

# AValiação DO SISTEMA ZN-CR III-REVESTIMENTO ORGÂNICO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Fernanda Martins Queiroz <sup>1</sup>Cecília Inês Elsner <sup>2</sup>Célia Regina Tomachuk <sup>3</sup>Alejandro Ramón Di Sarli <sup>4</sup>Isolda Costa <sup>5</sup>

## Resumo

O controle da corrosão de aço eletrolgalvanizado empregando soluções à base de sais de Cr VI é amplamente conhecido e estudado. No entanto, pesquisadores vêm buscando alternativas para substituir estes sais já que diretrizes ambientais e industriais exigem que sejam banidos. Os revestimentos de conversão à base de Cr III têm mostrado um desempenho compatível aos baseados em Cr VI. Neste trabalho são utilizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em NaCl 0,05 mol/L e em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/L, durante o tempo de imersão, para avaliar a resistência à corrosão de aço eletrolgalvanizado revestido com tratamento à base de Cr III e pintado com três diferentes revestimentos orgânicos. Os revestimentos orgânicos são caracterizados por sua adesão. Os resultados mostram um comportamento semelhante para os três revestimentos e, apesar de uma segunda constante de tempo ter sido observada nos ajustes de EIE, os valores de R<sub>2</sub> indicam uma baixa velocidade de corrosão. O sistema Zn – Cr III – revestimento orgânico é compatível ao sistema Zn – Cr VI – revestimento orgânico, para o período de imersão considerado.

**Palavras-chave:** Espectroscopia de impedância eletroquímica; Cromo trivalente; Aço eletrolgalvanizado; Revestimento orgânico.

## EVALUATION OF ZN-CR III-ORGANIC COATING BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

### Abstract

Corrosion control of electrogalvanized steel employing Cr VI based treatments is widely known and studied. However, researchers have been trying to find out alternatives to replace these salts once they must be banned in accord to environmental and industrial guidelines. Cr III – based conversion coatings have shown performance compatible to Cr VI – based treatments. In this work, EIS measurements are performed in NaCl 0,05 mol/L and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/L, during the immersion time, to evaluate the corrosion resistance of electrogalvanized steel passivated with Cr III – based conversion treatment and painted with three different organic coatings. The organic coatings are characterized by their adherence. The results show a similar behavior for the three coatings and, despite a second constant time has been pointed by the EIS fitting, the R<sub>2</sub> values indicate a low corrosion rate. The system Zn – Cr III – organic coating is compatible to the system Zn – Cr VI – organic coating, for the immersion period considered.

**Key words:** Electrochemical impedance spectroscopy; Trivalent chromium; Electrogalvanized steel; Organic coating.

<sup>1</sup>Engenheira Química, Pós-doutoranda do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais – CCTM, Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, Cep 05508-000, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: [mq\\_fernanda@yahoo.com.br](mailto:mq_fernanda@yahoo.com.br)

<sup>2</sup>Doutora, Investigadora Independente do Conicet no Centro de Investigación y Desarrollo de Tecnología de Pinturas – CIC-CONICET, Av. 52, 121 y 122, CP 1900, La Plata, Argentina. E-mail: [anelpire@cidepint.gov.ar](mailto:anelpire@cidepint.gov.ar)

<sup>3</sup>Química Industrial, Pós-doutoranda do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais – CCTM, Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, Cep 05508-000, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: [tomazuk@gmail.com](mailto:tomazuk@gmail.com)

<sup>4</sup>Doutor, Investigador Principal da CIC, Diretor do CIC-CONICET, Av. 52, 121 y 122, CP 1900, La Plata, Argentina. E-mail: [ardisarli@cidepint.gov.ar](mailto:ardisarli@cidepint.gov.ar)

<sup>5</sup>Engenharia Química, Doutora, Pesquisadora Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais – CCTM, Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, Cep 05508-000, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: [icosta@ipen.br](mailto:icosta@ipen.br)

## I INTRODUÇÃO

Os revestimentos de zinco, largamente utilizados na proteção contra a corrosão, são extremamente ativos e, por essa razão, passam pelos chamados tratamentos de conversão, ou passivação, que aumentam sua vida útil.<sup>(1)</sup>

Os tratamentos de conversão à base de sais de Cr VI ainda são permitidos no Brasil, porém diretrizes européias, sempre atentas aos aspectos ecológicos, vêm restringindo sua aplicação e as indústrias fabricantes e usuárias desses processos devem acatar tais restrições.<sup>(2,3)</sup> É por esse motivo que, atualmente, estão surgindo novas formulações de passivantes para camadas de zinco.<sup>(4-7)</sup>

Silicatos, silanos e metais de terras raras vêm sendo as alternativas mais estudadas para substituição do Cr VI.<sup>(8-12)</sup> No entanto, ainda são necessários ajustes nas composições e parâmetros de aplicação desses banhos o que limita o uso industrial.

