãos com orientações diferentes, e uma discordância for passar para dentro de um dos grãos, terá então que alterar a sua direção de movimento, e isso se torna mais difícil à medida que a diferença na orientação cristalográfica aumentar. Outro motivo também irá ocorrer quando existir desordenação atômica no interior de uma determinada região de contorno de grão, pois irá proporcionar uma descontinuidade de planos de escorregamento de um grão para dentro do outro.

Assim sendo, um determinado material que apresentar granulação fina, portanto grãos pequenos, será mais duro e mais resistente quando comparado com um material com granulação grosseira já que possuirá maior área total de contornos de grãos agindo como uma barreira para dificultar o movimento das discordâncias (CALLISTER, 1999).

No caso de chapas de aço mais espessas (acima de 1 mm), a escala Rockwell B é uma das mais utilizadas, sendo possível encontrar a indicação HRB na literatura.

As medidas de dureza, neste trabalho, foram realizadas sobre a camada do revestimento metálico de zinco no caso dos aços do tipo ZAR.

A tabela 12 mostra os resultados de dureza HRB medidos nos aços estudados.

Tabela 12 – Resultado de ensaio de dureza Rockwell dos aços CIVIL 300, ZAR 400 e ZAR 550.

Amostras:	Dureza Rockwell										Média	σ
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
CIVIL300	74	68	69	72	68	71	67	69	68	67	**69,3**	**2,3**
ZAR400	59	60	52	52	63	61	60	63	59	61	**59,0**	**3,9**
ZAR550	63	68	65	70	71	71	71	77	77	75	**70,8**	**4,7**

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

5.5 POLARIZAÇÃO

O ensaio de polarização foi realizado com o intuito de se obter os parâmetros de corrente (Icorr), potencial (Ecorr) e taxa de corrosão dos respectivos grupos de aços e revestimentos estudados. Na tabela 13 são exibidos os valores encontrados.

Tabela 13 – Resultados eletroquímicos de corrosão obtidos em NaCl 3,5% a temperatura ambiente.

Grupo		E corr (V)	I corr (A/cm²)	Corrosão (mm/ano)
A	CIVIL POL	**-0,30**	**5,31E-11**	**7,84E-07**
B	CIVIL EPO	**-0,06**	**8,45E-12**	**1,25E-07**
C	ZAR550 POL	**-0,74**	**1,73E-12**	**3,30E-08**
D	ZAR400 POL	**-0,82**	**8,34E-12**	**1,59E-07**
E	ZAR550 NAT	**-1,02**	**1,36E-06**	**2,60E-02**
F	ZAR400 NAT	**-1,03**	**1,45E-06**	**2,76E-02**
G	CIVIL NAT	**-0,62**	**2,29E-06**	**3,38E-02**

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

É possível observar que o grupo G, formado por aço CIVIL 300 sem pintura e revestimento de zinco, foi o que apresentou a maior taxa de corrosão. Conforme já era esperado, esses valores então foram de 0,034 mm/ano. O potencial de -0,62 V se mostrou bem próximo ao aço de baixo carbono (-0,60 V), conforme já demonstrado na tabela 4 deste trabalho.

No trabalho realizado por Senske *et al.* (2019), foi analisada a resistência à corrosão do aço SAE 1045, isento de pintura ou qualquer outro tipo de revestimento. Na presença de cloreto de sódio, cuja composição química foi de 0,45 % de carbono, 0,75% de manganês, 0,03% de enxofre, 0,05% de fósforo e 0,20 de silício, por meio do ensaio de polarização foram encontrados valores de Ecorr de -0,692 V e Icorr de

3,38 x 10^{-6} A/cm². Valores bastante semelhantes aos encontrados neste trabalho para o material do grupo G, em que foram obtidos valores de -0,62 V e para densidade da corrente de 2,29 x 10^{-6} A/cm².

Na pesquisa realizada por Hernandez-Alvarado, Hernandez e Rodriguez-Reyna (2012), em que foi analisado o comportamento de corrosão do aço galvanizado convencional e com inibidor orgânico sem cromato, o substrato foi submetido a um banho de zinco fundido proporcionando uma massa de revestimento de 1450 g/m². Os resultados encontrados por meio do ensaio de polarização após a imersão numa solução de 5% de NaCl por 1h foi de Icorr 1,19 x 10^{-5} A/cm² e Ecorr de -1,05 V, portanto semelhantes aos grupos E e F da tabela 16.

Seguindo na ordem dos grupos de maiores taxas de corrosão para os de menores taxas, aparece o grupo F, composto de aço ZAR 400 natural, no qual apresentou valor de 0,028 mm/ano, seguido do grupo E, composto de aço ZAR 550 natural, com valor de 0,026 mm/ano. Nas amostras de zinco o potencial foi de -1,03 e -1,02V respectivamente, semelhante aos valores característicos de zinco (-1,00 V).

No trabalho de Simões *et al.* (2009) foi estudado a inibição da corrosão em bordas de corte de aço galvanizado por meio de pigmentos de fosfato. Em que realizou-se a potenciodinâmica polarização nos metais separados, considerando assim apenas a reação catódica do ferro e a reação anódica do zinco. E constatou-se que a corrosão na borda de corte prosseguia sob o controle da taxa de difusão da reação catódica na superfície do aço, esta corrente limitadora diminuía com o tempo durante a imersão, o que proporciona uma mudança de potencial de corrosão (0 h com potencial de -1,0 V e com 24 h apresentou potencial de -0,7 V) e a corrente tendeu a diminuir após 24 h de imersão e decaindo em uma ordem de magnitude.

Já os grupos de aços com pintura apresentaram valores muito menores, devido a tinta desempenhar uma proteção extremamente eficiente como barreira.

No grupo A, composto de aço CIVIL 300 com pintura poliéster, o valor da taxa foi de 7,84 x 10^{-7}mm/ano.

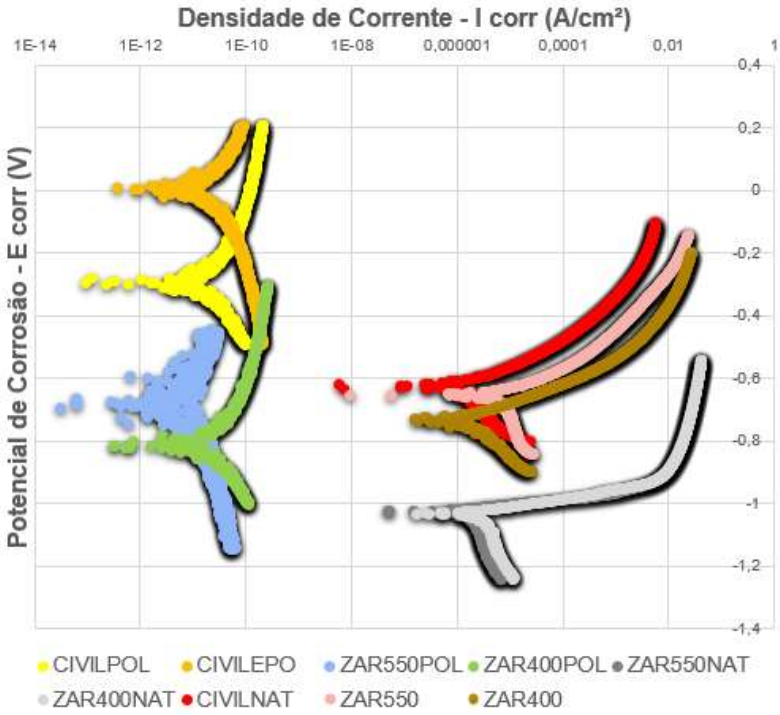
O grupo D, formado pelo aço ZAR 400 com pintura poliéster, foi obtido taxa de 1,59 x 10^{-7}mm/ano. Seguido pelo grupo B, em que o substrato é aço CIVIL 300 e a pintura epóxi, com taxa de 1,25 x 10^{-7}mm/ano e por fim o grupo C, composto por aço ZAR 550 e pintura poliéster, em que a taxa de corrosão apresentou o menor valor 3,30 x 10^{-8} mm/ano.

No artigo de Calabrese *et al.* (2014) foi depositado um filme orgânico tornando os potenciais mais positivos, por isolar o substrato de alumínio. Neste trabalho vemos um comportamento semelhante nos grupos A (-0,30 V) e B (-0,06 V), composto pelo substrato CIVIL 300 mais pintura, quando comparado ao grupo G sem revestimento (-0,62 V). Nos grupos compostos por aços galvanizados o potencial também aumentou, passando de -1,03 V (ZAR 400), -1,02 V (ZAR 550) para -0,82 V (ZAR 400 poliéster) e -0,74 V (ZAR 550 poliéster) respectivamente.

No estudo de Calabrese *et al.* (2014) foram analisados o comportamento eletroquímico de revestimentos hidrofóbicos de silano-zeólita para proteção contra a corrosão, a melhora por meio do zeólito modificado está relacionado devido ao aumento na espessura do filme comparado ao revestimento com silano puro e a uma diminuição da porosidade do filme devido partículas adicionais na matriz de silano. Além disso, a zeólita limita a água à interação molecular, dificultando a reação eletroquímica no substrato do metal. E foi possível observar que os resultados obtidos por meio do ensaio de polarização, em solução de 3,5% de peso de NaCl, conforme os potenciais de corrosão mudam positivamente, a corrente catódica e anódica diminui de duas a três ordens de magnitude.

Na figura 17 são exibidas as curvas de polarização de cada grupo estudado, obtidas após a exposição em solução de 3,5% em peso de NaCl a temperatura ambiente.

Figura 17 – Curvas de polarização das amostras de aço submetidas em solução de 3,5% de NaCl.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

No eixo horizontal são apontados a corrente de corrosão e a unidade é ampére, podendo dizer que quanto maior o valor encontrado, consequentemente mais a direita no gráfico, mais suscetível à corrosão aquele grupo de aço e respectivo revestimento estará sujeito. De acordo com Oliveira *et al.*(2020) os baixos valores de densidade de corrente de corrosão estão relacionados a uma diminuição na cinética do processo corrosivo.

Isso pode ser notado na pesquisa de Souza *et al.* (2006) cujo tema, foi a caracterização de revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos para a proteção contra corrosão de aço galvanizados e eletrorrevestidos, por meio de ensaio de polarização em amostras imersas em solução de 3% de peso de NaCl, em que foi observado que nas

amostras com revestimentos híbridos apresentaram desempenho superior quando comparadas às amostras sem o filme. E isso ficou evidenciado por apresentar densidade de corrente menores com o filme híbrido, demonstrando a sua capacidade de fornecer proteção suplementar contra corrosão formando uma barreira física.

Já no eixo vertical são indicados o potencial e a unidade é volt, os grupos de aços zincados sem pintura apresentaram os valores de potencial menores que do aço CIVIL 300 sem revestimento, conforme já esperado. Portanto por ser um material menos nobre, ou seja, mais eletronegativo, assim proporcionando que ele aja como um ânodo de sacrifício protegendo assim o substrato.

Os grupos pintados exibiram os menores valores para corrente, podendo-se afirmar que a pintura cumpre muito bem o seu papel de isolante físico e elétrico.

5.6 SALT SPRAY

As amostras foram submetidas ao ensaio de névoa salina para acelerar o possível processo de oxidação das amostras com e sem revestimentos.

Foram seguidas as recomendações da NBR 8094:1983 para a realização do ensaio, em que o número de amostras de cada avaliação não deve ser inferior a três, optando-se assim por 4 amostras. A dimensão da amostra e a quantidade, foi com base no projeto MICAT – Mapa Iberoamericano de Corrosividade Atmosférica, no qual o Brasil participou em 1989, sendo um estudo realizado para análise de resistência a corrosão dos aços expostos a diversos climas em estações pelo território nacional.

Na tabela 14 é possível observar os estágios de corrosão de acordo com o tempo de exposição, para cada grupo estudado, sendo possível identificar: o primeiro ponto de corrosão branca (PB), atingimento de 5% da área superficial do substrato de corrosão branca (CB), primeiro ponto de corrosão vermelha (PV) e atingimento de 5% da área superficial do substrato de corrosão vermelha (CV).

Tabela 14 – Tempo para ocorrência do primeiro ponto de corrosão branca (PB) corrosão branca (CB), primeiro ponto de corrosão vermelha. (PV) e corrosão vermelha (CV) das amostras de aço.

