



CORROSÃO E PROTECÇÃO DE MATERIAIS



CORROSION BEHAVIOUR OF
SOL-GEL HYBRID COATED EN
AW-6063 ALLOY

ESQUEMAS DE PINTURA
PARA ESTRUTURAS
MARÍTIMAS

CORROSION OF
HOT-DIP GALVANIZED STEEL
REINFORCEMENT



HEMPPEL
soluções globais
de pintura
que respeitam
o meio ambiente

HEMPPEL (Portugal) Lda.

Vale de Cantadores • 2954-002 Palmela

Telef: 212 351 022/212 352 326

Fax: 212 352 292

Fax directo para encomendas: 212 332 862

E-mail: sales-pt@hempel.com

Website: www.hempel.pt

HEMPPEL

FICHA TÉCNICA

Directora: Teresa Cunha Diamantino

Directora Adjunta: Isabel Figueira Vasques

Conselho Editorial:

Alda Simões (IST)
Carlos Silva (REN)
Elisabete Almeida
Inês Fonseca (FCUL)
João Machado (CIN)
Jorge Correia (FCUL)
José Gomes (Consultor)
José Inácio Martins (FEUP)
José M. Antelo (Consultor)
José Vieira (SIKA)
Leonor Corte-Real (Hempel)
Manuela Cavaco (APT)
Manuela Salta (LNEC, I. P.)
Mário G. S. Ferreira (UA)
Victor M. M. Lobo (UC)
Zita Lourenço (Zetacorr)

Comissão Científica:

César A. C. Sequeira (IST)
Christopher M. A. Brett (UC)
Fernando Fragata (CEPEL, BR)
Paula Rodrigues (LNEC, I. P.)
José Luís Nogueira (ARCP)
Manuel Morcillo (CENIM, ES)
Zehbour Panossian (IPT, BR)

Concepção Gráfica e Paginação

What Colour Is This? – Design & Graphic Arts
info: comercial@wcit.pt

Editor

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P.
Estrada do Paço do Lumiar, nº 22, Edif. E, R/C
1649-038 Lisboa
Tel. + 351 21 092 46 51/2
revista.cpm@lneg.pt
www.lneg.pt

Depósito Legal: 28088/89

ISSN: 2182-6587

Capa: Estrutura de aço pintado com corrosão (Cabo Espichel).

Se desejar receber esta
publicação cómoda e
gratuitamente no seu e-mail
clique **aqui** e envie os seus dados.

 CORROSÃO E PROTECÇÃO DE MATERIAIS

SUMÁRIO

COMENTÁRIO

Paula Maria Vilarinho

Presidente da Sociedade Portuguesa de Materiais

ARTIGOS

- Effect of the metallic cleaning and oxidizing pre-treatments on the corrosion behaviour of sol-gel hybrid coated EN AW-6063 alloy.

*I. R. Fontinha, E. Moreira, M. M. Salta,
M. L. Zheludkevich and M. G. S. Ferreira*

- Esquemas de pintura para estruturas marítimas.

*T. C. Diamantino, I. N. Alves, R. P. Gonçalves,
M. J. Marques e M. R. Costa*

- Corrosion of hot-dip galvanized steel reinforcement.

R. B. Figueira, C. J. R. Silva, E. V. Pereira and M. M. Salta

INFORMAÇÃO

- Novidades
- Regulamentação
- Notícias Breves
- Calendário
- Instruções para os autores



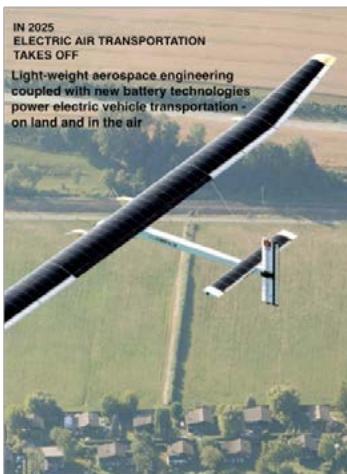
Paula Maria Vilarinho

Professora na Universidade de Aveiro
Presidente da Sociedade Portuguesa de
Materiais (SPM)

Prevê-se para 2025 o lançamento do transporte aéreo eléctrico

A combinação da engenharia aeroespacial, com Materiais ultra leves e alimentação eléctrica à base de baterias de nova geração, originará os novos veículos de transporte no ar e em terra. De acordo com *The World in 2025: 10 Predictions of Innovation from Science Watch, Thomson Reuters Resources*, ir do local A ao local B será significativamente diferente em 2025 do que é hoje. Carros e aviões continuarão a existir, mas estes veículos serão mais inteligentes, movidos a baterias, mais leves e capazes de viajar grandes distâncias. O avanços no desenvolvimento de fontes de combustíveis não fósseis, incluindo baterias de lítio, de novas soluções de armazenamento de hidrogénio, e de células de combustíveis e baterias miniaturizadas por recurso a nanomateriais, contribuem diretamente para esta realidade. Estes veículos utilizarão novos Materiais ultra leves que permitirão a redução drástica do seu peso e serão equipados com motores à base de Materiais supercondutores. Aeronaves comerciais de muito pequena dimensão e de elevada eficiência, cruzarão os céus para viagens de curta duração. Estes novos aviões serão capazes de descolar e aterrkar em espaços muito pequenos. Prevê-se que um "brevet" seja o novo atestado de emancipação.

Este é apenas um exemplo da importância dos Materiais no desenvolvimento de uma sociedade moderna, sustentável e integradora e, do impacto que os Materiais têm na nossa vida.



Dos Materiais que permitirão a realidade do transporte aéreo eléctrico destacam-se os Materiais ultraleves, nos quais estão incluídas por exemplo as novíssimas micro redes metálicas (*metallic microlattice*) com densidades de $0,9 \text{ kg/m}^3$ e à base de ligas de níquel e fósforo. No entanto, como qualquer outro material também estas micro redes metálicas estão sujeitas ao processo de corrosão e desgaste. A sua pequena dimensão e elevada área superficial específica podem ainda contribuir para acelerar este processo, levantando novos desafios em termos de controlo e combate à corrosão.

É do conhecimento geral, que o fenómeno da corrosão, transversal a todos os Materiais, é quase impossível de suprimir. Sendo um fenómeno mais severo para certas classes de Materiais do que para outras, uma abordagem integradora a nível de Materiais, processamento e condições de operação permite controlá-lo, e assim diminuir os elevados gastos com ele associados. Sabe-se também que no caso dos nanomateriais e nanoestruturas, as suas pequenissimas dimensões podem contribuir definitivamente para acelerar o fenómeno, mas podem também ser usadas como elementos travadores da corrosão.

Numa altura em que as nanotecnologias são já uma realidade industrial, não há dúvida que se abrem novos desafios à comunidade científica e tecnológica de Materiais e de revestimentos para o entendimento dos fenómenos de corrosão à nanoscala e para definição de estratégias que tirem partido da dimensão nanométrica para o combate à corrosão.

Estamos perante desafios interessantíssimos do ponto de vista técnico e científico que a comunidade de Materiais nacional e internacional de certeza abarcará e contribuirá em pleno.

Foi com enorme prazer que, na minha qualidade de Presidente da Sociedade Portuguesa de Materiais, aceitei o convite para escrever o Comentário deste número da Revista de *Corrosão e Proteção de Materiais*, que considero ser um veículo de grande valia para a divulgação dos Materiais em geral, e dos fenómenos de corrosão em particular.

EFFECT OF THE METALLIC CLEANING AND OXIDIZING PRE-TREATMENTS ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF SOL-GEL HYBRID COATED EN AW-6063 ALLOY

Artigo submetido em Junho de 2014 e aceite em Setembro de 2014

I. R. Fontinha¹, E. Moreira², M. M. Salta¹, M. L. Zheludkevich³ and M. G. S. Ferreira³

Abstract

The effect of alloy surface pre-treatments on the corrosion behaviour of sol gel hybrid coated EN AW 6063 alloy was studied. Five pre-treatments were used: solvent degreasing; alkaline degreasing followed by acid etching; alkaline degreasing followed by alkaline plus acid etching, alkaline degreasing followed by acid etching and oxide growth in boiling water and alkaline degreasing followed by acid etching and anodization. Surface morphology depends on the pre-treatment: SEM/EDS analysis revealed that alkaline plus acid cleaned samples exhibited a very smooth deoxidized surface, while all the others showed a rougher surface covered with an oxide layer. This oxide layer is denser and more homogeneous in the samples subjected to the oxide growth steps. A hybrid sol-gel coating, synthesized from glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and zirconium n-propoxide (TPOZ) precursors, was applied to the different pre-treated metallic substrate by dip-coating. The corrosion behaviour of the coated samples was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and by an accelerated corrosion test. Complementarily to the corrosion study, the adhesion of the hybrid sol-gel coating was evaluated by cross-cut and bend tests. The corrosion tests revealed that the pre-treatments including the oxide growth steps lead to the best protection performance, followed by the alkaline degreasing and alkaline plus acid etching one. However, the latter exhibits the worst adhesive behaviour, attributed to the smoother and deoxidized surface of the substrate.

Keywords: Hybrid Sol-Gel Coatings, Pre-treatment, Anodization, Corrosion, Aluminium

INFLUÊNCIA DOS PRÉ-TRATAMENTOS DE LIMPEZA E DE OXIDAÇÃO DA SUPERFÍCIE METÁLICA NO DESEMPENHO À CORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO EN AW-6063 COM REVESTIMENTO HÍBRIDO DE SOL-GEL

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da influência dos pré-tratamentos de superfície no desempenho à corrosão dos revestimentos híbridos de sol-gel para a proteção da liga de alumínio EN AW-6063. Para esse efeito foram adotados cinco pré-tratamentos: desengorduramento com acetona, desengorduramento alcalino seguido de ataque ácido, desengorduramento alcalino seguido de ataque alcalino e ataque ácido, desengorduramento alcalino seguido de ataque ácido e imersão em água à temperatura de ebulição e desengorduramento alcalino seguido de ataque ácido e anodização. A morfologia e a composição química da superfície dependem do tipo de pré-tratamento aplicado. As análises SEM/EDS realizadas revelaram que as amostras sujeitas a ataque químico alcalino seguido do ácido apresentam uma superfície mais lisa e desoxidada. Todos os outros pré-tratamentos deram origem a superfícies mais rugosas, cobertas com uma camada de óxido, mais denso e homogêneo nas amostras sujeitas aos passos adicionais de crescimento do óxido. Os revestimentos híbridos de sol-gel, sintetizados a partir dos precursores glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) e n-propóxido de zircônio (TPOZ), foram aplicados nos diferentes substratos metálicos pré-tratados por imersão (dip-coating). O comportamento à corrosão das amostras revestidas foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e por um ensaio de corrosão acelerada. Complementarmente aos ensaios de corrosão, foram realizados ensaios de aderência do revestimento híbrido de sol-gel usando os métodos da quadrícula e de dobragem. Os ensaios de

⁽¹⁾ Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Av. Brasil, 101, 1700-066 Lisboa, Portugal,
Tel.: 218443633, fax: 218443023, e-mails: rfontinha@lnec.pt, msalta@lnec.pt

⁽²⁾ Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Departamento de Química,
Campo Grande 1749-016 Lisboa, Portugal, e-mail: ednafernandesmoreira@gmail.com

⁽³⁾ Universidade de Aveiro, CICECO, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica,
Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal,
e-mails: mzheludkevich@ua.pt, mgferreira@ua.pt

*Corresponding author, e-mail: rfontinha@lnec.pt

corrosão revelaram que os pré tratamentos que incluíam os passos de espessamento da camada de óxido conduziram ao melhor desempenho anticorrosivo, seguidos pelo tratamento que envolveu os ataques alcalino e ácido. No entanto, este último exibiu o pior desempenho no que se refere à aderência do revestimento sol-gel ao substrato metálico, o que foi atribuído à menor rugosidade e reduzida oxidação da superfície deste.

Palavras-chave: Revestimentos Híbridos de Sol-Gel, Pré-tratamento, Anodização, Corrosão, Alumínio

1. INTRODUCTION

The 6000 series aluminium alloys (Al-Mg-Si) offer an unique combination of properties such as good corrosion resistance (in mild corrosive environments), due to the spontaneous oxide layer formed on their surface, good mechanical resistance and design flexibility, which makes them widely used in the construction industry. This type of alloys, however, develops pitting in marine highly polluted environments. Thus, to fulfil long term service life requirements and reduce maintenance, aluminium-based building components are often organically coated what requires alloy surface pre-treatment and a conversion layer (often based on Cr(VI)) to improve adhesion. The organic-inorganic hybrid silane based sol-gel coatings have proved to be a promising environmentally friendly alternative to Cr(VI) conversion layers, exhibiting barrier effect, ability to incorporate corrosion inhibitors and compatibility with organic coatings [1]. To be effective as conversion layer substitute, the hybrid sol-gel coatings should also adhere properly to the substrate, what is achieved by the establishment of chemical bonds such as Al-O-Si [1,2] with the alloy, through the hydrolysis and condensation reactions involved in the

sol-gel film formation process. In this context, the pre-treatment of the surface plays an important role in the corrosion resistance of sol-gel coated alloy. Besides removing surface contaminants and intermetallic compounds prone to develop pitting, it also provides a clean surface where a more homogenous native oxide is formed to which the sol gel film will attach [3].

The influence of the metallic surface treatment in the corrosion resistance of sol-gel coated alloy has been studied by several authors, with somewhat divergent results. Feng *et al.* [4] reported that acid etching of AA2024-T3 prior application of the sol-gel coating improves its corrosion performance relatively to alkaline plus acid etched coated specimens. Alvarez *et al.* [3] found that the solvent degreased samples yielded better corrosion resistance than those only polished or alkaline degreased followed by alkaline plus acid etching treatments, what was attributed to the good barrier properties of the native oxide. Hamdy [5] found that this oxide thickening through a double step surface pre-treatment involving alkaline etching and immersion in boiling water enhanced the corrosion resistance of sol-gel ceria coated AA6061-T6 samples in comparison to the single step treated ones, while those coatings applied on only solvent degreased samples could not offer good corrosion protection. Recently, several authors [6-8] studied the effect of combining anodization with silane based sol-gel coatings to improve the corrosion protection of magnesium and aluminium alloys. Their findings demonstrated that anodizing plus sol-gel coating provided superior corrosion resistance compared to the equivalent non anodized silane coated samples or to the solely anodized, demonstrating a synergistic effect resultant from this double step pre-treatment [6].

In this work, to study the effect of surface pre-treatments on the corrosion behaviour of a sol-gel coated EN AW 6063 alloy, four different types of pre-treatment were applied, comprising: solvent degreasing; alkaline degreasing followed by alkaline or acid etching or both, alkaline degreasing followed by acid etching and oxide thickening in boiling water. To further evaluate the benefits of this oxide layer growth on the improvement of corrosion resistance, a fifth pre-treatment involving anodizing in sulphuric acid after alkaline degreasing and acid etching was also included. This corrosion study was complemented by the evaluation of the hybrid sol-gel coating adhesion by the cross-cut and bend tests.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Aluminium surface pre-treatment and sol-gel coating synthesis

EN AW 6063 alloy samples of 3.5 cm x 7 cm, 1 mm thick sheet, were abraded to 1000 finish with SiC grit papers, washed in deionised water, ethanol and dried. Prior to sol-gel coating the following surface pre-treatments were applied:

- (a) solvent degreasing (D): samples were cleaned by acetone wiping;
- (b) alkaline degreasing followed by acid etching (AC): first samples were cleaned in an aqueous solution of P3 Almeco 18C (Henkel) for 10 min at 60 °C, followed by immersion in HNO₃ (20 %) for 15 min at room temperature;
- (c) alkaline degreasing followed by alkaline plus acid etching (AAC): first samples were cleaned in an aqueous solution of P3 Almeco 18C (Henkel) for 10 min at 60 °C, followed by immersion in 0.05 M NaOH solution for 5 min at room temperature and then immersed in HNO₃ (20 %) for 5 min at 45 °C;
- (d) alkaline degreasing followed by acid etching and oxide growth (ACO): treatment described in (b) followed by immersion in boiling water for 30 min;
- (e) alkaline degreasing followed by acid etching and anodization (ANO): treatment described in (b) followed by immersion in a sulphuric acid solution containing 200 g/L of H₂SO₄ and 117 g/L of Al₂(SO₄)₃·16H₂O (used as aluminium source). Anodization was performed at a constant current of 1.5 A·dm⁻² for 15 min at room temperature (20±2) °C. The anodizing time chosen aimed to obtain an anodic oxide coating thickness of about 5 µm.

After each pre-treatment step, the samples were rinsed in deionised water and at the end of treatment further dried at 60 °C for 15 min in an oven. All samples were kept in the laboratory for one week prior to sol-gel coating application. The AC and AAC pre-treatments are based on industrial practice. The AAC pre-treatment parameters were targeted to achieve a mass loss of 2 g/m² [9], the AC pre-treatment mass loss is around one tenth of this value. The oxide growth step was adapted from literature [10] and the anodization conditions followed QUALANOD rules [11].

The hybrid coating was synthesized from glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and zirconium n-propoxide (TPOZ, 70 % in n-propanol)

precursors, based in the procedure described in previous works [12,13], hydrolysed separately and mixed in a proportion to achieve 20 % of TPOZ in the final sol-gel solution. The sol-gel coating was applied to the different pre-treated aluminium alloy samples by dip-coating. After coating, the samples were dried at room temperature and cured at 130 °C in an oven for 1 hour.

2.2 Characterization techniques and testing methods

Surface observation and chemical elemental analysis were performed in a JEOL JSM-6400 scanning electron microscope with a EDS detector coupled (Inca-xSight, Oxford Instruments) (SEM/EDS). The corrosion behaviour of the coated samples was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and by an accelerated corrosion test. EIS tests were performed in aerated NaCl 0.5 M solution with a Gamry Potentiostat REF600-06704, applying a 10 mV sinusoidal perturbation at the Open Circuit Potential, in the frequency range 100 kHz - 5 mHz. A three-electrode cell was used, with a SCE electrode as reference, a platinum wire as counter-electrode and the coated sample as working electrode. The accelerated corrosion test involved the exposure of scribed coated samples in a wet chamber (40 °C; 82 % RH) during 1000 h, after 1 min contact of the scribe with HCl (38 %). The coated samples were also subjected to cross-cutting (ISO 2409 [14]) before exposure and to bending (ISO 1519 [15]) after wet chamber exposure, to evaluate coating adhesion.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Morphology of alloy surface after pre-treatment and coating

The surface of the AW-6063 samples subjected to the different pre-treatments was observed in the SEM. Fig. 1 shows the SEM micrographs obtained. The surface morphology of acid cleaned (AC) samples is very similar to that of the one only degreased (D) showing a low etch degree, but with cavities associated to the attack and removal of intermetallic compounds particles. The alkaline plus acid cleaned (AAC) samples exhibited an even more etched surface, very smooth and deoxidized. The samples subjected to the oxide growth step (ACO) and to anodization (ANO) exhibit a more homogenous and dense oxide layer covering the entire surface (including the intermetallic cavities) in comparison to the acid cleaned samples (AC).

After sol-gel coating, SEM observations revealed a very homogeneous, crack free surface for all samples, showing that the sol-gel coating covers uniformly all the substrate's surface, which became very smooth. These coatings practically do not show any irregularities, except in the case of the coated sample only previously degreased (D) in which surface some "pin-hole" type defects are perceptible. SEM-EDS analyses carried out inside these defects proved that they correspond to zones in which the sol-gel layer should be thinner than in the surrounding surface.

A cross-sectional SEM micrograph of a sol-gel coated aluminium alloy sample subjected to the anodization pre-treatment (ANO) is presented in Fig. 2. This image shows two layers corresponding to the sol-gel and the anodic oxide coatings covering continuously the alloy surface, without significant defects or cracks perceptible in depth. The anodic

oxidation coating thickness measurements using an Eddy-current device (model A300 NP-3, ELCOMETER), carried out before sol-gel coating, indicate an average oxide coating thickness of ~5 µm, what is in good agreement with SEM observations. Using the SEM's equipment measuring tool, previously checked by a calibrated stage micrometer, several measurements of sol-gel coatings thickness were carried out at different points on samples cross-sections. From these measures is estimated that sol-gel coating thickness in the different pre-treated samples should range between 1.5 µm and 2.5 µm.

3.2 Corrosion behaviour of sol-gel coated samples

3.2.1 Electrochemical Impedance characterization

To evaluate the corrosion behaviour, hybrid sol-gel coated alloy samples were immersed in 0.5 M NaCl solution for 28 days. After

this time, all samples except the one previously anodized showed localized corrosion of the substrate involving coating cracking and detachment. This localised corrosion was more intense and frequent in the coated sample only degreased (D), while the one treated with the additional oxide growth step (ACO) was the least damaged by corrosion, followed by the double etched one (AAC).

