

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO 22MnB5 REVESTIDO COM A LIGA Zn-Fe APÓS ESTAMPAGEM A QUENTE*

Egnalda Pereira da Silva Pimenta¹
Aldo Henrique de Almeida Barbosa²
João Francisco Batista Pereira³

Resumo

Devido às demandas crescentes da indústria automotiva por redução de peso dos veículos e aumento da segurança dos passageiros, tem se intensificado o uso de aços estampados a quente, como o 22MnB5, que tem limite de resistência após a estampagem da ordem de 1500 MPa. Durante o processamento das peças, em especial para aços não revestidos, ocorre a formação de óxidos de ferro na sua superfície, que devem ser removidos. Para evitar esse problema são utilizados aços revestidos. A Usiminas desenvolveu um revestimento à base de Zn-Fe, cuja principal característica é a proteção galvânica ao aço base. Nesse estudo foi avaliado o desempenho do novo aço, com e sem a retirada dos óxidos de Zn formados no processo a quente, nas etapas de fosfatização e pintura que foram feitas industrialmente. As amostras foram submetidas a testes de corrosão cíclicos e de campo. Observou-se que após a estampagem o aço apresentou elevada resistência à corrosão, principalmente quando os óxidos não foram removidos. Os óxidos de metais como o Zn propiciam uma maior irregularidade do relevo da superfície, o que permite maior ancoragem mecânica da película de tinta e, por consequência, reduz a velocidade com que a frente de corrosão avança. Portanto, o revestimento a base da liga Zn-Fe se mostrou como uma solução tecnicamente viável e de elevado grau de competitividade.

Palavras-chave: Aços Galvanizados; Estampagem a quente; Corrosão.

CORROSION RESISTENCE 22MNB5 STEEL COATED WITH Zn-Fe AFTER HOT STAMPING*

Abstract

The growing effort to reduce vehicle weight and improve passive safety in the automotive industry has drastically increased the demand for hot stamped steel such as 22MnB5 that change from 600 MPa to 1500 MPa after stamping. During the processing of the parts, in particular for uncoated, there are the formation of oxides in the surface, which must be removed. To avoid this problem coated steel is used. Usiminas has developed a coating based on Zn Fe, whose main characteristic is the galvanic protection to the base steel. This study evaluated the performance of the new steel, with and without the removal of Zn oxides formed in the hot process, after industrial phosphating and painting. The samples were submitted to corrosion tests through accelerated cyclic and field tests. It was observed that after hot stamping the steel showed high resistance to corrosion, especially when the oxides were not removed. Metal oxides such as Zn provide a greater irregularity of surface which contributes to adherence of the paint film increases corrosion resistance. Therefore, the Zn-Fe coating has proved to be a technically and competitive solution.

Key words: Galvanized Steels; Hot Stamped; Corrosion.

¹ Engenheira Química, M.Sc., Centro de Pesquisa da Usiminas, Ipatinga, Minas Gerais, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, Dr., Centro de Pesquisa da Usiminas, Ipatinga, Minas Gerais, Brasil.

³ Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Atendimento ao Cliente, Garantia da Qualidade e Produto, Usiminas, Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Devido às demandas crescentes da indústria automotiva por redução de peso dos veículos (consequentemente, do consumo de combustível) e aumento da segurança dos passageiros em uma eventual colisão, tem se intensificado o uso de aços com elevado grau de resistência mecânica. Para um aço com uma determinada composição química, o maior valor de limite de resistência possível é obtido quando sua microestrutura é predominantemente martensítica. Razão pela qual a aplicação de aços martensíticos em peças estruturais e de reforços se apresenta como uma alternativa para a indústria automobilística atender aos requisitos aparentemente contraditórios de diminuição da espessura do aço e aumento da segurança, cada vez mais rigorosos [1-3].

Um dos processos para aumentar a resistência mecânica dos aços é a estampagem a quente (EQ), sendo que o aço mais comumente utilizado é o 22MnB5 cuja composição química típica está apresentada na tabela 1. A microestrutura inicial desse aço, na condição de recozido, é formada basicamente por ferrita e perlita e seu limite de resistência fica em torno de 600 MPa. Contudo, após o processo de estampagem a quente esse aço apresenta microestrutura completamente martensítica e pode atingir valores de limite de resistência que ultrapassam os 1500 MPa [3-5].

Tabela 1. Composição química(% p/p) típica do aço 22MnB5

C	Si	Mn	P	S	Al	B	Ti
0,22-0,27	≤0,50	1,10-1,40	≤0,025	≤0,015	0,02-0,06	0,002-0,004	0,02-0,05

Atualmente, o processo de estampagem a quente pode ser feito pelos processos denominados direto ou indireto [6]. No método direto o *blank* é austenitizado em um forno com temperatura entre 900°C e 950°C, transferido para uma prensa, onde é conformado e resfriado bruscamente (temperado) por matrizes refrigeradas. Na estampagem indireta, primeiramente o *blank* é pré-conformado a frio [7]. A etapa de transferência do *blank* para a prensa é a mais desafiante para o produtor das peças, quando da utilização de aços não revestidos. Nela, o *blank* austenitizado entra em contato com o ar atmosférico resultando na formação de uma fina camada de óxido na sua superfície, o que obriga sua limpeza superficial após a estampagem a quente, normalmente por jateamento. A solução para esse problema é a utilização de aços revestidos como o que a Usiminas desenvolveu, à base da liga Zn-Fe. No entanto, a camada de óxidos formada após a estampagem a quente é muito espessa, o que, a princípio, demandaria a necessidade de sua remoção, inviabilizaria a aplicação desses aços. Objetivo desse estudo foi mostrar a influência desses óxidos nas etapas de fosfatização, pintura e resistência à corrosão do aço, visando suprir a falta de conhecimento a respeito do seu desempenho sem a remoção dos óxidos [8-9].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O aço 22MnB5 com revestimento galvanizado a quente galvanized (GA) foi produzida na Unigal Usiminas. Esse aço foi encaminhado para uma subsidiária automotiva, que a cortou em *blanks* e estampou peças do para-choque de um veículo, com aspecto mostrado na figura 1. *Oblank* foi submetido ao processo de