Aços	Massa do revestimento de zinco	Pintura	Amostra	Tempos Decorridos para cada avaliação (h)																					
				48	96	144	192	240	288	336	384	432	480	528	576	624	672	720	768	816	864	912	960	1000
CIVIL300	N/A	Poliéster	1A	PV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV
			2A	PV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV
			3A	PV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV
			4A	PV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV
CIVIL300	N/A	Epóxi	5B	PV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV
			6B	PV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV
			7B	PV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV
			8B	PV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV	CV
ZAR550	Z350	Poliéster	9C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB
			10C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CB
			11C	-	-	-	-	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CB	CB
			12C	-	-	-	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CB	CB	CB	CB
			13D	-	-	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CB	CB	CB	CB
ZAR400	Z275	Poliéster	14D	-	-	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CB	CB
			15D	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CB	CB	CB	CB	CB
			16D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CB	CB
			17E	-	-	-	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CB	CB
ZAR550	Z350	N/A	18E	-	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CB	CB	CB	CB	CB
			19E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CB	CB	CB	CB	CB	CB
			20E	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB
			21F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB
ZAR400	Z275	N/A	22F	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB
			23F	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB
			24F	-	-	-	-	-	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O primeiro grupo, formado por aço CIVIL 300 com pintura poliéster, nas primeiras 48 h de ensaio, já foi possível observar pontos de oxidação (corrosão vermelha) nas 4 amostras na região da incisão mecânica. Atingindo as 96 h a corrosão vermelha já se estendia por toda a incisão em todas as amostras.

Na terceira inspeção (144 h) foi possível observar alguns aumentos pontuais no volume da corrosão.

A amostra 4A no estágio de 240 h já apresentava um aumento no volume da corrosão por toda a extensão. Na amostra 3A isso veio acontecer com 288 h de ensaio e nas amostras 1A e 2A com 672 h de duração.

Com 576 h foi observado na amostra 3A uma pequena fissura na película da tinta com extensão de 18mm com origem na extremidade da peça, conforme figura 18, mas estando distante da incisão, portanto não sugerindo ter alguma correlação com os produtos de corrosão na região da incisão.

Figura 18 – Fissura identificada na amostra 3A composta de aço CIVIL 300 com pintura poliéster, após 576 h de ensaio de salt spray.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Com 864 h também surgiram fissuras na tinta das amostras 1A e 2A, na primeira amostra citada a fissura foi de aproximadamente 22,50 mm, ficando entre a incisão e o perímetro da peça, já na amostra 2A foi de aproximadamente 40,3 mm e com origem da fissura no perímetro da peça. A amostra 4A apresentou fissuras apenas com 912 h, com extensão de 21,4 mm e também disposta entre o perímetro e a incisão mecânica.

Essas fissuras não chegaram a atingir e nem mesmo ficar próximas da região de incisão das amostras, portanto não interferindo no acompanhamento e posterior resultado obtidos por meio do ensaio.

Uma possível explicação para as fissuras que tiveram origem no perímetro, é que em algum ponto a cola pode ter ressequido e desprendido, além de ser uma região onde normalmente a espessura da camada da tinta fica menor, quando comparado a superfície das amostras.

De acordo com Gnecco, Mariano e Fernandes (2003), a reação de um poliálcool com um poliácido origina o poliéster, um polímero muito duro e quebradiço.

Já nos casos em que a fissura não teve origem no perímetro, pode estar relacionado a uma baixa camada pontual da tinta nessa região, ou um possível comportamento quebradiço da tinta poliéster após a exposição à névoa salina.

O segundo grupo, formado por amostras de aço CIVIL 300 com pintura epóxi, nas primeiras 48 h estiveram presentes nas 4 amostras pequenos pontos de corrosão vermelha. Após o período de 96 h de exposição, as amostras 5B, 6B, 7B e 8B apresentavam corrosão vermelha por todo o comprimento da incisão. Com 144 h era notável o aumento de volume de corrosão em alguns pontos no decorrer do comprimento da incisão.

Na inspeção de 192 h foi observado que as amostras 5B e 8B já apresentavam aumento de volume de corrosão vermelha em todo o comprimento. Na amostra 6B isso veio ocorrer com 240 h e na amostra 7B com 384 h.

Decorrido ás 384 h a amostra 8B apresentou uma camada mais espessa e homogênea de corrosão por toda a incisão, isso veio ocorrer com a amostra 7B com período de 432 h, já a amostra 6B na inspeção com 624 h e por fim na amostra 5B com 816 h. Esse aumento na espessura da corrosão será mostrado com mais detalhes na sequência do trabalho, onde serão medidas as áreas de corrosão.

Nesse grupo com pintura epóxi, diferente do primeiro grupo com pintura poliéster, não ocorreram fissuras na película da tinta em nenhuma região das amostras.

As tintas epóxi apresentam resistência à umidade, porém não resistem bem ao intemperismo, tendo como consequência mudança de cor e perda de brilho normalmente no primeiro ano de exposição (GNECCO; MARIANO; FERNANDES, 2003).

O terceiro grupo é composto pelas amostras que vão de 9C a 12C, tendo como substrato o aço ZAR 550 com massa de revestimento Z350 e pintura poliéster. A amostra 9C apresentou alguns pontos de corrosão branca na região da incisão após 624 h de exposição. Até a conclusão do ensaio, que totalizou 1000 h, o avanço se manteve em pequenos pontos e não se propagando por toda a extensão da incisão.

O aparecimento de corrosão branca no aço galvanizado, possivelmente seja um hidróxido de zinco que posteriormente passa a ser um óxido de zinco quando deixado para secar em ambientes abertos, que poderá ser confirmado posteriormente na análise de Raman.

A amostra 10C apresentou os primeiros pontos de corrosão branca, no estágio de 480 h e na última inspeção com 1000 h de ensaio, acabou por mostrar uma corrosão branca mais generalizada por toda a extensão da incisão. Já a amostra 11C apresentou o primeiro ponto de corrosão branca com 384 h e uma corrosão mais homogênea na região da incisão com 960 h.

A última amostra desse grupo, amostra 12C, apresentou um pequeno ponto de corrosão vermelha, na leitura dos dados com 144 h, foi acompanhado esse trecho da incisão até o final do ensaio e não houve avanço na corrosão vermelha. Sendo tratado como uma situação pontual e não relevante, podendo ter surgido por algum contato entre as amostras ou alguma contaminação oriunda de manuseio. A análise desse ponto será abordada novamente no ensaio de espectroscopia de Raman. Os primeiros pontos de corrosão branca surgiram com 384 h e por toda extensão com 864 h.

O quarto grupo é composto pelas amostras de 13D a 16D, com substrato sendo aço ZAR 400 com massa de revestimento Z275 e pintura poliéster.

A amostra 13D foi apresentar os primeiros pontos de corrosão branca após 384 h de ensaio e se estendeu por toda a incisão na inspeção de 864 h. Na amostra 14D foram aparecendo os primeiros pontos de corrosão branca com 384 h de exposição à névoa salina. E a corrosão branca em todo o defeito mecânico induzido só foi ocorrer com 960 h.

No caso da amostra 15D surgiu o primeiro sinal de corrosão branca com 240 h e de maneira homogênea na incisão com 816 h. A última amostra desse quarto grupo, amostra 16D, foi exibir o primeiro

ponto de corrosão branca com 528 h de ensaio e por completo na região da incisão com 960 h.

O quinto grupo é formado pelas amostras 17E, 18E, 19E e 20E, com o substrato em aço ZAR550 com massa de revestimento Z350 natural (sem pintura).

A amostra 17E apresentou alguns pontos de corrosão branca na face com 384 h e aumentando nas demais regiões com 960 h. No caso da amostra 18E os primeiros pontos esbranquiçados na face surgiram com 288 h de ensaio e ficando mais evidentes com 816 h, nesse caso mais concentrados na região da incisão.

No caso da amostra 19E os primeiros pontos brancos na face surgiram com 480 h de exposição à névoa salina e aumentando em algumas regiões pela face com 768 h, porém não especificamente na região da incisão. A última peça desse grupo, amostra 20E, apresentou pequenos pontos brancos de corrosão distribuídos pela face com 480 h e de modo mais acentuado a partir de 720 h.

O sexto e último grupo analisado era formado pelas amostras de 21F a 24F, em aço ZAR400 com massa de revestimento Z275 natural (sem pintura). A amostra 21F apresentou os primeiros sinais de corrosão branca com 480 h e de forma mais expressiva a partir das 720 h. As amostras 22F e 23F apresentaram pontos brancos com 240 h de ensaio e aumento dessa corrosão branca nas demais áreas com 672 h e 720 h respectivamente.

A amostra 24F apresentou pequenos pontos de corrosão branca com 288 h de ensaio e com maior extensão pela face após 672 h.

No caso das amostras em aço CIVIL 300 pode-se observar durante todo o acompanhamento do ensaio, que após realizada a incisão na película da tinta, no qual o substrato ficou exposto, ou seja sem uma proteção por barreira, o avanço da corrosão vermelha foi só uma questão de pouco tempo.

Conforme Alvarenga, Moreira e Buono (2007), se o substrato metálico do aço não for resistente à corrosão, o processo corrosivo se inicia sem dificuldades formando óxidos volumosos e poucos aderentes.

Em compensação nos casos das amostras em aço com revestimento metálico (ZAR 550 e ZAR 400) combinada com pintura, levou-se mais tempo para ocorrer a corrosão branca, quando comparado com os grupos com revestimento metálico natural (sem pintura). Pois grande parte da face ainda era composta pela proteção por barreira (tinta) e apenas na região da incisão o substrato foi exposto, com possível influência da proteção catódica nesse local.

Todos os grupos galvanizados, com e sem pintura, não apresentaram corrosão vermelha até o final do ensaio de 1000 h.

No trabalho de Alvarenga, Moreira e Buono (2007), foram analisados o comportamento dos aços do tipo Usigalve, em que o substrato era de aço carbono, com galvanização do tipo eletrolítica e massa de revestimentos menores por volta de 60g/m². Foi visto que para a proteção catódica do zinco seja efetiva na proteção do substrato, é de fundamental importância que os elétrons gerados pela dissolução do zinco, corrente anódica, se apresenta em quantidade suficiente, de modo, a contrabalançar os elétrons necessário para que o aço não inicie o processo de corrosão. Nos casos em que a massa de zinco foi muito baixa, os mecanismos de proteção por barreira e catódica não conseguem proteger o aço, expondo de maneira prematura o substrato às condições ambientais.

No trabalho de Goes *et al.* (2016) foram realizados ensaios de campo de aço 1010 pintados e aço 1010 galvanizados a quente pintados, pelo período de 12 meses de exposição atmosférica na cidade de Aracaju/SE. As amostras com sistema duplex, apresentam resultados muito superiores em relação a proteção contra a corrosão, quando comparados ao sistema de aço pintado. Além de que no sistema duplex não demonstrou sinais de destacamento da tinta na região da incisão e nem sinais de corrosão vermelha, mas o mesmo não se pode falar nos corpos de prova de aço apenas pintados.

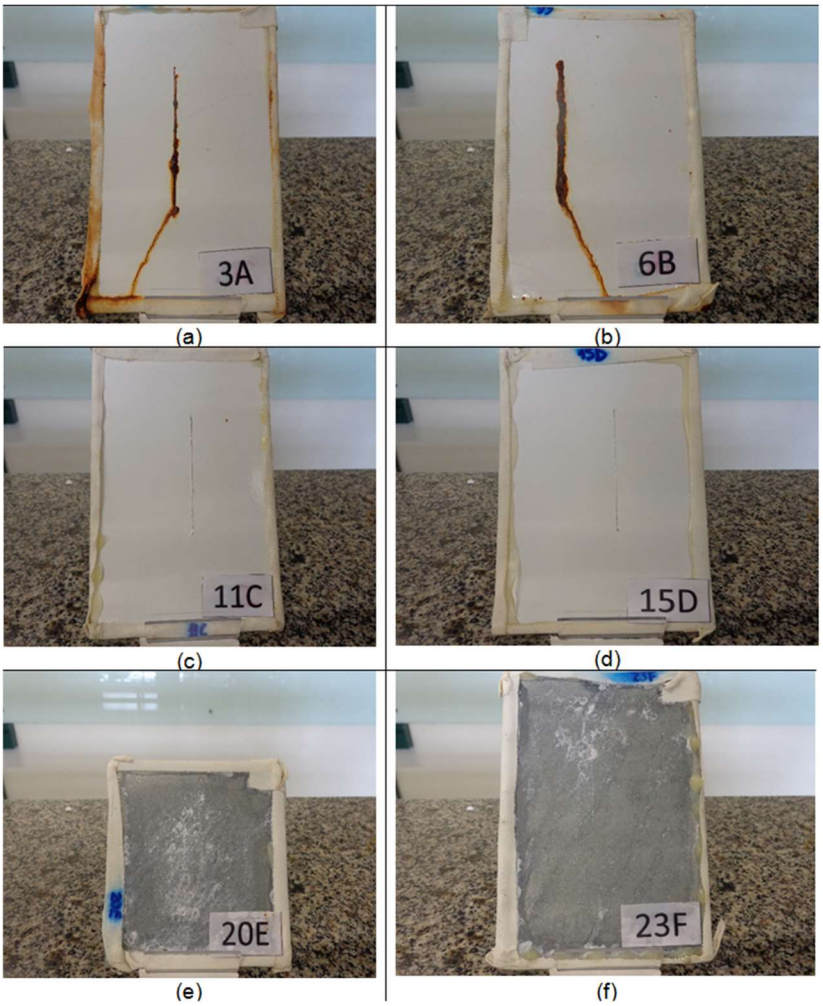
Analisando os resultados dos sistemas de proteção dos ensaios acelerados com o estudo em que as amostras foram expostas à atmosfera, aparentemente apresentaram uma tendência de comportamento semelhante, entretanto devido às variáveis envolvidas, não podemos afirmar que o comportamento seria o mesmo. Pois a começar que o ensaio de névoa salina durante todo o período a umidade é contínua e a exposição atmosférica descontínuo, além de fatores como temperatura e concentração de poluentes.