Fig. 3 shows the impedance spectra obtained after 1 hour and after 28 days of immersion, for the different pre-treated coated samples. Comparatively to all the others, the EIS spectra of the coated sample subjected to the anodization step show increased impedance values by about one order of magnitude or more, almost across all frequencies, demonstrating the superior corrosion resistance of this "duplex" coating system, during all immersion time in agreement with visual observation.

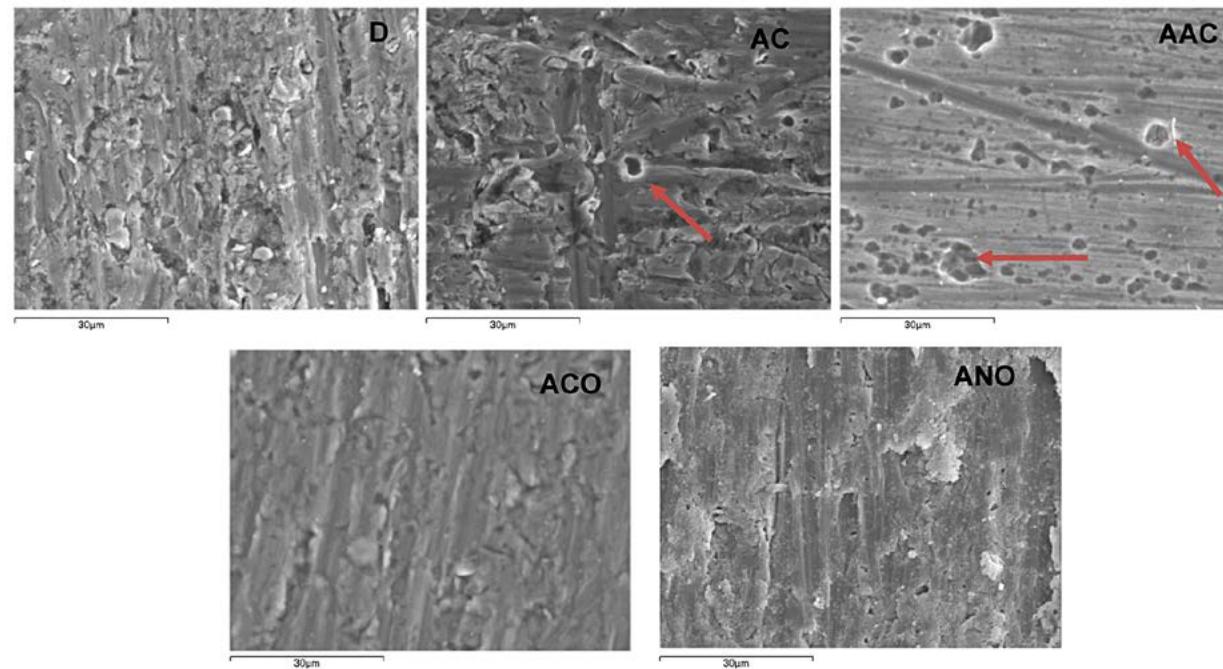


Fig. 1 - SEM micrographs of aluminium alloy samples surface after the different pre-treatments (arrows point to cavities left by intermetallic compounds particles removal).

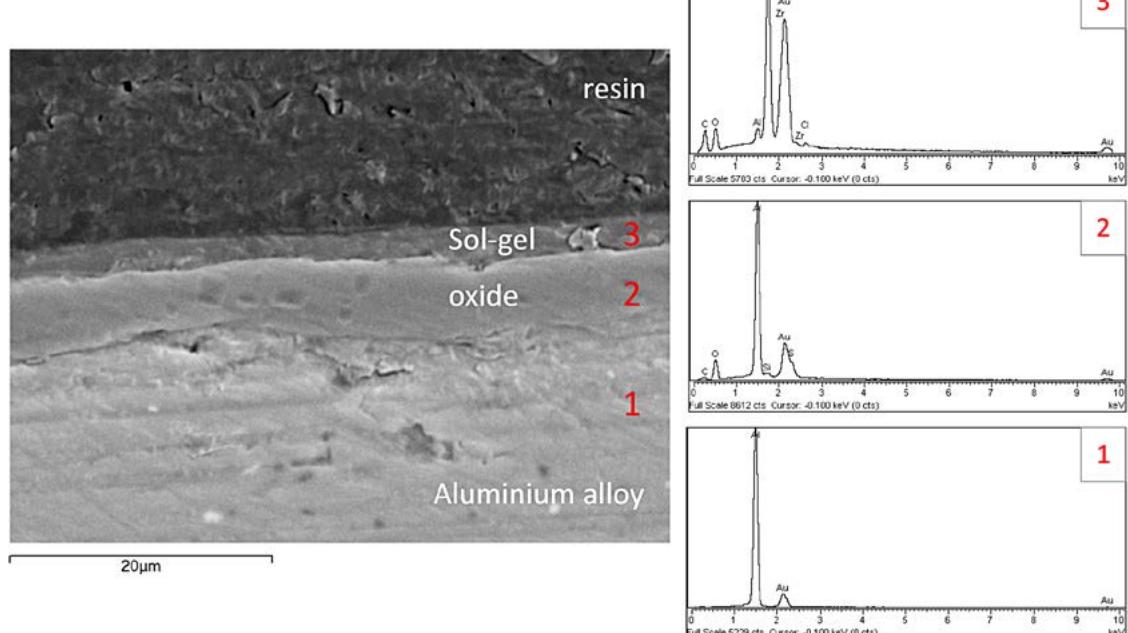


Fig. 2 - Cross sectional SEM micrograph of an anodized (ANO) pre-treated aluminium sample showing the double coating system and typical EDS spectra obtained in the signed zones. (The test specimen's surface was sputtered with gold to allow better electric contact).

In the beginning of immersion (Fig. 3(a)), all EIS spectra depict two time constants that can be related to the sol-gel coating (at higher frequencies) and to the aluminium oxide layer present at the metal/coating interface (at lower frequencies) [13]. It should be noticed that for the anodized coated sample (ANO) it is assumed that this latter time constant derives solely from the anodic oxide porous layer contribution, since the barrier layer impedance response should be too large to be detected in the EIS measurements performed [8]. The resistive plateau observed in all spectra at medium-high frequencies range (10^5 Hz-10 Hz) is associated to the sol-gel coating barrier properties [13]. For the longer immersion time (28 days), all coated samples, except the anodized one, show a generalized decrease in impedance at this frequencies range and the high frequency time constant can hardly be distinguished. This behaviour indicates a marked decrease of the sol-gel coating barrier properties with time due to water penetration through its pores. The slight decrease in the impedance at the lower frequencies region (0.1 Hz- 10^2 Hz) indicates a slight reduction of the oxide layer resistance with immersion time, especially in the case of D pre-treatment, in which EIS spectra a new time constant can be visualised at ~ 0.01 Hz, that can be ascribed to the onset of corrosion processes [13]. In relation to the anodized coated sample (ANO), the respective Bode plots obtained after 28 days of immersion in the 0.5 M NaCl solution (Fig. 3(b)) reveal an increase in the impedance values for the frequencies above 1 Hz and a lay-out typical of a sealed anodized coating [16], with the time constants associated to the inner barrier layer (at low frequencies) and to the outer porous layer (at high frequencies). A possible explanation for this evolution is that due to the reduction of the sol-gel coating barrier properties, water penetrating through sol-gel pores reaches the porous anodic oxide layer and promotes its partial sealing by hydration. This type of interactions has been described by Whelan *et al.* [8]. The hydration reaction improves the porous layer barrier properties, thus the impedance increases in that frequency region and the electrochemical response from the sol-gel barrier cannot be distinguished. In spite of this effect the total impedance of this "duplex" coating system reduced slightly with immersion time.

Excluding the anodized sampled, the coated sample treated with the additional oxide growth step (ACO) is the one that shows higher impedance values at all frequency range, reflecting not only

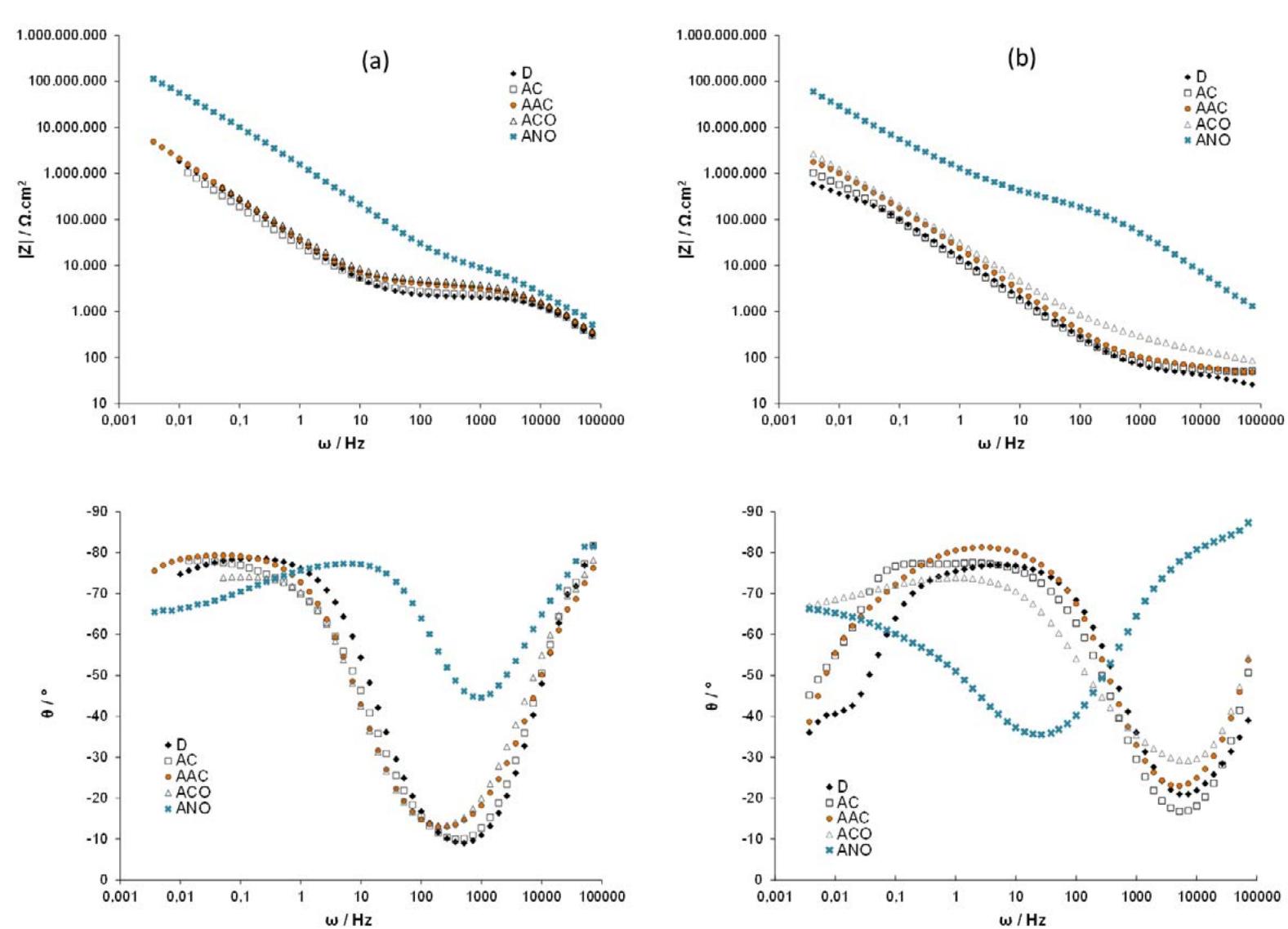


Fig. 3 - Bode plots obtained after (a) 1 h and (b) 28 days immersion in NaCl 0.5 M solution for the hybrid sol-gel coated aluminium alloy samples with different surface pre-treatments.

better corrosion resistance of the native oxide layer, but also better barrier properties of the sol-gel coating suggesting a synergic effect. Without additional oxide growth steps, the best corrosion behaviour was exhibited by the coated sample that was subjected to the alkaline plus acid cleaning (AAC) pre-treatment, what could be attributed to a higher reduced level of intermetallic compounds present on its surface, due to the very aggressive etching procedure applied (Fig. 1). The coated sample least corrosion resistant, based on EIS results, was the one only degreased (D). Therefore the EIS based ranking of corrosion resistance is in agreement with the visual aspect shown by the tested samples after 28 days of immersion.

3.2.2 Accelerated corrosion test

The corrosion performance of the different pre-treated hybrid sol-gel coated samples was also assessed by exposure in a wet chamber (40°C ; 82 % RH) after contact with HCl (38 %). Fig. 4 displays the visual aspect of the samples after 1000 h exposure. As can be seen all the coated samples, except the anodized one (ANO), developed

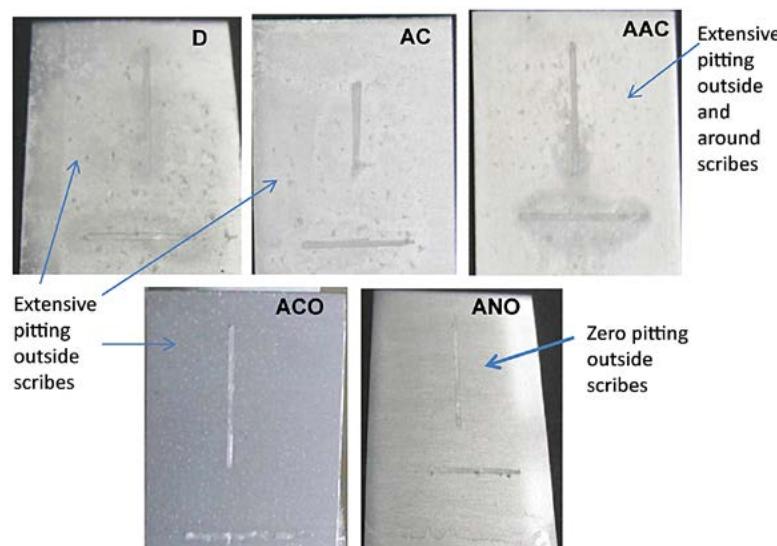


Fig. 4 - Visual aspect of sol-gel coated aluminium alloy samples with different pre-treatment after contact with HCl (38 %), followed by 1000 h exposure in the wet chamber.

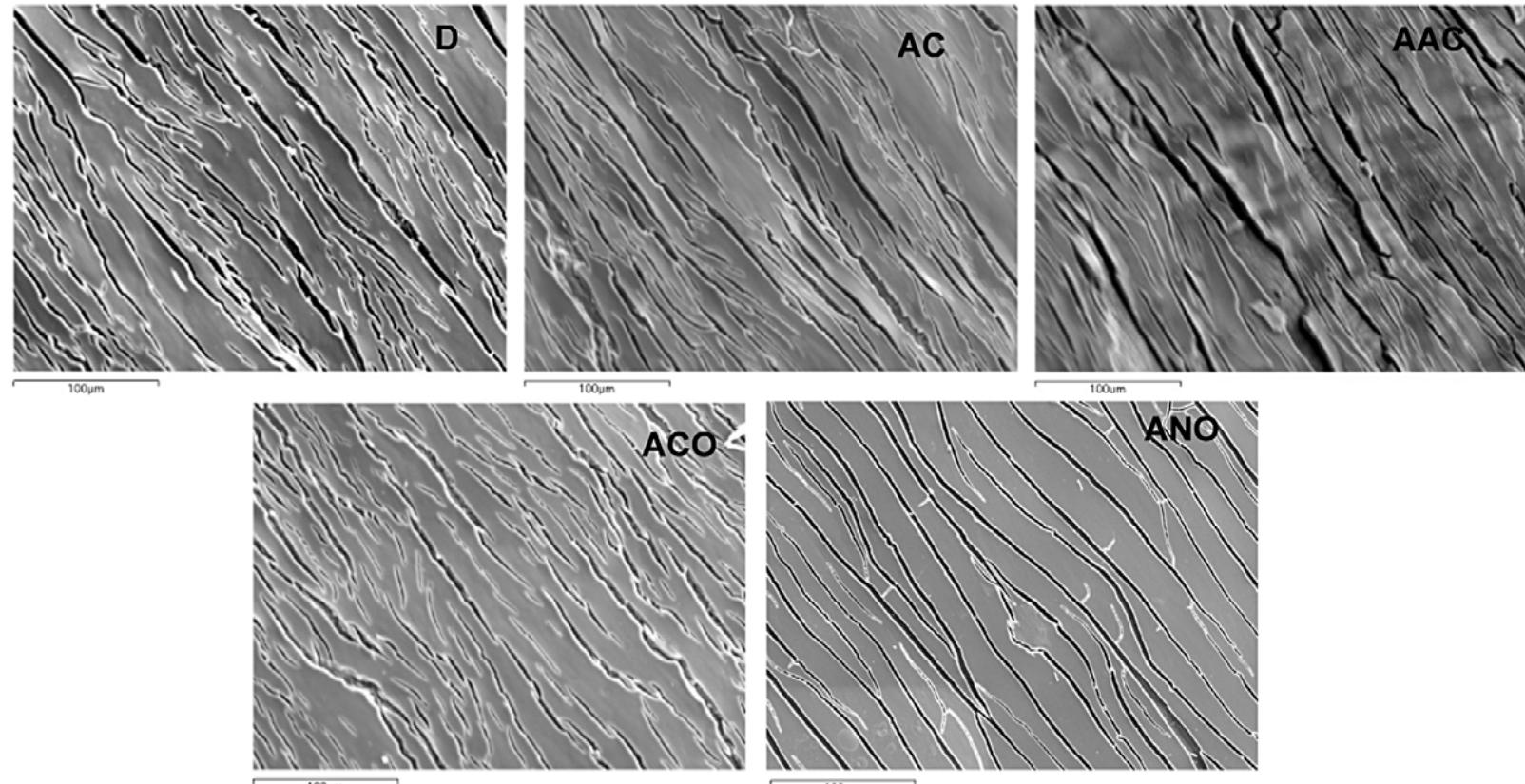


Fig. 5 - SEM micrographs of the bent surface of the different pre-treated hybrid sol-gel coated aluminium alloy samples after bending test.

pitting corrosion all over the coated surface. Pitting corrosion is more severe in the samples only solvent degreased (D) and less intense in the one subjected to the additional step of oxide growth (ACO). The sample subjected to the double etching (AAC) exhibited aggravated pitting localized around the scratches, similar to the only solvent degreased sample. The anodized sample (ANO) only shows corrosion inside the scribe. In general, these results are in good agreement with the EIS results and show the beneficial effect of intermediate oxide layer on the corrosion resistance of the sol-gel coatings under study.

3.2.3 Adhesion tests

Sol-gel coatings adhesive performance was evaluated in dry conditions by the cross cut test (ISO 2409 [14]) which yield a zero level of detachment for all samples. The bend tests (ISO 1519 [15]) were performed after exposure in the wet chamber, using a 5 mm diameter mandrel. SEM observation of the bent surfaces (Fig. 5) revealed intensive coating cracking after substrate deformation in all coated samples, although detachment of the coating was only visible in the alkaline plus acid cleaned (AAC) samples, probably due to their very smooth and less oxidized surface. Coating cracking, however, was less

severe in the samples subjected to the additional oxide growing steps (ACO, ANO). These results reveal both the importance of the surface roughness and of the presence of an oxide layer for sol-gel coating adherence to the substrate which ultimately affects its corrosion performance. Also justify the partial inferior corrosion behaviour of the ACC treated samples in the accelerated corrosion test.

4. CONCLUSIONS

The results demonstrate that the metallic substrate pre-treatment influences the corrosion resistance of hybrid sol-gel coated EN AW-6063. The best anticorrosive performances were achieved by the coatings applied on the substrates treated by the combination of acid etching with oxide growth, showing the effect of both intermetallic compound particles removal and oxide layer thickening. Thickening this oxide leads to improved corrosion resistance and is beneficial to adhesive properties. SEM observations indicate less cracking after substrate deformation for these samples, while those subjected to the double alkaline plus acid etching with a smoother deoxidized surface exhibited the worst adhesive performance. In this case, the adhesive behaviour did not follow the corrosion behaviour, demonstrating the impact of substrate roughness on coatings adhesion.