Assim, apesar da busca constante por alternativas totalmente isentas de sais de cromo, a utilização do cromo trivalente ainda se destaca como a melhor opção ao cromo hexavalente e vem sendo continuamente estudada e aperfeiçoada.<sup>(6,7)</sup> Esses trabalhos<sup>(6,7)</sup> indicam o interesse no mundo científico e tecnológico com relação à melhoria das características das camadas de conversão à base de sais de cromo trivalente, uma vez que as mesmas passaram a ser encaradas como substitutas para as camadas de conversão à base de sais de cromo hexavalente por não serem consideradas tóxicas ao homem e nem ao meio ambiente.

Além do tratamento de passivação, as superfícies zincadas podem receber revestimentos orgânicos, tanto com a finalidade de proteção frente à corrosão quanto estética. Diversos são os estudos que consideram a proteção de superfícies zincadas por revestimentos orgânicos (sistemas duplex);<sup>(13-16)</sup> já estudos dos sistemas zinco – camada de conversão – pintura, apresentam-se em menor quantidade.<sup>(17-19)</sup> Para ambos os casos a principal técnica empregada é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar, mediante o emprego de técnicas de EIE, o comportamento de corrosão de aço eletrolgalvanizado passivado em banho à base de Cr III e pintado com revestimento orgânico.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os corpos de prova (cps) de aço-carbono AISI 1010 foram preparados eletrodepositando, a partir de um banho alcalino comercial, isento de cianeto, uma camada de zinco de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ . Na sequência, parte dos cps foram passivados com banho à base de sais de Cr VI e parte com banho à base de sais de Cr III. A concentração de íons Cr VI na camada de passivação, obtida do banho à base de sais de Cr III, foi determinada pelo método colorimétrico utilizando difenilcarbazida como agente cromogênico e com auxílio de um espectrofotômetro UV DR Lange Lasa 100. O kit de análise para cromo utilizado é o LCK 313. Para tal, cps passivados tiveram

o Cr VI extraído da camada fervendo peças com área conhecida, em água, por um período de 10 minutos. Ao término desse período, as peças foram removidas, enxaguadas e o extrato teve seu volume reduzido de forma a permitir avolumá-lo para balão de 50 mL. Uma alíquota de 2 mL foi adicionada à solução da cubeta do kit LCK 313 e a leitura de Cr VI foi efetuada no espectrofotômetro no comprimento de onda de 540 nm de acordo com o protocolo EN ISO 3613:2010.<sup>(20)</sup> Para os cálculos foram consideradas a leitura obtida do espectrofotômetro UV, as áreas das amostras e a diluição do extrato aquoso. Esse método é aplicado para a quantificação de amostras com baixas concentrações de cromo hexavalente devido a sua alta sensibilidade e seletividade.

Os revestimentos orgânicos foram preparados a partir de três resinas poliuretânicas, aplicados com pincel e secos ao ar por um período de 24 horas. Em seguida os mesmos foram mantidos em estufa a  $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$ , por 2 horas, para cura completa. As medidas de espessura foram efetuadas com o Elcometer 300 e a porosidade foi avaliada conforme estipula a norma ASTM D 5162:2008<sup>(21)</sup> com um detector de porosidade Elcometer Holitecor aplicando uma voltagem máxima de 2.500 V. A aderência do revestimento foi medida pelo método *tape test* conforme ASTM D 3359:2009.<sup>(22)</sup> As medidas eletroquímicas foram obtidas em uma célula convencional, de três eletrodos, obtida pela fixação de um tubo de acrílico sobre a superfície pintada, que definia uma área de 15,9  $\text{cm}^2$ , para o eletrodo de trabalho. Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado e, como contraeletrodo, uma malha de platina-ródio disposta paralelamente à superfície pintada. Os eletrólitos foram cloreto de sódio 0,05 mol/L e sulfato de sódio 0,1 mol/L. As películas passivas, sem revestimento, também foram avaliadas em meio de cloreto e de sulfato, nas mesmas concentrações, diariamente, até quatro dias de imersão.

Os espectros de impedância são obtidos utilizando um analisador de respostas de frequência Solartron FRA 1255 acoplado a um potenciostato Solartron EI 1286, controlado pelo programa Zplot<sup>®</sup>. A varredura de frequência é de  $10^5$  Hz a  $10^{-2}$  Hz com amplitude de 15 mV e 10 pontos por década. Todos os experimentos foram realizados em uma gaiola da Faraday e a temperatura do laboratório era controlada em  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ .

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Caracterização das Camadas de Passivação e dos Revestimentos Orgânicos

Tanto para os cps passivados com Cr VI quanto para os cps passivados com Cr III a camada apresentou-se iridescente. A determinação da concentração de Cr VI, presente na camada de conversão, obtida com banho à base de sais de Cr III, apresenta como resultado  $0,062 \pm 0,001 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

As camadas de revestimento orgânico foram medidas para todos os cps com espessuras de  $(80 \pm 5) \mu\text{m}$ . Em nenhum painel são detectados poros a 2.500 V, antes ou após a imersão em solução de cloreto ou sulfato. Isto significa que toda a superfície da estrutura da película de tinta apresenta uma continuidade adequada, o que não é modificado pelas condições de imersão.