Num estudo publicado por Silva, Santos e Souza (2018), foram analisados e comparados os produtos de corrosão de amostras de aço ABNT 1020 pintadas na região de Santos/SP, Guararema/SP, São Paulo/SP por meio de ensaios de intemperismo atmosférico e salt spray. Chegaram à conclusão que os ensaios de intemperismo real, apesar de demandar um maior tempo de duração para se obter resultados substanciais, oferece um conhecimento maior sobre o material quando comparado aos ensaios acelerados em laboratório, justamente por não ser possível simular situações como poluição ambiental, intempéries e variações climáticas, portanto sendo uma simulação parcial e não plena.

Contudo, pode-se então afirmar que os resultados apresentados neste trabalho, referentes ao ensaio de *salt spray*, seriam uma tendência de comportamento, entretanto não podendo afirmar que será uma correlação direta.

Na figura 19 é possível observar o aspecto visual de um exemplar de cada grupo analisado, após as 1000 h de ensaio de *salt spray*.

Figura 19 – Análise visual de corrosão dos aços após 1000 h de ensaio de névoa salina das amostras (a) CIVIL 300 com pintura poliéster, (b) CIVIL 300 com pintura epóxi, (c) aço ZAR 550 com pintura poliéster, (d) aço ZAR 400 com pintura poliéster, (e) aço ZAR 550 sem pintura e (f) aço ZAR 400 sem pintura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na norma (4628-8, 2012) constam imagens pictoriais na escala 1:1, para fins de comparação em relação ao aspecto visual do grau de corrosão das amostras. Entretanto ela não possui um referencial quantitativo para cada grau de ataque.

No trabalho Goes *et al.* (2018) as imagens foram submetidas à análise com auxílio do software Image J, desse modo, estimadas faixas de área absoluta para cada grau de corrosão respectivamente com alguns ajustes devido a existência de algumas lacunas na norma que poderiam gerar dúvidas na classificação do grau de ataque. Conforme pode ser observado na tabela 15.

Tabela 15 – Grau de ataque por área corroída absoluta.

Grau	Área corroída absoluta (cm2)
G1 – Muito suave	< 1,4
G2 – Suave	1,4 ≤ A < 2,3
G3 – Moderado	2,3 ≤ A< 3,7
G4 – Considerável	3,7 ≤ A < 6,0
G5 – Severo	≥ 6,0

Fonte: Goes et al. (2018).

Neste trabalho foi utilizado o mesmo software de análise de imagem, ImageJ, para a medição da área de corrosão. Foi considerado como corrosão a área ao redor do corte na região da incisão, após realizada a delaminação com o auxílio de um estilete.

Na tabela 16 é possível analisar o grau de ataque nas amostras de aço CIVIL 300 tanto no grupo com pintura poliéster (1A, 2A, 3A) como nas pintadas com pintura epóxi (5B, 6B e 7B).

Tabela 16 – Grau de corrosão e respectivas áreas de corrosão das amostras de aço CIVIL 300.

Amostra	Grau	Área corroída absoluta (cm2)	Média (cm2)	σ
1A	G1	0,581	0,605	0,035
2A	G1	0,645		
3A	G1	0,590		
4A	-	-	-	-
5B	G1	0,505	0,599	0,096
6B	G1	0,697		
7B	G1	0,594		
8B	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Nas amostras com pintura poliéster, a média das áreas de corrosão vermelha foi de 0,605 cm² e com um pequeno desvio padrão 0,035. A amostra 4A não foi medido para que fosse preservado o produto de corrosão e posteriormente realizada a análise de espectroscopia de Raman, isso também veio ocorrer com a amostra 8B.

O grupo de amostras com pintura epóxi apresentou uma média de área com corrosão vermelha de 0,599 cm², com um desvio padrão de 0,096. Em ambos os grupos o grau de corrosão ficou enquadrado como G1, grau de corrosão muito suave, pois apresentou valores menores que 1,4 cm².

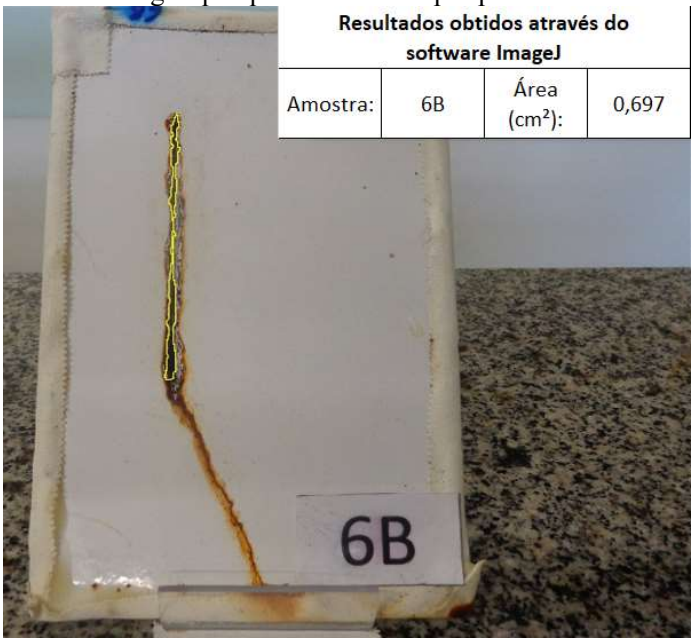
As áreas de corrosão medidas após a delaminação, conforme recomendação da (4628-8, 2012) se mostraram bem similares comparando os dois grupos de mesmo substrato, porém com tipo de tinta distinta.

Contudo, também foram medidas as áreas de corrosão vermelha na região da incisão antes da delaminação e que se encontrava sobre a tinta, ou seja, não influenciando diretamente no substrato. Era notório um maior volume de corrosão vermelha nas amostras com pintura epóxi (5B a 8B). Nesse caso as áreas medidas foram 1,522 cm² (5B), 2,497 cm² (6B), 1,648 cm² (7B) e 3,164 cm² (8B) com uma média de 2,208 cm² e desvio padrão 0,771. Nas amostras com pintura poliéster as áreas foram de 1,31 cm² (1A), 1,467 cm² (2A), 1,328 cm² (3A) e 1,221 cm² (4A). Com uma média de 1,332 cm² e desvio padrão de 0,102. Nesse caso, portanto comparando as médias, o grupo com pintura epóxi

apresentou uma área de corrosão 65,8% maior quando comparado a pintura poliéster, essa diferença já podia ser observada na tabela 12.

Na figura 20 é possível observar um exemplo do uso do *software* de tratamento de imagem para obtenção da área de corrosão vermelha, nesse caso da amostra 6B.

Figura 20 – Medição da corrosão após delaminação por meio de software ImageJ que quantifica a área por pixels.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Fazendo uma análise dos resultados obtidos por meio do ensaio de polarização (sem incisão) com os resultados obtidos no ensaio de *salt spray* (com incisão mecânica), o grupo G (CIVIL 300 natural) apresentou maiores taxas de corrosão. No segundo ensaio nos grupos de amostras de CIVIL 300 pintadas, tanto poliéster como epóxi, com o substrato exposto na região da incisão e por não ter uma proteção catódica exercida pelo zinco, foram os primeiros também a apresentarem produtos de corrosão vermelha. Seguidos pelos grupos E e F, formados pelos aços zincados sem pintura (ZAR 550 e ZAR 440) em que apresentaram maior taxa de corrosão subsequente. No ensaio de *salt spray* foram também os

primeiros a apresentarem os produtos de corrosão branca. Já os grupos A e B formados por aços CIVIL 300 pintados e C e D revestidos com zinco (ZAR 550 e ZAR 400) foram os que apresentaram as menores taxas de corrosão, devido a proteção por barreira exercida pela tinta. E no ensaio de *salt spray* os grupos C e D com o sistema duplex haviam sido os que mais demoraram para apresentar pontos de corrosão, nesse caso branca.

5.7 DELAMINAÇÃO

Na etapa da avaliação da delaminação na região da incisão, foi possível verificar a resistência do revestimento com avanço da corrosão, com base na norma ISO 4628-8, 2012.

Portanto, após a realização do ensaio acelerado de corrosão, no caso das amostras pintadas, a tinta não aderente ao redor da incisão foi removida com o auxílio de um estilete. A norma permite então duas maneiras para quantificar a delaminação:

A primeira utilizando padrões fotográficos numa escala de 1 a 5, em que a 5 é a de maior grau. Uma segunda opção seria o cálculo da área delaminada ou a medição linear do avanço, de modo que fosse possível obter os resultados dos diferentes tipos de substrato e revestimentos para fins de comparação.

Para o estudo foi adotado a medição linear para o cálculo da delaminação (em milímetros), com base na equação da ISO 4628-8, 2012.

A norma exige um comprimento mínimo de 50 mm para a incisão e no mínimo 6 pontos de medição por amostra com espaçamento mínimo de 6 mm. O comprimento da incisão realizado foi de 70 mm, foram medidos 6 pontos e o espaçamento mínimo foi de 10mm por amostra, ou seja, atendendo as recomendações normativas.

Na equação 3 são exibidos os 6 pontos de medição, no qual é realizada a média, e na equação 4 é calculada a delaminação, em que é subtraído o valor da incisão original (w) da largura total do avanço (d1) e divido por dois, por ocorrer para ambos os lados.

(eq. 3)

$$d1 = \frac{a + b + c + d + e + f}{6}$$

(eq. 4)

$$d = \frac{d1 - w}{2}$$

Na tabela 17 são exibidos os resultados referentes a delaminação de cada um dos grupos estudados.

Tabela 17 – Medidas de delaminação por grupo de amostras.

CIVIL POLIÉSTER	1A			2A			3A		Média:	1,36		
									σ:	0,063099		
	1,9			1,1			2					
	2,5			3,9			1,9					
	3,1			5			1,9					
	4,1			2			3,1					
	3,7			3,1			5,1					
	2,2			2,2			2,1					
	un: mm			un: mm			un: mm					
	d1:	2,92	mm	d1:	2,88	mm	d1:	2,68	mm			
	d:	1,41	mm	d:	1,39	mm	d:	1,29	mm			
CIVIL EPÓXI	5B			6B			7B		Média:	1,57		
									σ:	0,134112		
	3,1			3,1			2					
	3,9			3			4,1					
	2,9			3,1			2,1					
	3,9			3,9			2,2					
	3,1			3			3,8					
	2			5,1			3,9					
	un: mm			un: mm			un: mm					
	d1:	3,15	mm	d1:	3,53	mm	d1:	3,02	mm			
	d:	1,53	mm	d:	1,72	mm	d:	1,46	mm			
ZAR500 POLIÉSTER	9C			10C			11C		Média:	0,51		
									σ:	0,069889		
	0,5			1,8			1,1					
	0,8			1,2			1,9					
	1			1			1,2					
	1,4			1,1			0,8					
	1			0,7			2					
	1,3			0,6			0,6					
	un: mm			un: mm			un: mm					
	d1:	1,00	mm	d1:	1,07	mm	d1:	1,27	mm			
	d:	0,45	mm	d:	0,48	mm	d:	0,58	mm			
ZAR400 POLIÉSTER	13D			14D			15D		Média:	1,23		
									σ:	0,458561		
	2			3,5			0,9					
	1,9			3,2			2,8					
	2,9			3,9			1,1					
	2,4			3			1,9					
	3			3,5			2,1					
	3			3,9			1,2					
	un: mm			un: mm			un: mm					
	d1:	2,53	mm	d1:	3,50	mm	d1:	1,67	mm			
	d:	1,22	mm	d:	1,70	mm	d:	0,78	mm			