REFERENCES

- [1] M. L. Zheludkevich, I. M. Miranda Salvado and M. G. S. Ferreira, *J. Mater. Chem.*, 15, 5099 (2005).
- [2] S. Zheng and J. Li, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 54, 174 (2010).
- [3] P. Álvarez, A. Collazo, A. Covelo, X. R. Nóvoa and C. Pérez, *Prog. Org. Coat.*, 69, 175 (2010).
- [4] Z. Feng, Y. Liu, T. Hashimoto, G. E. Thompson, X. Zhou and P. Skeldon, *Surf. Interface Anal.*, 45, 1452-1456 (2013).
- [5] A. S. Hamdy, *Mater. Lett.*, 60, 2633 (2006).
- [6] R. Pinto, M. J. Carmezim, M. G. S. Ferreira and M. F. Montemor, *Prog. Org. Coat.*, 69, 149 (2010).
- [7] D. K. Ivanou, M. Starykevich, A. D. Lisenkov, M. L. Zheludkevich, H. B. Xue, S. V. Lamaka and M. G. S. Ferreira, *Corros. Sci.*, 73, 300 (2013).
- [8] M. Whelan, J. Cassidy and B. Duffy, *Surf. Coat. Technol.*, 235, 25 (2013).
- [9] E. Moreira, Influência do pré-tratamento na acção anticorrosiva de revestimentos híbridos de sol-gel aplicados na liga EN AW 6063, Master Thesis, Faculty of Science, University of Lisbon (2012).
- [10] S. M. Mirabedini, J. D. Scantlebury, G. E. Thompson and S. Moradian, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 25, 484 (2005).
- [11] QUALANOD Specifications - Ed. 01.07.2010, EURAS, available at <http://www.qualanod.net/>.
- [12] I. R. Fontinha, M. M. Salta, M. Zheludkevich and M. G. S Ferreira, *Mat. Sci. Forum*, 730-732, 745 (2013).
- [13] M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, K. A. Yasakau, I. M. Miranda Salvado and M. G. S. Ferreira, *Electrochim. Acta*, 51, 208 (2005).
- [14] ISO 2409:2006. (Paints and varnishes - Cross-cut test), ISO, Geneve, Switzerland (2006).
- [15] ISO 1519:2011. Paints and varnishes - Bend test (cylindrical mandrel), ISO, Geneve, Switzerland (2011).
- [16] L. Domingues, J. C. S. Fernandes, M. Da Cunha Belo, M. G. S. Ferreira and L. Guerra-Rosa, *Corros. Sci.*, 45, 149 (2003).

ZETACORR
ADVANCED CORROSION MANAGEMENT

ESTRUTURAS DE BETÃO ARMADO
Protecção catódica
Prevenção catódica
Realcalinização
Dessalinização
Monitorização da corrosão
Inspecção e diagnóstico

PROTECÇÃO CATÓDICA
Tubagens
Tanques (interna e externa)
Equipamentos de processo
Estruturas portuárias e marinas
Navios

ESTUDOS DE CORROSÃO
Monitorização da corrosão On-line
Estudos de corrosão
Estudos de interferência

ESQUEMAS DE PINTURA PARA ESTRUTURAS MARÍTIMAS

Artigo submetido em Agosto de 2014 a aceite em Setembro de 2014

T. C. Diamantino^{(1)*}, I. N. Alves⁽¹⁾, R. P. Gonçalves⁽¹⁾, M. J. F. Marques⁽¹⁾ e M. R. Costa⁽¹⁾**Resumo**

Nas últimas décadas tem-se verificado um grande aumento das aplicações das ligas de alumínio nas estruturas marítimas. Os danos estruturais que se têm verificado em embarcações devem-se, em grande parte, a problemas de corrosão. Assim, as ligas de alumínio têm que ter uma proteção anticorrosiva adequada. As estruturas marítimas, nomeadamente os cascos dos navios devem ser mantidos preferencialmente livres de organismos por forma a minimizar a resistência ao atrito e consequentemente o consumo de combustível. Para tal são aplicados revestimentos anti-incrustantes para evitar a fixação destes organismos. Nos últimos anos têm-se verificado grandes desenvolvimentos de investigação, desenvolvimento e inovação (IDI) para obtenção de tintas anti-incrustantes (AI) com uma melhor eficiência anti-incrustante em total concordância com a legislação ambiental.

O principal objetivo deste estudo reside na avaliação da proteção anticorrosiva e da eficiência anti-incrustante de 3 diferentes esquemas de pintura envolvendo tintas AI com diferentes biocidas. Estas avaliações envolveram ensaios de envelhecimento artificial (resistência ao nevoeiro salino, à imersão em água do mar sintética e à delaminação catódica) e de exposição natural durante dois anos. Estes esquemas de pintura foram caracterizados visualmente, em termos de espessura e em termos morfológicos e químicos por microscopia electrónica de varrimento com espectrometria de dispersão de energias (SEM/EDS), por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por difracção de raios-X (XRD). Finalmente referem-se algumas das linhas de investigação actualmente em curso no domínio da luta contra a fixação dos organismos marinhos em estruturas marítimas.

Palavras-chave: Proteção Anticorrosiva, Tintas Anti-incrustantes, Tintas Marítimas, Organismos Marinhos

PAINT SYSTEMS FOR MARINE STRUCTURES**Abstract**

The increase of aluminum alloys applications registered some decades ago for marine constructions has led to a considerable number of cases of structure damages mainly due to corrosion problems. So, the use of aluminum alloys for these constructions implies a suitable anticorrosive protection. The immersed structures like ship hulls need to be kept free from marine organisms in order to minimize drag resistance and reduce fuel consumption. Antifouling paints (AFP) are applied and developed to avoid the micro and macrofouling. A great development of AFP has been registered aiming for a better efficiency in compliance with emerging environmental legislation. The main aim of this study was to evaluate the anticorrosive behaviour and antifouling efficiency of three different paint systems that include antifouling paints with different biocides. With this purpose tests were carried out including artificial ageing (salt spray resistance, immersion resistance and cathodic disbonding) and natural exposure during two years. All this paint systems were evaluated in terms of visual assessment, thickness, and morphological and chemical characterization by Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS), Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD). Finally the actual research lines on antifouling technologies are pointed.

Keywords: Anticorrosive Protection, Antifouling Paints, Marine Paints, Fouling

1. INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio para além de leves, apresentam excelentes propriedades mecânicas assim como de resistência à corrosão, o que tem conduzido a uma grande utilização na área da construção naval. Contudo, tem-se verificado danos estruturais nas embarcações os

⁽¹⁾Laboratório Nacional de Energia e Geologia – Laboratório de Materiais e Revestimentos, Estrada do Paço do Lumiar, 1649-038 Lisboa, Portugal, e-mails: teresa.diamantino@lneg.pt, isabel.nascimento@lneg.pt, rita.goncalves@lneg.pt, mjoao.marques@lneg.pt, rosario.costa@lneg.pt

^(*)A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: teresa.diamantino@lneg.pt

quais são em grande parte devidos a problemas de corrosão [1-3].

Os factores que mais contribuem para os processos de corrosão de estruturas imersas em água do mar/estuário, são fundamentalmente as características intrínsecas das estruturas metálicas, os parâmetros ambientais a que as mesmas estão sujeitas e as condições operacionais [4].

Os organismos marinhos/estuarinos originam incrustações descontínuas ("biofouling") nas superfícies imersas, podendo acelerar a velocidade de corrosão em áreas localizadas, devido às diferentes condições criadas pela sua presença. Assim, podem ocorrer corrosão por picadas, corrosão intersticial, corrosão por arejamento diferencial, etc. Ainda que o crescimento contínuo e denso de incrustações possa atenuar a corrosão por impedimento da difusão de oxigénio nas superfícies metálicas incrustadas, este provoca um aumento em grande escala do atrito dos cascos das embarcações na água, conduzindo a um gasto excessivo de combustível e elevados custos de manutenção.

Os esquemas de pintura usados para as estruturas marítimas têm sofrido um grande desenvolvimento nas últimas décadas, devido à legislação e regulamentação emergentes, especialmente as relacionadas com a proteção ambiental e a saúde humana. Estes desenvolvimentos têm-se concentrado na redução dos compostos orgânicos voláteis (COVs) e na eliminação de compostos tóxicos e carcinogénicos das tintas tradicionais.

As tintas anti-incrustantes (AI) polimetantes à base de tributil-estanho (TBT), por serem muito eficientes e compatíveis, quer com cascos de aço quer com cascos de alumínio, foram durante muitas décadas a melhor alternativa encontrada [5]. Contudo, pela sua elevada ecotoxicidade [6], estas tintas à base de TBT conduziram a graves problemas ambientais, nomeadamente nas imediações das docas secas e nos portos de elevado tráfego acabando por ser proibidas pelo Comité de Protecção Ambiental do Mar da Organização Marítima Internacional (IMO) [7-8]. Assim, nos últimos anos tem-se verificado grandes desenvolvimentos de IDI para obtenção de tintas AI com

melhor eficiência e em total concordância com a legislação ambiental [5, 9-10].

O principal objetivo deste estudo reside na avaliação da proteção anticorrosiva e da eficiência anti-incrustante de 3 diferentes esquemas de pintura envolvendo tintas AI autopolimetantes com diferentes biocidas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Substrato, preparação de superfícies e aplicação dos esquemas de pintura

Este estudo foi realizado com provetes da liga de alumínio 5083-H111. A preparação de superfícies foi efectuada por lixagem recorrendo a uma rebarbadora com discos abrasivos de óxido de alumínio. Logo após a preparação de superfícies e a avaliação da rugosidade das mesmas, com um rugosímetro Surtronic Duo, da Taylor Hobson, foram aplicados os três diferentes esquemas de pintura (Tabela 1). As aplicações dos diferentes produtos foram efectuadas de acordo com os requisitos estabelecidos nas respectivas fichas técnicas.

Na Tabela 1 estão descritas as características básicas dos esquemas de pintura.

2.2 Caracterização dos revestimentos orgânicos

Espessura

As espessuras dos revestimentos foram determinadas durante e após todas as aplicações, de acordo com a norma EN ISO 2808 [11] utilizando um medidor de espessura ELCOMETER 300 SP.

Caracterização morfológica e química por SEM/EDS, FTIR e XRD

A caracterização morfológica e química elementar dos diferentes esquemas de pintura foi realizada com recurso a um microscópio electrónico de varrimento Phillips XL 30 (FEG-SEM) com espectrómetro de dispersão de energias associado (SEM/EDS). A observação englobou amostras em secção transversal, as quais foram preparadas com resina a frio, tendo sido posteriormente revestidas com uma fina película de ouro (Au), num Evaporador de vácuo, modelo JEOL JLC 100, de modo a conferir condutibilidade às mesmas.

Relativamente às tintas líquidas, os veículos fixos foram analisados por espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de acordo com a norma ASTM D2621-87 [12], utilizando-se um espectrómetro Nicolet Magna System 560, na gama espectral entre 4000 – 400 cm⁻¹. Para o registo dos espectros foi utilizada a técnica de pastilha de KBr. A aquisição e processamento dos resultados foram efectuados através do software "Omnic".

Os produtos de corrosão e de degradação dos revestimentos foram preparados por homogeneização antes da análise por XRD. Os produtos cristalinos foram analisados recorrendo a um difratómetro Rigaku-Geigerflex (Modelo- D/MAX III C, Japan) com radiação de Cu K α (45 KV, 20 mA, velocidade de varrimento 1,2°/min no intervalo angular 2 θ = 3° a 123°. Utilizou-se o software Data Scan 3.2 para a aquisição dos espectros e o software Jade 9.0 para o processamento e identificação dos picos.

Avaliação da degradação dos revestimentos

A avaliação da degradação dos revestimentos foi feita por observação visual e/ou com recurso à lupa estereoscópica de acordo com a norma NP EN ISO 4628 [13 - 16].

2.3 Avaliação da proteção anticorrosiva em laboratório

Resistência ao nevoeiro salino neutro

O ensaio de resistência ao nevoeiro salino neutro foi realizado durante 4680 horas de exposição numa câmara da marca Erichsen modelo 606 de 400 L, segundo a norma EN ISO 9227 [14]. Em duas das 4 réplicas de cada um dos esquemas de pintura, foram introduzidos danos em forma de corte até ao substrato segundo a EN ISO 9227 [17] e ISO 17872 [18].

Resistência à imersão em água do mar artificial

O ensaio de resistência à imersão em água do mar artificial foi realizado de acordo com a norma NP EN ISO 2812-2 [19] fazendo uso de uma montagem experimental constituída por tintas com capacidade de aquecimento e arejamento. O ensaio realizou-se com água do mar artificial preparada segundo a norma NP EN ISO 15711 [20], à temperatura de (40 ± 1) °C. Foram usadas neste ensaio 7 réplicas, 3 provetes sem introdução de danos, 2 com introdução de danos em forma de corte de acordo com EN ISO 9227 [17] e ISO 17872 [18] e 2 em forma de furo sendo este efectuado de acordo com a norma NP EN ISO 15711 [20].

Tabela 1 - Características técnicas dos 3 esquemas de pintura.

Ref.	PRIMÁRIO		SUBCAPA		SELANTE		ANTI-INCROSTANTE		Espessura Total (μm)	
	Natureza	Esp. (μm)	Natureza	Esp. (μm)	Natureza	Esp. (μm)	Natureza	Esp. (μm)	Nominal	Medida (DP*)
Esq. 1	Epóxi poliamida c/ óxido de ferro micáceo	75	Epoxídico	150	Epóxi poliamida	100	Autopolimetante com óxido de zinco e piritiona de zinco	2x80	485	527 (22)
Esq. 2	Epoxídico	2x150	-	-	Epoxídico	100	Autopolimetante lento com tiocianato de cobre, óxido de zinco e piritiona de zinco	2x100	600	535 (39)
Esq. 3	Epoxídico	150	-	-	Epóxi vinílico	150	Autopolimetante com tiocianato de cobre e óxido de zinco	2x75	450	535 (23)

*DP - Desvio padrão

Resistência à delaminação catódica

O ensaio de resistência à delaminação catódica foi realizado segundo a norma NP EN ISO 15711 [20], método B. Para cada esquema de pintura foram usados 4 provetes, 2 com introdução de um defeito circular de aproximadamente 3 mm de diâmetro e os outros 2 provetes com protecção sacrificial com ânodos de zinco. O ensaio foi efectuado com água do mar artificial à temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$.

2.4 Avaliação da proteção anticorrosiva e da eficiência anti-incrustante em exposição natural

A exposição natural foi realizada em estuário recorrendo a jangada e os suportes dos provetes construídos em material polimérico (PVC) sem introdução de qualquer estrutura ou componente metálico, de acordo com a norma ISO 11306 [21]. A caracterização química da água do local foi realizada através de recolhas trimestrais durante um período de 3 anos. Numa das 3 réplicas de cada um dos esquemas de pintura foram efectuados danos (cortes) nos revestimentos até ao substrato com uma largura de 1 mm, segundo a EN ISO 9227 [17] e EN ISO 17872 [18].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO*Espessura*

A seleção das réplicas de cada um dos esquemas de pintura foi efectuada de acordo com as espessuras dos revestimentos de modo a não existirem diferenças significativas nas espessuras totais (Tabela 1).

Caracterização morfológica e química

Todos os estudos efectuados por FTIR no veículo fixo de cada um dos produtos de pintura do primário, sub-capa e selantes comprovam que são produtos com resinas epoxi-fenólicas com/sem amidas. No caso do selante do esquema 3 não é possível confirmar a existência de grupos vinilo pois as bandas de absorção coincidem com as da resina epoxídica. No que diz respeito aos Al é extremamente difícil a interpretação dos espectros de FTIR. O Al do esquema 1 e 3 contêm provavelmente uma resina natural do tipo colofónia modificada. No caso do Al 2 este parece conter uma resina fenólica modificada com "rosin" (resina natural do tipo colofónia).

A Tabela 2 resume os principais resultados obtidos da caracterização morfológica e química elementar obtida por SEM/EDS.

No primário do **esquema 1** visualizaram-se algumas fissuras

longitudinais próximas do substrato e em redor de cargas/pigmentos. As cargas/pigmentos presentes, caracterizam-se por uma distribuição pouco uniforme, simultaneamente com uma granulometria muito heterogénea. A camada de sub-capa revela uma boa aderência à camada de primário, sendo a interface primário/sub-capa somente visualizada devido às diferenças na composição química de ambas as camadas. As cargas/pigmentos embora com uma distribuição homogénea, revelam uma granulometria heterogénea. A camada de sub-capa revela uma boa aderência à camada de primário, sendo a interface primário/sub-capa somente visualizada devido às diferenças na composição química de ambas as camadas. As cargas/pigmentos embora com uma distribuição homogénea, revelam uma granulometria heterogénea. A camada de selante mostra áreas isoladas com uma aparente falta de aderência à sub-capa, pigmentos e cargas com uma distribuição uniforme. No caso da camada Al é visível a falta de coesão interna, assim como fissuras longitudinais. A análise química elementar por EDS na camada de Al identificou a presença de zinco, para além de outros elementos químicos. De acordo com a ficha de segurança o Al contém propil amino-triazina, óxido de zinco e piritona de zinco como biocidas.

No caso da camada de primário do **esquema 2**, a qual é o resultado da aplicação de duas demões, pode constatar-se que a 1^a demão, com um valor de espessura superior comparativamente à 2^a demão, apresenta aglomeração localizada

Tabela 2 - Micrografias em secção transversal e identificação dos elementos químicos detectados por EDS nas diferentes camadas dos esquemas de pintura.

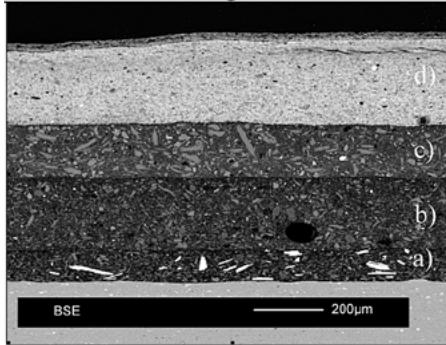
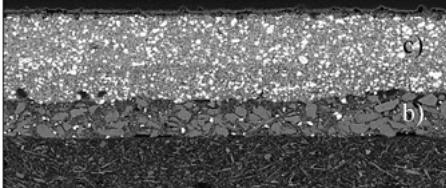
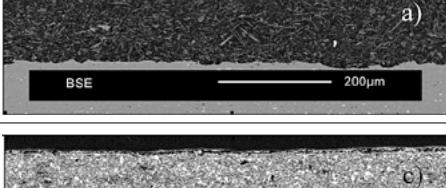
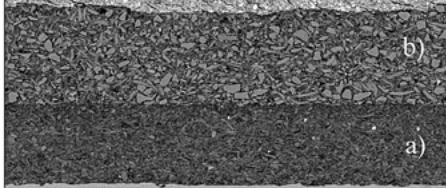
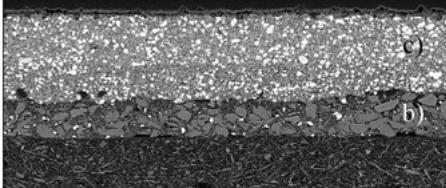
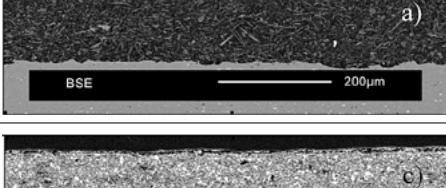
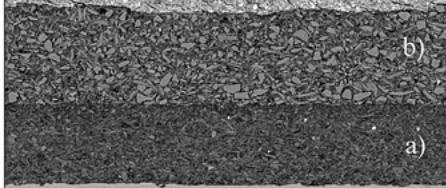
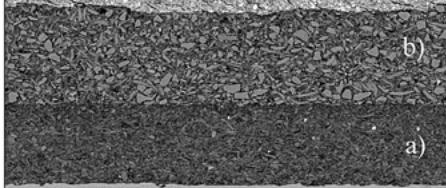
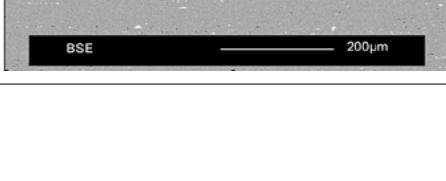
Ref.	Micrografias	Elementos químicos detectados por EDS
Esq. 1		d) acabamento O, Na, Al, Si, Ca, Zn , Fe, S
		c) selante O, Si, Al, Ti, Fe, Cl
		b) sub-capa O, Fe, Mg, Al, Si
		a) primário O, Fe, Mg, Al, Si, Ti
Esq. 2		c) acabamento O, Na, Cu , S, Ba, Zn , Cl, Si
		b) selante O, Na, Si, Mg, S, P, Cl, S, Ba
		a) primário O, Fe, Cr, Mn, Mg, K, Al, Si
Esq. 3		c) acabamento O, Cu , S, Si, Fe, Zn
		b) selante O, Mg, Al, Si, S, K, Ba
		a) primário O, Fe, Mg, Al, Si, Ti

Tabela 3 - Registos fotográficos das zonas dos cortes, vertical e horizontal (após decapagem química), após conclusão do ensaio de resistência ao nevoeiro salino.

	Esq. 1	Esq. 2	Esq. 3
Corte vertical			
Corte horizontal			

de cargas/pigmentos. À semelhança da camada de primário do esquema 1, mas em menor quantidade, observam-se igualmente algumas fissuras longitudinais próximas do substrato. O selante mostra um grão muito grosso para os pigmentos e cargas. Também se observam algumas zonas de falta de aderência ao primário. A camada de Al apresenta uma estrutura compacta e uma boa aderência à camada do selante. A análise química elementar por EDS na camada de Al identificou a presença de **cobre** e **zinc** associados, de acordo com a ficha técnica, à presença de tiocianato de cobre, Bis(1-hidroxi-1H-piridino-2-tionato-O,S) de cobre e óxido de zinco.