Vale ressaltar que a película seca dos revestimentos orgânicos é caracterizada por medidas de espessura e pela presença de porosidade, visando garantir espessuras equivalentes e ausência de poros, o que acarretaria em falhas precoces do revestimento e tornaria a comparação inviável.

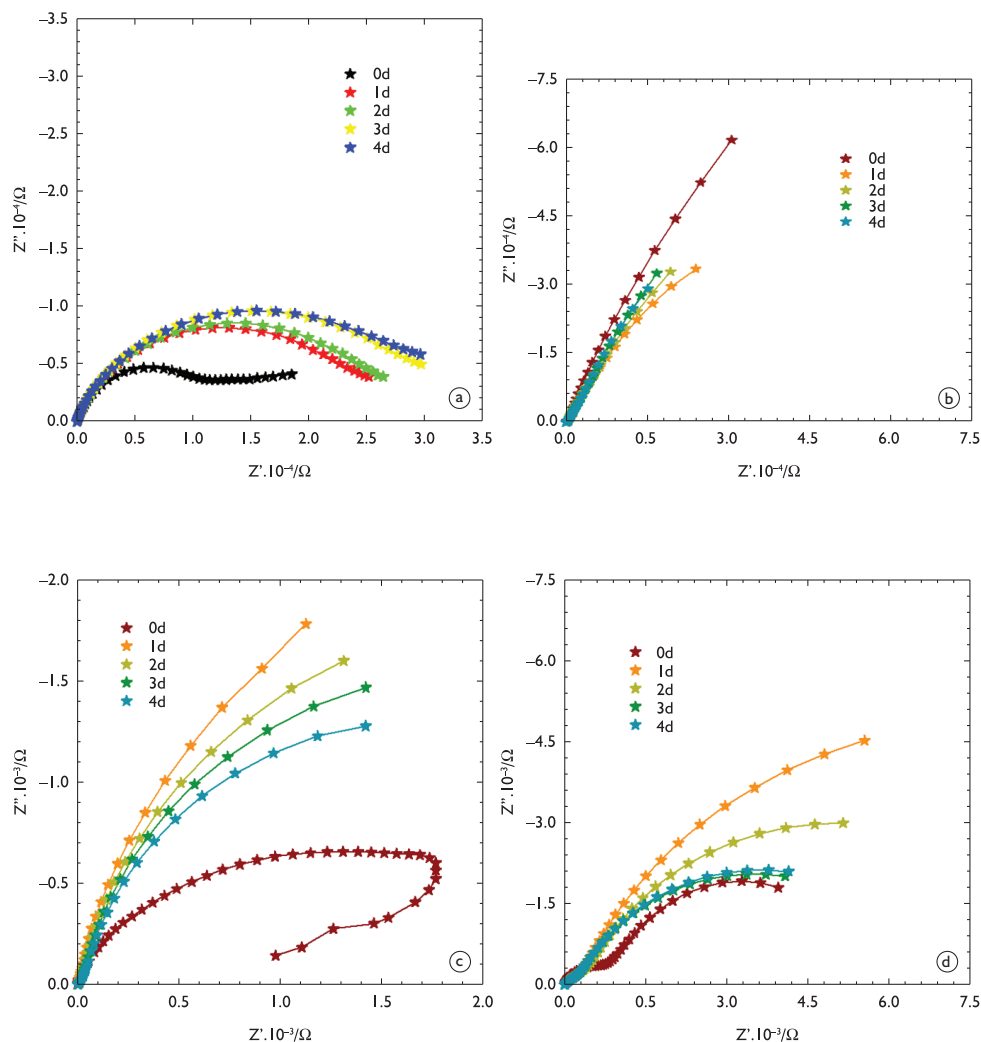
Durante todo o período de imersão os revestimentos permaneceram intactos. Não houve evidências, durante as observações realizadas à vista desarmada, da presença de corrosão.

Quanto à aderência, os resultados não são satisfatórios, tanto antes quanto após a imersão, para todos os sistemas. A perda de adesão (delaminação) na interface tinta/camada de conversão pode ser atribuída à quebra de

ligações químicas entre a camada do polímero e a superfície da camada de conversão, um efeito conhecido como “adesão úmida”. Tal efeito tem sido relacionado com rearranjos na estrutura da membrana, devido à pressão da absorção de água,<sup>(23)</sup> bem como para o caráter fortemente dielétrico da água, que atua como um plastificante, e pode modificar as forças coesivas intermoleculares. Este último tipo de plastificação é particularmente importante em revestimentos anticorrosivos, uma vez que o aumento de oxigênio, água e a permeação de íons diminui a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

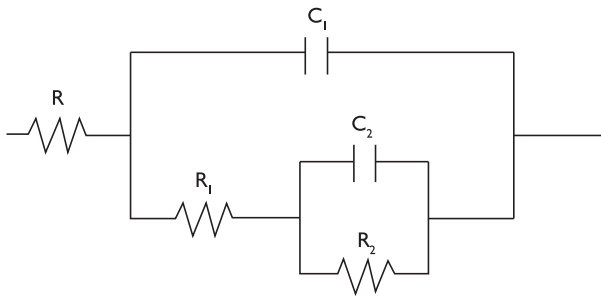
### 3.2 Caracterização Eletroquímica

A Figura 1 apresenta os diagramas de Nyquist, obtidos dos ensaios de EIE, durante a imersão em meio de cloreto e de sulfato, para os cps eletrozincados e passivados, com banhos à base de sais de Cr III e de sais de Cr VI, sem pintura.