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Comparando os resultados, notou-se que a delaminação nos dois primeiros grupos, compostos de substrato aço CIVIL 300, os valores

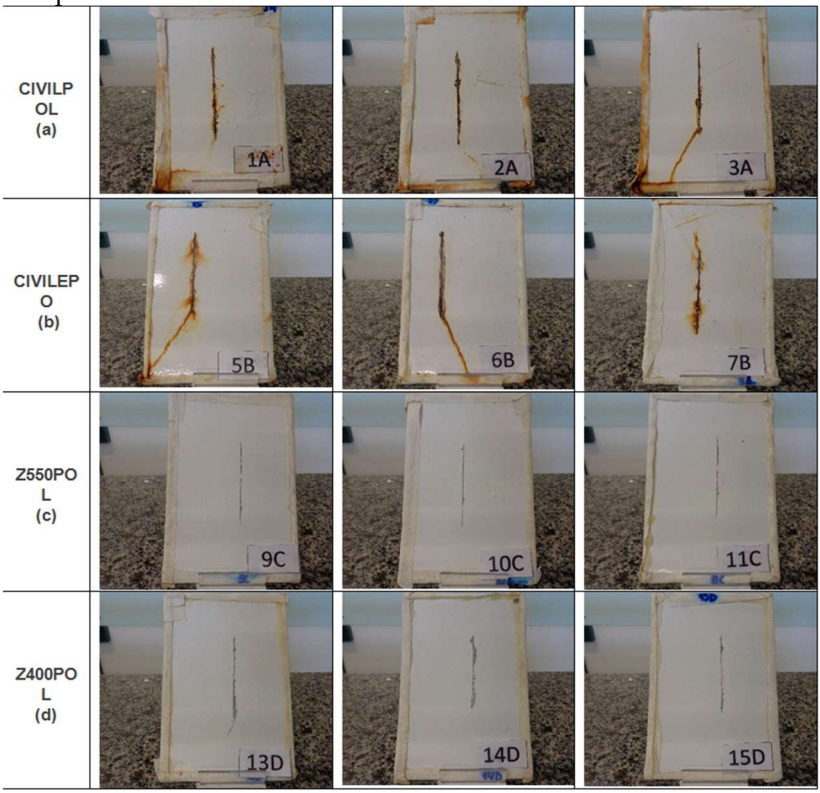
de delaminação se mostraram os maiores entre os grupos estudados com média de 1,36 mm no grupo com pintura poliéster e 1,57 mm na opção com pintura epóxi. Logo a epóxi apresentou um avanço da delaminação 15,4% maior em relação a pintura poliéster.

Nas amostras pertencentes ao primeiro grupo (1A, 2A e 3A), a delaminação foi de 1,53, 1,39 e 1,29 mm respectivamente. No grupo com pintura epóxi, composto pelas amostras 5B, 6B e 7B, os valores foram de 1,53, 1,72 e 1,46 mm.

As amostras 9C, 10C, e 11C, composta por aço ZAR 550 com massa de revestimento Z350 e pintura poliéster, apresentaram os menores valores de delaminação com média de 0,51 mm e valores de 0,45, 0,48 e 0,58 mm respectivamente. Já nas amostras compostos de aço ZAR 400 com massa de revestimento Z275 com pintura poliéster, apresentaram uma média de 1,23 mm, portanto 241% maior quando comparadas e valores de 1,22, 1,70 e 0,78 mm nas amostras 13D, 14D e 15D respectivamente.

Na figura 21 é possível observar o aspecto das amostras, após a realização da delaminação.

Figura 21 – Aspecto visual após a realização da delaminação das amostras (a) CIVIL 300 com pintura poliéster, (b) CIVIL300 com pintura epóxi, (c) aço ZAR 550 com pintura poliéster, (d) aço ZAR 400 com pintura poliéster, (e) aço ZAR 550 sem pintura e (f) aço ZAR 400 sem pintura.



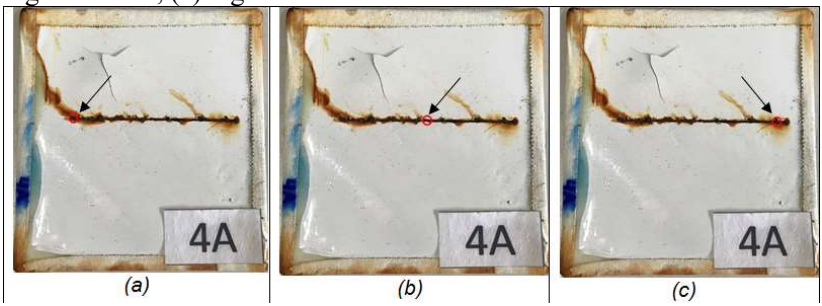
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

5.8 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O ensaio de espectroscopia Raman foi utilizado para analisar os produtos de corrosão das amostras, após as 1000 h de exposição no ensaio de *salt spray*.

As 6 amostras analisadas foram realizadas 3 pontos de leitura, duas próximas às extremidades e um ponto central conforme ilustrado na figura 22.

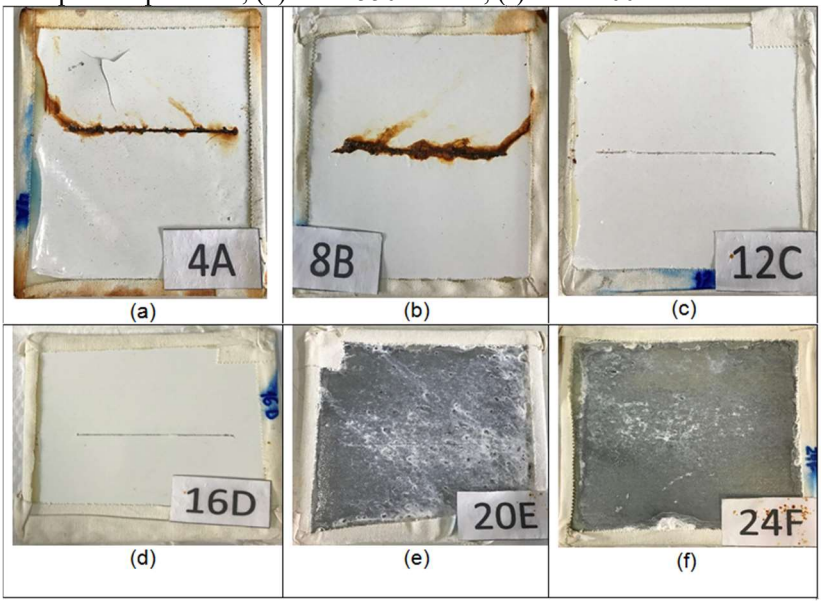
Figura 22 – Regiões analisadas das amostras (a) região a esquerda, (b) região central, (c) região a direita.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Na figura 23 são exibidas as amostras que foram analisadas por meio do ensaio de Raman.

Figura 23 – Fotografia das amostras submetidas à análise de espectroscopia Raman (a) CIVIL 300 com pintura poliéster, (b) CIVIL 300 com pintura epóxi, (c) ZAR 550 com pintura poliéster, (d) ZAR 400 com pintura poliéster, (e) ZAR 550 natural, (f) ZAR 400 natural.

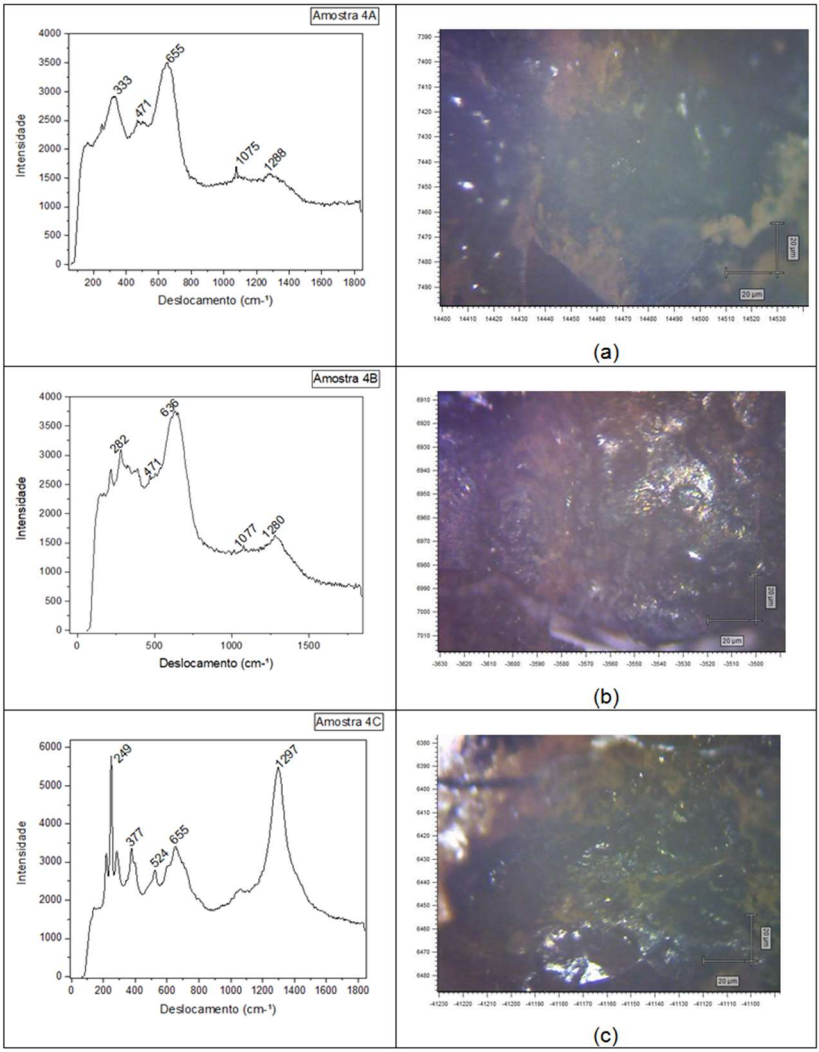


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

O estudo foi centrado na identificação das bandas de absorção na região espectral utilizando como referência os espectros reportados na literatura.

Na figura 24 são revelados os valores obtidos no ensaio de Raman da amostra 4A e a imagem aproximada com a respectiva coloração das 3 regiões analisadas por amostra.

Figura 24 – Valores obtidos da amostra 4A por meio do ensaio de espectroscopia Raman e respectiva imagem na região da incisão (a) região à esquerda da amostra, (b) região central da amostra e (c) região à direita da amostra.



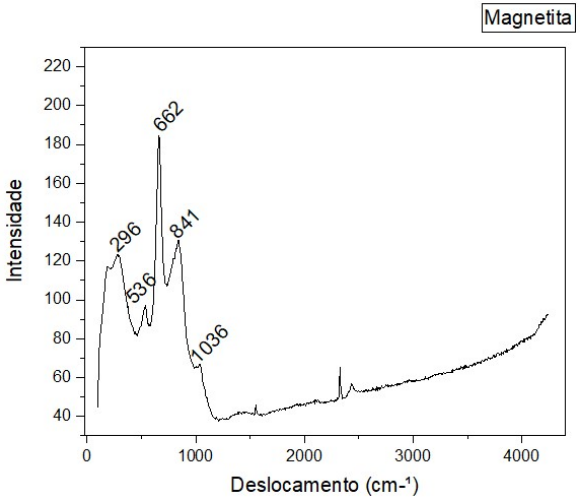
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Na amostra 4A, composta de aço CIVIL 300 com pintura poliéster, na região da incisão foram observados pontos de corrosão de

cor vermelha e preta. Tratando-se possivelmente de compostos na camada de óxidos.

Na região A (esquerda) foi realizada a leitura com o intuito de identificá-los, as bandas (pico de onda) apresentaram deslocamentos de 333 cm-¹, 471 cm-¹ e 655 cm-¹ e 1075 cm-¹, característicos da magnetita (Fe_3O_4) conforme pode ser observado na figura 25 retirada do banco de dados do projeto RRUFF Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals (rruff.info).

Figura 25 – Espectro Raman da magnetita.



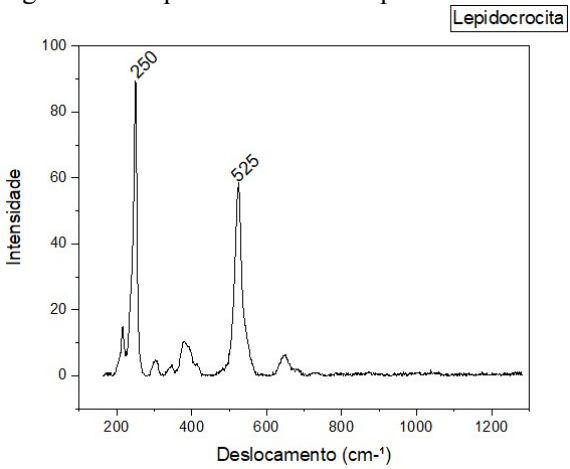
Fonte: RRUFF (2021).

