

CARACTERIZAÇÃO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO ATMOSFÉRICA DE CHAPAS PLANAS DE AÇO GALVANIZADO COM REVESTIMENTO ORGANOMETÁLICO USADAS NA FABRICAÇÃO DE TANQUES DE COMBUSTÍVEL AUTOMOTIVOS¹

Patrícia Alves Saliba²

Vanessa de Freitas Cunha Lins³

Maria das Mercês Reis de Castro³

Milene Adriane Luciano⁴

Resumo

O trabalho teve como objetivo caracterizar e avaliar a resistência à corrosão de amostras de tanques de combustível automotivos em aço galvanizado e com revestimento organometálico. Amostras planas de aço galvanizado com revestimento organometálico de tanque combustível, provenientes de dois tipos de fabricantes, foram estudadas; e amostras de aço galvanizado foram utilizadas como referência. O teste cíclico acelerado SAE J2334, que fornece boa simulação do ambiente atmosférico marinho, foi utilizado no estudo e foi feita a caracterização dos revestimentos antes do teste de avaliação da resistência à corrosão. As amostras de aços galvanizados com revestimentos organometálicos, provenientes de dois tipos de fabricantes, apresentaram comportamento similar frente à corrosão, quando submetidas ao teste SAE J2334. Os aços galvanizados apresentaram uma resistência à corrosão inferior a dos aços galvanizados com revestimento organometálico.

Palavras-chave: Corrosão; Teste acelerado de corrosão; Tanques de combustível organometálicos.

CHARACTERIZATION AND ATMOSPHERIC CORROSION RESISTANCE OF SHEETS OF FLAT STEEL GALVANIZED ORGANOMETALLIC COATING USED IN THE MANUFACTURE OF AUTOMOTIVE FUEL TANKS

Abstract

This study aimed to characterize and to evaluate the corrosion resistance of automotive fuel tanks made of galvanized steel and galvanized steel with organometallic coating. Flat plates of galvanized steel with organometallic coating of the fuel tank, provided by two manufacturers, were studied; and galvanized samples were used as reference. The cyclic accelerated corrosion test SAE J2334, which provide good simulation of marine atmospheric, were used in the corrosion resistance evaluation. Furthermore, the characterization of the steel coatings was performed before and after the cyclic test. Samples of galvanized steel with coatings organometallic, provided by two manufacturers, showed similar behavior against corrosion when subjected to the SAE J2334 testing. The galvanized steel exhibited lower corrosion resistance than the galvanized steel with organometallic coating.

Key words: Corrosion; Accelerated corrosion test; Organometallic fuel tanks.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenharia Química. Mestre. Discente. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, Brasil.

³ Engenharia Química. Pós-doutora. Docente. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, Brasil.

⁴ Química. Mestre. Discente. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A indústria automobilística é um dos setores da economia no qual a competição é mais acirrada e enfrenta mais desafios. Atualmente, a habilidade em fornecer respostas rápidas às demandas do mercado, a partir do desenvolvimento e introdução de novos produtos, tem sido considerada como fator estratégico entre as empresas do ramo. Os fornecedores e as montadoras são assim, continuamente desafiados a suprir a demanda por melhor qualidade, menor custo e melhor eficiência, para as linhas de montagem automotivas.^(1,2)

O custo é o principal fator que deve ser levado em conta, visto que exerce maior impacto na competitividade. A China, por exemplo, produz peças e automóveis a preços extremamente baixos, em comparação aos praticados no Brasil e no mundo, e vem ganhando espaço cada vez maior nas importações brasileiras. Em relação à competitividade interna no Brasil, os fornecedores são constantemente pressionados pelas montadoras a terem seus preços diminuídos.

Além disso, questões ambientais têm se tornado cada vez mais importantes, não só no que diz respeito à poluição causada pelas emissões dos gases provenientes da combustão, mas também, em relação à reciclagem, tempo de vida, emissões evaporativas e uso de metais pesados na fabricação de veículos.