**Figura 1.** Diagramas de Nyquist para as superfícies eletrozincadas: (a) e (c) passivadas com banho à base de Cr III; (b) e (d) passivados com banho à base de Cr VI.

Em meio de cloreto, o Cr VI apresenta valores de impedância superiores aos do Cr III, o que já era esperado, uma vez que uma das maiores dificuldades em substituir os sais de Cr VI é seu bom desempenho. Para o período estudado, houve uma estabilização das respostas de impedância, nas últimas 48 horas de imersão, em meio de cloreto. Já em meio de sulfato, ambos os passivantes apresentam a mesma tendência, do início até o terceiro dia de imersão. Do terceiro para o quarto dias, a impedância da camada obtida a partir de Cr VI tende a estabilizar, enquanto que a obtida a partir de Cr III continua diminuindo. Para todos os casos os valores de impedância são superiores para o Cr VI.



**Figura 2.** Circuito equivalente clássico para ajuste de resultados de EIE de revestimentos.<sup>(18,23)</sup>

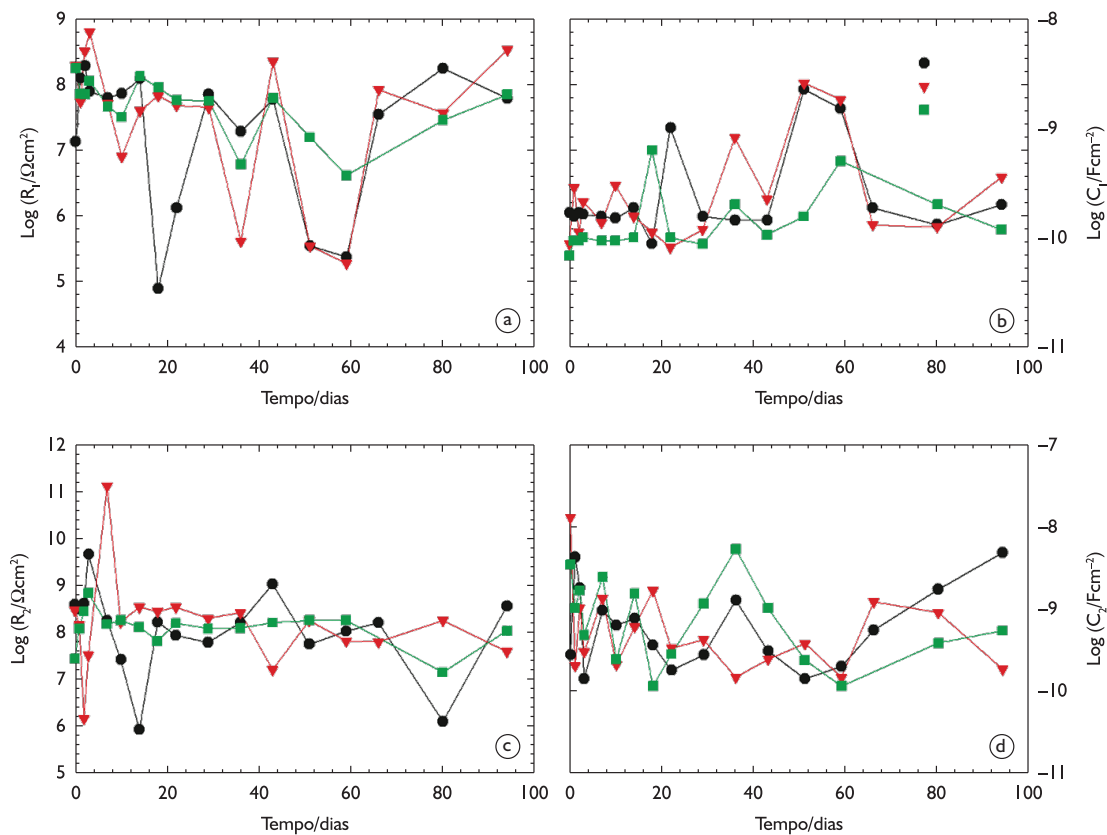
Os ajustes dos resultados de EIE, para os sistemas Zn – Cr III – revestimento orgânico e Zn – Cr VI – revestimento orgânico, foram realizados considerando um circuito equivalente clássico, apresentado na Figura 2.<sup>(18,24)</sup>

As Figuras 3a-d e 4a-d e as Figuras 5a-d e 6a -d, apresentam a evolução dos parâmetros  $\log R_1$ ,  $\log C_1$ ,  $\log R_2$  e  $\log C_2$ , para os sistemas Zn – Cr III – revestimento orgânico e Zn – Cr VI – revestimento orgânico, para as três tintas, em meio de cloreto e em meio de sulfato, respectivamente.