No estudo realizado por Antunes e Costa (2003), com amostras de aço carbono e patinável, em que foram submetidas à exposição atmosférica e também a ensaio acelerado (salt spray), os óxidos de coloração preta apresentaram espectros Raman com bandas de magnetita na ordem de 550 cm-¹ e 670 cm-¹, e também constatou-se a presença de compostos de lepidocrocita ($\gamma - FeOOH$) com bandas de 250 cm-¹ e goetita com 386 cm-¹ ($\alpha - FeOOH$) .

Na leitura realizada na região B (central), foram constatados valores de 282 cm-¹, 471 cm-¹, 636 cm-¹ e 1077 cm-¹, portanto também referentes ao composto de magnetita.

Entretanto na região C (direita) foram obtidos os respectivos valores de banda 249 cm-¹ e 524 cm-¹ que de acordo com a figura 26 corresponde ao composto de lepidocrocita.

Figura 26 – Espectro Raman da lepidocrocita.

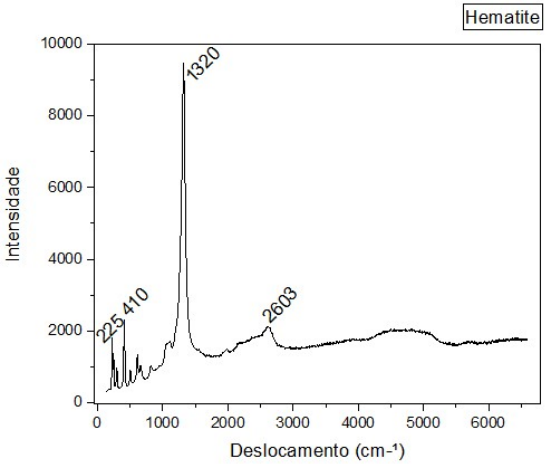


Fonte: RRUFF (2021).

Um trabalho publicado por Lanneluc *et al.* (2015) realizado na costa da França em que foram imersos de 1 semana a 2 meses amostras de aço com composição química: carbono 0,122%, Mn 0,641%, Cu 0,451, Si 0,206%, Cr 0,118%, 0,105% Mo, Fe 98,2% e no restante formado por alguns resíduos, posteriormente foram realizados análise de espectroscopia de Raman e foram observados aspectos laranja-marrom parecendo ser essencialmente feita e lepidocrocita com picos de 250 cm-¹ e 380 cm-¹, e acompanhada de picos de 300 cm-¹ e 390 cm-¹ referente a goetita e magnetita com valores de 680 cm-¹.

Também foram observadas bandas de 655 cm-¹ correspondente a magnetita e por fim picos de 377 cm-¹ e 1297 cm-¹ equivalente a hematita ($\alpha - Fe_2\ O_3$), conforme figura 27.

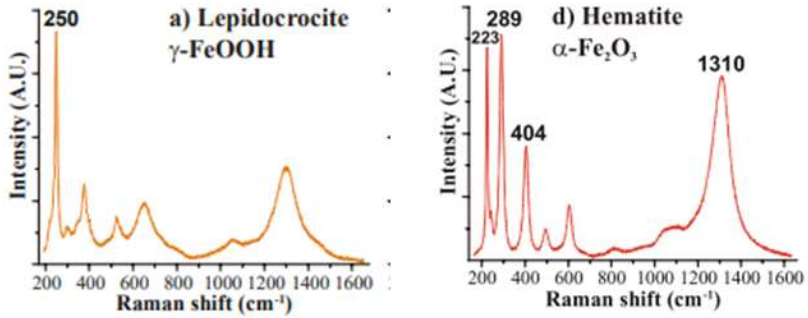
Figura 27 – Espectro Raman da hematita.



Fonte: RRUFF (2021).

Um estudo realizado por Bellot-Gurlet *et al.* (2009), em que foram analisadas por meio de espectroscopia de Raman as camadas de corrosão formadas em ferros arqueológicos em que foram registrados valores de 1310 cm-¹ para o composto de hematita e 250 cm-¹ para lepidocrocita, conforme figura 28.

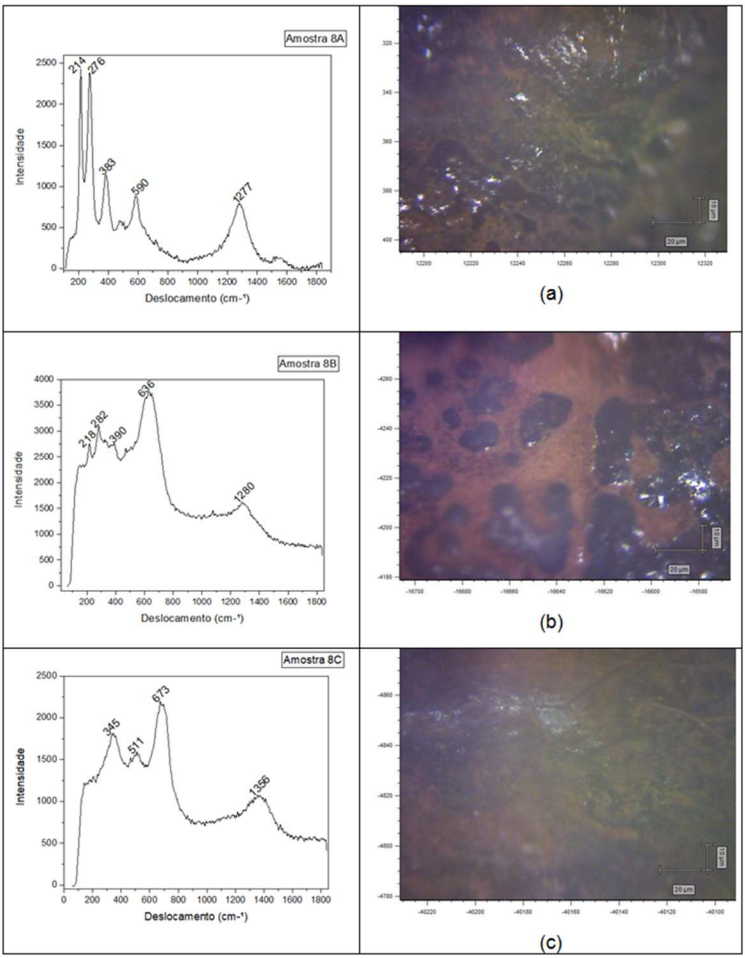
Figura 28 – Espectro Raman da lepidocrocita e hematita.



Fonte: Bellot-Gurlet et al. (2009).

Na figura 29 são demonstrados os valores das bandas obtidos no ensaio de Raman da amostra 8B nos 3 pontos analisados.

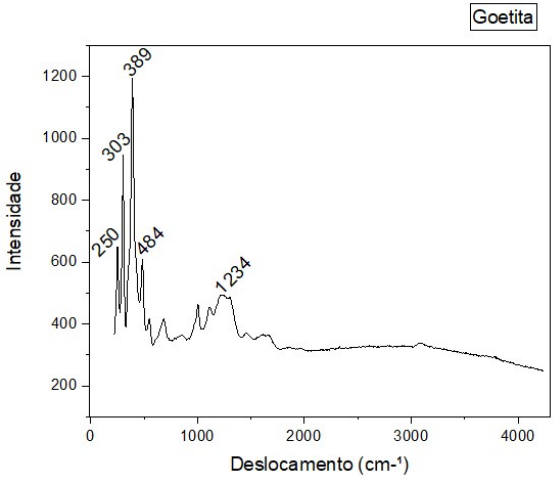
Figura 29 – Valores obtidos da amostra 8B por meio do ensaio de espectroscopia Raman e respectiva coloração na região da incisão (a) região à esquerda da amostra, (b) região central da amostra e (c) região à direita da amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Na amostra 8B, composta de aço CIVIL 300 com pintura epóxi, apresentou produto de corrosão com coloração variando de vermelho a preto. Na região A foram lidos valores de 214 cm-¹, 276 cm-¹, 590 cm-¹ e 1277 cm-¹ referente a hematita e 383 cm-¹ correspondente ao composto goetita, conforme ilustrado na figura 30.

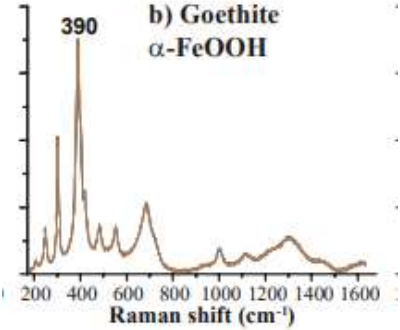
Figura 30 – Espectro Raman da goetita.



Fonte: RRUFF (2021).

Na região central da amostra, foram coletados valores de 218 cm-¹, 282 cm-¹ e 1280 cm-¹ correspondente a hematita, banda de 636 cm-¹ compatível com magnetita e por último 390 cm-¹ equivalente a goetita, conforme figura 31.

Figura 31 – Espectro Raman da goetita.



Fonte: Bellot-Gurlet et al. (2009).

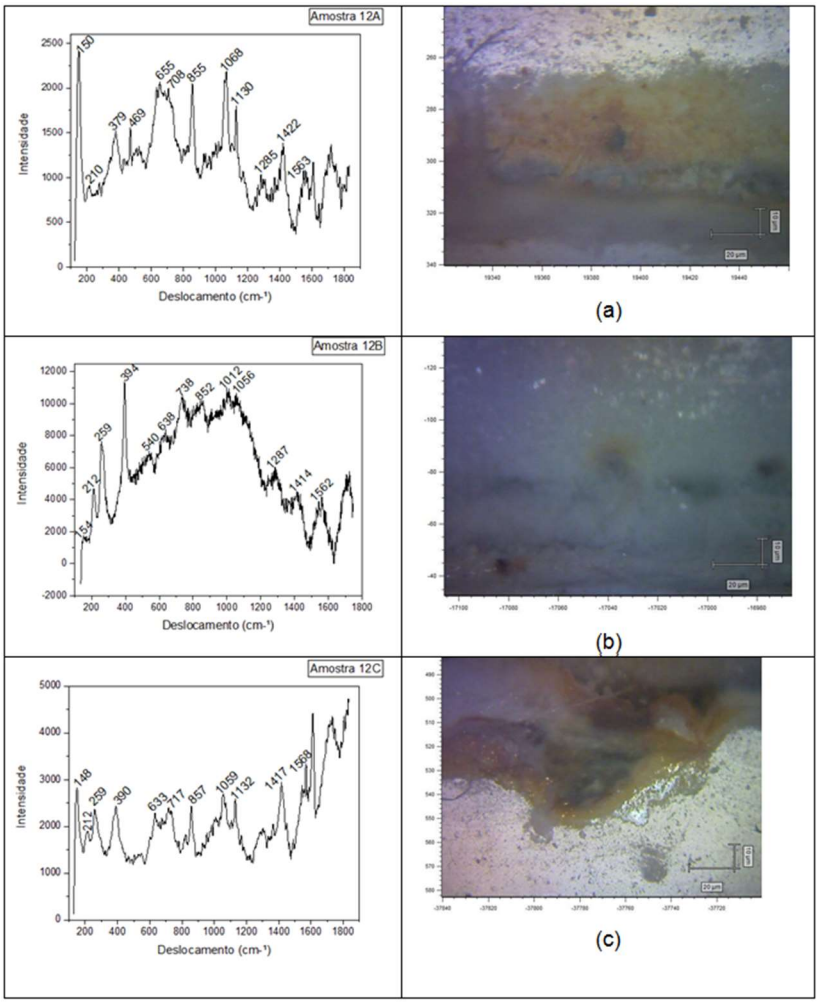
Na região C da amostra 8B (esquerda) os valores ficaram em 345 cm-¹ , 511 cm-¹ e 673 cm-¹ e 1356 cm-¹ correspondente a magnetita (Fe_3O_4).

No estudo realizado na região litorânea do Rio de Janeiro/RJ, Arraial do Cabo/RJ, Ubatuba/SP e Cubatão/SP, por meio do projeto MICAT, (D. KENNY, et al, 1987; PARANHOS; LINS; MACEDO, 2010), em que foram expostos amostras de aço carbono e patinável, o aço carbono apresentava composição química de 0,18% de C, 0,71% de Mn, 0,5% de Si, 0,04% e alguns resíduos de Cr, Cu e P, S. O aço patinável era formado de 0,11% de C, 0,82% de Mn, 0,49 % Si, 0,49% Cr, 0,33% Cu e 0,013 de P, após 4 anos de exposição os compostos identificados por meio de difração de raio-X, espectroscopia de infravermelho e dispersão de energia foram lepidocrocita, magnetita, goetita e akaganeita. O último citado foi identificado em alguns pontos apenas dos corpos de prova apenas na estação com maiores teores de íon cloreto (Arraial do Cabo/RJ).