Segundo estudo realizado pela *Strategic Alliance for Steel Fuel Tanks – SASFT*,⁽³⁾ no que diz respeito ao tempo de vida dos automóveis, o órgão estadual americano, CARB, estipula que veículos leves devem durar no mínimo 15 anos ou rodar 150.000 milhas. Em relação aos veículos em fim de vida, também existem regulamentações que responsabilizam os produtores pela reciclagem das partes constituintes do automóvel. A Diretiva 2000/53/EC do Parlamento Europeu surge nesse cenário com grande reconhecimento internacional, inspirando outros países a adotarem suas práticas.⁽⁴⁾ No Brasil, a resolução do Conama No. 416/2009 - que dispõe sobre a prevenção da degradação ambiental causada por pneus inservíveis e sua destinação ambientalmente adequada, e dá outras providências - é a prática que mais se aproxima da Diretiva 2000/53/EC.

Na tentativa de produzir automóveis com maior qualidade, visto que as montadoras são muito exigentes em relação aos fabricantes de peças, a resistência à corrosão é uma importante propriedade a ser avaliada nos materiais usados na fabricação de automóveis. Isso é particularmente verdadeiro para veículos que operam em estradas tratadas com sal no inverno. Assim, materiais automotivos têm sido testados e avaliados em relação à resistência à corrosão. O caminho mais confiável para isso tem sido realizar vários testes, incluindo exposições estacionárias e móveis às condições de serviço, o que demanda tempo e dinheiro. Outra opção é realizar testes acelerados de corrosão em um tempo razoável e custo relativamente baixo, enquanto tentam fornecer uma comparação entre os materiais e simular condições naturais do ambiente, só que de forma bem mais agressiva.⁽⁵⁾

Segundo estudo realizado pela SASFT,⁽³⁾ em relação ao tanque combustível, o aço de baixo carbono foi a escolha global pela maioria dos fabricantes no século 20. Chapas de aço revestidas com 90% chumbo e 10% estanho, chamadas de *terne coated steel*, foram largamente utilizadas, devido ao baixo custo e efetiva proteção contra a corrosão causada pelo ambiente externo (umidade, pedras, salinidade) e interno (gasolina e diesel). Apesar do sucesso histórico do *terne coated steel* para tanques automotivos, as seguintes questões causaram uma significativa mudança no material usado para esse tipo de aplicação e no tipo de revestimento aplicado no aço:

- pressões legislativas para reduzir o uso de metais pesados na fabricação e reciclagem de tanques;
- requerimento de aumentar a durabilidade, como resultado de ambientes corrosivos cada vez mais severos, tal como o uso de sal nas estradas e utilização de tanques *flex*; e
- emergência e crescimento de tanques combustíveis plásticos, altamente duráveis (PEAD).

Atualmente, os tanques de combustível automotivos são feitos de aço ou plástico. Os requisitos de desempenho desses materiais continuam aumentando. Ambos tiveram boas razões para serem desenvolvidos, mas a escolha pelo plástico começa a ser questionada, em virtude das exigências de reciclabilidade, emissões de hidrocarbonetos e aumento do custo de matéria prima. O aço, por outro lado, não apresenta esses problemas, mas precisa provar sua capacidade de atender aos crescentes requisitos de desempenho, conforme as diretrizes da CARB. Em resposta a essa demanda, vários aços e revestimentos foram desenvolvidos para aplicação em tanques de combustível.

No presente trabalho, foram estudadas amostras planas de tanques de combustível automotivos, disponíveis comercialmente, em aço baixo carbono, pré-pintados, galvanizados por imersão a quente e posterior tratamento térmico (*hot dipped galvanized* – HDG-GA), e com pintura epóxi organometálica rica em alumínio. Esses são a mais nova geração de tanques metálicos, que atendem às rigorosas normas ambientais americanas e europeias, estão sendo desenvolvidos com tecnologia brasileira, e já estão sendo exportados para a América do Sul e Europa.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais Utilizados

No presente trabalho, foram estudadas amostras planas e retangulares de 10 mm x 15 mm de dimensão, de aço EEP, conforme a norma NBR 5915.⁽⁶⁾ De acordo com esta norma, este aço é destinado à fabricação de chapas finas de aço carbono laminadas a frio, para a estampagem extra profunda (EEP).

O aço estudado é um aço com baixo teor de carbono não apresentando elevada resistência à corrosão em ambientes atmosféricos naturais, necessitando de proteção contra a corrosão, como por exemplo, revestimentos protetores.⁽⁷⁾

As amostras que foram analisadas, além do substrato citado anteriormente, dividiram-se em dois grupos, segundo o revestimento:

- amostras de aço *hot dipped galvanized* (HDG-GA), que foram utilizadas como referência; e
- amostras de aço HDG-GA com revestimento organometálico, provenientes do reservatório do tanque de combustível.