EQ, por um tempo total de 5 minutos, até atingir a temperatura entre 900°C e 920°C. Após a conformação e resfriamento o aço apresentou limite de resistência acima de 1500 MPa, atendendo a especificação do aço [2].



Figura 1. Aspecto das peças estampadas a quente.

A partir das peças estampadas a quente, que tinham o tamanho aproximado de 85 cm, foram produzidas amostras com comprimento em torno de 15 cm. Metade das amostras teve a camada de óxidos removida com jateamento abrasivo (J) utilizando esferas de vidro no Centro de Pesquisa da Usiminas. Todas as amostras foram fosfatizadas e pintadas na linha industrial de uma montadora, de acordo com o fluxograma apresentado na figura 2. Quando do processamento dos aços na montadora, foram recolhidas amostras após a etapa de fosfatização, para que fosse possível avaliar a camada desse pré-tratamento, bem como após as pinturas cataforética e final, para avaliação da película seca de tinta e realização dos testes de corrosão. Em todas as etapas, além das amostras EQ, foram utilizadas outras desse mesmo aço sem o processo de EQ, como referência.

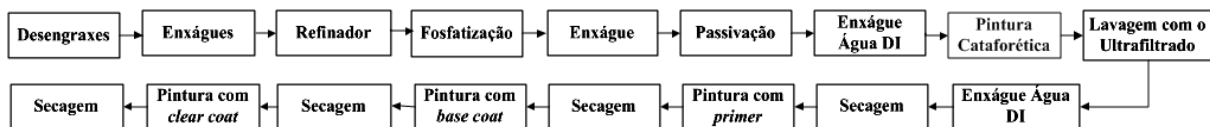


Figura 2. Diagrama esquemático dos processos de pré-tratamento e pintura

A superfície da amostra foi avaliada, antes e após o processo de EQ, via microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por efeito de campo (MEV-FEG), por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e por difração de raios-X (DRX).

A espessura e a aderência da película seca de tinta foram determinadas, conforme as normas NBR10443 [10] e NBR 11003 [11]. Foram selecionadas amostras com espessuras da tinta similares para a realização dos testes de corrosão. Antes desses testes, a película seca de tinta da face a ser exposta foi danificada mecanicamente, de acordo com a norma ASTM 1654 [12].

As amostras foram submetidas aos seguintes testes de corrosão: (i) em câmara de névoa salina conforme a norma ASTM B 117 [13]; (ii) cíclico, conforme a norma GMW 14872 [14], cujo ciclo está descrito na figura 3; (iii) de campo com aspersão de solução de NaCl a 3% p/v por duas vezes por semana, de acordo com a norma ISO 11474 [15]; (iv) em atmosfera marinha e (v) em atmosfera industrial, ambos de acordo com a norma NBR 7011 [16]. Os testes de campo com aspersão de solução salina e em atmosfera industrial foram realizados nas estações de corrosão localizadas na planta industrial da Usiminas, em Ipatinga - MG. O teste em atmosfera marinha foi realizado na estação de corrosão atmosférica localizada em uma ilha pertencente à Marinha Brasileira, em Arraial do Cabo - RJ.

Após os testes, o avanço total médio da corrosão e/ou do deslocamento da tinta de três corpos de prova, de cada amostra, foi determinado para cada teste, conforme a norma ASTM D 1654 [12], ou seja, o somatório do avanço dos dois lados do risco intencional. Esses valores foram expressos em média e desvio padrão.

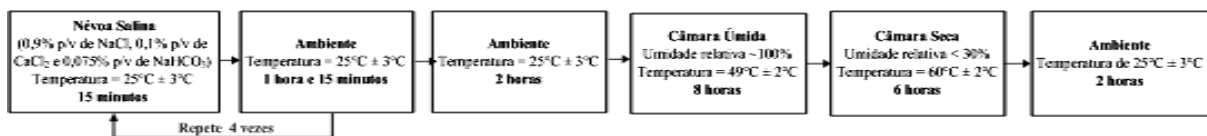


Figura 3. Diagrama esquemático de um ciclo de 24 horas do teste GM 14872 [14].