Contudo, portanto os compostos identificados e apresentados neste trabalho referentes às amostras de aço carbono (4A e 8B) se mostraram coerentes quando comparadas às outras pesquisas realizadas tanto em ambiente interno (ensaios acelerados) como externo (exposição atmosférica).

Na figura 32 são exibidos os valores das bandas e imagens obtidos por meio do ensaio de Raman da amostra 12C, composta de aço ZAR 550 com pintura poliéster nas 3 regiões coletadas (A, B, C).

Figura 32 – Valores obtidos da amostra 12C por meio do ensaio de espectroscopia Raman e respectiva imagem na região da incisão (a) região à esquerda da amostra, (b) região central da amostra e (c) região à direita da amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

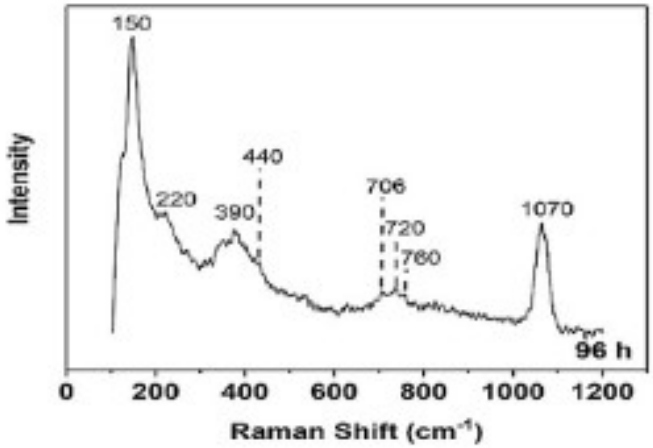
Na região A da amostra 12C, foram observadas manchas esbranquiçadas, oriundas do zinco também avermelhadas, essas bem pontuais na amostra, e foram exibidos valores de deslocamentos de 150

cm-¹ correspondente a hidróxido de zinco e também bandas de 210 cm-¹ e 440 cm-¹ equivalente a óxido de zinco.

Foram registrados picos na grandeza de 708 cm-¹ que podem estar relacionados ao mineral simonkolleite $(Zn(Cl)2(Zn(OH)2)4)$, também conhecido como hidroxicloreto de zinco, e deslocamentos no valor de 1070 cm-¹ podendo ser correspondente a hidronzincita $((ZnCO3)2(Zn(OH)2)3)$. Os valores superiores a esse último citado podem estar relacionados apenas a fluorescência, ou seja, trecho apenas com metal em que não foi possível a leitura de compostos.

Os valores acima citados, foram comparados com o trabalho realizado por Saeedikhani, Wijesinghe e Blackwood (2020), em que foram analisados amostras de aço ASTM A-36 revestidos com primer rico em zinco, com camada única de 120 µm e também com incisão mecânica. Os materiais foram expostos ao ensaio de *salt spray* com solução de cloreto de sódio, com concentração de 3,5% e ficando pelo período de até 96 h, na figura 33 é possível observar os valores de deslocamentos encontrados referente ao produto de corrosão do zinco.

Figura 33 – Espectro Raman do produto de corrosão do zinco.



Fonte: Saeedikhani; Wijesinghe; Blackwood (2020).

Nesse mesmo artigo são exibidos valores de deslocamento para os produtos de corrosão oriundos do zinco, conforme tabela 18.

Tabela 18 – Deslocamentos Raman característicos dos produtos de corrosão do zinco na região da incisão.

Deslocamentos Raman característicos dos produtos de corrosão do zinco na região da incisão			
Tempo imerso (h)	Deslocamento Raman (s/cm-1)	Produto de composição da corrosão	Nome do produto de corrosão
2	150	ε – Zn(OH)2	ε – Hidróxido de Zinco
	220	ZnO	Óxido de Zinco
	255, 390, 720, 900	Zn(Cl)2(Zn(OH)2)4	Simonkolleite (hidroxicloreto de zinco)
	1000	?	?
6	150	ε – Zn(OH)2	ε – Hidróxido de Zinco
	380, 740	β – Zn(OH)2	β – Hidróxido de Zinco
	220	ZnO	Óxido de Zinco
	255, 390, 720, 900	Zn(Cl)2(Zn(OH)2)4	Simonkolleite (hidroxicloreto de zinco)
	1070	(ZnCO3)2(Zn(OH)2)3	Hidronzincita
24	150, 1050	ε – Zn(OH)2	ε – Hidróxido de Zinco
	220, 440, 1140	ZnO	Óxido de Zinco
	255, 390, 720, 900	Zn(Cl)2(Zn(OH)2)4	Simonkolleite (hidroxicloreto de zinco)
	1070	(ZnCO3)2(Zn(OH)2)3	Hidronzincita
48	150, 367, 1050	ε – Zn(OH)2	ε – Hidróxido de Zinco
	220, 440	ZnO	Óxido de Zinco
	390, 720, 900	Zn(Cl)2(Zn(OH)2)4	Simonkolleite (hidroxicloreto de zinco)
	1070	(ZnCO3)2(Zn(OH)2)3	Hidronzincita
96	150, 760	ε – Zn(OH)2	ε – Hidróxido de Zinco
	220, 440	ZnO	Óxido de Zinco
	390, 720	Zn(Cl)2(Zn(OH)2)4	Simonkolleite (hidroxicloreto de zinco)
	1070	(ZnCO3)2(Zn(OH)2)3	Hidronzincita

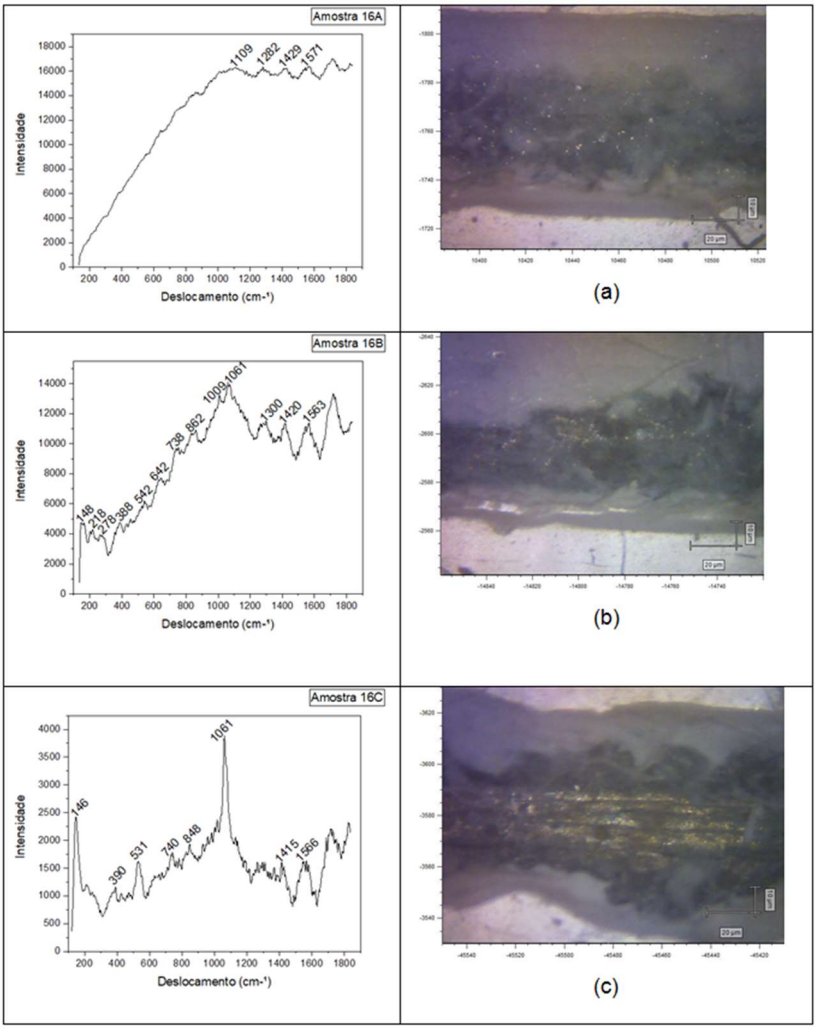
Fonte: Saeedikhani; Wijesinghe; Blackwood (2020).

No ponto B (região central da amostra), apresentou manchas brancas e pequenos pontos avermelhados, exibindo valores de bandas de 154 cm-¹ e 1056 cm-¹ correspondentes a hidróxido de zinco ($ZnCL_2$), 212 cm-¹ equivalente a óxido de zinco (ZnO), 394 cm-¹ e 738 cm-¹ característico de simonkolleite.

Na região C, outra extremidade da amostra, voltou a apresentar manchas brancas e avermelhadas, e bandas de 150 cm-¹ e 1050 cm-¹ (hidróxido de zinco), 220 cm-¹ e 1140 cm-¹ (óxido de zinco), 255 cm-¹, 390 cm-¹ e 720 cm-¹ (simonkolleite) e 1070 cm-¹ (hidronzincita).

Os valores das bandas e imagens oriundas da amostra 16D são demonstrados na figura 34, formado pelo aço ZAR 400 com pintura poliéster nas 3 regiões analisadas (A, B, C).

Figura 34 – Valores obtidos da amostra 16D por meio do ensaio de espectroscopia Raman e respectiva imagem na região da incisão (a) região à esquerda da amostra, (b) região central da amostra e (c) região à direita da amostra.



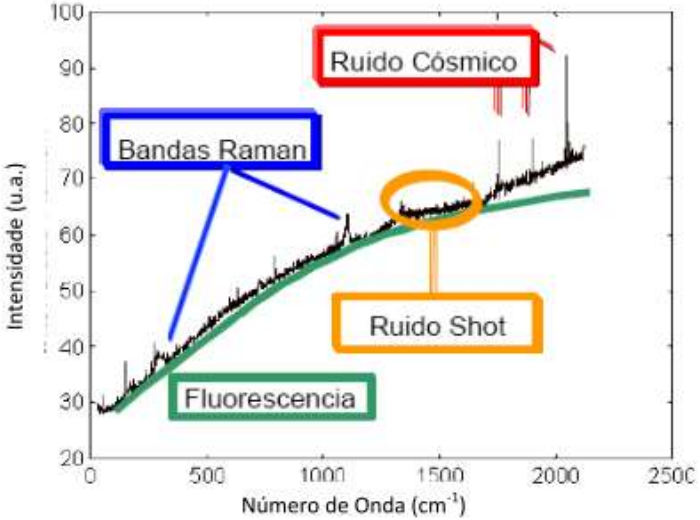
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Na amostra 16D, na região A, foi possível visualizar manchas brancas, entretanto o gráfico gerado foi inconclusivo. Muito

provavelmente deve-se tratar da ocorrência da fluorescência. Esse fenômeno ocorre quando a vibrações dos compostos oriundos do produto de corrosão não são detectados e as moléculas da amostra também não correspondem (vibra) por se tratar de um metal.

Conforme Medeiros (2010), ruídos gerados pela própria amostra, originadas por meio de emissões ópticas indesejáveis, como no caso da fluorescência, poderá ocorrer quando um fóton é absorvido pela molécula e este passa para um estado eletrônico excitado em que permanece pelo período de alguns segundos até chegar a um estado de menor energia, liberando assim um fóton de energia menor que o incidente. Esse fenômeno normalmente ocorre como uma curvatura suave na região da base e podendo atingir uma intensidade que poderá influenciar e prejudicar na interpretação das bandas de Raman, conforme ilustrado na figura 35.

Figura 35 – Ruídos encontrados na espectroscopia Raman.