As amostras organometálicas foram retiradas de chapas planas ou *blanks* fabricados e revestidos industrialmente, e que se encontram disponíveis comercialmente para a produção de tanques de combustível. Dois tipos de fabricantes, denominados A e B, forneceram as chapas, que foram escolhidas de modo a serem as mais representativas o possível da população de *blanks* dos fabricantes, e de forma que possuísem homogeneidade e ausência de defeitos a olho nu. O processo industrial de revestimento do substrato de aço dos *blanks* foi realizado, primeiramente, por galvanização por imersão a quente de ambas as faces do material e posterior

tratamento térmico. Em seguida foi aplicado o revestimento organometálico, em ambas as faces dos *blanks*, utilizando-se rolos.

2.2 Caracterização das Amostras Antes dos Testes de Corrosão

Apenas as amostras organometálicas foram caracterizadas, sendo que, foi informado pelo fabricante que as amostras de aço HDG-GA, utilizadas como referência, possuíam massa de camada de revestimento metálico nominal de 35g/m². A caracterização das amostras organometálicas foi feita segundo a massa e espessura de camada de revestimento organometálico e de zinco, composição química e morfologia superficial. Além disso, a documentação fotográfica de todas as amostras foi realizada antes dos testes.

2.3 Preparação dos Corpos de Prova para os Testes de Corrosão

Parte das amostras dos dois grupos, A e B, foi submetida à incisão na face superior do revestimento, sendo que essa incisão teve como objetivo simular a parte externa do tanque de combustível automotivo organometálico com defeito, e avaliar o avanço e a penetração da corrosão. As amostras que tiveram seus revestimentos riscados foram danificadas mecanicamente com ferramenta de usinagem, com ponta de carbeto de tungstênio, até atingir o metal base. Assim, houve também exposição do substrato ao meio corrosivo e escorrimento de qualquer condensado, formado sobre a superfície, ao longo do comprimento do risco.

Os corpos de prova, utilizados como referência, não foram riscados, e todas as amostras utilizadas no estudo, tiveram suas bordas revestidas com uma demão de tinta resistente aos meios em questão. Ao serem riscadas, as amostras foram testadas o mais rapidamente possível.

Antes do teste, os corpos de prova foram devidamente desengraxados e limpos. O desengraxamento foi uma importante etapa no processo de preparação das amostras organometálicas, pois foi identificada na superfície destas amostras a presença de um lubrificante seco, chamado de *dry lub*, que poderia influenciar o resultado. Este tipo de lubrificante é largamente utilizado na fabricação de tanques pré-pintados, pois evita a danificação do revestimento durante o processo de estampagem.

2.4 Teste Acelerado Cíclico de Corrosão SAE J2334

O teste SAE J2334⁽⁸⁾ foi escolhido devido ao fato de ser conhecido por simular de forma adequada o mecanismo corrosivo do ambiente atmosférico, e por ser um teste desenvolvido pela *Society of Automotive Engineers* (SAE), que é uma associação de alcance mundial, sendo o teste bastante difundido entre as empresas automotivas. Tal teste consistiu em colocar os corpos de prova de aço galvanizado e os galvanizado e com revestimento organometálico, com e sem incisão, espaçados uns dos outros com uma inclinação de 15° da vertical, e submetê-los a repetidos ciclos de 24 horas. Cada ciclo teve o seguinte procedimento de execução:

- 1ª etapa – 6 horas de exposição em câmara úmida com 100% de umidade relativa e à temperatura de 50°C ± 2°C;
- 2ª etapa – 15 minutos de aplicação de solução salina (solução 0,5% m/v de NaCl + 0,1% m/v de CaCl₂ + 0,075% m/v de NaHCO₃) à temperatura de ambiente; e

- 3^a etapa – 17 horas e 45 minutos de secagem a 50% de umidade relativa e à temperatura de 60 °C ± 2 °C.