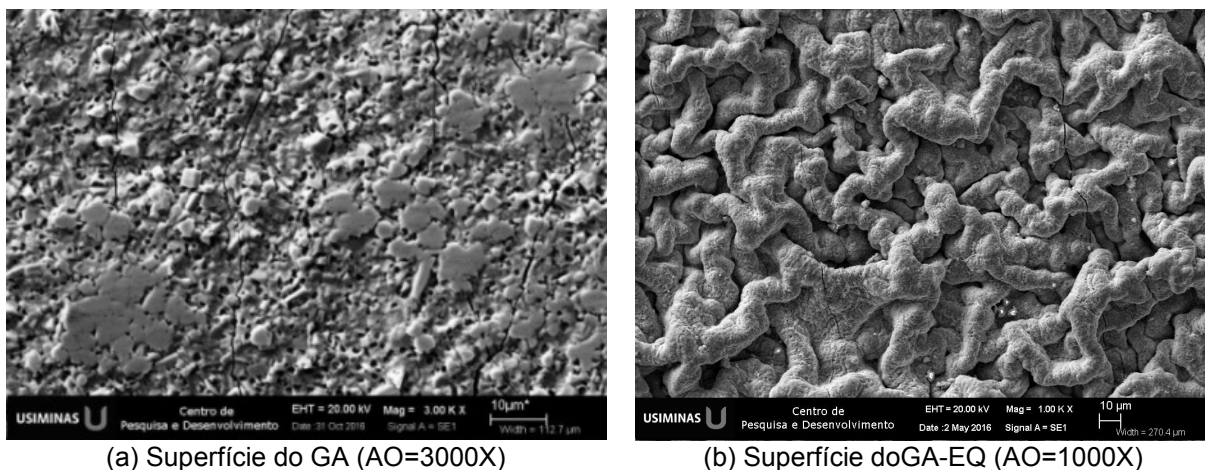
Também foram realizadas avaliações de amostras sem pintura por meio da técnica eletroquímica de dissolução anódica, antes e após a EQ. Para tanto, foi utilizado o potenciostato Metrohm Autolab 128N e o programa computacional NOVA 1.6 para aquisição e tratamento de dados. A célula eletroquímica empregada para a amostra de referência foi a do tipo Devanathan-Stachurski [17], de três eletrodos na qual o eletrodo de trabalho é o próprio aço avaliado, o auxiliar a platina e o de referência Ag/AgCl. A área de análise foi de 4,23 cm². No caso das amostras EQ foram utilizados tubos de PVC, que foram colados com Araldite, e a área de análise foi de 5,10 cm². O eletrólito foi uma solução de 3,42 mol/l de NaCl + 0,35 mol/l de ZnSO₄·7H₂O, com pH de 4,5 ± 0,1 e foi utilizada a densidade de corrente de 2 mA/cm². O teste foi realizado após a estabilização do potencial de circuito aberto (PCA) na solução eletrolítica, de acordo com a norma ASTM G5 [18].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises da Amostra Antes e Após a Estampagem a Quente

Nas figuras 4 e 5 são apresentados os resultados das análises, via MEV-FEG/EDS e DRX, na superfície e seção das amostras, antes e após a EQ. A amostra de referência apresentou todas as características típicas dos revestimentos galvanizados a quente *galvannealed* [19]. Ao final da estampagem obteve-se uma camada homogênea e compacta de solução sólida Fe_α-Zn (30% a 40% de Zn, em massa), que foi formada devido à difusão do Fe do substrato para o revestimento. Sobre essa camada existia o óxido de Zn, zincita (ZnO).

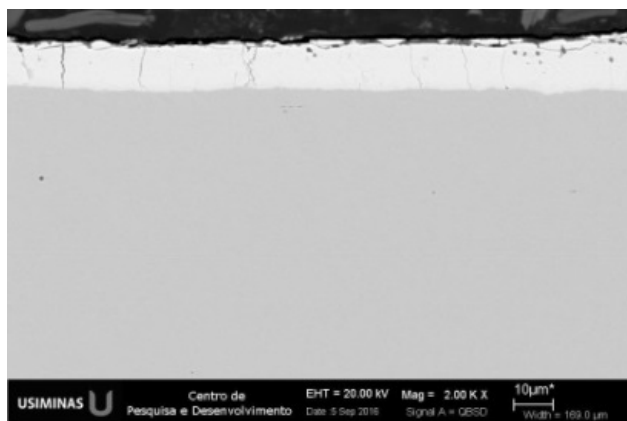
Apresenta-se na figura 4f a seção do revestimento conformado a quente após o jateamento, sendo possível evidenciar a eficiência do processo remoção dos óxidos.



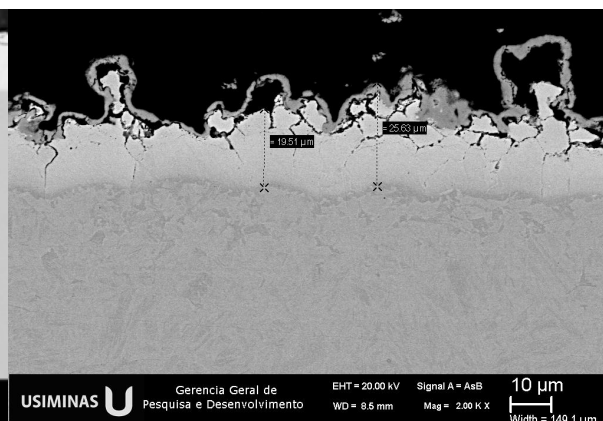
(a) Superfície do GA (AO=3000X)

(b) Superfície do GA-EQ (AO=1000X)

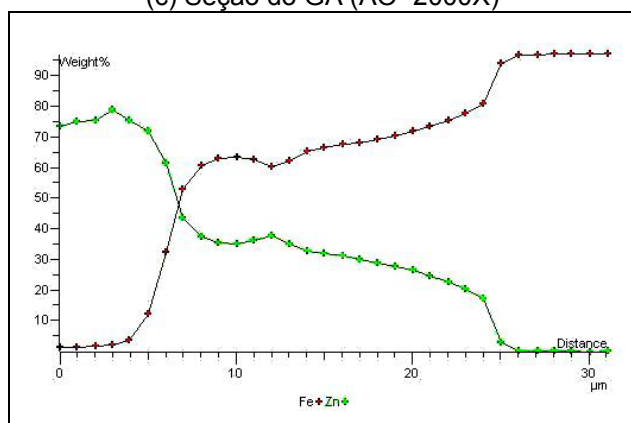
Figura 4. Análises na superfície das amostras via MEV-FEG/EDS.