A camada de primário do **esquema 3** revela, à semelhança do observado nos anteriores esquemas de pintura, mas de forma menos significativa, a presença de fissuras longitudinais próximas do substrato. As cargas/pigmentos apresenta uma distribuição e granulometria homogénea. A camada de selante apresenta algumas zonas com falta de aderência ao primário e ao Al. Na interface selante/Al é igualmente

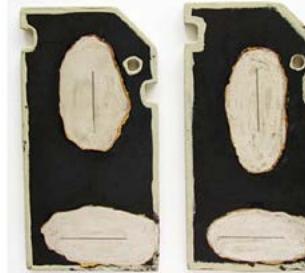
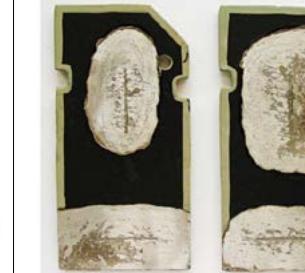
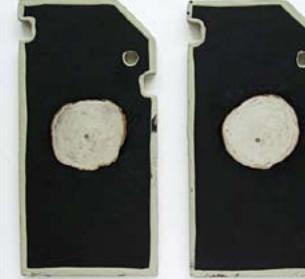
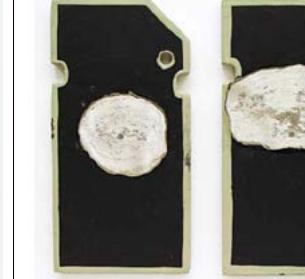
possível observar a presença de algumas fissuras na camada do Al. Por EDS foi detectada na camada de Al a presença de cobre e zinco associados, de acordo com a ficha técnica, a presença de tiocianato de cobre, Bis(1-hidroxi-1H-piridino-2-tionato-O,S) de cobre e óxido de zinco.

3.1 Avaliação da proteção anticorrosiva em laboratório

Resistência ao nevoeiro salino neutro

Após 4680 horas de exposição ao nevoeiro salino foi observado lixiviação, alteração de cor e brilho e manchamento nos provetes sem corte de todos os esquemas de pintura. No entanto, observou-se corrosão filiforme em todos os provetes com corte. Neste aspecto, o esquema 1 evidenciou o melhor comportamento anticorrosivo e o esquema 3 o pior. Observou-se apenas para o esquema 3, fissuração sem direção preferencial S(S2), tipo mosaico. Os esquemas com Al contendo cobre (esquemas 2 e 3) revelaram mais uma vez o pior comportamento anticorrosivo (Tabela 3).

Tabela 4 - Registos fotográficos das zonas dos cortes, vertical e horizontal (após decapagem química), após conclusão do ensaio de resistência à imersão em água do mar artificial.

	Esq. 1	Esq. 2	Esq. 3
Com cortes			
Com furos			

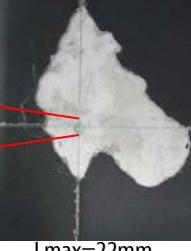
Resistência à imersão em água do mar artificial

Após 4684 horas de imersão em água do mar artificial todos os provetes sem corte de todos os esquemas revelaram apenas lixiviação, alteração de cor e brilho e manchamento apreciável. Contudo, observou-se corrosão filiforme em torno dos cortes e furos dos esquemas 2 e 3. Neste aspecto, o esquema 1 evidenciou o melhor comportamento anticorrosivo. Observou-se também fissuração sem direção preferencial 5(S3)b no esquema 3. Os esquemas de pintura com Al contendo cobre (esquemas 2 e 3) revelaram mais uma vez o pior comportamento anticorrosivo (Tabela 4).

Resistência à delaminação catódica

Como se pode observar pela Tabela 5, os resultados do ensaio de resistência à delaminação catódica nos provetes sem ânodo, após 28 semanas, mostram que o esquema 1 apresenta melhor resistência.

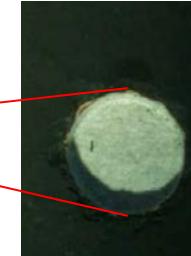
Tabela 5 - Registos fotográficos dos provetes sem ânodo e da zona do dano artificial (furo) antes e após destacamento, após ensaio de resistência à delaminação catódica durante 28 semanas.

	Geral	Provete com dano artificial	Após destacamento
Esq.1			 Lmax=3,2mm
Esq.2			 Lmax=22mm
Esq.3			 Lmax=21mm

Neste esquema apenas se observou corrosão do alumínio no furo e ligeira diminuição na aderência (3,2 mm de destacamento). Os esquemas 2 e 3 têm comportamento semelhante. Ambos os furos estão cobertos com produtos de corrosão de cor azul/verde. Estes produtos são compostos por elementos com origem na camada Al. Ambos os esquemas evidenciaram delaminação e alguma corrosão filiforme junto ao furo. Nota-se uma perda significativa de aderência em ambos os esquemas (destacamento de 22 e 21 mm de revestimento, respectivamente).

Contudo, quando o ensaio é realizado em provetes com ânodos de zinco não se observam diferenças entre os 3 esquemas (Tabela 6) observando-se globalmente um melhor comportamento devido à proteção catódica conferida pelos ânodos. Não ocorreu perda de aderência uma vez que não foi registado qualquer destacamento para nenhum dos esquemas de pintura. Contudo, os furos artificiais e os ânodos dos esquemas 2 e 3 estão cobertos com produtos cristalinos constituídos fundamentalmente por cloreto de cobre (identificação realizada por XRD).

Tabela 6 - Registos fotográficos dos provetes com ânodo e da zona do dano artificial (furo), após ensaio de resistência à delaminação catódica durante 28 semanas.

	Geral	Provete com dano artificial
Esq.1		
Esq.2		
Esq.3		

3.2 Avaliação da proteção anticorrosiva e da eficiência anti-incrustante em exposição natural
Como se pode verificar pela Tabela 7, após dois anos de exposição natural em estuário verificou-se claramente que, no esquema 1, houve maior incrustação de algas verdes e castanhas, presença de briozoários e esponjas. No esquema 2 observaram-se principalmente algas castanhas e no esquema 3 apenas algas verdes em áreas muito isoladas. Os 2 Al com cobre (esquemas 2 e 3) mostraram a maior

Tabela 7 - Registos fotográficos dos provetes após dois anos de exposição em estuário, antes e após lavagem e após decapagem dos revestimentos na zona dos cortes.

	Esq. 1	Esq. 2	Esq. 3
Antes da lavagem			
Após lavagem			
Após decapagem dos revestimentos na zona dos cortes			

eficiência Al onde o esquema 3 mostrou a maior eficiência. Relativamente à protecção anticorrosiva dos 3 esquemas só foi possível tirar conclusões sobre os provetes com danos onde foram precisamente estes esquemas (2 e 3) que apresentaram o pior comportamento anticorrosivo. Nos provetes com corte, o esquema 1 teve a melhor e o esquema 3 a pior proteção anticorrosiva. Este esquema 3 mostrou, à volta dos cortes, muitos empolamentos (S5), desde o corte até às arestas. Após a decapagem observou-se a superfície de alumínio totalmente coberta com produtos de corrosão. Por XRD identificou-se a presença de produtos de corrosão do alumínio, tais como AlO(OH) (bhomite/diaspore) e Al(OH)_3 (Gibbsite).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Nos últimos anos têm-se verificado grandes desenvolvimentos de IDI para obtenção de tintas com uma melhor eficiência anti-incrustante em total concordância com a legislação ambiental. Contudo, ainda não existem verdadeiras alternativas isentas de biocidas principalmente para estruturas fixas e para embarcações de baixa velocidade. Assim, os grandes fabricantes continuam a comercializar alternativas ambientalmente aceitáveis, a "velha" alternativa de usar tintas Al à base de cobre.

Os resultados obtidos neste estudo com esquemas de pintura usados comercialmente permitiram constatar que os resultados de exposição natural são muito semelhantes aos obtidos através dos ensaios laboratoriais para todas as amostras com danos nos revestimentos, nomeadamente para os ensaios de nevoeiro salino, imersão em água

do mar sintética e de delaminação catódica (sem ânodo). Constatou-se igualmente que os dois esquemas com anti-incrustantes formulados com compostos com cobre, evidenciaram a melhor eficiência antivegetativa do que o Al isento de cobre e com piritiona de zinco como biocida. Também ficou provado que os Al com cobre não parecem ser os mais indicados para protecção de estruturas de alumínio uma vez que conduzem a fenómenos de corrosão galvânica, nomeadamente em estruturas que estejam sujeitas a danos nos revestimentos e onde simultaneamente não seja garantida uma eficiente protecção catódica.

Resultados recentes sugerem que as quantidades de zinco e de cobre libertadas pelas tintas Al conduzem a concentrações tóxicas em áreas com maior densidade de embarcações. Neste momento equaciona-se a imposição de novas regulamentações relativamente ao uso destes Al com compostos com cobre e com zinco [22-23].

Na última década tem-se desenvolvido e utilizado com muita frequência tintas Al com silicone [10]. No entanto, embora estas formulações sejam muito eficientes [24], conduzem a vários problemas durante a aplicação dos produtos (contaminações locais), assim como têm custos mais elevados, baixa resistência mecânica e maiores custos da manutenção.

Recentes avanços em nanotecnologia e na ciéncia de polímeros e o desenvolvimento de superfícies "bioinspiradas" na natureza, nomeadamente no recurso a proteínas, bactérias e organismos marinhos têm e terão, num futuro próximo, um impacto significativo sobre o desenvolvimento de uma nova geração de revestimentos ecológicos marinhos [9-25].

Agradecimentos

Os autores agradecem à empresa TRANSTEJO e restantes parceiros do projecto Protejo – Proteção Anticorrosiva de Embarcações em Alumínio do Tejo pelo apoio financeiro e por todas as facilidades concedidas para a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] B. Richter and S. Weber, *Mater. Corros.*, 50, 282-288 (1999).
- [2] D. Heinz, B. Richter and S. Weber, *Mater. Corros.*, 51, 407-412 (2000).
- [3] H. Ezuber, A. El-Houd and F. El-Shawesh, *Mater. Design*, 29, 801-805 (2008).

- [4] D. A. Shifler, *Corros. Sci.*, 47, 2335-2352 (2005).
- [5] E. Almeida, T. C. Diamantino and O. Sousa, *Prog. Org. Coat.*, 59, 2-20 (2007).
- [6] N. S. Kim, W. J. Shim, U. H. Yim, S. Y. Ha, J. G. An and K. H. Shin, *J. Hazard Mater.*, 192, 634-642 (2011).
- [7] M. A. Champ, *Mar. Pollut. Bull.*, 46, 935-940 (2003).
- [8] L. Gipperth, *J. Environ. Manage.*, 90, S86-S95 (2009).
- [9] I. Banerjee, R. C. Pangule, and R. S. Kane, *Adv. Mater.*, 23, 690-718 (2011).
- [10] S. A. Kumar, A. Sasikumar, *Prog. Org. Coat.*, 68, 189-200 (2010).
- [11] EN ISO 2808:2007. (Paints and varnishes - Determination of film thickness), CEN, Brussels, Belgium (2007).
- [12] ASTM D2621-87 (2005). (Standard test method for Infrared Identification of vehicle solids from solvent-reducible paints), ASTM International, West Conshohocken, USA (2005).
- [13] NP EN ISO 4628-1:2005. (Tintas e vernizes. Avaliação da degradação de revestimentos. Designação da quantidade e dimensão de defeitos e da intensidade das alterações uniformes de aspecto. Parte 1: Introdução geral e sistema de designação), IPQ, Caparica, Portugal (2005).
- [14] NP EN ISO 4628-2:2005. (Tintas e vernizes. Avaliação da degradação de revestimentos. Designação da quantidade e dimensão de defeitos e da intensidade das alterações uniformes de aspecto. Parte 2: Avaliação do grau de empolamento), IPQ, Caparica, Portugal (2005).
- [15] NP EN ISO 4628-4:2005. (Tintas e vernizes. Avaliação da degradação de revestimentos. Designação da quantidade e dimensão de defeitos e da intensidade das alterações uniformes de aspecto. Parte 4: Avaliação do grau de fissuração), IPQ, Caparica, Portugal (2005).
- [16] EN ISO 4628-8:2012. (Paints and varnishes. Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance. Part 8: Assessment of degree of delamination and corrosion around a scribe or other artificial defect). CEN, Brussels, Belgium (2012).
- [17] EN ISO 9227:2012. (Corrosion tests in artificial atmospheres – Salt spray tests), CEN, Brussels, Belgium (2012).
- [18] EN ISO 17872:2007. (Paints and varnishes. Guidelines for the introduction of scribe marks through coatings on metallic panels for corrosion testing), CEN, Brussels, Belgium (2007).
- [19] NP EN ISO 2812-2:2009. (Tintas e vernizes. Determinação da resistência aos líquidos. Part 2: Método de imersão em água), IPQ, Caparica, Portugal (2009).
- [20] NP EN ISO 15711:2007. (Tintas e vernizes. Determinação da resistência à delaminação catódica de revestimentos expostos à água do mar), IPQ, Caparica, Portugal (2007).
- [21] EN ISO 11306:1998. (Corrosion of metals and alloys. Guidelines for exposing and evaluating metals and alloys in surface sea water), CEN, Brussels, Belgium (1998).
- [22] E. Ytreberg, J. Karlsson and B. Eklund, *Sci. Total Environ.*, 408, 2459-2466 (2010).
- [23] M. Marcheselli, F. Conzo, M. Mauri and R. Simonini, *Aquat. Toxicol.*, 98, 204-210 (2010).
- [24] M. Nendza, *Mar. Pollut. Bull.*, 54, 1190-1196 (2007).
- [25] X. Q. Bai, G. T. Xie, H. Fan, Z. X. Peng, C. Q. Yuan and X. P. Yan, *Wear*, 306, 285-295 (2013).

CORROSION OF HOT-DIP GALVANIZED STEEL REINFORCEMENT

Artigo submetido em Junho de 2014 e aceite em Setembro de 2014

R. B. Figueira^{1,2,*}, C. J. R. Silva², E. V. Pereira¹ and M. M. Salta¹

Abstract

In the past several years hot-dip galvanized steel (HDGS) has successfully been used to extend the service life of reinforced concrete structures, mainly due to its low cost and high corrosion resistance compared to mild steel. However, the initial corrosion behaviour of the galvanized coating when embedded in concrete and how that behaviour may be affected by the surface composition of the coating remains unclear. When HDGS is embedded in fresh concrete (a highly alkaline environment), the zinc coating corrodes vigorously until passivation occurs and the concrete hardens. This leads to two main concerns, namely, the high initial corrosion rate, which may remove so much zinc that this leads to insufficient galvanic protection of the underlying steel, and the hydrogen production (in the corresponding cathodic half-cell reaction) which may increase the porosity of the adjacent cement paste and reduce the bond strength between the bar and the concrete. To avoid, or at least minimize, this initial reaction the use of chromates has been implemented. However, due to the toxicity of hexavalent chromium, environmental and human health concerns have restrained their use and alternatives are being studied all over the world. In this paper, the coatings and pre-treatments studied at an academic level in the last few years (2001-2014) have been reviewed together with the corrosion mechanisms of HDGS in contact with high alkaline environments and the role of Cr(VI) in inhibiting the initial zinc corrosion process.

Keywords: Hot-Dip Galvanized Steel, Corrosion, Coatings, Pre-treatments

CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO

Resumo

A crescente utilização aço galvanizado em estruturas de betão armado deve-se essencialmente ao seu baixo custo e à melhoria da resistência à corrosão quando comparado com o aço sem proteção. A composição

e morfologia do revestimento de zinco é determinante para o comportamento observado nos primeiros instantes de contacto do aço galvanizado com o betão fresco, dada a natureza fortemente alcalina deste meio. Durante o processo de cura do betão, o revestimento de zinco corrói-se vigorosamente até que a passivação ocorra. Nesta fase inicial, a elevada velocidade de corrosão do zinco pode contribuir para remover uma quantidade significativa deste revestimento originando uma proteção insuficiente do aço subjacente. Em simultâneo ocorre a produção de hidrogénio (resultante da reação catódica) a qual pode originar um aumento da porosidade do betão que por sua vez pode comprometer a aderência entre as armaduras galvanizadas e o betão.

Para se minimizar esta reação inicial, entre o aço galvanizado e o betão fresco, a aplicação de cromatos foi um procedimento amplamente utilizado quer como pré-tratamento do substrato metálico em aço galvanizado quer como componente do cimento utilizado. Contudo, a elevada toxicidade do crómio hexavalente e as nefastas consequências para a saúde humana e impacto no ambiente, resultaram na implementação de legislação restringindo severamente a sua utilização. Dada a sua elevada importância como pré-tratamento inibidor de corrosão, tem-se registado um crescente esforço na pesquisa de processos e materiais alternativos para tais fins. Neste artigo apresenta-se uma síntese dos resultados mais relevantes obtidos no estudo de revestimentos e pré-tratamentos destinados a aços galvanizados publicados no período que decorre entre 2001 e 2014. As soluções desenvolvidas para descrever os mecanismos de corrosão propostos na literatura, assim como a importância do Cr(VI) na inibição do processo inicial de corrosão do zinco em meios extremamente alcalinos são também apresentados e discutidos.

Palavras-chave: Aço Galvanizado, Corrosão, Revestimentos, Pré-tratamentos

1. INTRODUCTION

The corrosion of steel in concrete is one of the major causes of

⁽¹⁾LNEC, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Av. do Brasil 101, 1700-066 Lisboa, Portugal, e-mails: rmfigueira@l nec.pt, epereira@l nec.pt, msalta@l nec.pt

⁽²⁾Centro de Química, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal, e-mail: csilva@quimica.uminho.pt

*Corresponding author, e-mail: rmfigueira@l nec.pt

structure degradation, requiring expensive rehabilitation. The estimated cost of corrosion damage of reinforced concrete bridges in the United States, due to the use of de-icing salts alone, was between \$325 million and \$1 billion per year [1]. In Australia, Europe and the Middle East the statistical results are similar [2]. Corrosion of the reinforcement in concrete is the main cause of the failures of these structures [2]. The most effective way to minimize the risk of reinforced concrete (RC) corrosion is to ensure that the cover of the metallic reinforcement sections is of an adequate thickness and possesses a high concrete quality, with a proper mixing ratio, good compaction and curing. There are four essential materials in the production of concrete including: Portland cement, sand, aggregates (stone) and water. The ratio of aggregate and sand to cement is an essential factor in determining the compressive strength of concrete mixture. The ratio of these materials affects the production of concrete and is directly related to its performance. These two features combined cover thickness and good quality concrete; confer an excellent protection to the reinforcing steel from the environmental exposure. The concrete coating works as a physical barrier for protection against aggressive environmental agents that create conditions for the passivation of the steel.

Portlandite, the main constituent of the mineralogical components used for the fabrication of concrete, together with uncontaminated water and non-aggressive admixtures or aggregates, containing mostly K⁺, Na⁺, Ca²⁺, OH⁻ ions and dissolved O₂ (from atmospheric exposure), has an important role in the durability of the concrete as it is responsible for the high alkalinity of fresh concrete (pH ≥ 13.5). When embedded in fresh concrete, steel is protected as the concrete provides a physical protection barrier and the high pH leads to the formation of a passivation film in the reinforced steel, protecting it from corrosion. However, during the process of hydration and hardening, tensile forces can be generated causing the formation of cracks (on concrete structures), leading to reduced efficiency of

the physical barrier that protects the steel. The degradation of the concrete properties often results in a common action of external and internal factors. It is a complex process, largely determined by the physicochemical properties of the concrete (internal factor) and the atmosphere that it is exposed to (external factor). Moreover, the physical barrier provided by the concrete cover is not perfect due to the porous structure of concrete. The existence of imperfections during concreting and curing, and the conjugation of these two factors, enable the entrance (diffusion/transport) of aggressive species into the steel/concrete interface and may cause a rupture of the passivation film, therefore initiating the corrosion of the RC. The most frequent causes responsible for breaking down the passivation film are the inclusion of Cl^- in the film as well as the reaction of atmospheric CO_2 with the constituents of the concrete. The volume of corrosion products formed, due to the presence of aggressive species, is about 4 to 6 times higher than the steel. Therefore, the evolution of corrosion in RC structures causes forces of expansion in the vicinity of the metallic parts, which, if it exceeds the tensile strength of concrete, initially leads to cracking (Figure 1), and then spalling of the concrete cover.