#### 4 DISCUSSÃO

A baixa aderência apresentada pelos revestimentos é bastante comum em sistemas poliuretânicos aplicados sobre os substratos em estudo. Estes revestimentos protegem basicamente pelo efeito barreira, que é muito bom, e compensa a baixa aderência conferindo alta proteção quando presentes. Assim, não é possível considerar que as camadas de conversão tenham conferido melhora na aderência dos revestimentos.

No que se refere ao estudo dos passivantes imersos em cloreto, sem revestimento orgânico, apesar de os resultados terem sido superiores para as camadas



**Figura 3.** Evolução dos parâmetros: (a)  $\log R_1$ , (b)  $\log C_1$ , (c)  $\log R_2$  e (d)  $\log C_2$ , para o sistema Zn – Cr III – revestimento orgânico pintados com três tintas, após imersão em solução 0,05 mol/L de NaCl.

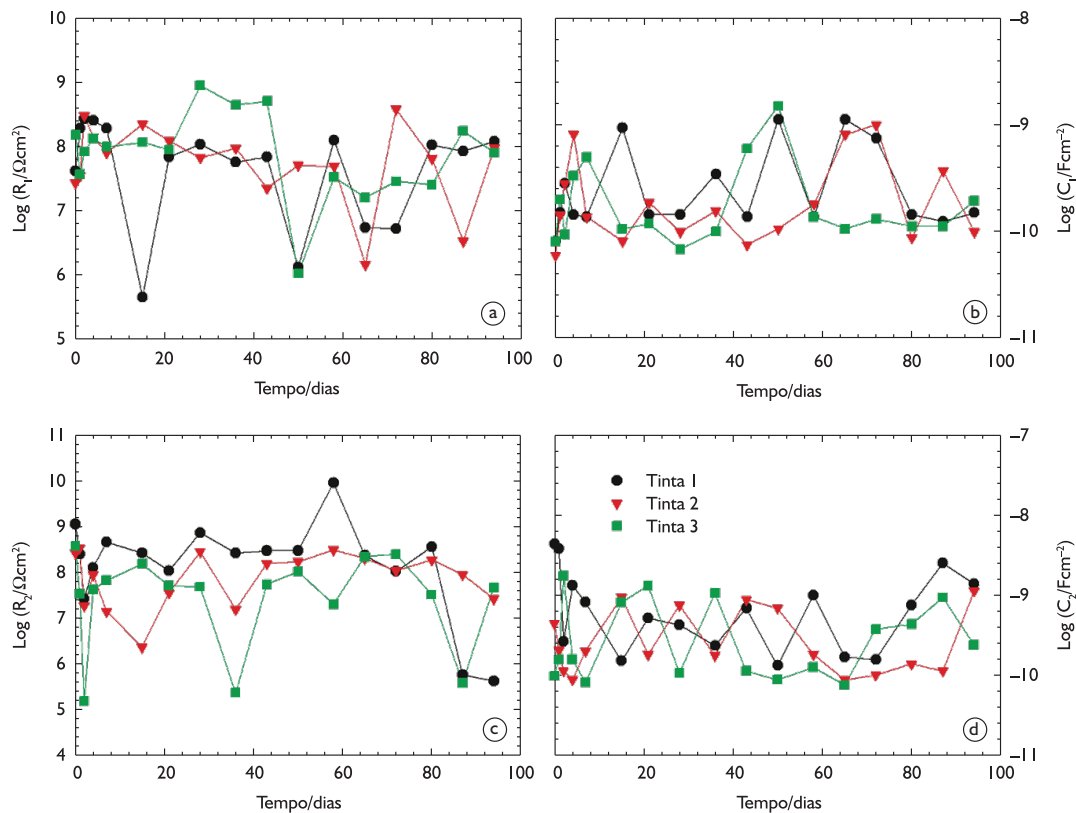


Figura 4. Evolução dos parâmetros: (a) log R<sub>p</sub>, (b) log C<sub>p</sub>, (c) log R<sub>2</sub> e (d) log C<sub>2</sub>, para o sistema Zn – Cr III – revestimento orgânico pintados com três tintas, após imersão em solução 0,1 mol/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