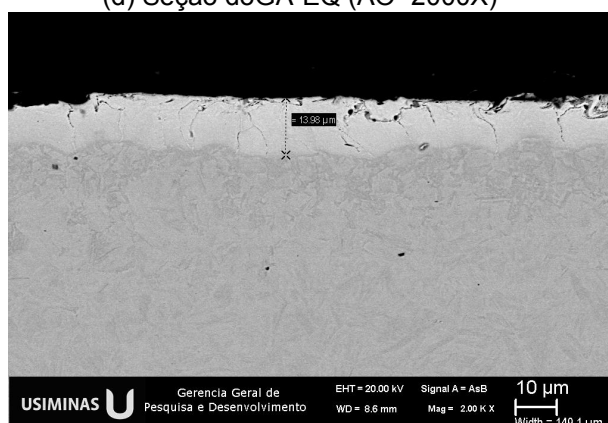
(c) Seção do GA (AO=2000X)



(d) Seção do GA-EQ (AO=2000X)

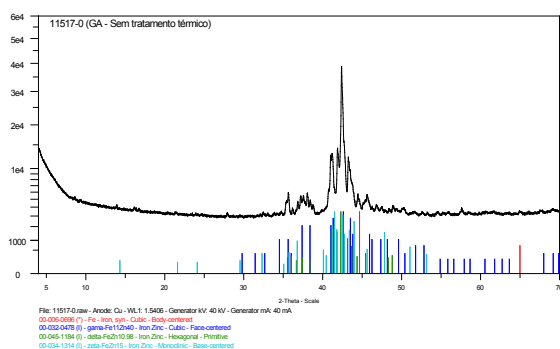


(e) EDS – Linescanna seção do GA-EQ

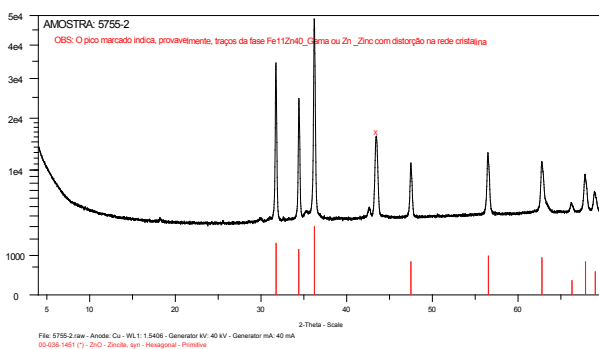


(f) Seção – GAJ-EQ (AO=2000X)

Figura 4. Continuação.



(a) GA



(b) GA-EQ

Figura 5. Análises via difração de raios-X na superfície das amostras.

3.2 Análises da Camada de Fosfato

Nas figuras 6 e 7 apresentam-se as análises via MEV-FEG/EDS e DRX na superfície das amostras fosfatizadas. A camada de fosfato apresenta cristais uniformes, cristalinos e com formato de pétalas, característico da principal fase formada nos aços galvanizados GA, a hopeíta $[Me_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O; Me = Zn, Ni \text{ ou } Mn]$.

Por DRX foi possível detectar, além da hopeíta, a fase fosfofilita $[Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ em todas as amostras, figuras 7a e 7b. A formação da fosfofilita é devido à presença do Fe no revestimento resultante da EQ [20-22]. De qualquer forma tanto a fosfofilita quanto a hopeíta auxiliam na aderência da camada de tinta e, conseqüentemente, na resistência à corrosão do aço. Nas análises por EDS de todas as amostras foi

3.3 Avaliações Após a Pintura Industrial

Na tabela 2 apresentam-se os resultados das determinações da espessura e da aderência da película seca de tinta das amostras. Durante as medições foi constatada que havia variação dos valores de espessura obtidos entre as amostras. Assim, foi necessário selecionar aquelas com espessuras da tinta o mais próximo possível para o mesmo teste. Segundo a norma NBR 11003 [11], a aderência foi classificada como X_0 e Y_0 , o que significa que não houve nenhum destacamento ao longo das incisões e das interseções, respectivamente.