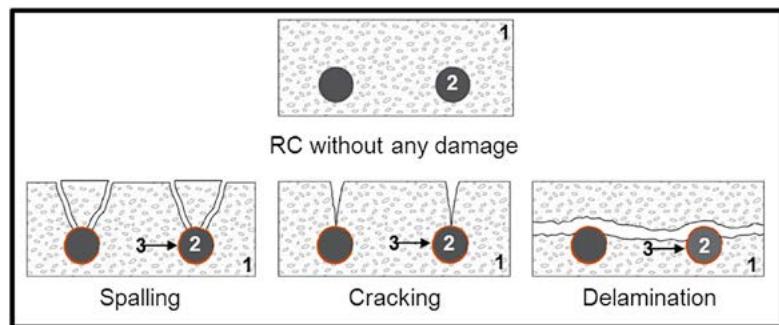
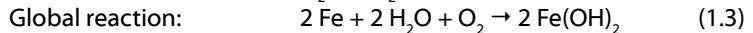
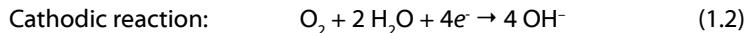
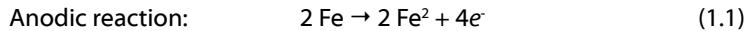


Fig. 1 - Spalling, cracking and delamination of RC structures (adapted from [2]). (1 – concrete; 2 – steel rebar; 3 – corrosion oxides).

The continuing evolution of the corrosion of RC structures subsequently causes loss of adhesion between the concrete and steel construction, loss of steel ductility and section reduction of the steel rebar that may implicate the stability of the structure. The electrochemical process of corrosion on the steel surface, where both

cathodic and anodic areas are located, is explained by the following reactions:



To increase the service life of RC structures, the use of hot-dip galvanized steel (HDGS) has been recognized as an effective measure [3, 4]. The main cause for the widespread use of galvanized steel is the dual nature coating. As a barrier coating, the layer formed by the galvanizing process offers a resistant and metallurgically bonded zinc coating that covers the steel surface, protecting it from the corrosive action. Moreover, the zinc's sacrificial (cathodic) action protects the steel even when damage occurs in the concrete [3,4] and zinc corrosion products occupy a smaller volume than those produced from iron. Yeomans [3] confirmed that zinc corrosion products are powdery, non-adherent and capable of migrating from the surface of the galvanized reinforcement into the concrete matrix, reducing the likelihood of zinc corrosion-induced spalling of the concrete [3, 4]. Galvanized reinforced steel can withstand exposure to chloride ion concentrations several times higher (at least 4 to 5 times) than the chloride level that causes corrosion in steel reinforcement. Additionally, while steel in concrete typically depassivates below a pH of 11.5, galvanized reinforcement can remain passivated at a lower pH, thereby offering substantial protection against the effects of concrete carbonation [3]. The combination of these two factors, carbonation resistance and chloride tolerance, are commonly accepted as the basis for superior performance of galvanized reinforcement compared to steel reinforcement [5].

However, when HDGS is in contact with high alkaline environments, such as fresh concrete ($\text{pH} \geq 13.5$), the zinc corrodes and H_2 evolution takes place. This initial corrosion process, extensively studied by several authors [6–8], may lead to zinc consumption until the formation of passivation layer (which passivates the steel reinforcement) or corrosion continues until all the zinc layer is consumed [6]. To avoid and minimize the H_2 evolution, procedures such as increasing the chromate content of the cement, adding water-soluble chromates into the preparation and chromate conversion layers have been

implemented and are capable of minimizing the initial zinc corrosion. However, due to the toxicity of Cr(VI) ions, environmental and human health concerns have restrained their use and alternatives are being studied all over the world.

In this paper, potential alternatives to the use of chromium-based compounds (Cr(VI)) published in the last few years (2001-2013), were reviewed. The corrosion mechanisms of HDGS in contact with high alkaline environments and the role of Cr(VI) in inhibiting the initial zinc corrosion process were also discussed.

2. HOT-DIP GALVANIZED STEEL (HDGS)

Hot dip galvanizing is the most important zinc coating process [4]. During this process, steel is immersed in a molten zinc bath at a temperature of $\approx 450^\circ\text{C}$. At this point, metallurgical interaction occurs between the iron and the molten zinc, forming an adherent coating that provides both an excellent barrier against iron corrosion. It also provides cathodic protection when imperfections exist or when there is local dissolution of the coating. The hot dip galvanizing process has been widely studied and detailed information can be found in the literature [4, 9 – 13]. Metallurgical reactions occur during the hot dip galvanizing process, leading to the formation of several intermetallic phases with increasing iron content. The intermetallic layers (from the inner phase of the substrate to the outer layer) include: γ (gamma phase), δ (delta phase), ξ (zeta phase) and η (eta phase) as shown in Figure 2 [9].

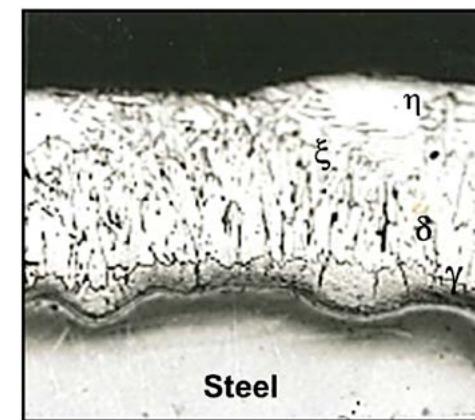


Fig. 2 - Intermetallic layers of HDGS.

The gamma phase is a very thin layer with a cubic structure. The iron is present in a range between 21 % to 28 % of the layer and is often not easily identifiable. The delta layer is usually composed of two layers; an internal "compact" layer and an external "barrier" layer. The latter layer has a hexagonal structure and an iron percentage between 7 and 12 %. The zeta layer is formed by asymmetric monoclinic crystals, which is less rich in iron (the range may vary from 5.8 to 6.2 %). The last outer layer, eta is an external layer of almost pure zinc [9]. The composition and thickness of these intermetallic layers depends on several factors, such as the composition of the steel substrate and surface roughness, the molten zinc bath temperature, withdrawal speed from the molten zinc bath, composition of the zinc bath and the immersion time [4, 9].

The corrosion rate of zinc, in most natural environments, is 5 to 100 times slower than steel [14, 15]. To minimize these effects and increase the lifetime of steel, additional protection may be provided by the use of a zinc layer. The high corrosion resistance of galvanized steel is attributed both to the galvanic action of zinc and to the barrier effect of zinc products. Zinc has a low-self corrosion rate and, due to its low position in the galvanic series, is an efficient sacrificial anode for galvanic protection of steel structures [11, 14, 16].

Studies on the corrosion of galvanized steel have shown that this process involves three different stages [18 – 21] (Figure3):

The first stage is mainly related to the dissolution of the oxide layer formed on the surface of the substrate during contact with air. The corrosion rate increases rapidly and the corrosion potential shifts towards less noble values (lower values) leading to the acceleration of the anodic process.

During the second stage, the surface of the zinc layer is covered with white rust (zinc oxide) due to partial/total dissolution of the zinc (depending on the electrolyte and the aggressive species present). Consequently, the corrosion rate decreases and the corrosion potential shifts to more noble values (higher values). In this stage, the dissolution of zinc is inhibited due to the presence of oxides and the underlying steel starts to corrode. In the third stage, the formation of red rust on the substrate surface increases. The corrosion rate remains constant and the corrosion potential continues to shift to higher values.

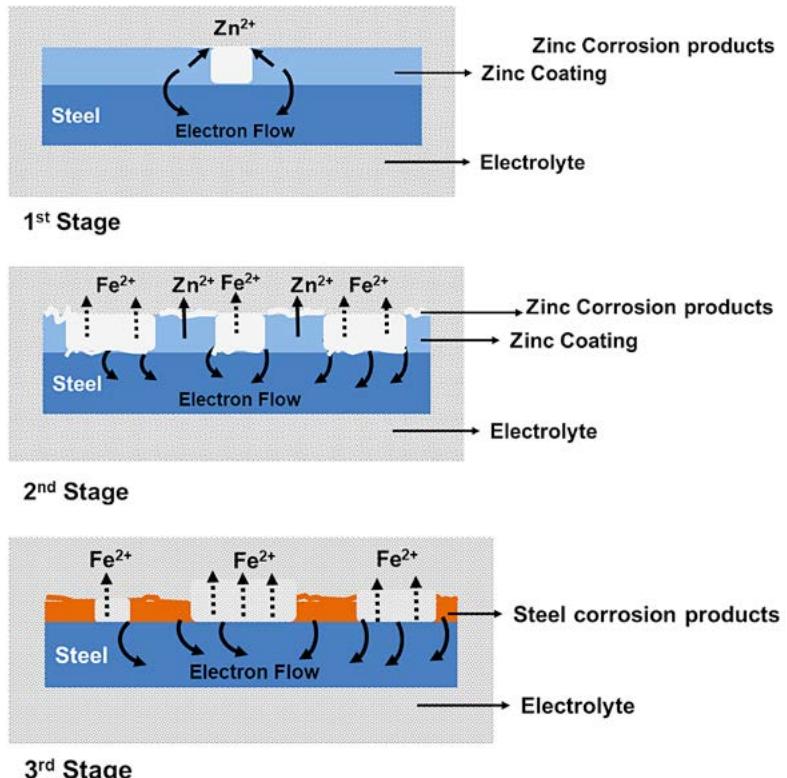


Fig. 3 - Stages of galvanized steel corrosion (adapted from [17, 18]).

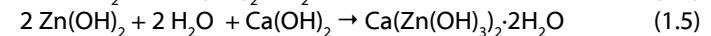
Even though some parts of zinc remain in the rebar, the galvanized steel shows a corrosion potential similar to that of carbon steel. At this stage, the underlying steel corrosion evolves due to the dissolution of iron and the zinc coating that remains (if no total dissolution occurred) no longer acts as sacrificial anode.

2.1 HDGS corrosion process in alkaline environments

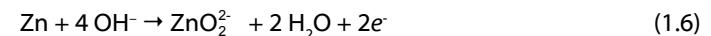
Several studies have been carried out to understand the corrosion and passivation mechanisms of zinc in alkaline solutions. In 1964, Bird [22] showed that for a pH > 12.9 the main anodic product formed was ZnO_2^{2-} . Lieber and Gebauer [23], in 1969, were the first to recognize the formation of calcium hydroxyzincate (CAHZ) as the corrosion product

of zinc in alkaline solutions rich in calcium and that it was responsible for the passivation of the substrate. One year later, Rehm and Lämmke [24] published a paper that was consistent with the studies of Lieber and Gebauer. However, the authors proposed that before the formation of CAHZ, $Zn(OH)_2$ was formed.

In 1972 Grauer and Kaesche [25] showed the formation of a ZnO layer in NaOH solutions and in the same year, Liebau *et al.* proposed the following mechanism [26]:



One year after, Shams El Din *et al.* [27] showed that when zinc is in contact with NaOH solutions with a concentration lower than 0.3 M, a progressive precipitation of $Zn(OH)_2$ occurs. However, in solutions with concentrations higher than 0.3 M the zinc dioxide anion is formed as described in the following reaction:



In 1974, Vorkapic *et al.* [28] studied the passivation of zinc in different concentrated solutions of KOH (1, 3, 6 and 10 M) and showed that the corrosion of zinc in the referred solutions is time dependent and a period of about 100 hours is necessary to reach a steady state. They also proposed and discussed a multi-step mechanism. Duval and Arliguie, in the same year, studied the possible reactions of zinc in contact with saturated solutions of calcium hydroxide. The influence of immersion time, surface conditions and temperature on the zinc samples was the focus of the study performed by the authors [29].

Zembura and Burzynska in 1977 [30] studied the corrosion of zinc in a pH range from 1.6 to 13.3 in de-aerated solutions 0.1 M of NaCl and found that for pH values above 11 the reaction is controlled diffusively by the ions ZnO_2^{2-} or $ZnHO_2^-$.

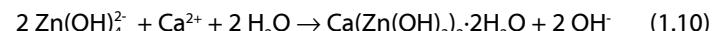
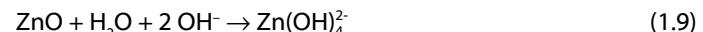
In 1985, Baugh and Higginson [31] showed that zinc dissolves over an extensive range of electrochemical potentials and discussed the relationship of this behaviour to other metal/metal-ion systems. Two years later, Macías and Andrade [32, 33] studied the behaviour of galvanized steel in 0.001 - 1.5 M solutions of NaOH and KOH with or without calcium hydroxide and showed that in $12 < pH < 13.2$ the zinc

layer corrodes at a low rate. At pH < 12 only localized corrosion took place and for pH > 13.2 total dissolution of the zinc layer occurred without passivation. A threshold pH value was also found for the onset of H₂ evolution, which was equal to 12.8. In the same year, Macias and Andrade also discussed the morphology and composition of the corrosion products on galvanized steel immersed in 0.05 - 1.5 M solutions of KOH.

Macias and Andrade also confirmed the results obtained by Lieber and Gebauer (formation of a passivation layer of CAHZ) and showed that the surface morphology of the HDGS was dependent on the pH of the solution where the corrosion process took place [7]. The same authors also confirmed the formation of ZnO and Zn(OH)₂ corrosion products and it was shown that once the passive film of CAHZ was formed its stability remained even if the pH increased afterwards [7, 34].

As stated previously, several studies have been devoted to understanding the corrosion and passivation mechanisms of zinc in alkaline solutions [23, 26-28]. The most comprehensive work was performed by Andrade and co-workers [7, 8, 33-37].

Taking into consideration the results of various researchers, Andrade and Alonso [3] proposed a four step reaction mechanism to describe the corrosion process of zinc in strongly alkaline, calcium-containing solutions:



The morphology of the passivation layer of the corrosion products on galvanized steel substrates after being in contact with an alkaline solution are shown in Figure 4. It is reasonable to assume, that due to the size of the CAHZ crystals formed in solutions of 12.5 ± 0.1 < pH < 13.3 ± 0.1, the zinc surface is densely covered, providing full passivation of the substrate by the CAHZ crystals (Figure 4).

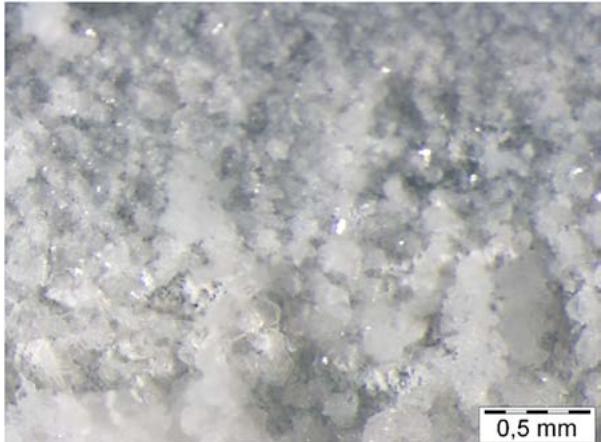


Fig. 4 - Stereomicroscope observation of CAHZ crystals after being in a saturated Ca(OH)₂ solution (60x) for 72h.

As the pH increases, the CAHZ crystal size increases, leading to crystals that do not completely cover the surface of the substrate (Figure 5). Under these circumstances, the passivation of the surface of the substrate is difficult to reach and zinc dissolution continues until all the zinc has dissolved.

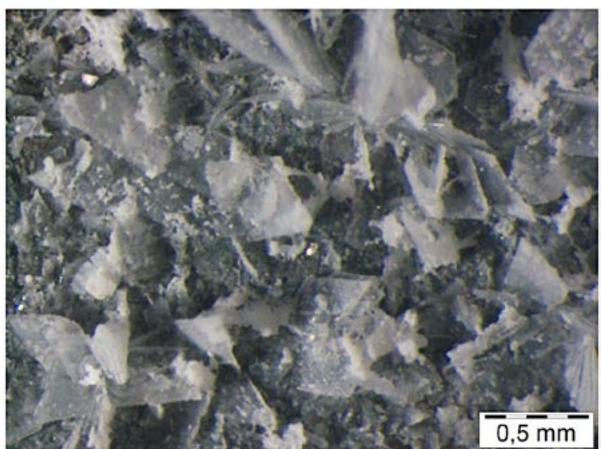


Fig. 5 - Stereomicroscope observation CAHZ crystals after 72 h in an alkaline solution (saturated Ca(OH)₂ + 0.2 M KOH (60x)).

Table 1 is based on the information provided by Andrade and co-workers [3, 38] and briefly shows the influence of the pH on the corrosion products, whether hydrogen evolution occurs or not and if the substrate is locally attacked, corroded or passivated. Table 1 shows that for pH > 12.3 hydrogen evolution takes place and for 11.4 < pH < 13.3 the formation of CAHZ occurs.

Table 1 - Influence of the pH on the corrosion behaviour of HDGS [3, 38].

pH Range	Corrosion Products	
11 < pH < 11.4	Localized corrosion	ZnO
11.4 < pH < 12.3		CAHZ
12.3 < pH < 13.3	Passivation	CAHZ
13.3 < pH < 14	Corrosion	ZnO and Zn(OH) ₂

2.2 HDGS corrosion process during concrete setting

Concrete is a highly alkaline environment due to the presence of calcium, sodium and potassium hydroxides (pH ≥ 12.6) [3]. The pH increases to values above 13 in the first several hours of curing, reaching a maximum of 13.7 as hydration continues. Under these conditions, immediately after HDGS has been embedded in fresh concrete, and as the zinc is thermodynamically unstable at this pH, the zinc corrodes for a limited period (from several hours to a few days) until passivating surface layers are formed and the concrete hardens. Once the concrete sets, the hydrogen evolution ceases; the coating of CAHZ formed apparently provides protection to the reinforcement and no further attacks take place after this initial setting is over. Nevertheless, this initial corrosion process may lead to a consumption of the zinc layer of a thickness between 5 to 10 µm [9]. At the same time, hydrogen is produced which may cause the loss of adhesion between steel and concrete.

Several corrosion studies reported the behaviour of HDGS in contact with concrete media [3, 22, 39-48]. However, uncertainties concerning the initial corrosion behaviour of the galvanized coating when embedded in concrete still remains. The main literature

about corrosion and passivation mechanisms of zinc in concrete environments, suggest that the formation of the protective layer due to zinc oxidation takes place with water reduction and subsequent hydrogen evolution [3, 6–8, 26, 32, 33, 38]. Other authors claim that the formation of protective layers is related to the presence of oxygen at the concrete/rebar interface [49, 50].

The chemical equations involved in the corrosion of zinc in concrete found in the literature are [45]:

Anode reaction:



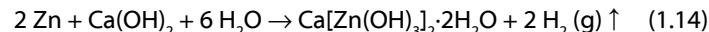
Cathode reaction:



Global reaction:



The conversion of zinc into CAZH is described by the reaction:



Additionally, the formation of zincate and hydrogen may occur as described by [45]:



Zincate ion further reacts with water leading to the formation of zinc hydroxide [45]:



Studies regarding the effectiveness of the chromate treatments on HDGS when in contact with alkaline environments are limited. Short *et al.* [46, 51] showed that regardless of the chromate treatments on HDGS, the zinc coating is generally dissolved when exposed to alkaline solutions. This suggests that the CCCs may not be stable in highly alkaline solutions. On the other hand, researchers have been devoted to the study of the effectiveness of CCCs on corrosion

resistance of HDGS in environments containing chlorides. In this case it has been unanimously shown that CCC improves the corrosion resistance of zinc [3, 42, 44, 45, 52–55]. Despite these contradictory findings, the galvanizing industry believes that CCCs are necessary to hinder the hydrogen evolution and minimize the initial zinc corrosion process in fresh concrete. Common procedures such as increasing the chromate content of the cement or adding water-soluble chromates into its preparation have been implemented to protect the galvanized rebars [3, 4]. The original reason behind the use of CCCs on galvanized steel is to avoid the formation of wet storage stain during the first six weeks after galvanizing, and in particular to reduce the formation of excessive amounts of zinc oxide and zinc hydroxide during that period [3].

The high corrosion resistance offered by the use of chromate compounds is due to the presence of Cr⁶⁺ and Cr³⁺. Chromate ions are oxidative inhibitors that hinder hydrogen evolution in fresh concrete, leading to the formation of a passive film of zinc chromate and chromic oxide [3, 45]. However, a controversial study was found [46]. The authors conclude that the chromate treatment was unnecessary and the chromate film appears to retard the formation of CAHZ and reduces the passivation of the zinc [46]. Other authors claim that the presence of chromium reduces the corrosion rate of HDGS and delays the passivation [3, 44]. Despite the differing conclusions on the use of chromates, it has been reported that chromate and similar hexavalent chromium compounds are toxic and carcinogenic. Their use in industry is a common source of serious environmental issues, which has led to their application being heavily regulated by most environmental legislation. Current commercial Portland cements have a limited content of Cr(VI) in their composition and the use of CCC is currently being avoided. Thus, intense research is being undertaken to replace chromates with more ecological compounds.

2.3 Environmentally friendly alternatives to the use of chromium based compounds

Many consider HDGS as the oldest and most economical method used for applying zinc coatings on steel [4, 56]. During the last few years, developments in this field have included new surface treatments, incorporation of composite materials into the bath and post-treatment techniques such as chromate and phosphating conversion layers. Table

2 shows the main surface treatments on zinc substrates or metallic substrates coated with zinc used in publications between 2001 and 2013 as well as the main conclusions/achievements. Studies that were performed in order to improve the process of the production of HDGS were not taken into consideration. However, several studies have been performed [56–66], such as Sere *et al.* in 1999 where results showed that the addition of small concentrations of lead and antimony improved the zinc coating uniformity and its adhesion to the steel substrate [67]. In 2007, Pistofidis *et al.* demonstrated that the incorporation of bismuth into the galvanizing bath, at certain proportions, lead to improved adhesion and corrosion resistance of the substrate [68]. The use of metal oxides, such as ZnO, ZrO₂ and TiO₂, as bath additives have also been reported [69–70].