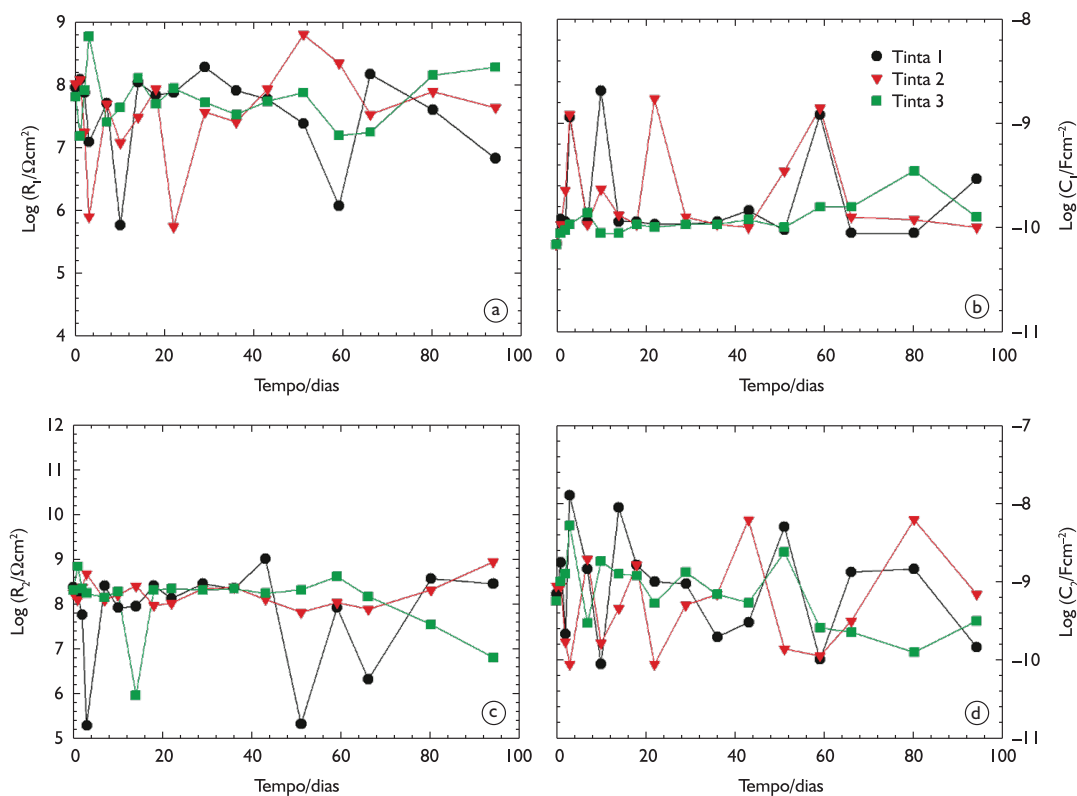
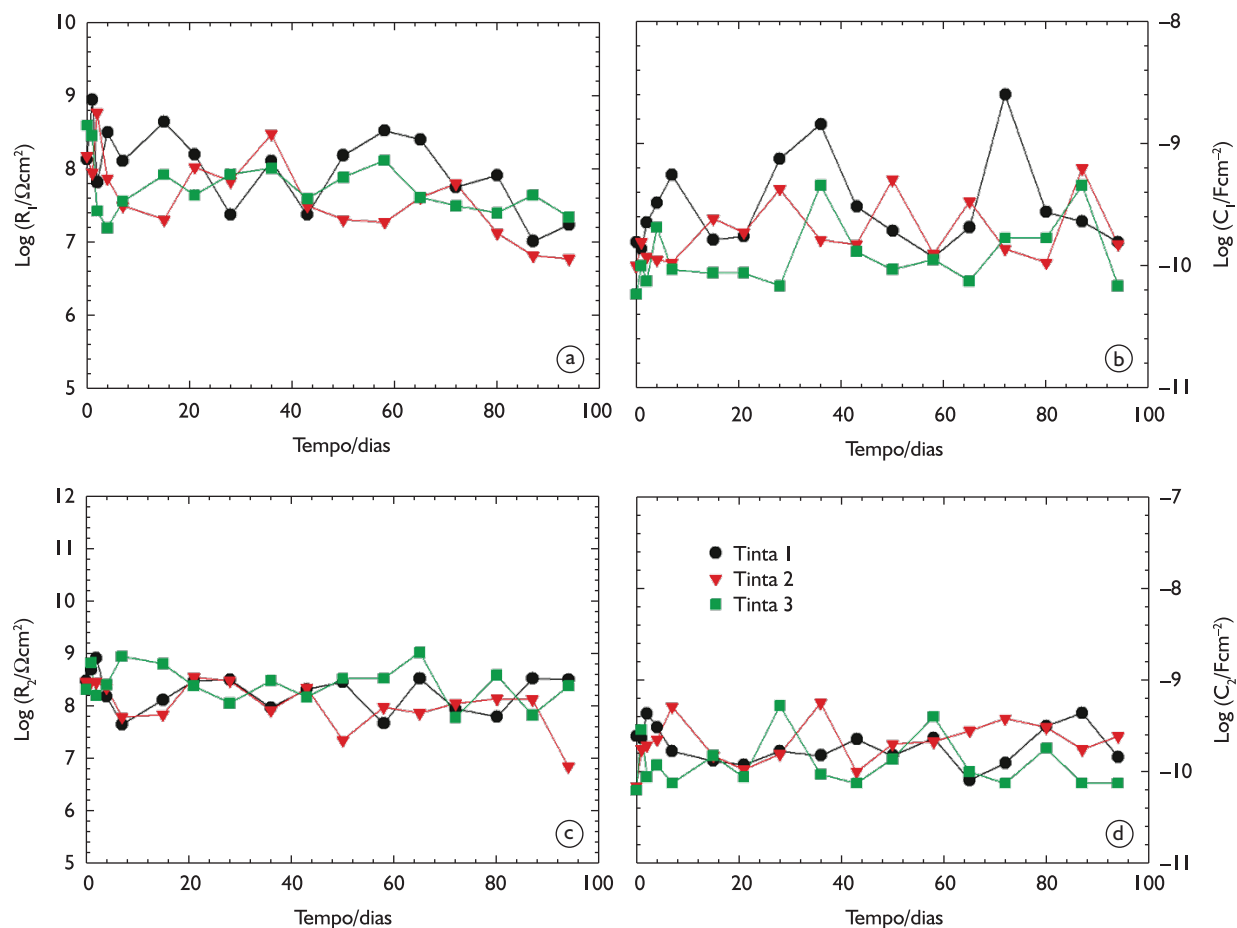