Tabela 2. Espessuras das camadas de tintas (valores em média e desvio padrão)

Amostras	Pintura	Névoa Salina	GM 14872	ISO 11474	NBR 7011	NBR 11003
GA	<i>E-coat</i>	20 ± 3	20 ± 3	—	—	Gr_0, X_0 e Y_0
GA-EQ	<i>E-coat</i>	15 ± 2	13 ± 1	—	—	Gr_0, X_0 e Y_0
GAJ-EQ	<i>E-coat</i>	12 ± 1	12 ± 1	—	—	Gr_0, X_0 e Y_0
GA	Completa	105 ± 7	102 ± 2	97 ± 3	104 ± 9	Gr_0, X_0 e Y_0
GA-EQ	Completa	143 ± 3	139 ± 11	160 ± 20	150 ± 15	Gr_0, X_0 e Y_0
GAJ-EQ	Completa	117 ± 4	150 ± 12	166 ± 12	146 ± 12	Gr_0, X_0 e Y_0

3.4 Testes de Corrosão das Amostras Pintadas com *E-Coat*

Na tabela 3 são apresentados os resultados do avanço após os testes de corrosão em câmara de névoa salina e GM14782 [14]. Os aspectos das amostras estão apresentados na figura 8. Após as 1000 horas dos testes obtiveram-se avanços menores para as amostras que foram estampadas a quente e tiveram os óxidos preservados. A seguir serão discutidas as possíveis causas para esse resultado.

Tabela 3. Avanço das amostras pintadas com *E-coat* após 1000 horas dos respectivos testes.

Amostras	Névoa Salina (mm)	GM 11474 (mm)
GA	$6,6 \pm 3,8$	$3,5 \pm 1,1$
GA-EQ	$1,3 \pm 0,9$	$1,6 \pm 0,6$
GAJ-EQ	$2,5 \pm 1,1$	$2,4 \pm 0,6$

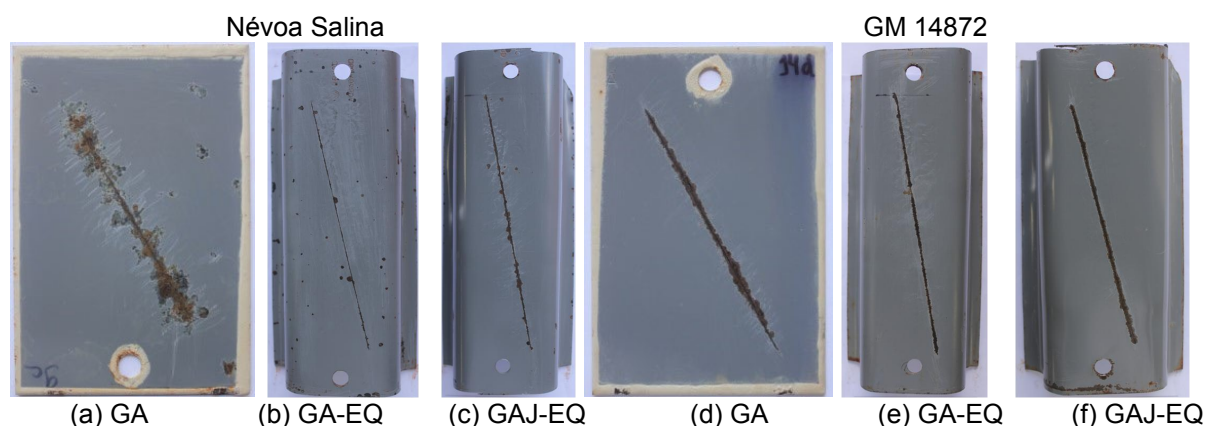


Figura 8. Aspectos das amostras pintadas até o *E-coat* após exposição por 1000 horas nos testes.

3.5 Testes de Corrosão das Amostras com a Pintura Completa

Os valores obtidos para o avanço, quando a pintura foi completa, estão apresentados na tabela 4 e os respectivos aspectos das camadas na figura 9. De modo geral, quando as amostras foram jateadas o avanço foi maior. Tomando como exemplo, o teste ISO11474, após dois anos apenas as amostras jateadas apresentaram deslocamento da tinta na região do risco intencional. Esse

comportamento provavelmente está relacionado com a aderência da película seca de tinta nos diferentes tipos de amostras. Como mostrado na figura 10, no aço jateado são desenvolvidas várias frentes de corrosão sob a tinta, o que significa que a sua aderência é mais fraca.

Quando se faz uma incisão intencional na película seca de tinta são desenvolvidas duas áreas distintas:

(i) anódica: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

(ii) catódica, $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$

Inicialmente as duas reações acontecerão na mesma região da incisão, mas, com o decorrer do tempo, as áreas catódicas vão se alastrando sob o revestimento orgânico. Os cátions produzidos nas áreas anódicas acabam reagindo com ânions existentes no ambiente externo e são desse modo estabilizados na forma de compostos estáveis. Como as tintas são permeáveis à passagem do vapor de água, do oxigênio e de gases corrosivos, o processo catódico acontece junto das áreas anódicas, e vão se alastrando. Assim, se por algum motivo a ligação entre a tinta e o substrato for fraca, o alastramento é acentuado. Diversos estudos indicam que a película de óxido de metais como o Zn, formada na superfície do aço o isola ou o passiva e os óxidos propiciam uma maior irregularidade do relevo da superfície, o que permite maior ancoragem mecânica da película de tinta e, conseqüentemente, reduz a velocidade com que a frente de corrosão avança.

Ainda foi possível verificar que os aspectos morfológicos de crescimento dos óxidos sob a película de tinta e a forma como essa é deslocada (delaminada) são semelhantes para as amostras com e sem jateamento e, também, àqueles observados para aços revestidos expostos em atmosferas naturais [23].

Em relação aos testes de campo, será necessário um maior tempo de exposição das amostras nas atmosferas industrial e marinha para avaliação do seu comportamento frente à corrosão já que após 2 anos e 2,5 anos, respectivamente, não foi observado qualquer avanço.