A duração do teste SAE J2334 foi de 60 ciclos, sendo as amostras com e sem incisão. Sabe-se que quando o teste acelerado possui duração de 80 ciclos isso equivale à simulação de um tempo de vida de aproximadamente 10 anos⁽³⁾. Assim, considerando-se uma relação linear entre o número de ciclos e equivalência de tempo de vida, 60 ciclos devem representar um tempo de vida de aproximadamente 7,5 anos.

Nesse teste foram empregadas duas câmaras: Atlas, modelo CCX (umidade saturada e pulverização de solução salina); e Satake (umidade não saturada e temperatura controlada). Durante os fins de semana e feriados as amostras permaneceram na câmara Satake.

3 RESULTADOS

As caracterizações realizadas na camada galvanizada das amostras organometálicas, utilizando-se MEV e GDOES, revelaram que a espessura de revestimento metálico, em ambas as faces, é maior para as amostras tipo A. Além disso, a massa de revestimento metálico, em ambas as faces também é maior para estas amostras.

Ao caracterizar-se a camada organometálica, verificou-se que a espessura e massa de revestimento, em ambas as faces, também foram maiores para as amostras tipo A.

Os resultados da análise semi-quantitativa de composição realizada usando-se Espectroscopia de Energia Dispersiva indicaram a presença significativa de alumínio na camada organometálica, nas amostras tipo A e B, além de carbono, níquel, flúor, silício, sódio, fósforo, oxigênio e magnésio.

O aspecto dos corpos de prova galvanizados, e galvanizados e com revestimento organometálico, riscados e não riscados, durante e após o teste de corrosão SAE J2334, encontra-se na Figura 1.

TESTE ACELERADO CÍCLICO DE CORROSÃO SAE J2334						
Aspecto inicial	Após 24 horas	Após 192 horas	Após 800 horas	Após 1200 horas	Após 1440 horas	
R						
A						

Figura 1. Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA e HDG-GA, riscados e não riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 60 ciclos do teste acelerado de corrosão SAE J2334.

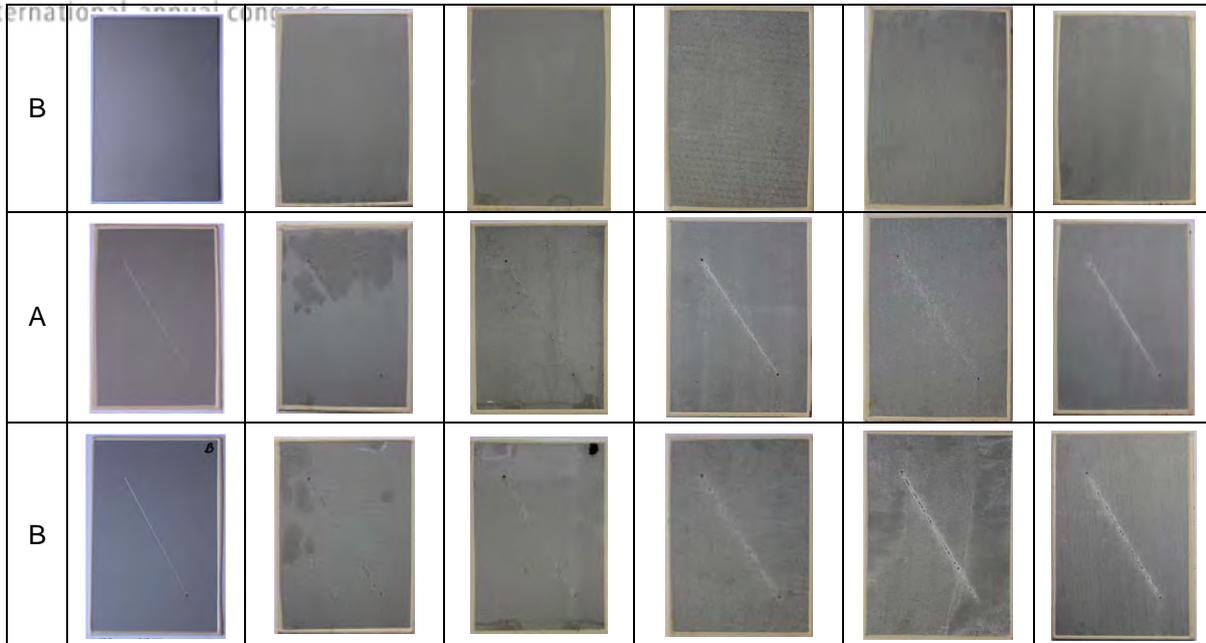


Figura 1. Aspecto de corpos de prova de aços HDG-GA e HDG-GA, riscados e não riscados e com revestimento organometálico, tipo A e tipo B, submetidos a 60 ciclos do teste acelerado de corrosão SAE J2334. (Continuação)