Figura 5. Evolução dos parâmetros: (a) log R<sub>p</sub>, (b) log C<sub>p</sub>, (c) log R<sub>2</sub> e (d) log C<sub>2</sub>, para o sistema Zn – Cr VI – revestimento orgânico pintados com três tintas, após imersão em solução 0,05 mol/L de NaCl.



**Figura 6.** Evolução dos parâmetros: (a)  $\log R_1$ , (b)  $\log C_1$ , (c)  $\log R_2$  e (d)  $\log C_2$ , para o sistema Zn – Cr VI – revestimento orgânico pintados com três tintas, após imersão em solução 0,1 mol/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

zincadas que receberam Cr VI, estes permitem inferir que, para tempos maiores de imersão, o comportamento da camada de Cr VI se assemelharia ao observado para o Cr III. Os processos envolvidos seriam os mesmos, porém as velocidades com que ocorrem nas camadas à base de Cr III seriam muito maiores. Observa-se, em ambos os casos, um aumento da impedância do segundo para o terceiro dias e do terceiro para o quarto dias de imersão, que pode estar associado à formação de produtos de corrosão que permanecem aderidos sobre a superfície ou à propriedade de *self-healing* dos revestimentos, como reportado por Ferrari et al.<sup>(1)</sup> que observam essa propriedade, tanto para a camada obtida de um banho à base de Cr VI quanto para obtida de um banho à base de Cr III. Quanto à estabilização das respostas de impedância nas últimas 48 horas de imersão em meio de cloreto, seriam necessários períodos maiores para verificar a tendência do comportamento de ambas as camadas.

Diferente do observado em meio de cloreto, para as análises em meio de sulfato ocorre a estabilização da impedância da camada obtida do banho à base de Cr VI, do terceiro para o quarto dias de imersão, enquanto

que, para a camada obtida do banho à base de Cr III, a impedância continua caindo. Isso pode ser explicado considerando-se que o meio de sulfato é menos agressivo que o meio de cloreto. Permite-se observar que o processo de *self-healing* da camada obtida de banho à base de Cr III ocorre mais lentamente que para a camada obtida de banho à base de Cr VI uma vez que, para o estudo em meio de cloreto os resultados indicam que este processo pode ter ocorrido para os dois passivantes. A agressividade do meio de cloreto pode ter acelerado os processos na camada obtida do banho à base de Cr III. Para um estudo mais detalhado que dê suporte a essa análise, devem ser realizados novos ensaios em meio de sulfato. Também ensaios de EIE devem ser considerados para meio de sulfato em períodos mais longos de imersão. Para estudos mais detalhados da evolução do sistema em meio de cloreto, podem ser considerados intervalos inferiores a 24 horas.

Considerando as discussões referentes ao comportamento dos passivantes, nos dois meios em estudo, e as respostas de EIE dos sistemas Zn – Cr III – revestimento orgânico e Zn – Cr VI – revestimento orgânico, para as três

tintas, fica evidente que, para o tempo de imersão considerado, o comportamento é regido pelo revestimento orgânico que, apesar da baixa aderência, já discutida, oferece um importante efeito barreira mantido durante todo o período de imersão, sem apresentar corrosão nas inspeções visuais. É importante destacar que, apesar do aparecimento de uma segunda constante de tempo ( $R_2$ ) durante o ajuste dos resultados de EIE, esta era da ordem de  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  e  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , indicando velocidades de corrosão muito baixas.

As respostas semelhantes para as três tintas sugere que não há muitas diferenças na formulação das mesmas.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados e discussões aqui apresentados permitem concluir que:

- As camadas obtidas sobre aço eletrogalvanizado, a partir dos banhos à base de Cr III, podem apresentar maiores informações sobre o seu comportamento de EIE, considerando tempos mais longos em meio de sulfato ou ainda tempos

mais curtos em meio de cloreto para avaliar a velocidade dos processos envolvidos. Já para verificar a estabilização das camadas seriam necessários tempos de imersão mais longos em ambos os meios; e

- No tempo de imersão considerado para os sistemas Zn – Cr III – revestimento orgânico e Zn – Cr VI – revestimento orgânico não são observados efeitos significativos nem da camada de pintura nem da película passiva. Assim, deve-se dar continuidade ao estudo de forma a avaliar o comportamento desses sistemas por períodos mais longos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro dos governos brasileiro e argentino por meio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e do Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva (MINCYT), processos 158/09 (Brasil) e BR/08/04 (Argentina), respectivamente.