The current alternatives to Cr(VI) show positive and negative performances when considering properties such as corrosion resistance, adhesion, fatigue resistance, reliability and quality control. Multiple studies have been undertaken to find alternatives in order to mitigate the harmful effects of an initial excessive reaction between the cement pastes and the zinc [71–73]. However, processes with similar performances as CCC with the same associated costs have not yet been achieved. Liu *et al.* in 2010 showed that molybdate-based CC provided a corrosion behaviour similar to the one offered by CCC however the authors also stated that the market cost of the molybdate based solution was much higher than the chromate solution [74]. An innovative study on the incorporation of silanes in the concrete admixture to protect the HDGS in RC structures was also reported [75] and the authors concluded that hydrophobic concrete protected the substrate in RC structures in the presence of cracks.

The analysis of Table 2 and Figure 6 shows that the main efforts for finding new and efficient pre-treatments to minimize the corrosion of zinc substrates were focused on testing and producing new CCs applied directly on the HDGS surface, representing 36 % of the published papers mentioned. The analysis shows that the number of published papers increased significantly after 2006. This growth is closely related with the Directive 2002/95/EC on the Restriction of Hazardous Substances that was adopted in February 2003 by the European Union and took effect in July 2006.

Abbreviations and Acronyms	
AZC	Ammonium zirconium carbonate
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilane
BPA	Bisphenol A
BTSE	Bis-1,2-[triethoxysilyl]ethane
BTESPT	Bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide
CAHZ	Calcium Hydroxyzincate
CC	Conversion Coating
CCCs	Chromate Conversion Coatings
ED	Electrodeposition
ER	Epoxy Resin
ERE	Epoxy-resin-ester
GPTMS	3-Glicidoxypropyltrimethoxysilane
GS	Galvanized Steel
HDGS	Hot-dip Galvanized Steel
MPTMS	γ -Mercaptopropyltrimethoxysilane
MPS	Molybdate-phosphate-silicate
MTES	Methyltriethoxysilane
NP	Nanoparticle(s)
OC	Organic Coating
OIH	Organic-Inorganic Hybrid
PANI	Polyaniline
PAPTES	N-Phenyl-3-Aminopropyltriethoxysilane
PDMMS	Polidymetilmetoxysilane
PMS	Potassium methyl siliconate
POABQ	Poly(4,4'-oxydipthalic anhydride-co-2,5-bis(4,4'- methylenedianiline)-1,4-benzoquinone)
PPDO	Poly(pyromellitic dianhydride-co-4,4'-oxydianiline).
TEOS	Tetraethoxysilane
TMVS	Trimethoxy(vinyl)silane
TIPT	Titanium isopropoxide

Table 2 - Types of pre-treatments and coatings studied on zinc substrates and metallic substrates coated with zinc (2001-2013).

Year	Type of pre-treatment / coating	Results and conclusions	Ref.
2001	OIH sol-gel coating	Effective corrosion protection of the HDGS using an OIH coating prepared with ER and BPA precursors.	[76]
	CC	Cerium CC decreased the corrosion rate of the GS.	[77]
2002	Silane containing $Na_2Si_2O_5$	Zinc pre-treated with Ce^{3+} and coated with BTSE and $Na_2Si_2O_5$ enhanced the corrosion protection of the GS.	[78]
	Colloidal silicate coating	Coating prepared with colloidal silicate, titanium sulphate and nitrate ions enhanced the corrosion resistance of the GS.	[79]
2003	Calcium-zinc phosphate	Extracts of pigments used in organic coatings for corrosion control were mixed and provided inhibitive efficiency.	[80]
	OIH sol-gel coating	Corrosion behaviour of the Ce^{3+} ions trapped within the OIH network .	[81]
2004	Organic coating	Study of the kinetics of chromate release from a polyester isocyanate primer with strontium chromate as inhibiting pigment.	[82]
		Study on the application of an organic coating (lacquer) containing phosphating reagents on HDGS.	[83]
	Silane and CCs	Pre-treatments using Ce and La CCs and BTESPT. Improved results were obtained for the La CC with or without BTESPT.	[84]
2005	CC	CCC showed better anticorrosive performance than the molybdate CC.	[85]
	CC	Resemblances between CCCs and tungstate CC were shown.	[86]
	Silica based coatings	Deposition of a coating from silica sol/sodium metasilicate mixture on zinc substrate showed promising results.	[87]
2006	Silane doped with inhibitor	BTESPT doped with Ce^{3+} improved the anticorrosion performance of the GS.	[88]
	CC	OIH coating prepared with TEOS and PDMMS improved corrosion protection of the substrate.	[89]
		OIH coating prepared with TEOS and MTES and its dependence on the sintering temperature were studied.	[90]
		Cerium or lanthanum CCs did not hinder the H_2 evolution on HDGS in alkaline solutions.	[91]
		Zirconia CC acted as a physical barrier and improved corrosion behaviour when compared to uncoated GS.	[92]
		Rare earth aqueous solutions containing $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ were used to obtain CC on HDGS.	[93]
2006	Silane doped with inhibitor	CC using a mixture of Ce^{3+} and Ce^{4+} hydrated oxides/hydroxides with zinc oxide improved the corrosion resistance of HDGS.	[55]
		BTESPT films doped with Ce^{3+} show enhanced corrosion protection when compared to undoped ones.	[94]
	Silanes	BTSE or BTESPT doped with Ce^{3+} or La^{3+} showed good corrosion inhibition properties.	[95]
		BTSE or BTESPT modified with SiO_2 are effective pre-treatments for corrosion protection of HDGS substrates	[96]

(Cont.)

ARTIGO DE REVISÃO

Corros. Prot. Mater., Vol. 33, N° 3 (2014)
51-61

Table 2 (Cont.) - Types of pre-treatments and coatings studied on zinc substrates and metallic substrates coated with zinc (2001-2013).

Year	Type of pre-treatment / coating	Results and conclusions	Ref.
2007	Epoxy coating	Epoxy coatings ED on bare HDGS with CCC showed improved results	[97]
	Silane	Unpainted samples showed that MPTMS does not passivate the substrate however, it does promote adhesion between the paint and the substrate.	[98]
	CC	Cerium CC improved the corrosion resistance of electro-galvanized steel.	[99]
		Titanium CC improved corrosion resistance of the electro-galvanized steel.	[100]
2008	Silane modified	BTESPT solutions modified with SiO_2 or CeO_2 NP activated with Ce^{3+} improved corrosion resistance.	[101]
	Silanes	Corrosion behaviour of HDGS pre-treated with BTESPT modified with alumina particles improved corrosion protection.	[102]
	Epoxy coatings	Epoxy coatings were ED on HDGS pre-treated with phosphate coating.	[103]
	Silane with $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ NP	BTESPT films containing $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ NP provided good corrosion protection to the GS.	[104]
2009	CC	HDGS treated in a formulation of molybdate, phosphate, nitrate and fluoride ions enhanced the corrosion resistance.	[105]
	OIH sol-gel coating	OIHs prepared with GPTMS, TEOS and MTES ensured a barrier effect against water and oxygen.	[106]
	Silane and CC	GS coated with only silane, only Ce^{3+} CC, and both were tested. The best performance was for the combination of both.	[107]
	MPS coatings	MPS coating behaved better than the CCC in acidic and alkaline pH.	[108]
2010	TMVS and CC	Results showed that La CC and silane provided better anticorrosion performance than CCC.	[109]
	OIH sol-gel coating	OIH prepared with GPTMS, TEOS, MTES and filled with montmorillonite NP and cerium oxides enriched montmorillonite NP were tested. Cerium oxides did not improve the corrosion protection of the OIH film.	[110]
		Effect of the ED conditions on HDGS pre-treated with OIH prepared with GPTMS, TEOS, and MTES was studied.	[111]
	Molybdate/silane coatings	The molybdate/silane composite film enhanced the corrosion resistance of the HDGS.	[112]
	CC	Treatment was composed of fluorotitanic acid, manganese phosphate, phosphoric acid and an organic compound.	[113]
		Cr(III) , Cr(VI) , Co(II) and Ni(II) chemical treatments were conducted using $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, CrO_3 , CoCl_2 and NiCl_2 respectively.	[114]
		Molybdate CC on electroplated zinc improved the corrosion resistance.	[74]
		Cerium CC improved the corrosion resistance of the GS.	[115]
		Corrosion resistance of the La CC modified with citric acid on HDGS was superior to that of common La CC.	[116]
	Inorganic oxide thin films	Films of MgO , NiO and ZrO_2 were deposited on GS. Nickel oxide or zirconia increased corrosion resistance.	[117]

(Cont.)

Table 2 (Cont.) - Types of pre-treatments and coatings studied on zinc substrates and metallic substrates coated with zinc (2001-2013).

Year	Type of pre-treatment / coating	Results and conclusions	Ref.
2011	OIH sol-gel coating	OIH coating prepared with TIPT and PAPTES offered good corrosion protection to the substrate.	[118]
	Polyimide coatings	POABQ and PPDO provide to the HDGS corrosion protection during the study.	[119]
	Polyester acrylate coatings	Corrosion of GS was improved by the presence of the UV-curing polyester acrylate resin doped with PANI.	[120]
	Primer	It was concluded that CCC could be successfully replaced by a primer with aluminium phosphosilicate.	[121]
	Epoxy-polyamide coating	Corrosion resistance and adhesion properties of an epoxy-nanocomposite on HDGS treated by Cr(III), Cr(VI), Cr(III)-Co(II) and Cr(III)-Ni(II) CCs was evaluated.	[122]
		Corrosion resistance of HDGS coated with an epoxy coating containing NP and micro sized ZnO particles was improved.	[123]
	CC	Vanadium CC was prepared on electro-galvanized steel and enhanced the corrosion protection.	[124]
		Silicate CC prepared on HDGS showed self-healing abilities.	[125]
		Lanthanum CC modified with acid citric and the corrosion resistance of the HDGS was improved.	[122]
2012	OIH sol-gel coating	OIH coating prepared with GPTMS, TEOS and MTES incorporated with Ce ³⁺ montmorillonite clay.	[126]
		OIH coatings with nanocontainers loaded with corrosion inhibitor enhanced the anticorrosive properties compared to the coatings with empty nanocontainers or only with the inhibitor.	[127]
	CC	PMS was added into the silicate CC. The coating increased the corrosion resistance of the GS.	[128]
		Development of a coating in an aqueous silane mixture of GPTMS and APTES enhanced the corrosion protection of the GS.	[129]
	Epoxy coatings	Epoxy coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors revealed that both types of nanocontainers could provide effective corrosion inhibition.	[130]
2013	OIH sol-gel coating	Beneficial effect of Na-Montmorillonite sonication on the corrosion properties of OIH (using GPTMS, TEOS, MTES) was found.	[131]
		OIH coatings (using GPTMS and BPA) doped with Ce ³⁺ improved the barrier properties.	[132]
		HDGS coated with OIH (using BTSE and ERE as precursors) by electrophoretic deposition showed improved corrosion protection when compared to HDGS coated with OIH by immersion.	[133]
		OIH using ICPTES and Jeffamine® minimized the H ₂ evolution on the HDGS when embedded in fresh mortar.	[73]
		OIH coating (using GPTMS and BPA) doped with Ce ³⁺ . The optimal corrosion resistance was obtained for [Ce ³⁺]=0.05M	[132]
	TiO ₂ sol-gel film	Photocatalytic TiO ₂ film was prepared using an alkoxide sol-gel solution (including TiO ₂ NP) on HDGS. A Ce CC was used between the HDGS and TiO ₂ film. The corrosion resistance of the substrate was enhanced.	[69]
	AZC	Promising results were obtained in using AZC in enhancing the corrosion resistance of GS.	[134]

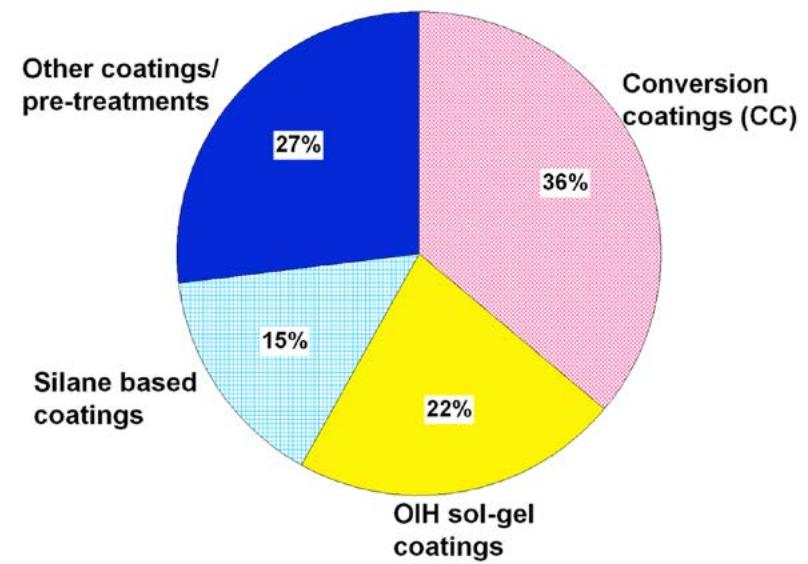


Fig. 6 - Distribution of the type of surface pre-treatments/coatings studied on zinc substrates and metallic substrates coated with zinc published between 2001 and 2013.

3. FUTURE AND RESEARCH CHALLENGES ON CORROSION OF HOT-DIP GALVANIZED STEEL REINFORCEMENT

According to Andrade [35], studies regarding the corrosion of RC structures started in the early 70's. During the last five decades, numerous papers have been published on this subject. However, due to controversial studies and contradictory results [3, 44, 46, 135] further studies on the role of hexavalent chromium in hindering the hydrogen evolution should be performed.

The analysis of the papers published and referred to in this article have also shown that molybdate based conversion coatings are very promising, displaying behaviour very similar to CCC. The negative aspect of this pre-treatment is that the associated cost is higher than for CCC. Therefore, the production of effective molybdate CC with lower concentration of Molybdate (to minimize the costs), is a path that will most certainly be explored.

OIH coatings prepared by sol-gel process have also been used as potential corrosion protection of HDGS. The unique

properties of OIHs allow new end-use applications and display a significantly better cost/performance relationship when compared with other available materials in the marketplace. Research on contemporaneous hybrid polymers has been gaining market niches, which leads the authors to believe that these materials are also another path for future success. All innovative materials, and OIHs are no exception, face many difficulties and challenges for large-scale industrial production. Several factors including capital investment, ease of manufacturing, coating performances and environment issues need to be considered when developing a coating process for industrial application.

It is undeniable that future trends for coating systems need to be low cost, pollution-free, and easy to synthesize and actually be effective in preventing, minimizing and controlling the corrosion of the metallic substrates. Combined systems including the so-called "green smart materials" will be developed allowing for the capacity of regeneration and react according to the needs of the medium surrounding the substrate.

Acknowledgements

The authors would like to gratefully acknowledge the financial support from Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) for the PhD grant SFRH/BD/62601/2009 and the financial support by Centro de Química [project F-COMP-01-0124-FEDER-022716 (ref. FCT Pest-/Qui/UI0686/2011)-FEDER-COMPETE].

REFERENCES

- [1] National Research Council (U.S.), Committee on the Comparative Costs of Rock Salt and Calcium Magnesium Acetate (CMA) for Highway Deicing, Highway deicing: comparing salt and calcium magnesium acetate, Transportation Research Board, National Research Council, Washington, D.C., 1991.
- [2] H. Böhni, Corrosion in Reinforced Concrete Structures, H. Böhni, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK, 2005.
- [3] S. R. Yeomans, International Lead Zinc Research Organization, Galvanized steel reinforcement in concrete, Elsevier, Amsterdam (2004).
- [4] F. C. Porter, Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys, CRC Press, 1994.
- [5] B. S. Hamad and J. A. Mike, *Constr. Build. Mater.*, 19, 275-283 (2005). doi:10.1016/j.conbuildmat.2004.07.008.
- [6] A. Macias, *Mater. Struct.*, 24, 456-465 (1991).
- [7] M. T. Blanco, C. Andrade, A. Macias, *Brit. Corros. J.*, 19, 41-48 (1984). doi:10.1179/000705984798273524.
- [8] A. Macias, C. Andrade, *Corros. Sci.*, 30, 393-407 (1990). doi:10.1016/0010-938X(90)90046-8.
- [9] Comité euro-international du béton. Coating Protection for Reinforcement: State of the Art Report, Thomas Telford, ed, London (1995).
- [10] Hot-Dip Galvanizing for Corrosion Prevention - A Guide to specifying and Inspecting Hot-Dip Galvanized Reinforcing Steel, American Galvanizers Association, USA (2004).
- [11] F. E. Goodwin, T. F. M. Committee, M. Dubois and J. S. Kim (Zinc-based steel coating systems: production and performance) in *Proceedings of International Symposium Held at the TMS Annual Meeting*, Minerals, Metals & Materials Society, February, San Antonio, Texas, 16-19 (1998).
- [12] M. J. Hornsby, Hot-dip galvanizing: a guide to process selection and galvanizing practice, Intermediate Technology Publications, by arrangement with Food and Agriculture Organisation of the United Nations (1995).
- [13] P. Maass, P. Peissker, Handbook of Hot-Dip Galvanization, Jonh Wiley & Sons (2011).
- [14] C. J. Slunder, W. K. Boyd, T. K. Christman, International Lead Zinc Research Organization, Zinc: its corrosion resistance, International Lead Zinc Research Organization, New York (1986).
- [15] A. C. Stern, Air Pollution, Volume 6: Supplement to Air Pollutants, Their Transformations, Transport, and Effects, 3rd edition, Academic Press, New York (1986).
- [16] L. H. Everett, K. W. J. Treadaway, Building Research Station (Great Britain), The use of galvanised steel reinforcement in building, Building Research Station, Ministry of Public Building and Works, Garston, Watford [England] (1970).
- [17] G. A. El-Mahdy, A. Nishikata and T. Tsuru, *Corros. Sci.*, 42, 183-194 (2000). doi:10.1016/S0010-938X(99)00057-8.
- [18] V. Padilla, P. Ghods and A. Alfantazi, *Constr. Build. Mater.*, 40, 908-918 (2013). doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.077.
- [19] A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *Corros. Sci.*, 46, 361-376 (2004). doi:10.1016/S0010-938X(03)00153-7.
- [20] D. Zaarei, A. A. Sarabi, F. Sharif and S. M. Kassiriha, *J. Coat. Technol. Res.*, 5, 241-249 (2008). doi:10.1007/s11998-007-9065-5.
- [21] A. P. Yadav, A. Nishikata and T. Tsuru, *Corros. Sci.*, 46, 169-181 (2004). doi:10.1016/S0010-938X(03)00130-6.
- [22] C. E. Bird, The Influence of Minor Constituents of Portland Cement on the Behaviour of Galvanized Steel in Concrete, South African Council for Scientific and Industrial Research (1964).
- [23] W. Lieber, J. Gebauer, *Zem.-Kalk-Gips*, 4, 161-164 (1969).
- [24] G. Rehm, A. Lämmke, Untersuchungen über reaktionen des zinks unter einwirkung von alkalien im Hinblick auf das verhalten verzinkter stähle im beton, *Betonsteinzeitung*, 36, 360-365 (1970).
- [25] R. Grauer and H. Kaesche, *Corros. Sci.*, 12, 617-624 (1972). doi:10.1016/S0010-938X(72)80061-1.
- [26] F. Liebau and A. Amel-Zadeh, *Krist. Tech.*, 7, 221.227 (1972). doi:10.1002/crat.19720070124.
- [27] A. M. S. El Din, F. M. Abd El Wahab, S. M. Abd El Haleem, *Mater. Corros.*, 24, 389-394 (1973). doi:10.1002/maco.19730240508.
- [28] L. Vorkapić, D. M. Dražić, and A. R. Despić, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1385-1392 (1974).
- [29] R. Duval, R. Arliague, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 71, 719-727 (1974).
- [30] Z. Zembura, L. Burzynska, *Corros. Sci.*, 17, 871-878 (1977). doi:10.1016/0010-938X(77)90093-2.
- [31] L. M. Baugh and A. Higginson, *Electrochim. Acta*, 30, 1163-1172 (1985). doi:10.1016/0013-4686(95)80008-5.
- [32] A. Macias and C. Andrade, *Brit. Corros. J.*, 22, 113-118 (1987). doi:10.1179/000705987798271631.
- [33] A. Macias and C. Andrade, *Brit. Corros. J.*, 22, 119-130 (1987). doi:10.1179/000705987798271749.
- [34] A. Macías, C. Andrade, *Mater. Construcc.*, 36, 19-27 (1986).
- [35] C. Andrade, (Reinforcement corrosion: Research needs) in *Concrete Repair Rehabilitation and Retrofitting II*, Taylor & Francis Group, London, UK (2009).
- [36] A. Macías and C. Andrade, *Cement Concrete Res.*, 17, 307-316 (1987). doi:10.1016/0008-8846(87)90113-X.
- [37] A. Macias and C. Andrade, *Brit. Corros. J.*, 18, 82-87 (1983).
- [38] M. C. Andrade, A. Macias (Galvanized Reinforcements in Concrete), in *Surface Coatings—2* (A. D. Wilson, J. W. Nicholson, H. J. Prosser, Eds.), Springer Netherlands, pp. 137-182 (1988).
- [39] T. Bellezze, M. Malavolta, A. Quaranta, N. Ruffini and G. Roventi, *Cement Concrete Comp.*, 28, 246-255 (2006). doi: 10.1016/j.cemconcomp.2006.01.011.
- [40] A. S. Castela, B. S. da Fonseca, R. G. Duarte, R. Neves and M. F.