4 DISCUSSÃO

O teste SAE J2334 apresenta uma boa simulação do mecanismo corrosivo da atmosfera, especialmente, da atmosfera marinha, uma das mais agressivas, devido à alternância da temperatura e umidade ao longo de 24 horas, e à presença de baixa carga de sais na névoa, especialmente, o NaCl.⁽⁹⁻¹¹⁾

As amostras de aço HDG-GA sem incisão, utilizadas como referência, apresentaram, após 24 horas de exposição (primeiro ciclo), a superfície coberta por oxidação branca e alguns pontos de oxidação vermelha. No final do teste, ou seja, após 1440 horas (60 ciclos), a superfície já estava coberta por oxidação vermelha, com destacamento dos produtos de corrosão da superfície do material e sem oxidação branca. Sugere-se que o desaparecimento dos produtos de corrosão branca foi causado pela dissolução desses, expondo o ferro do metal base, tornando-se propícia a sua oxidação, com posterior formação de produtos de oxidação vermelha.⁽¹¹⁾

As amostras de aço HDG-GA com revestimento organometálico e sem incisão, A e B, obtiveram resultados semelhantes entre si, frente ao teste. Após 24 horas surgiram os primeiros pontos de oxidação branca e, posteriormente, essa corrosão branca não avançou significativamente. Não foi observada corrosão vermelha ao longo do teste, nem formação de bolhas, nem destacamento do revestimento.

Sabe-se que a corrosão branca é formada por meio do processo corrosivo atmosférico de revestimentos à base de zinco, sendo o ZnO e o $Zn(CO)_3(OH)_6 \cdot H_2O$, os compostos mais representativos do produto de corrosão.⁽¹²⁾ Como o teste cíclico acelerado SAE J2334 simula um ambiente atmosférico, sugere-se que estas espécies também foram formadas durante o teste. Porém, segundo Chen *et al.*⁽¹³⁾, quando o zinco foi exposto à atmosfera marinha, três diferentes produtos de corrosão, denominados $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ e $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$, foram encontrados após longos períodos de exposição. Como as condições da câmara tentam simular um ambiente atmosférico marítimo e

os 60 ciclos do teste correspondem a um tempo de vida equivalente de 7,5 anos, que é considerado um longo período de exposição, é mais provável que as espécies $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ e $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ estejam presentes no produto de corrosão branca formado nas amostras. Já a espécie $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$ deve ser desconsiderada pois, no caso do teste acelerado SAE J2334, os íons SO_4^{4-} , que favorecem a formação do composto, não estão presentes na névoa.

No caso das amostras organometálicas, o revestimento galvanizado situa-se abaixo do revestimento organometálico. Como é necessário o contato material e elétrico dos agentes agressivos (água, de íons e de oxigênio) com a camada de zinco, para a formação de produtos de corrosão branca, sugere-se que ocorreu difusão desses agentes agressivos, provavelmente, através das heterogeneidades presentes na camada organometálica. Essas heterogeneidades são geralmente constituídas de poros, contaminantes, solventes retidos e pigmentos/resinas, que podem facilitar o transporte destas espécies presentes no meio até a interface organometálico/zinco.^(14,15) A Figura 2 ilustra tal fato.

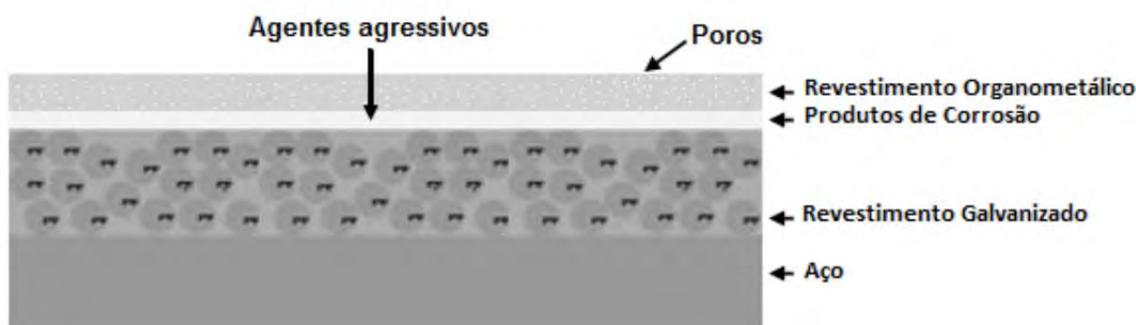


Figura 2. Representação esquemática do mecanismo de formação da corrosão branca nas amostras organometálicas sem incisão.