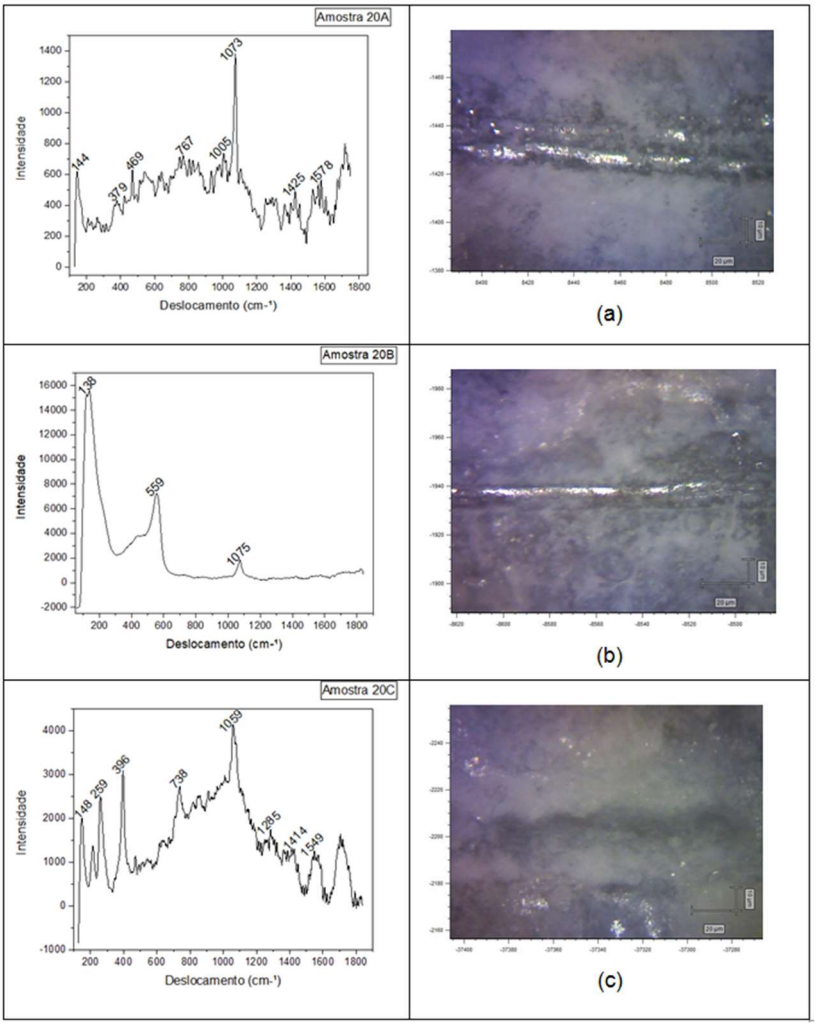
Fonte: Medeiros (2010).

O ponto central da amostra 16D analisada, seguiu com a presença de manchas esbranquiçadas e apresentou comportamento semelhante da região A. Em que foram percebidos bandas de 148 cm-¹, 218 cm-¹, 278 cm-¹ e 390 cm-¹, correspondentes a hidróxido de zinco, óxido de zinco e os dois últimos simonkolleite, entretanto esses valores

também podem ter sofrido influência do efeito da fluorescência, pois a partir desses valores o gráfico gerado foi semelhante.

Na região C, a amostra exibiu picos mais bem definidos e com valores de banda de 146 cm^{-1} e 740 cm^{-1} compatíveis com hidróxido de zinco. Foram também exibidos valores de 390 cm^{-1} e 1070 cm^{-1}, sendo respectivamente simonkolleite e hidronzincita.

Figura 36 – Valores obtidos da amostra 20E por meio do ensaio de espectroscopia Raman e respectiva imagem na região da incisão (a) região à esquerda da amostra, (b) região central da amostra e (c) região à direita da amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A amostra 20E, composta de aço ZAR 550 sem pintura (natural), os valores encontrados foram bem definidos e semelhantes com o da região à direita da amostra 16D, logo apresentando valores com

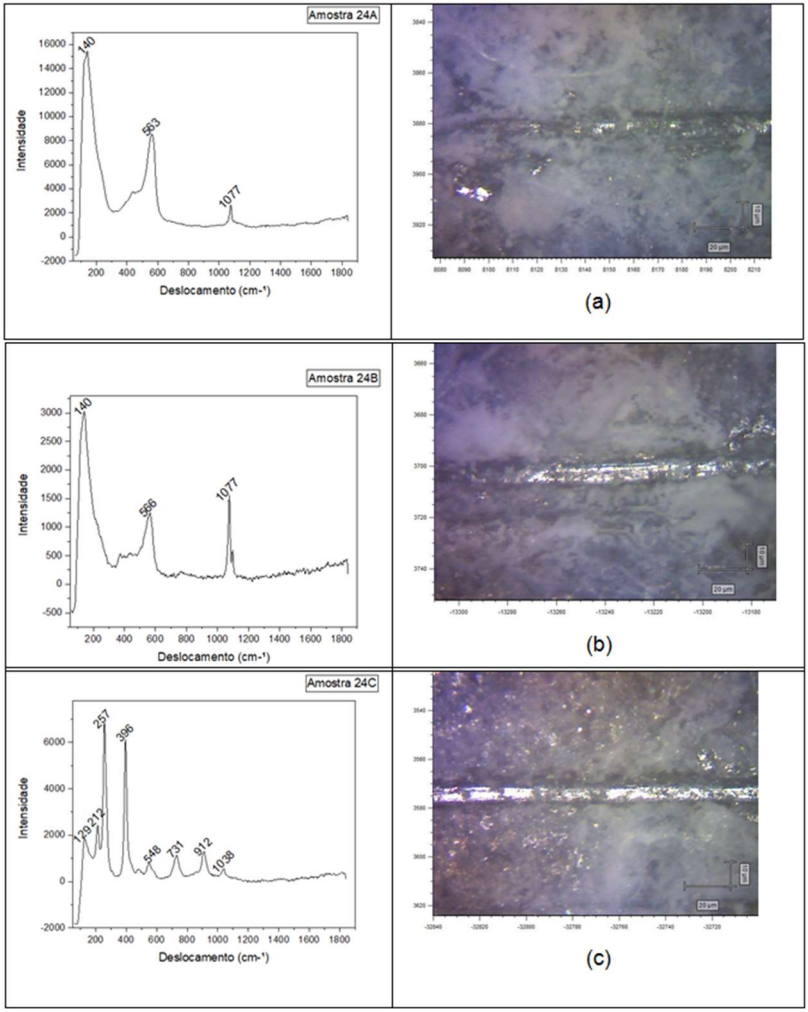
bandas de 144 cm-¹ e 767 cm-¹ (hidróxido de zinco), 379 cm-¹ (simonkolleite) e 1073 cm-¹ hidronzincita.

O ponto central da amostra, exibiu manchas brancas e picos acentuados com valores de 138 cm-¹, 559 cm-¹ e 1075 cm-¹ em que correspondem nessa ordem a hidróxido de zinco, óxido de zinco e hidronzincita.

Na pesquisa realizada por Bernard *et al.* (1993), em que foram ensaiadas chapas de aço revestidas de zinco com e sem pintura, com camada de zinco de 10 μm e imersas em cloreto de sódio com concentração de 3%, apresentaram valores de bandas de 560 cm-¹ e foram identificadas como óxidos de zinco, valores praticamente idênticos encontrados na parte central.

Na outra extremidade da incisão, região C, permaneceram as manchas brancas e as bandas encontradas foram correspondentes a hidróxido de zinco (150 cm-¹, 740 cm-¹, 1050 m-¹), simonkolleite (255 cm-¹, 390 cm-¹).

Figura 37 – Valores obtidos da amostra 24F por meio do ensaio de espectroscopia Raman e respectiva imagem na região da incisão (a) região à esquerda da amostra, (b) região central da amostra e (c) região à direita da amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

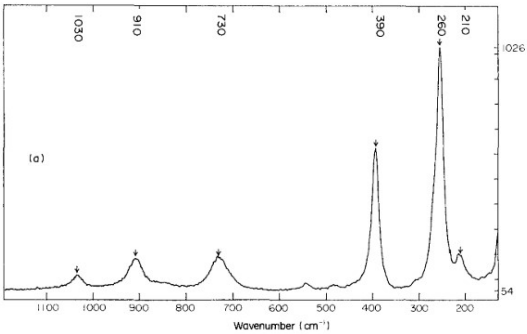
A amostra 24F, composta de aço ZAR 440 natural, apresentou manchas brancas de corrosão e valores precisos e semelhantes a região

central da amostra 20 D, com picos de 140 cm-¹, 563 cm-¹ e 1077 cm-¹ oriundos de produtos de corrosão relacionados a hidróxido de zinco, óxido de zinco e hidronzincita. Esses valores praticamente se repetiram na região central da amostra em que foram 140 cm-¹, 566 cm-¹ e 1077 cm-¹.

Na região C da amostra foram registrados deslocamentos bandas bem definidas e equivalentes a hidróxido de zinco (129 cm-¹ e 1038 cm-¹), óxido de zinco (212 cm-¹) e simonkolleite (257 cm-¹, 396 cm-¹, 731 cm-¹ e 900 cm-¹).

No trabalho de (BERNARD, et al., 1993) é exibida a figura 38, em que apresenta valores e gráficos muito semelhantes ao encontrado na região C da amostra 24F, em que o autor comenta se tratar do composto de hidroxicloreto de zinco.

Figura 38 – Espectro Raman de hidroxicloreto de zinco encontrado na superfície das chapas de aço revestida de zinco.



Fonte: Bernard et al. (1993).

Numa pesquisa realizada por Autengruber, Luckeneder e Hassel (2012), foram analisadas chapas de aço com composição de 0,22% de C, 0,25% de Si, 1,2% de Mn, 0,32% de Cr e uma massa de revestimento médio por face de 70 g/m² de zinco. As amostras foram expostas a testes de corrosão cíclica que consistia em teste de névoa salina alternado. Em que eram 24 h em névoa salina numa concentração de 5% de NaCl, seguido de 96 h de teste de condensação de água no clima, 40 °C e 95% de umidade relativa e 48 h em atmosfera ambiente pelo período total de 70 dias, ou seja, 10 ciclos.

Segundo (AUTENGRUBER; LUCKENEDER; HASSEL, 2012) as bandas identificadas por meio da espectroscopia Raman

corresponderam a produtos de corrosão de simonkolleite, hidronzincita e com ensaio complementar de difração de raio X também identificaram akaganeita. O elemento de hidronzincita foi observado preferencialmente nas linhas brancas ao longo dos traços de escoamento da solução salina e a simonkolleite como produto de corrosão frequentemente encontrado nas áreas de cor laranja, mas também representado nas áreas de vermelho escuro.

Neste trabalho podemos então resumir, que nas amostras 4A e 8B, ambas formadas pelo substrato CIVIL 300 com pintura, na região da incisão exibiram produtos de corrosão dos compostos magnetita,hematita e goetita. Na amostra 4A ainda foi constatado a lepidocrocita.

No restante dos grupos de aços zincados, com ou sem pintura, analisadas por meio das amostras 12C, 16D, 20E e 24F foram constatados hidróxido de zinco, óxido de zinco, simonkolleite (hidroxicloreto de zinco) e hidrozincita. Os produtos de corrosão dos materiais estudados são provenientes das reações entre o material e o meio análise (névoa salina em *salt spray*).

6 CONCLUSÃO

A partir do estudo realizado dos aços com diferentes revestimentos superficiais, podem-se chegar a algumas conclusões sobre o tema.

Por meio do ensaio de polarização, as amostras de aço CIVIL 300 sem pintura, apresentaram a maior taxa de corrosão com valor de 0,034 mm/ano, densidade 5,31 x10^{-11} e potencial de corrosão -0,62 V. Já as amostras de aço ZAR 400 e ZAR 550, ambas sem pintura, apresentaram taxas de 0,028 mm/ano e 0,026 mm/ano, densidade 1,45 x 10^{-6} e 2,29 x10^{-6} e potencial de -1,03 V e -1,02 V, respectivamente. Portanto o zinco, sendo um material menos nobre (mais eletronegativo), age como um ânodo de sacrifício protegendo assim o substrato.

Os três grupos de aços (CIVIL 300, ZAR 400 e ZAR 550) quando combinados com pintura apresentaram as menores taxas de corrosão, no CIVIL 300 com pintura poliéster foi de 7,84 x 10^{-7}mm/ano e epóxi foi de 1,25 x 10^{-7}mm/ano. Nos grupos de aço ZAR 400 com pintura a taxa foi de 1,59 x 10^{-7}mm/ano e com ZAR 550 pintado foi de 3,30 x 10^{-8}mm/ano. Pelo fato de a tinta desempenhar uma proteção eficiente como isolante físico e químico.

No ensaio acelerado (*salt spray) a*s amostras de aço CIVIL 300 com pintura poliéster, após as 1000 h de exposição do ensaio se mostraram ser um polímero mais quebradiço, quando comparada às amostras de aço CIVIL 300 com pintura epóxi, esse último não apresentando fissuras após a conclusão dos ensaios. Contudo, em ambos os casos que na região da incisão na película da tinta, em que o substrato ficou exposto, foram exibidos corrosão vermelha em poucas horas de exposição. Nos aços ZAR 400 e ZAR 550, quando combinado com pintura (mecanismo duplex) não houve ocorrência de corrosão vermelha, possivelmente relacionado a proteção catódica do zinco na região da incisão.