- Montemor, *Electrochim. Acta*, 124, 52-68 (2014). doi:10.1016/j.electacta.2013.11.157.
- [41] S. B. Farina and G. S. Duffó, *Electrochim. Acta*, 52, 5131-5139 (2007). doi:10.1016/j.electacta.2007.01.014.
- [42] I. Fayala, L. Dhouibi, X. R. Nóvoa and M. Ben Ouezdou, *Cement Concrete Comp.*, 35, 181-189 (2013). doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.08.014.
- [43] R. Ghosh and D. D. N. Singh, *Surf. Coat. Tech.*, 201, 7346-7359 (2007). doi:10.1016/j.surfcoat.2007.01.048.
- [44] M. Raupach, and Institute of Materials, Minerals and Mining, Corrosion of reinforcement in concrete: mechanisms, monitoring, inhibitors and rehabilitation techniques, Woodhead, CRC Press, Cambridge, Boca Raton (2007).
- [45] E. Sistonen (Service life of hot-dip galvanised reinforcement bars in carbonated and chloride-contaminated concrete), dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology, Faculty of Engineering and Architecture, Helsinki University of Technology, December, Finland (2009).
- [46] Z. Q. Tan and C. M. Hansson, *Corros. Sci.*, 50, 2512-2522 (2008). doi:10.1016/j.corsci.2008.06.035.
- [47] F. Tittarelli and G. Moriconi, *Cement Concrete Res.*, 41, 609-614 (2011). doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.011.
- [48] E. Sistonen, A. Cwirzen and J. Puttonen, *Corros. Sci.*, 50, 3416-3428 (2008). doi:10.1016/j.corsci.2008.08.050.
- [49] R. Roberge and W. Zheng, *Corros. Sci.*, 35, 507-514 (1993). doi:10.1016/0010-938X(93)90183-H.
- [50] E. Maahn and B. Sorensen, *Corrosion*, 42, 187-196 (1986). doi:10.5006/1.3585996.
- [51] N. R. Short, S. Zhou and J. K. Dennis, *Surf. Coat. Tech.*, 79, 218-224 (1996). doi:10.1016/0257-8972(95)02428-X.
- [52] M. Heydarzadeh Sohi and M. Jalali, *J. Mater. Process. Tech.*, 138, 63-66 (2003). doi:10.1016/S0924-0136(03)00050-5.
- [53] A. K. Singh, G. Jha, N. Rani, N. Bandyopadhyay and T. Venugopalan, *Surf. Coat. Tech.*, 200, 4897-4903 (2006). doi:10.1016/j.surfcoat.2005.04.044.
- [54] M. Kulka and A. Pertek, *Appl. Surf. Sci.*, 218, 114-123 (2003). doi:10.1016/S0169-4332(03)00563-4.
- [55] M. A. Arenas, C. Casado and J. D. Damborenea, *Cement Concrete Comp.*, 28, 267-275 (2007). doi:10.1016/j.cemconcomp.2006.01.010.
- [56] S. M. A. Shibli and F. Chacko, *Surf. Coat. Tech.*, 202, 4971-4975 (2008). doi:10.1016/j.surfcoat.2008.04.090.
- [57] H. Asgari, M. R. Toroghinejad and M. A. Golozar, *Curr. Appl. Phys.*, 9, 59-66. (2009). doi:10.1016/j.cap.2007.10.090.
- [58] Y. Boonyongmaneerat, K. Saengkietiyut, P. Rattanawaleedirojn, C. Angkaprasert, J. Wanichsampan and S. Saenapitak, *J. Iron Steel Res. Int.*, 17, 74-78 (2010). doi:10.1016/S1006-706X(10)60132-X.
- [59] Z. A. Hamid, A. A. Aal, H. B. Hassan and A. Shaaban, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 4166-4170 (2010). doi:10.1016/j.apsusc.2010.01.119.
- [60] S. Le Manchet, D. Verchère and J. Landoulis, *Thin Solid Films*, 520, 2009-2016 (2012). doi:10.1016/j.tsf.2011.09.064.
- [61] E. Pavlidou, N. Pistofidis, G. Vourlias and G. Stergioudis, *Mater. Lett.*, 59, 1619-1622 (2005). doi:10.1016/j.matlet.2004.08.045.
- [62] R. Sa-nguanmoo, E. Nisaratanaporn and Y. Boonyongmaneerat, *Corros. Sci.*, 53, 122-126 (2011). doi:10.1016/j.corsci.2010.09.031.
- [63] X.-L. Shang, B. Zhang, E.-H. Han and W. Ke, *Electrochim. Acta*, 65, 294-304 (2012). doi:10.1016/j.electacta.2012.01.078.
- [64] S. M. A. Shibli, R. Manu and S. Beegum, *Surf. Coat. Tech.*, 202, 1733-1737 (2008). doi:10.1016/j.surfcoat.2007.07.033.
- [65] S. T. Vagge and V. S. Raja, *Surf. Coat. Tech.*, 203, 3092-3098 (2009). doi:10.1016/j.surfcoat.2009.03.026.
- [66] D. Yang, J. Chen, Q. Han and K. Liu, *J. Rare Earths*, 27, 114-118 (2009). doi:10.1016/S1002-0721(08)60203-3.
- [67] J. D. Culcasi, C. I. Elsner, A. R. D. Sarli and P. R. Sere, *Surf. Coat. Tech.*, 122, 143-149 (1999).
- [68] N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidaris, E. Pavlidou, A. Stergiou and G. Stergioudis, *Mater. Lett.* 61, 994-997 (2007). doi:10.1016/j.matlet.2006.06.029.
- [69] J. H. Park, W. S. Kim, D.-H. Jo, J. S. Kim and J. M. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 1965-1972 (2014). doi:10.1016/j.jiec.2013.09.018.
- [70] S. M. A. Shibli, V. S. Dilimon, S. P. Antony and R. Manu, *Surf. Coat. Tech.*, 200, 4791-4796 (2006). doi:10.1016/j.surfcoat.2005.04.058.
- [71] F. J. Recio, M. C. Alonso, L. Gallet and M. Sánchez, *Corros. Sci.*, 53, 2853-2860 (2011). doi:10.1016/j.corsci.2011.05.023.
- [72] A. A. O. Magalhães, I. C. P. Margarit and O. R. Mattos, *Electrochim. Acta*, 44, 4281-4287 (1999). doi:10.1016/S0013-4686(99)00143-7.
- [73] R. B. Figueira, C. J. Silva, E. V. Pereira, M. M. Salta, *J. Electrochem. Soc.*, 160, C467-C479 (2013).
- [74] D. Liu, Z. Yang, Z. Wang and C. Zhang, *Surf. Coat. Tech.*, 205, 2328-2334 (2010). doi:10.1016/j.surfcoat.2010.09.018.
- [75] F. Tittarelli and G. Moriconi, *Corros. Sci.*, 52, 2958-2963 (2010). doi:10.1016/j.corsci.2010.05.008.
- [76] S. González, M. Gil, J. Hernández, V. Fox and R. Souto, *Prog. Org. Coat.*, 41, 167-170 (2001). doi:10.1016/S0300-9440(01)00139-4.
- [77] M. F. Montemor, A. M. Simões and M. G. S. Ferreira, Composition and behaviour of cerium films on galvanised steel, *Prog. Org. Coat.*, 43, 274-281. (2001).
- [78] K. Aramaki, *Corros. Sci.*, 44, 1375-1389 (2002). doi:10.1016/S0010-938X(01)00138-X.
- [79] M. Hara, R. Ichino, M. Okido and N. Wada, *Surf. Coat. Tech.*, 169-170, 679-681 (2003). doi:10.1016/S0257-8972(03)00064-1.
- [80] I. M. Zin, S. B. Lyon and V. I. Pokhmurskii, *Corros. Sci.*, 45, 777-788 (2003).
- [81] M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J. C. Galvan, S. Radzki and M. A. Villegas, *J. Alloys Compd.*, 380, 219-224 (2004). doi:10.1016/j.jallcom.2004.03.047.
- [82] T. Prosek and D. Thierry, *Prog. Org. Coat.*, 49, 209-217 (2004). doi:10.1016/j.porgcoat.2003.09.012.
- [83] S. Feliu and V. Barranco, Characterization of a Lacquer Film Formulated with Phosphating Reagents for Corrosion Protection of Galvanized Substrates, *JCT Research*, 1, 93-102 (2004).
- [84] M. G. Ferreira, R. Duarte, M. F. Montemor and A. M. Simões, *Electrochim. Acta*, 49, 2927-2935 (2004). doi:10.1016/j.electacta.2004.01.051.
- [85] A. A. O. Magalhães, I. C. P. Margarit and O. R. Mattos, *J. Electroanal. Chem.*, 572, 433-440 (2004). doi:10.1016/j.jelechem.2004.07.016.
- [86] C. G. da Silva, A. N. Correia, P. de Lima-Neto, I. C. P. Margarit and O. R. Mattos, *Corros. Sci.*, 47, 709-722 (2005). doi:10.1016/j.corsci.2004.07.008.
- [87] S. Dalbin, G. Maurin, R. P. Nogueira, J. Persello and N. Pommier, *Surf. Coat. Tech.*, 194, 363-371 (2005). doi:10.1016/j.surfcoat.2004.07.126.
- [88] W. Trabelsi, P. Cecilio, M. G. S. Ferreira and M. F. Montemor, *Prog. Org. Coat.*, 54, 276-284. (2005). doi:10.1016/j.porgcoat.2005.07.006.
- [89] M. Eliziane, P. D. Souza, E. Ariza, M. Ballester, I. Valéria and P. Yoshida, *Mater. Res.*, 9, 59-64 (2006).
- [90] A. Conde, J. Damborenea, A. Durán and M. Menning, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 37, 79-85. (2006). doi:10.1007/s10971-005-5357-3.
- [91] M. Sánchez, M. C. Alonso, P. Cecilio, M. F. Montemor and C. Andrade, *Cement Concrete Comp.*, 28, 256-266 (2006). doi:10.1016/j.cemconcomp.2006.01.004.
- [92] R. Romero Pareja, R. López Ibáñez, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado and D. Leinen, *Surf. Coat. Tech.*, 200, 6606-6610 (2006). doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.098.
- [93] J. Lu, H. Wu, G. Kong, C. Che and Q. Xu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 16, 1397-1401 (2006). doi:10.1016/S1003-6326(07)60027-2.

- [94] A. M. Cabral, W. Trabelsi, R. Serra, M. F. Montemor, M. L. Zheludkevich and M. G. S. Ferreira, *Corros. Sci.*, 48, 3740–3758 (2006). doi:10.1016/j.corsci.2006.01.010.
- [95] M. F. Montemor, W. Trabelsi, M. Zheludevich and M. G. S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.*, 57, 67–77 (2006). doi:10.1016/j.porgcoat.2006.06.009.
- [96] M. F. Montemor, A. M. Cabral, M. L. Zheludkevich and M. G. S. Ferreira, *Surf. Coat. Tech.*, 200, 2875–2885 (2006). doi:10.1016/j.surfcoat.2004.11.012.
- [97] J. B. Bajat, V. B. Mišković-Stanković, N. Bibić and D.M. Dražić, *Prog. Org. Coat.*, 58, 323–330 (2007). doi:10.1016/j.porgcoat.2007.01.011.
- [98] U. Bexell and T. M. Grehk, *Surf. Coat. Tech.*, 201, 4734–4742. (2007). doi:10.1016/j.surfcoat.2006.10.014.
- [99] M. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi and H. A. Y. Ghiasvand, *J. Rare Earths*, 25, 537–543 (2007). doi:10.1016/S1002-0721(07)60558-4.
- [100] L. Zhu, F. Yang and N. Ding, *Surf. Coat. Tech.*, 201, 7829–7834 (2007). doi:10.1016/j.surfcoat.2007.03.024.
- [101] M. F. Montemor and M. G. S. Ferreira, *Electrochim. Acta*, 52, 6976–6987 (2007). doi:10.1016/j.electacta.2007.05.022.
- [102] F. J. Shan, C. S. Liu, S. H. Wang and G. C. Qi, *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.*, 21, 245–252 (2008). doi:10.1016/S1006-7191(08)60045-9.
- [103] J. B. Bajat, V. B. Mišković-Stanković, J. P. Popić and D. M. Dražić, *Prog. Org. Coat.*, 63, 201–208 (2008). doi:10.1016/j.porgcoat.2008.06.002.
- [104] M. F. Montemor *et al.*, *Electrochim. Acta*, 53, 5913–5922 (2008).
- [105] D. D. N. Singh and R. Ghosh, *Surf. Coat. Tech.*, 202, 4687–4701 (2008). doi:10.1016/j.surfcoat.2008.03.038.
- [106] M. Fedel, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorian, S. Rossi and M.-E. Druart, *Prog. Org. Coat.*, 66, 118–128 (2009). doi:10.1016/j.porgcoat.2009.06.011.
- [107] G. Kong, J. Lu and H. Wu, *J. Rare Earths*, 27, 164–168 (2009). doi:10.1016/S1002-0721(08)60213-6.
- [108] Y. Hamlaoui, L. Tifouti and F. Pedraza, *Corros. Sci.*, 51, 2455–2462 (2009). doi:10.1016/j.corsci.2009.06.037.
- [109] T. Peng and R. Man, *J. Rare Earths*, 27, 159–163 (2009). doi:10.1016/S1002-0721(08)60212-4.
- [110] F. Deflorian, S. Rossi, M. Fedel and C. Motte, *Prog. Org. Coat.*, 69, 158–166 (2010). doi:10.1016/j.porgcoat.2010.04.007.
- [111] M. Fedel, M.-E. Druart, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorian and S. Rossi, *Prog. Org. Coat.*, 69, 118–125 (2010). doi:10.1016/j.porgcoat.2010.04.003.
- [112] G. Kong, J. Lu, S. Zhang, C. Che and H. Wu, *Surf. Coat. Tech.*, 205, 545–550 (2010). doi:10.1016/j.surfcoat.2010.07.033.
- [113] S. Le Manchet, J. Landoulsi, C. Richard and D. Verchère, *Surf. Coat. Tech.*, 205, 475–482 (2010). doi:10.1016/j.surfcoat.2010.07.009.
- [114] B. Ramezanadeh, M. M. Attar and M. Farzam, *Surf. Coat. Tech.*, 205, 874–884 (2010). doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.028.
- [115] M. Olivier, A. Lanzutti, C. Motte and L. Fedrizzi, *Corros. Sci.*, 52, 1428–1439 (2010) doi:10.1016/j.corsci.2010.01.011.
- [116] G. Kong, L. Liu, J. Lu, C. Che and Z. Zhong, *J. Rare Earths*, 28, 461–465 (2010). doi:10.1016/S1002-0721(09)60134-4.
- [117] R. Romero, F. Martin, J. R. Ramos-Barrado and D. Leinen, *Surf. Coat. Tech.*, 204, 2060–2063 (2010). doi:10.1016/j.surfcoat.2009.10.006.
- [118] A. K. Guin, S. K. Nayak, T. K. Rout, N. Bandyopadhyay and D. K. Sengupta, *J. Coat. Technol. Res.*, 9, 97–106 (2011). doi:10.1007/s11998-011-9321-6.
- [119] E. Huttunen-Saarivirta, V. E. Yudin, L. A. Myagkova and V. M. Svetlichnyi, *Prog. Org. Coat.*, 72, 269–278. (2011). doi:10.1016/j.porgcoat.2011.04.015.
- [120] S. Jafarzadeh, A. Adhikari, P.-E. Sundall and J. Pan, *Prog. Org. Coat.*, 70, 108–115 (2011). doi:10.1016/j.porgcoat.2010.10.011.
- [121] A. M. P. Simões, R. O. Carbonari, A. R. D. Sarli, B. del Amo and R. Romagnoli, *Corros. Sci.*, 53, 464–472, (2011). doi:10.1016/j.corsci.2010.09.058.
- [122] G. Kong, L. Lingyan, J. Lu, C. Che and Z. Zhong, *Corros. Sci.*, 53, 1621–1626 (2011). doi:10.1016/j.corsci.2011.01.038.
- [123] B. Ramezanadeh and M. M. Attar, *Prog. Org. Coat.*, 71, 314–328 (2011). doi:10.1016/j.porgcoat.2011.03.026.
- [124] Z. Zou, N. Li, D. Li, H. Liu and S. Mu, *J. Alloys Compd.*, 509, 503–507 (2011). doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.080.
- [125] M. Yuan, J. Lu, G. Kong and C. Che, *Surf. Coat. Tech.*, 205, 4507–4513 (2011). doi:10.1016/j.surfcoat.2011.03.088.
- [126] C. Motte, M. Poelman, A. Roobroeck, M. Fedel, F. Deflorian and M.-G. Olivier, *Prog. Org. Coat.*, 74, 326–333 (2012). doi:10.1016/j.porgcoat.2011.12.001.
- [127] I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, E. P. Koumoulos, C. A. Charitidis and G. C. Kordas, *Corros. Sci.*, 57, 30–41 (2012). doi:10.1016/j.corsci.2011.12.037.
- [128] J. Min, J. H. Park, H.-K. Sohn and J. M. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 655–660 (2012). doi:10.1016/j.jiec.2011.11.057.
- [129] L. Wang, C. Liu, H. Yu and C. An, *J. Iron Steel Res. Int.*, 19, 46–51 (2012). doi:10.1016/S1006-706X(13)60019-9.
- [130] M. F. Montemor, D. V. Snihirova, M. G. Taryba, S. V. Lamaka, I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, *et al.*, *Electrochim. Acta*, 60, 31–40 (2012). doi:10.1016/j.electacta.2011.10.078.
- [131] M. Fedel, E. Callone, S. Diré, F. Deflorian, M.-G. Olivier and M. Poelman, *Electrochim. Acta*, 124, 90–99 (2014). doi:10.1016/j.electacta.2013.11.006.
- [132] R. Z. Zand, K. Verbeken and A. Adriaens, Influence of the Cerium Concentration on the Corrosion Performance of Ce-doped Silica Hybrid Coatings on Hot Dip Galvanized Steel Substrates, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 PAG. XX (2013).
- [133] D. Xue and W. J. Van Ooij, *Prog. Org. Coat.*, 76, 1095–1102 (2013). doi:10.1016/j.porgcoat.2013.03.004.
- [134] R. Sako and J. Sakai, *Surf. Coat. Tech.*, 219, 42–49 (2013). doi:10.1016/j.surfcoat.2012.12.050.
- [135] C. M. Hansson, A. Poursaeed and S. J. Jaffer (Corrosion of reinforcing bars in concrete), Portland Cement Association, Skokie, USA (2007).

REVESTIMENTOS PARA IMPLANTES DENTÁRIOS

João Machado
(jmachado@cin.pt)

Os metais são utilizados em aplicações ortodônticas há quase um século. Mais recentemente, os cerâmicos têm sido usados em reparações dentárias metálico-cerâmicas que fornecem uma melhor integração com os ossos. Contudo, existem problemas na utilização destes materiais, nomeadamente corrosão e libertação de substâncias. Os revestimentos desenvolvidos especificamente para implantes dentários são uma promessa para a prevenção de tais problemas. Os bio-revestimentos estão também sob investigação. Os revestimentos aplicados aos dentes podem ser também usados como fontes de flúor para prevenir as manchas e melhorar a resistência a riscos e a ácidos. Revestimentos de película fina têm sido também desenvolvidos para utilização em sistemas de colagem para a preparação de coroas.

O ouro, o aço inoxidável e as ligas de cobalto, crómio e titânio têm sido usados como implantes dentários, placas e parafusos ósseos e suportes e fios ortodônticos por causa das suas excelentes propriedades mecânicas e da sua condutividade eléctrica e térmica. Infelizmente, como a boca é um meio húmido e a saliva contém bactérias e micro-organismos, a película de óxido passivo que se forma nas superfícies dos componentes dentários metálicos e que serve como uma camada protectora é frequentemente danificada, originando corrosão. Para além disso, muitos metais e ligas libertam iões (zinc e cobre do aço inoxidável, níquel das ligas de titânio, etc), alguns deles conhecidos alergénicos que podem causar reacções quando presentes em altas concentrações. A higiene oral pode ser também um problema para as pessoas com implantes dentários metálicos porque as superfícies dessas aplicações são tipicamente irregulares e podem servir como locais ideais para o desenvolvimento de micro-organismos. Finalmente, com fios e suportes, pode ser difícil encontrar materiais metálico-cerâmicos com o coeficiente de fricção ideal para a ancoragem e retração necessárias.