Apesar da presença da oxidação branca, a resistência à corrosão das amostras de aço HDG-GA com revestimento organometálico e sem incisão foi bem maior em comparação à resistência das amostras de aço HDG-GA sem incisão, o que é devido, primariamente, à presença do revestimento extra nas amostras organometálicas.⁽¹⁶⁾ Além disso, o zinco sofre corrosão em ambiente úmido, enquanto que o revestimento organometálico é mais resistente à corrosão.

As amostras de aço HDG-GA com revestimento organometálico e com incisão, A e B, também obtiveram resultados semelhantes entre si, frente ao teste. Após 24 horas de teste, surgiram, fora da região da incisão, os primeiros pontos de oxidação branca e, posteriormente, esta corrosão branca avançou pouco. Não houve, na região fora da incisão, formação de produtos de corrosão vermelha ao longo do teste, nem formação de bolhas, nem destacamento do revestimento.

Na região da incisão em relação à região fora da incisão das amostras de aço HDG-GA com revestimento organometálico, percebe-se que houve um maior acúmulo de produtos de corrosão branca ao final do teste. O maior grau de corrosão branca se deve ao fato da camada de zinco estar diretamente exposta na região do risco, facilitando a oxidação desta; e ao fato da camada de zinco corroer preferencialmente em relação ao substrato metálico exposto na região da incisão (proteção catódica). Em relação à corrosão vermelha, foi observada, na região da incisão, a formação de alguns pontos de corrosão vermelha. Sugere-se que os produtos de corrosão branca, inicialmente formados na região da incisão, se dissolveram ou perderam a aderência, com o passar do tempo, devido aos repetidos

ciclos de secagem e umidificação, expondo o substrato metálico ao meio corrosivo.⁽¹⁵⁾ Ao ser exposto, os átomos de ferro presentes no aço foram oxidados, caracterizando uma corrosão de cor avermelhada, sendo o $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, o composto mais característico.⁽¹¹⁾ A Figura 3 ilustra o que foi dito. Porém, não houve avanço nem penetração da corrosão vermelha, a partir da incisão.

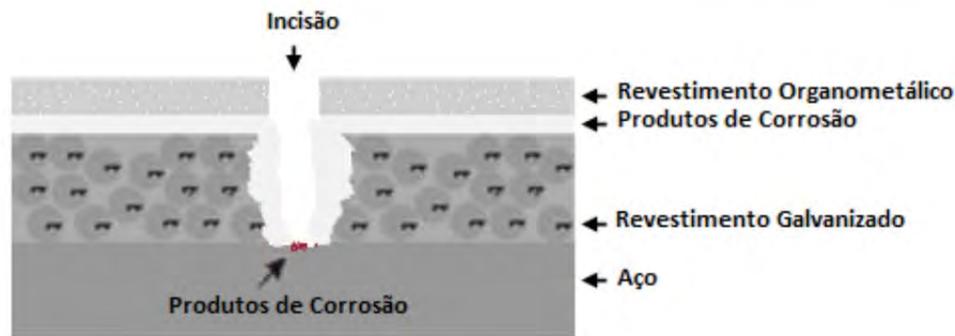


Figura 3. Representação esquemática do mecanismo de formação da corrosão branca e vermelha nas amostras organometálicas com incisão.

Desse modo, mesmo com a presença de defeito no revestimento, as amostras organometálicas com incisão apresentaram maior resistência à corrosão do que as amostras apenas galvanizadas. Assim, o alto grau de deterioração das amostras de aço HDG-GA confirma a severidade do teste e a boa resistência das amostras organometálicas, com ou sem incisão.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados do teste de corrosão SAE J2334, que apresentam boa simulação da corrosão atmosférica a que a parte externa do tanque de combustível está sujeita, conclui-se que não é recomendado o uso de aço baixo carbono apenas galvanizado, como matéria prima para a fabricação de tanques combustíveis automotivos.