Tabela 4. Avanço (mm) nas amostras com a pintura completa (média e desvio padrão)

Amostras	Névoa Salina	GM 11474	ISO 11474	Industrial	Marinha
	1.000 h	1.920 h	2 anos	2 anos	2,5 anos
GA	0,5 ± 0,4	3,1 ± 0,9	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
GA-EQ	1,0 ± 0,6	3,2 ± 1,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
GAJ-EQ	1,0 ± 0,4	8,4 ± 2,4	30,2 ± 7,2	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0

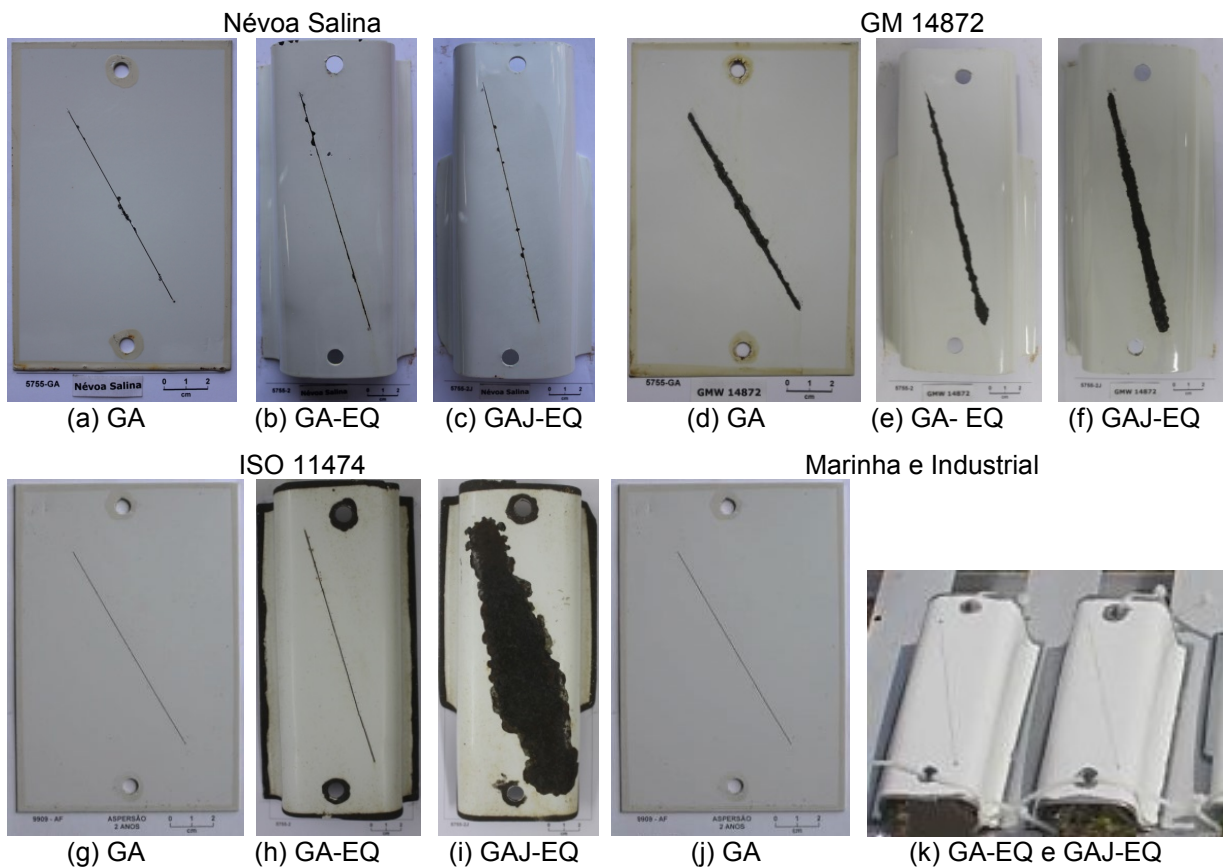


Figura 9. Aspectos das amostras pintadas com a pintura completa após os testes de corrosão.