## REFERÊNCIAS

- 1 FERRARI, J. V. et al. Effects of Cr III and Cr VI passivating treatments on the corrosion resistance of galvanized steel. In: EUROCORR 2009, 2009, Nice. Nice: European Federation of Corrosion, 2009. p. 1-12.
- 2 SCHNEIDER, M. et al. Comparative electrochemical investigation of various anodic oxide layers on AA2024. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ALUMINIUM SURFACE SCIENCE AND TECHNOLOGY, 3., 2003, Bonn, Alemanha. *Proceedings...* Bonn: ASST, 2003. p. 247-252.
- 3 ZANDI-ZAND, R. et al. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminium alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, n. 14-15, p. 1307-1311, May 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.02.022>
- 4 FOSSE, D.; MALLE, P.; SEURIN, P. Toward a chromium free passivation of tinplate. In: INTERNATIONAL TINPLATE CONFERENCE, 7., 2000, Amsterdam, Holanda, 2000. Amsterdam: ITRI, 2000.
- 5 BERGER, R. et al. A comparative study of corrosion protective of chromium and chromium free passivation methods. *Surface & Coatings Technology*, v. 202, n. 2, p. 391-397, Nov. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.001>
- 6 TOMACHUK, C. R. et al. Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments for electrogalvanized steel. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 7, n. 4, p. 493-502, July 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-009-9213-1>
- 7 TOMACHUK, C. R. et al. Corrosion resistance of Cr(III) conversion treatments applied on electrogalvanized steel and subjected to chloride containing media. *Materials Chemistry and Physics*, v. 119, n. 1-2, p. 19-29, Jan. 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.041>
- 8 KONG, G.; LU, J.; WU, H. Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel. *Journal of Rare Earths*, v. 27, n. 1, p. 164-168, Feb. 2009. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60213-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60213-6)
- 9 MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Analytical characterization of silane films modified with cerium activated nanoparticles and its relation with the corrosion protection of galvanized steel substrates. *Progress in Inorganic Coatings*, v. 63, n. 3, p. 330-337, Oct. 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.11.008>
- 10 YUAN, M.; LU, J.; KONG, G. Effect of  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  molar ration of silicate on the corrosion resistance of silicate conversion coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 204, n. 8, p. 1229-1235, Jan. 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.024>
- 11 PHANI, A. R. et al. Enhanced corrosion resistance by sol-gel based  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  coatings on magnesium alloys. *Materials and Corrosion*, v. 56, n. 2, p. 77-82, Feb. 2005. <http://dx.doi.org/10.1002/maco.200403823>

- 12 PALOMINO, L. E. M.; AOKI, I. V.; MELO, H. G. Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered Cu-rich smut. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 26, p. 5943-5953, Aug. 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.036>
- 13 CABANELAS, I. et al. Influence of galvanized surface state on the duplex systems behavior. *Corrosion Science*, v. 49, n. 4, p. 1816-1832, Apr. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.018>
- 14 EDAVAN, R. P.; KOPINSK, R. Corrosion resistance of painted zinc alloy coated steels. *Corrosion Science*, v. 51, n. 10, p. 2429-2442, Oct. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.028>
- 15 COLLAZO, A. et al. Surface treatment of carbon steel substrates to prevent cathodic delamination. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 27, p. 7513-7518, Oct. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.004>
- 16 KOULOMBI, N. et al. Anticorrosive performance of duplex systems on steel surfaces. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 47, n. 3, p. 156-171, 2000. <http://dx.doi.org/10.1108/00035590010273474>
- 17 RAEISSI, K.; TOROGHINEJAD, M. R. The effect of chromated and organic layers on corrosion resistance of galvanized steel sheets. *Progress in Inorganic Coatings*, v. 62, n. 1, p. 61-64, Mar. 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.09.016>
- 18 DEFLORIAN, F. et al. EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products. *Progress in Inorganic Coatings*, v. 52, n. 4, p. 271-279, Apr. 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.04.005>
- 19 KOSZEGI, S.; DENES, E. Paintability of traditional and chromium (VI)-free conversion layers on galvanized steels. *Materials Science Forum*, v. 589, p. 415-420, June 2008. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.589.415>
- 20 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 3613:2010* Metallic and other inorganic coatings – chromate conversion coatings on zinc, cadmium, aluminium-zinc alloys and zinc-aluminium alloys – Test methods. Geneva, 2010.
- 21 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D5162-08* - Standard practice for discontinuity (holiday) testing of nonconductive protective coating on metallic substrates. West Conshohocken, 2008.
- 22 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 3359-09e2* Standard Methods for Measuring Adhesion by tape test. West Conshohocken, 2009.
- 23 SCHWENCK, W. Adhesion loss of organic coatings, causes and consequences for corrosion protection. In: LEIDHEISER JR., H., ed. *Corrosion control by organic coatings* Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1981. p. 103-110.
- 24 BEAUNIER, L. et al. Etude electrochimique, et par microscopie electronique a balayage, du fer recouvert de peinture. *Surface Technology*, v. 4, n. 3, p. 237-254, May 1976. [http://dx.doi.org/10.1016/0376-4583\(76\)90036-4](http://dx.doi.org/10.1016/0376-4583(76)90036-4)

Recebido em: 21/10/2011

Aceito em: 28/11/2012