Verificou-se que o revestimento extra, do tipo organometálico, aumentou consideravelmente a resistência à corrosão do aço HDG-GA, no teste SAE J2334, mesmo na presença de defeitos (incisão), sendo observada apenas corrosão branca e alguns pontos de corrosão vermelha na região da incisão, não havendo avanço nem penetração da corrosão a partir da incisão.

Apesar da espessura de camada de zinco e de revestimento organometálico, do peso de camada e do teor de alumínio das amostras organometálicas serem diferentes, o desempenho de ambas as amostras frente ao teste cíclico SAE J2334, foi praticamente o mesmo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, CNPq e Fapemig pelo apoio.

REFERÊNCIAS

- 1 CANGÜE, F. J. R. (2002). **Propagação de trinca de fadiga em aços bifásicos para rodas automobilísticas**. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO, Ouro Preto. 177p.

- 2 SUZUKI, C. E. T. (2007). **Estudo comparativo de alternativas para o desenvolvimento, projeto e fabricação de tanques de combustível para automóveis de passageiros dentro da General Motors do Brasil.** DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA AUTOMOTIVA - ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, São Paulo. 119p.
- 3 STRATEGIC ALLIANCE FOR STEEL FUEL TANKS (2004). **Evaluation of the corrosion durability of steel systems for automobile fuel tanks.** Acessado em 24 de Outubro de 2012, em www.sasft.org.
- 4 SMINK, C. K. (2006). **Vehicle recycling regulations: lessons from Denmark.** Journal of Cleaner Production, 15: 1135 – 1146.
- 5 LEBOZEC N.; BLANDIN N., THIERRY D. (2008). **Accelerated corrosion tests in the automotive industry: A comparison of the performance towards cosmetic corrosion.** Materials and Corrosion, 59: 889 – 894.
- 6 NBR 5915 (2003). **Chapas finas a frio de aço carbono para estampagem.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro.
- 7 MA, Y., Li, Y., WANG, F. (2009). **Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content.** Corrosion Science: 51, 997–1006.
- 8 SAE J2334 (2003). **Laboratory cyclic corrosion test.** SAE - Society of Automotive Engineers.
- 9 LEBOZEC N.; BLANDIN N., THIERRY D. (2008). **Accelerated corrosion tests in the automotive industry: A comparison of the performance towards cosmetic corrosion.** Materials and Corrosion, 59: 889 – 894.
- 10 LEBOZEC, N., THIERRY, D. (2010). **Influence of climatic factors in cyclic accelerated corrosion test towards the development of a reliable and repeatable accelerated corrosion test for the automotive industry.** Materials and Corrosion: 61, 845 – 851.
- 11 SØRENSEN, P. A., KIIL, S., DAM-JOHANSEN, K., WEINELL, C. E. (2009). **Anticorrosive coatings: a review.** Journal of Coating Technology Research, 6: 135–176.
- 12 PIMENTA, E. P. S., ALVARENGA, E. A. (2010). **Influência de manchas na superfície da camada de zinco na fosfatização, pintura e resistência à corrosão de aços galvanizados.** Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração, 6: 245-251.
- 13 CHEN, Y. Y., CHUNG, S. C., SHIH, H. C. (2006). **Studies on the initial stages of zinc atmospheric corrosion in the presence of chloride.** Corrosion Science, 48: 3547 – 3564.
- 14 ALVARENGA, E. A. (2007). **Influência do substrato metálico e da camada de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizados e pintados.** TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MINAS - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Belo Horizonte. 233p.
- 15 JIANG, L., WOLPERS, M., VOLOVITCH, P., OGLE, K. (2012). **An atomic emission spectroelectrochemical sstudy of passive film formation and dissolution on galvanized steel treated with silicate conversion coatings.** Surface & Coatings Technology, 206: 3151–3157.
- 16 BANDYOPADHYAY, N., JHA, G., SINGH, A. K., ROUT, T. K., RANI, N. (2006). **Corrosion behaviour of galvanized steel sheet.** Surface & Coatings Technology: 200, 4312– 4319.