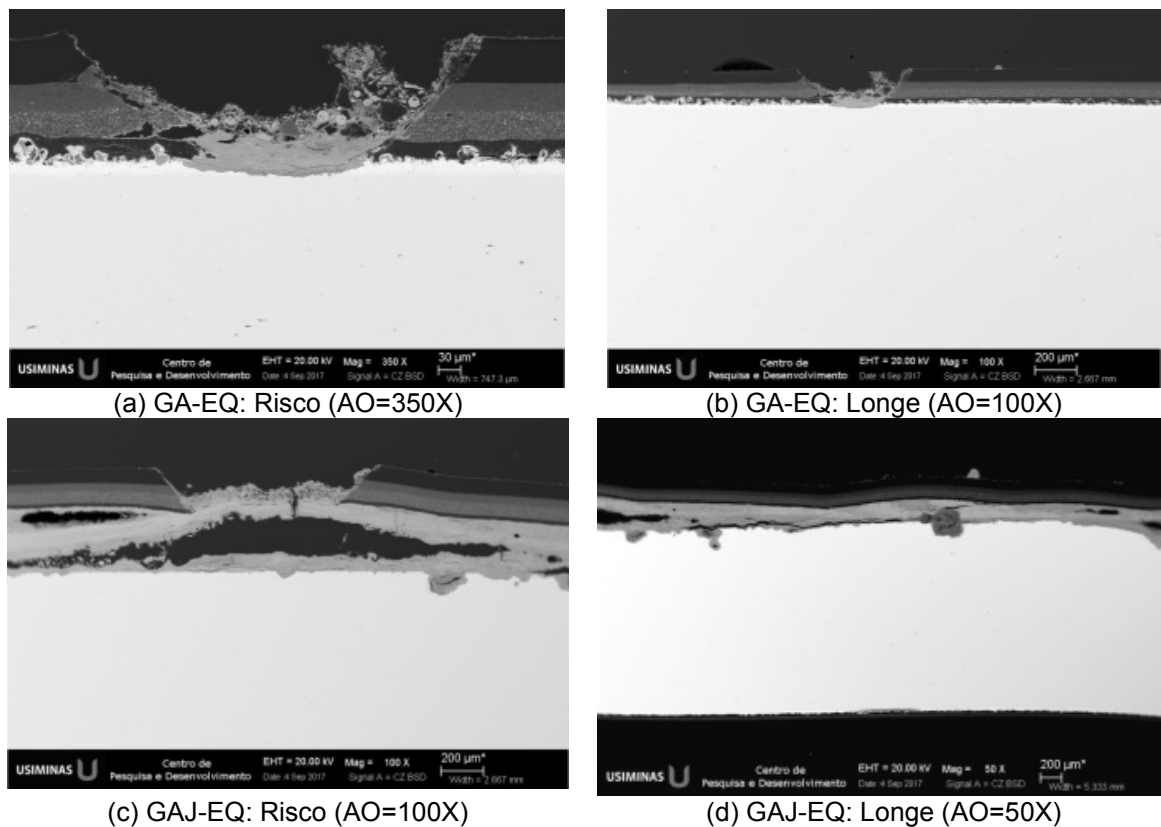


Figura 10. Aspectos, via MEV, de seções de amostras GA-EQ e GAJ-EQ após dois anos de exposição no teste ISO 11474.

3.6 Resultados dos Testes Eletroquímicos das Amostras Não Pintadas

Na figura 10 apresentam-se as curvas de dissolução anódica para as amostras na condição sem pintura. Na tabela 5 são apresentados os potenciais eletroquímicos de dissolução anódica das diferentes fases dos revestimentos. Na curva do GA observam-se três patamares que caracterizam a dissolução das três fases presentes nesse aço (zeta, delta e gama). As faixas de potenciais de dissolução dessas fases são muito semelhantes aos relatados na literatura utilizando a mesma solução eletrolítica e densidade de corrente [24]. As amostras EQ apresentaram dois patamares principais. As faixas de potenciais de dissolução anódica para essas duas fases foram superiores às obtidas para o aço não estampado. No caso da amostra que foi jateada o processo de jateamento não interferiu significativamente nos potenciais obtidos, que foram muito próximos do da amostra na condição não jateada.

Tabela 5. Faixas de potenciais de dissolução anódica (V) das fases das amostras.

Fase	GA	GA [22]	GA-EQ	GAJ-EQ
Zeta - ζ (FeZn ₁₃)	-0,860 a -0,855	-0,845 a -0,837	não tem	não tem
Delta - δ - (FeZn ₇)	-0,808 a -0,798	-0,781 a -0,770	-0,376 a -0,358	-0,436 a -0,430
Gama - Γ - (Fe ₃ Zn ₁₀)	-0,721 a -0,716	-0,696 a -0,692	-0,401 a -0,418	-0,582 a -0,580

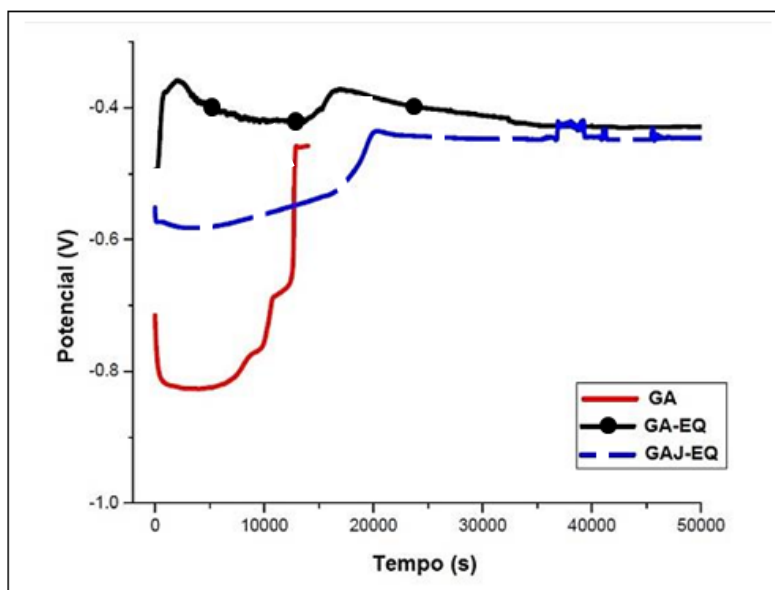


Figura 11. Comparativo das dissoluções anódicas das amostras antes e após EQ.

4 CONCLUSÃO

As amostras, com e sem EQ, foram convenientemente fosfatizadas e pintadas e a aderência da película seca de tinta foi considerada excelente, independentemente da presença ou não de óxidos. A etapa de fosfatização é uma das mais críticas, na visão dos clientes, e no presente caso foram obtidos cristais de fosfato de tamanho e aspectos adequados e semelhantes entre as amostras com e sem óxidos provenientes da estampagem a quente.