Por meio do ensaio de delaminação as amostras com pintura epóxi apresentaram os maiores valores de desplacamento quando comparado a pintura poliéster.

Na análise de espectroscopia Raman, as amostras de aço CIVIL 300 pintadas foram identificados produtos de corrosão dos compostos magnetita, hematita, goetita e lepidocrocita. E nas amostras de aços zincados com ou sem pintura foram identificados produtos de corrosão de hidróxido de zinco, óxido de zinco, simonkolleite (hidroxicloreto de zinco) e hidrozincita.

6.1 SUGESTÕES

Recomenda-se para futuros trabalhos:

- Investigar a influência da aderência da tinta na superfície dos metais e como consequência o desempenho quanto à corrosão variando os tipos de padrão de rugosidade.
- Efetuar ensaios com amostras em campo (não acelerados), para analisar o comportamento das amostras em ambientes rurais, urbanos, industriais e marinhos.
- Análise da influência do parâmetro porosidade e efeito hidrofóbico na resistência à corrosão nos filmes de revestimentos (zinco e/ou tintas).

BIBLIOGRAFIA

ALVARENGA, E. DE A.; MOREIRA, J. G.; BUONO, V. T. L. Resistência À Corrosão De Aços Eletrogalvanizados Fosfatizados E Pintados. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 4, n. 2, p. 21–26, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E18-14a:** Standard Test Methods for Rockwell Hardndess of Metallica Materials. 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E3-01:** Standard Guide for preparation of Metallographic Specimens. 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G5-94:** Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B117-11:** Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1654:** Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments. 2012.

ANTUNES, R. A.; COSTA, I. Exposição atmosférica versus ensaios acelerados de corrosão: um estudo comparativo entre produtos de corrosão formados sobre aço carbono r. a. antunes*. 2003. Disponível em: < http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/16465/09495.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Acesso em: 17 nov. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14762:2010** Dimensionamento de estruturas de aço constituídas por perfis formados a frio. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14643:2001** Corrosão atmosférica – Classificação da corrosividade de atmosferas. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7008:2012** Chapas e bobinas de aço revestidas com zinco ou liga zinco-ferro pelo processo contínuo de imersão a quente. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7348:2017** Pintura Industrial – Preparação de superfície de aço com jato abrasivo e hidrojateamento. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8094:1983** Material metálico revestido e não revestido - Corrosão por exposição à névoa salina. Rio de Janeiro, 1983.

AUTENGRUBER, R.; LUCKENEDER, G.; HASSEL, A. W. Corrosion of press-hardened galvanized steel. **Corrosion Science**, v. 63, p. 12–19, 2012.

BELLEI, I. H. **Edifícios Industriais em Aço**. 6 ed. São Paulo: Pini, 2010.

BELLOT-GURLET, L. et al. Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media. **Journal of Nano Research**, v. 8, p. 147–156, 2009.

BERNARD, M. C. et al. UNDERPAINT CORROSION OF ZINC-COATED STEEL SHEET STUDIED BY IN SITU RAMAN SPECTROSCOPY THE corrosion process of painted zinc-coated steel sheets involves several controlling factors such as the paint ' s permeability to water and oxygen . In aggressive env. v. 35, 1993.

BERTOL, D. Estudo da influência do tetraetoxisilano (TEOS) no revestimento de nanozircônio na proteção contra corrosão em aço galvanizado. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

BIEHL, L. V.; HACKENHAARL, R. A.; SOUSA JUNIOR, O. B. DE. Princípios do processo de galvanização à quente. **Vetor**, v. 2, n. 2, p. 93–110, 2014.

BREPOHL, D. C. DE C. S. Universidade Federal do Paraná Universidade Federal do Paraná. p. 60, 2013.

CALABRESE, L. et al. Electrochemical behavior of hydrophobic silane–zeolite coatings for corrosion protection of aluminum substrate. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 11, n. 6, p. 883–898, 2014.

CALLISTER, W. D. **Ligas metálicas**. [s.l: s.n.]. v. 59.

KENNY, E. D.; GRYNGLAS, M.; CLARO, Z. M. P. T.; PINTO, J. A. Q.; SILVA, M. K..; SILVA, J. R. A.; KONISHI, R.; WANDERLEY, V. G.; CAVALCANTI, E. H.; MARCONDES, L., PANOSSIAN, Z.; ABOUD, J. E.; ARAÚJO, M. M.; FRAGATA, F. L.; ALMEIDA, M. J. B. S. Corrosão Atmosférica do Aço Patinável em Atmosferas Brasileiras. In; CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 1995, Rio de Janeiro. **Anais**...Rio de Janeiro; ABRACO, 1995, v. 1, p. 1-16.

DIN 10327. Din en 10327. n. September, 2004.

DREHMER, G. A. Otimização de estruturas metálicas formadas por perfis “I” soldados. Dissertação, 86f (Mestrado em Engenharia). Universidade de Passo Fundo: Passo Fundo, 2006.

DUPLEX Systems. **American Galvanizers Association**, S. Holly Circle, Ste 108, Centennial, CO 80112, 2012.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed., rev. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.

GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNANDES, F. **Tratamento de superfície e pintura**. Rio de Janeiro: IBS/SBCA, 2003.

GOES, R. S. de A.; OGURA, R. Y.; TIANO, P. C. M.; GNECCO, C.; ROCHA, M. S. da; AOKI, I. V. Ensaios de campo de sistema duplex (aço galvanizado pintado). para empresas de óleo & gás. **INTERCORR ABRACO**, 16 a 20 de maio de 2016, Búzios – RJ: ABRACO, 2016.

GOES, R. S. de A.; OGURA, R. Y.; TIANO, P. C. M.; GNECCO, C.; ZANON G.; ROCHA, M. S. da; AOKI, I. V., Resultados da exposição atmosférica por dois anos de aço carbono e aço galvanizado pintados (sistema duplex) em duas estações da Petrobrás. **INTERCORR ABRACO**, maio de 2018, São Paulo – SP: ABRACO, 2018.

GRANDES CONSTRUÇÕES. **Brasil perde 4% do PIB com corrosão**. Artigo. 17 mai. 2017. Disponível em: <https://www.grandesconstrucoes.com.br/Materias/Exibir/brasil-perde-4-do-pib-com-corrosao>. Acesso em: 03 nov. 2021.

HERNANDEZ-ALVARADO, L. A.; HERNANDEZ, L. S.; RODRIGUEZ-REYNA, S. L. Evaluation of corrosion behavior of galvanized steel treated with conventional conversion coatings and a chromate-free organic inhibitor**. International Journal of Corrosion**, v. 2012, n. October 2015, 2012.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4628-8**: Paints and varnishes — Evaluation of degradation of coatings — Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance —. 2012.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2. ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc, 1996.

LANNELUC, I. et al. On the bacterial communities associated with the corrosion product layer during the early stages of marine corrosion of carbon steel. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 99, n. April, p. 55–65, 2015.

MAGNABOSCO, R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). v. 31803, n. Saf 2205, p. 181, 2001.

MEDEIROS, V. M. M. DE. Utilização da espectroscopia raman para monitorar a cura de tintas epóxi aplicadas em tanques de armazenamento de petróleo. **Composites Part B: Engineering**, v. 21, n. 1, p. 188–197, 2010.

OLIVEIRA, J. A M.; OLIVEIRA, A. S.; RAULINO, A. de M. D.; RAULINO, J. M. C.; LMEIDA, A. F. de; DANTAS, D. L.; CAMPOS,

A. R. N.; SANTANA, R. A. C. Caracterização da liga Fe-Mo obtida por eletrodeposição. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, e354997328, 2020 (CC BY 4.0) | ISSN 2525-3409 | DOI: http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i9.7328. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/343865717_Caracterizacao_da_liga_Fe-Mo_obtida_por_eletrodeposicao>. Acesso em: 02 nov. 2021.

OLIVEIRA, I. M. et al. **Equilíbrio de Oxirreduçãoat**. Disponível em: <https://www2.ufjf.br/quimicaead/wpcontent/uploads/sites/224/2013/05/FQAnalitica_Aula13.pdf.html>. Acesso em: 20 nov. 2021.

PANNONI, F. D. **Princípios da galvanização a fogo**. Disponível em: <https://docplayer.com.br/6649155-Principios-da-galvanizacao-a-fogo.html>. Acesso em: 26 out. 2021.

PARANHOS, R. M. V. Caracterização de Fases Intermetálicas Presentes em Aço Galvanizado por Imersão a Quente com Tratamento Térmico do Revestimento Metálico. 2010, 75f. Tese (Doutorado) - Pós-Graduação Em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2010.

PEREZ, N. **Electrochemistry and corrosion science**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

PFEIL, W.; PFEIL, M. **Estruturas de Aco - Dimensionamento Prático**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

PIMENTA, E.P.S. **Corrosão dos Aços Revestidos com Zinco**, Centro de Pesquisa e desenvolvimento – Usiminas, 2011.

PORTER, F. C. **Corrosion resistance of zinc and Zinc alloys**. New York: Marcel Dekker; 1994.

ROBERGE, P.R. **Corrosion Engineering: Principles and Practice**. New York: McGraw-Hill, 2008.

RRUFF. **Magnetite R060656**. 2021. Disponível em: <https://rruff.info/magnetite/display=default/R060656>. Acesso em: 12 set. 2021.

_____. **Lepidocrocite R050454**. 2021. Disponível em: <https://rruff.info/lepidocrocite/display=default/>. Acesso em: 13 set. 2021.

_____. **Hematite R040024**. 2021. Disponível em: <https://rruff.info/hematite/display=default/R040024>. Acesso em: 14 set. 2021.

_____. **Goethite R050142**. 2021. Disponível em: <https://rruff.info/goethite/display=default/R050142>. Acesso em: 14 set. 2021.

SAEEDIKHANI, M.; WIJESINGHE, S.; BLACKWOOD, D. J. Moving boundary simulation and mechanistic studies of the electrochemical corrosion protection by a damaged zinc coating. **Corrosion Science**, v. 163, n. September 2019, 2020.

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals Of Corrosion: Mechanisms, Causes, And Preventative Methods** (Corrosion Technology). Boca Raton – FL: CRC Press, 2010.

SENSKE, W. et al. Issn: 2594-6153. **Anais do Encontro Nacional de Pós Graduação**., v. 3, n. 2018, p. 99–103, 2019.

SHREIR, L.L., JARMAN, R.A., BURSTEIN, G.T. **Corrosion**, Volume I: Metal/ Environment Reactions. 3. ed. Butterworth-Heinemann, 2000. Disponível em: <https://www.twirpx.com/file/751776/>. Acesso em: 26 out. 2021.

SILVA, E. J.; SANTOS, G. C.; SOUZA, A. M. L.; SIQUEIRA, G., Caracterização da corrosão do aço ABNT 1020 em ensaios de intemperismo atmosférico e salt spray. **INTERCORR ABRACO**, maio de 2018, São Paulo – SP: ABRACO, 2018.

SIMÕES, A. M. et al. Corrosion inhibition at galvanized steel cut edges by phosphate pigments. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 15, p. 3857–3865, 2009.

SOARES, C. M. **Análise de Bobines de Aço em Serviços Siderúrgicos**. 2009.

SOBRINHO, P. S. Revestimento para Proteção**. Revista do Aço**. 7. ed, publicado em 05 maio 2018. Disponível em: <https://issuu.com/revistadoaco/docs/rev-aco-ed7>. Acesso em: 26 out. 2021.

SOUSA JÚNIOR, O. B. de; BIEHL, L. V.; HACKENHAAR, R. A. Princípios do processo de galvanização à quente. **Vetor**, Rio Grande, v. 24, n. 2, p. 93-110, 2014. Disponível em: <http://docplayer.com.br/37202889-Principios-do-processo-de-galvanizacao-a-quente-osmar-barboza-de-sousa-junior-1-luciano-volcanoglo-biehl-2-roger-andre-hackenhaar-3.html>. Acesso em: 27 out. 2021.

SOUZA, M. E. P. et al. Characterization of organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of galvanized steel and electroplated ZnFe steel**. Materials Research**, v. 9, n. 1, p. 59–64, 2006.

TOMACHUK, C. R.; COSTA, I. Revestimentos de zinco sobre aços e suas aplicações. **C & P.** out./dez.2015. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/26550/22454.pdf?sequence=1>. Acesso em: 30 out. 2021.

UZUN, F; BILGE, A. N. Application of ultrasonic waves in measurement of hardenn of welded carbono steels, **Artigo_Science_Genomica**, 2015.

ZHANG, X. G**. Corrosion and Electrochemistry of Zinc**. Boston, MA: Springer, 1996.