Tanto nos testes em câmara de névoa salina contínua, GM14872 e ISO11474, realizados em amostras pintadas, quanto no teste de dissolução anódica, das

amostras não pintadas, foi observado que aquelas não jateadas apresentaram maior resistência à corrosão.

Por meio dos testes eletroquímicos foi possível verificar que o potencial eletroquímico para dissolução das fases presentes nas amostras e a resistência de sua polarização aumentam, ou seja, os valores obtidos foram mais catódicos em relação aos das amostras que não passaram pelo processo de estampagem a quente, o que significa que são mais resistentes à corrosão.

Após o processo de estampagem a quente, de um modo geral, o aço apresentou maior resistência à corrosão. As películas de óxidos de metais como o Zn, formadas na superfície do aço, propiciam uma maior irregularidade do relevo da superfície, o que permite maior ancoragem mecânica da película de tinta, por consequência, reduz a velocidade com que a frente de corrosão avança, como observado em seções das amostras analisadas após dois anos do teste ISO11474.

REFERÊNCIAS

- 1 NADERI, M. Hot Stamping of Ultra High Strength Steels - Doktors der Ingenieurwissenschaften, Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Germany, november 2007.
- 2 MERKLEIN, M.; SVECB, T. Transformation Kinetics of the Hot Stamping Steel 22MnB5 in Dependency of the Applied Deformation on the Austenitic Microstructure - Conference Proceedings - IDDRG, Austria, June 2010, pp. 71-80.
- 3 KARBASIAN, H.; TEKKAYA, A. E. A Review on Hot Stamping. Journal of Materials Processing Technology 210 (2010) 2103–2118.
- 4 GMW14400 Pre-Coated or Uncoated Low Carbon, Heat-Treatable Boron Steel. General Motors Company – Worldwide Engineering Standards, Material Specifications, January 2011.
- 5 JEON, Y.P. et al. Experimental Analysis of Coating Layer Behavior of Al–Si Coated Boron Steel in a Hot Bending Process for IT Applications. Int J Adv Manuf Technol (2013) 67:1693–1700.
- 6 DRILLET, P. GRIGORIEVA, R. LEUILLIER, G. Study of Cracks Propagation Inside the Steel on Press Hardened Steel Zinc Based Coatings. In: GALVATECH'11, Plenary Lectures, 2011, Genova, Italy.
- 7 FAN, D. W. et al. Coating Degradation in Hot Press Forming. ISIJ International, v. 50, 2010, n. 4, pp. 561-568.
- 8 FADERL, J. et al. PHS-Ultraform® - Continuous Galvanizing Meets Press-Hardening - In: 2nd International Conference on Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, Lulea, Sweden, 2009, pp. 283-292.
- 9 FAN, D. W.; KIM, H. S.; DE COOMAN, B. C. A Review of the Physical Metallurgy Related to the Hot Press Forming of Advanced High Strength Steel - Material Technology, n° 3, 2009, pp. 241-248.
- 10 Norma NBR 10443 – Tintas – Determinação da Espessura da Película Seca – Método de Ensaio. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, ago. 1988.
- 11 Norma NBR 11003 - Tintas – Determinação da Aderência. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, abril/1990.
- 12 Norma ASTM D 1654 - Test method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments, 2008.
- 13 Norma ASTM B 117. American Society for Testing and Materials – Standard Test Method of Salt spray (fog) testing, 1995;

- 14 Norma GM 14872 – General Motors Engineering Standards Materials and Processes Procedures Accelerated Corrosion Test - Method B. July 2010.
- 15 Norma ISO 11474 – Corrosion of Metals and Alloys - Corrosion Tests in Artificial Atmosphere - Accelerated Outdoor Test by Intermittent Spraying of Salt Solution, 1993.
- 16 Norma NBR 7011 – Materiais Metálicos Revestidos por Pintura - Ensaio Não acelerado de Corrosão - Método de Ensaio. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, dezembro/1981.
- 17 DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. Proceedings of the Royal Society, v.128,
- 18 Norma ASTM G5 - Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, 2014.
- 19 LIN, C. S.; MESHII, M. The effect of steel chemistry on the formation of Fe-Zn intermetallic compounds of galvaneal-coated steel sheets, Metallurgical and Materials Transactions B, v.25b, p.721-730, October, 1994.
- 20 BIBIKOFF, Wladimir. 1985. Fosfatização a base de fosfato de zinco e zinco e ferro. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE, 4. São Paulo, 1985, Anais. São Paulo : ABTS, 1985. p. 275-284
- 21 FREEMAN, D. B. 1988. Phosphating and metal pre-treatment. 1st ed. New York : Industrial Press, 229p.
- 22 RAUSCH, Werner, 1990. The phosphating of metals. 1st.ed. Great Britain : Redwood Press, 416p.
- 23 FÜRBEETH, W.; STRATMANN, M. - The Delamination of Polymeric Coatings from Electrolytically Galvanized Steel - A Mechanistic Approach. Part 1: Delamination from a Defect with Intact Zinc Layer. CORROSION SCIENCE, v. 43, pp. 207-227, Feb./2001.
- 24 PARANHOS, R.M. V. Tese de Doutorado “Caracterização de Fases Intermetálicas Presentes em Aço Galvanizado por Imersão a Quente com Tratamento Térmico do Revestimento Metálico”. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Dezembro 2010.