A modificação de superfícies de componentes dentários metálicos e cerâmicos tem sido intensamente investigada como uma abordagem para tratar alguns desses problemas críticos. Existem numerosos tipos

de revestimentos e métodos de aplicação. Por exemplo, a deposição electrostática de revestimentos em pó epóxi tem sido usada em fios de ligas níquel-titânio para conseguir uma fricção reduzida, enquanto revestimentos tipo diamante têm sido aplicados aos fios Ni-Ti para reduzir a libertação de níquel. Por outro lado, a aplicação de películas de politetrafluoretileno tem sido também utilizada para reduzir a formação de bio-filme nos dentes das crianças.

Os métodos térmicos para a aplicação de revestimentos dentários incluem a pulverização de plasma térmico (TPS), a deposição de vapor químico (CVD) e a deposição de vapor físico (PVD). A TPS envolve a aplicação do revestimento fundido ou semi-fundido via arco de corrente directa ou radiofrequência induutiva acoplada a descargas de plasma. Para além do baixo custo e da rápida taxa de deposição, este método tem a vantagem de fornecer uma superfície rugosa que melhora o crescimento ósseo. Na CVD, os gases precursors químicos reagem na superfície a alta temperatura, conduzindo à rápida deposição de uma película muito fina, lisa e pura, mas o processo é limitado aos reagentes que são voláteis à temperatura ambiente e frequentemente perigosos. Durante a PVD, o material é vaporizado usando vácuo ou bombardeando um alvo com iões de alta energia e depois depositado fisicamente na superfície do substrato. Revestimentos com múltiplas camadas e uma ampla gama de espessuras podem ser preparados desta maneira. Geralmente, os revestimentos metálicos são aplicados utilizando métodos de deposição térmica. Alguns exemplos incluem os revestimentos à base de prata e de dióxido de titânio fotocalítico que possuem propriedades antimicrobianas.

Muitos métodos químicos têm sido também utilizados para aplicar revestimentos em substratos dentários metálico-cerâmicos, incluindo electrodeposição e técnicas de sol-gel. A electrodeposição é também usada para criar revestimentos metálicos para melhorar a resistência anticorrosiva e reduzir o atrito. O uso de sol-gel permite a deposição de vidro e revestimentos tipo cerâmicos a baixas temperaturas e é ideal

para a produção de películas orgânicas. Nesta técnica de revestimento, os reagentes em solução (solvente orgânico ou dispersão aquosa) reagem para formar uma rede gelatinosa que se forma quando a película seca.

Os materiais naturais estão também a ser estudados para uso nos revestimentos dentários. Estudos *in vitro* e *in vivo* de nano-revestimentos de fragmentos de maçã modificados enzimaticamente para implantes dentários indicam que estes sistemas são promissores como bio-materiais para as aplicações dentárias. Outros agentes biomiméticos sob investigação para a estimulação da integração óssea em revestimentos dentários incluem proteínas, peptídeos, iões e polímeros bio-activos.

Muitas das investigações em novas fórmulas de revestimentos estão ainda num estágio inicial, tendo sido feitos apenas estudos clínicos limitados. Contudo, os resultados *in vitro* reportados até ao momento e os primeiros resultados das investigações *in vivo* são muito promissores. Revestimentos com propriedades de auto-limpeza (para a prevenção da aderência de bio-filme) estão a ser desenvolvidos para a proteção de raízes e a prevenção de cáries, erosão e abrasão dentárias. A delaminação e resistência ao uso de tais revestimentos podem ser problemas mas que podem ser frequentemente evitados com uma escolha cuidadosa e criteriosa do material de revestimento e do método de deposição para um determinado substrato e aplicação. As interacções do revestimento com o substrato e o meio exterior são factores críticos a considerar na escolha de uma formulação de revestimento. Alguns produtos foram já lançados e outros estão em desenvolvimento. Consequentemente, os revestimentos para aplicações dentárias, apesar de terem actualmente um mercado muito pequeno, terão com certeza um crescimento significativo no futuro.

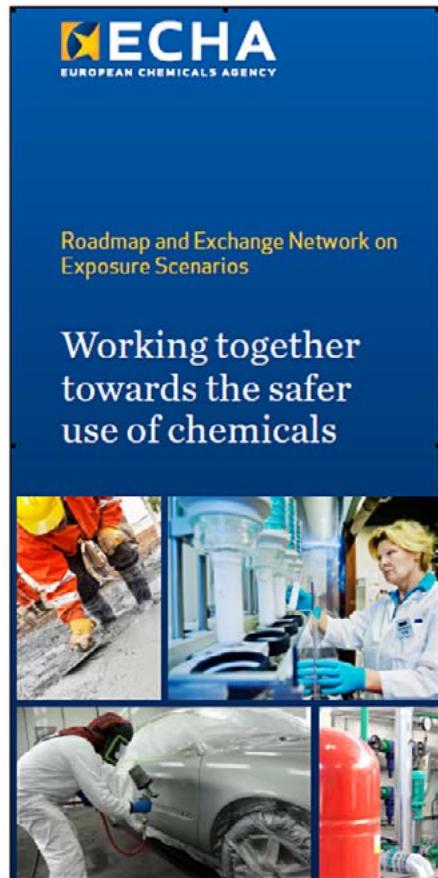
in "Coatings Tech", August 2014.

REGULAMENTAÇÃO

Manuela Cavaco
mcavaco@aptintas.pt

Corros. Prot. Mater., Vol. 33, Nº 3 (2014)

REACH – melhorar a informação na cadeia de abastecimento: o roteiro RSQ/CE



O Regulamento REACH (CE) No. 1907/2006 conta já com oito anos de existência desde a sua publicação em 2006, tendo já sido ultrapassadas duas das suas três metas para registo das substâncias.

A terceira e última fase de registo terá lugar em 2018 para as substâncias químicas de menor tonelagem, isto é, entre 1 a 100 toneladas/ano. A Agência Europeia dos Químicos (ECHA) prevê cerca de 70 000 registantes para 30 000 substâncias, muitas das quais a serem submetidas por PMEs. O registo de substâncias é considerado um passo importante, mas apenas um primeiro passo. O REACH irá tendo um maior impacto no mundo dos químicos à medida que as autoridades dos Estados-Membros analisam os processos de registo.

O impacto sobre as substâncias abrangidas pelo REACH ainda é incerto, mas podemos antecipar que a indústria global passará por tempos difíceis, por exemplo, com substâncias suspeitas de serem disruptores endócrinos porque não é fácil "provar a sua

"inocência" quando não existem metodologias e limites amplamente aceites, especialmente para os efeitos potenciais sobre a vida ambiental.

Melhorar a informação na cadeia de abastecimento: o roteiro RSQ/CE

Em Julho de 2013 a ECHA publicou o roteiro RSQ/CE (Relatório de Segurança Química/Cenários de Exposição), um ambicioso plano de acção, transversal às partes envolvidas, para melhorar a qualidade da informação para a utilização segura das substâncias nos RSQ e nos CE comunicados a jusante na cadeia de abastecimento.

Os fabricantes e importadores de substâncias perigosas demonstram as condições para a sua utilização segura, nos seus relatórios de segurança química que fazem parte do dossier de registo submetido à ECHA.

Ao fornecerem as substâncias químicas ao actor seguinte na cadeia de distribuição, fazem-no acompanhado das Fichas de Dados de Segurança (SDS) que passam a incluir os Cenários de Exposição, quando aplicável.

Os CE são uma inovação introduzida pelo REACH. Descrevem as condições operacionais e medidas de gestão dos riscos para uma utilização segura das substâncias.

A criação e implementação dos CE exigem mecanismos de comunicação efectiva, de forma a produzir informação clara e rigorosa, quer para os RSQ, quer para os CE.

O roteiro RSQ/CE compreende mais de 20 actividades distintas, agrupadas nas seguintes áreas de actuação:

	Desenvolvimento de entendimento comum entre as partes envolvidas sobre a finalidade e uso da informação constante dos cenários de exposição.
	Desenvolvimento de meios eficientes para gerar a informação necessária para uma avaliação de segurança química.
	Desenvolvimento de ferramentas de TI para processamento e comunicação de informações de segurança eficaz.
	Melhorar a forma como os formuladores podem utilizar os cenários de exposição e comunicar as medidas de segurança para as misturas.
	Melhorar a comunicação de informações de segurança para empresas e profissionais que utilizam químicos nos seus produtos ou actividade.

II SEMINÁRIO BRASILEIRO DE PINTURA ANTICORROSIVA (SBPA)



A 16 de Dezembro de 2014, a ABRACO realizará o II Seminário Brasileiro de Pintura Anticorrosiva, no Hotel Othon, em Copacabana (Av. Atlântica), Rio de Janeiro, Brasil.

Em 2013 foi realizado o I Seminário Brasileiro de Pintura Anticorrosiva cujos 200 participantes excedeu completamente a previsão inicial de 100 inscrições. Devido ao grande sucesso da 1ª

edição e do alto nível de aceitação, a organização decidiu avançar para a realização de uma 2ª edição.

O II Seminário Brasileiro de Pintura Anticorrosiva tem como objetivo reunir especialistas e profissionais do segmento de pintura anticorrosiva para apresentação e discussão de temas de grande relevância técnica para todas as empresas brasileiras que utilizam esta técnica na proteção de equipamentos e estruturas metálicas em geral. Neste sentido, estão previstas apresentações e palestras, por especialistas de renome.

O coordenador deste Seminário, o Engº Fernando de Loureiro Fragata, pertence à Comissão de Avaliação Científica da nossa Revista, tem um vasto currículum nesta área, tendo mais de 120 trabalhos publicados na área de revestimentos anticorrosivos.

Mais informações, consultar <http://www.abraco-sbpa.com.br/>

CURSOS DE CORROSÃO E PROTEÇÃO DE MATERIAIS



DTCPM

Divisão Técnica de Corrosão e Proteção de Materiais.

Com base nos resultados do inquérito de necessidades de formação em Corrosão e Protecção de Materiais, realizado em Novembro de 2013, a Divisão Técnica de Corrosão e Protecção de Materiais (DTCPM), realizou o 1º Curso de Formação em Corrosão e Protecção de Materiais, nos dias 3 a 5 de Junho de 2014 nas instalações do LNEG e do IST, em Lisboa.

Este curso destina-se a profissionais que pretendem aprofundar os conhecimentos e que actuem ou venham a actuar no domínio da corrosão e protecção de materiais. O curso estava estruturado em 7 módulos, num total de 24 horas, distribuídos por 16 horas de componente teórica e 8 horas de componente prática que incluiu uma visita técnica a uma empresa.

No curso foram abordados os seguintes temas: Custos e fundamentos da corrosão; Técnicas de prevenção e protecção de materiais; Preparação de superfícies e tratamentos de conversão; Revestimentos metálicos e orgânicos; Técnicas de caracterização de materiais; Classificação de atmosferas e Normalização.

O curso, cuja coordenação científico-pedagógica é da responsabilidade da DTCPM da SPM, teve uma boa recetividade, com formandos provenientes de diferentes sectores industriais, pelo que a DTCPM, irá realizar uma 2ª edição do curso em Junho de 2015.

Está também previsto para o próximo ano a realização do curso "Controlo de Qualidade Inspeção e Normalização".

Para mais informações contactar a Divisão através de dtcpm@spmateriais.pt ou consultar <http://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao/>

Corros. Prot. Mater., Vol. 33, Nº 3 (2014)

PROF. MÁRIO FERREIRA GALARDOADO COM A MEDALHA CAVALLARO - EUROCORR 2014

O congresso da Federação Europeia de Corrosão (FEC) teve a sua edição de 2014 em Pisa, Itália. Nesta edição, o EUROCORR revestiu-se de um interesse especial, por ter sido galardoado com a medalha Cavallaro o Prof. Mário Ferreira, professor catedrático da Universidade de Aveiro e membro do Conselho Editorial da revista Corrosão e Protecção de Materiais. Este galardão foi instituído pela Universidade de Ferrara ao Professor Leo Cavallo, fundador do centro de Estudos de Corrosão e Metalurgia da Universidade de Ferrara. A medalha, em ouro, é atribuída numa base bienal e sob os auspícios da FEC como reconhecimento do trabalho desenvolvido e publicado por um cientista, no estudo da corrosão. Na sequência da entrega do prémio, o Prof. Mário Ferreira apresentou um dos seus mais recentes trabalhos, numa palestra dedicada ao tema do desenvolvimento de zeólitos contendo inibidores para utilização em revestimentos protectores.

Outros prémios foram atribuídos neste evento, a medalha da FEC, atribuída ao Prof. Herman Terryn, da Vrije University de Bruxelas, e ainda o prémio para o melhor trabalho em póster.

O EUROCORR tem vindo a crescer de uma forma consistente, tendo atingido em 2014, 960 participantes, com 455 apresentações orais e 180 pósters. O programa técnico tem sempre como base sessões ligadas directamente aos temas dos grupos de trabalho existentes. Para além das 20 sessões, realizaram-se ainda 10 workshops dedicados a temas específicos, como foi o caso da corrosão provocada por dióxido de carbono, da corrosão em dispositivos electrónicos, das estruturas híbridas nas indústrias automóvel e aeroespacial ou da protecção de edifícios históricos e de decoração urbana. Portugal esteve desta vez representado por oito investigadores, um número inferior aos anos anteriores, que se espera venha a aumentar nas próximas edições.

O EUROCORR 2015 terá lugar em Graz, Áustria (<http://eurocorr2015.org/>).

2014

TÍTULO	LOCAL	DATA	CONTACTOS
LATINCORR 2014 IX Congresso Latinoamericano de Corrosão	Colombia Medellín	28 – 31 Out	www.latincorr2014.org/
19 th International Corrosion Congress (ICC)	Coreia Jeju	2 – 6 Nov	http://www.19thicc.com
ICOE2013 5 th International Conference on Ocean Energy	Canadá Halifax	4 – 6 Nov	www.icoe2014canada.org
Dia Mundial dos Materiais	Portugal Aveiro	5 Nov	www.spmateriais.pt
International Scientific Conference (Corrosion 2014)	Polónia Gliwice	18 – 21 Nov	www.corrosion2014.polsl.pl/index.php?lang=en
Matériaux 2014	França Montpellier	24 – 28 Nov	www.ffmateriaux.org
RENEW 2014 1 st International Conference on Renewable Energies Offshore	Portugal Lisboa	24 – 26 Nov	http://www.centec-tecnico.ulisboa.pt/renew2014/index.aspx
1 st European Symposium on Surface Science	Itália Roma	26 – 28 Nov	http://emasst.com/1-european-symposium-on-surface-science.html

2014

TÍTULO	LOCAL	DATA	CONTACTOS
II Seminário Brasileiro de Pintura Anticorrosiva	Brasil Copacabana/RJ	16 Dez	http://www.abraco-sbpa.com.br/
2015			
TÍTULO	LOCAL	DATA	CONTACTOS
Corrosion 2015/NACE	EUA Dallas	15 – 19 Mar	www.nace.org
16 th ISE Topical Meeting	Brasil Angra dos Reis	22 – 25 Mar	www.ise-online.org/annmeet/next_meetings.php
OMC 2015 12 th Offshore Mediterranean Conference & Exhibition	Itália Ravenna	25 – 27 Mar	http://www.omc2015.it
AETOC 2015 9 th International Workshop on Application of Electrochemical Techniques to Organic Coatings	França Sainte Marie de Ré	22 – 25 Abr	http://aetoc2015.webs.com
ASST VII 7 th International Aluminium Surface Science and Technology Symposium	Portugal Ilha da Madeira	17 – 21 Mai	http://www.asst2015.com

2015

TÍTULO	LOCAL	DATA	CONTACTOS
EMCR 2015 11 th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research	Portugal Tróia	24 – 29 Mai	www.emcr2015.org
Materiais 2015	Portugal Porto	21 – 23 Jun	http://paginas.fe.up.pt/~materiais2015/
COSI 2015	Netherlands Noordwijk	22 – 26 Jun	http://www.european-coatings.com
Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings	UK Manchester	20 – 24 Jul	stuart.lyon@manchester.ac.uk
M2D'2015 6 th International Conference on Mechanics and Materials in Design	Açores Ponta Delgada	26 – 30 Jul	http://paginas.fe.up.pt/clme/m2d2015/
EUROCORR 2015 Earth, Water, Fire, Air, Corrosion happens everywhere!	Austria Graz	6 – 10 Set	http://eurocorr2015.org

INSTRUÇÕES PARA OS AUTORES

Serão considerados para publicação pela Direcção Editorial artigos originais, comunicações breves, artigos de revisão e outros conteúdos especiais (e.g. casos reais, formação) que se integrem no domínio científico da corrosão/degradação e protecção de materiais.

MANUSCRITOS

Os manuscritos podem ser escritos em português, inglês ou espanhol e enviados por e-mail (revista.cpm@lneg.pt). O ficheiro deve ser elaborado em formato de documento "word". Os manuscritos não devem exceder 25 páginas A4, incluindo tabelas e figuras, com espaçamento duplo entre linhas e escritos no tipo e tamanho de letra "Arial 12".

A paginação deve ser feita de forma sequencial, incluindo a primeira página e ao centro.

Os artigos devem ter, por ordem sequencial, os seguintes itens:

- Título curto e explícito, com letra a negrito, em maiúsculas e com dimensão 12.
- Autores (texto centrado) com asterisco indicando o autor a quem deve ser dirigida a correspondência. A afiliação deve ser indicada para todos os autores e incluir o nome da instituição a três níveis (Ex: Universidade, Faculdade e Departamento/Centro), o código postal, a cidade, o país e o endereço de e-mail. No caso do autor de correspondência, deverá acrescentar-se a respectiva morada completa. A afiliação deve ser numerada e colocada sequencialmente em nota de pé de página ((1), (2),...).
- O Resumo não pode exceder 125 palavras e com espaçamento simples entre linhas.
- As Palavras-chave (máximo 6 palavras) com texto a negrito, em itálico e alinhado à esquerda. Se o manuscrito for escrito em Inglês ou Espanhol, os autores devem acrescentar o título, resumo e palavras-chave em Português. Se for escrito em Português os autores devem escrever o título, resumo e palavras-chave em Inglês.
- Na Introdução os autores devem enquadrar adequadamente o artigo no seu contexto científico ou tecnológico, bem como o objectivo do trabalho. Por exemplo, devem indicar, de forma resumida e com referências, qual a literatura existente nessa área específica, evidenciando desse modo a contribuição do artigo para o conhecimento.

- Nos itens Metodologias Experimentais, Resultados e Discussão todas as unidades devem ser especificadas de acordo com o sistema SI. As figuras e as tabelas devem ser apresentadas centradas no texto, de um modo claro e, tanto quanto possível, comprehensíveis sem ter de recorrer a outra informação. Os cabeçalhos das tabelas devem ser centrados e a negrito. Todos os gráficos, desenhos, fotografias e simbologia especial deverão ser apresentados em boa qualidade (600 dpi) e enviados separadamente do documento "Word" em formato jpg, bmp ou tif. As figuras devem ser legendadas como "Fig."
- Os manuscritos devem terminar com conclusões claras, excepto nos casos onde isso não é apropriado (e.g. artigos de revisão).
- As Referências devem ser numeradas sequencialmente, tal como surgem no texto, entre parênteses rectos [1] e apresentadas no fim do manuscrito, incluindo sempre os autores, o título do trabalho referido (ou livro), o título da revista em itálico, abreviado, seguido do número do volume, páginas e ano de publicação entre parênteses ou, no caso dos livros, o editor, a cidade e o ano.

As abreviaturas das revistas devem estar de acordo com as seguintes indicações:

- Index Medicus journal abbreviations: <http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/ji.html>;
- List of title word abbreviations: <http://www.issn.org/2-22661-LTWA-online.php>;
- CAS (Chemical Abstracts Service): <http://www.cas.org/sent.html>.

EXEMPLO:

Revistas:

- [63] D. Wang and G. P. Bierwagen, *Prog. Org. Coat.*, 64, 327- 338 (2009).

Livros:

- [64] E. Almeida (Corrosão Atmosférica do Aço), *in Corrosão Atmosférica. Mapas de Portugal* (M. E. M. Almeida e M. G. S. Ferreira, ed.), INETI/IMP/LTR, Lisboa, Portugal, pp. 15-38 (1997).

"Proceedings":

- [65] C. Arroyave, F. Echeverria and F. Herrera (NO₂ Measurements in

Atmospheric Corrosion Studies) *in Proceedings of Symposium on Outdoor Atmospheric Corrosion*, May, Phoenix, USA (2001).

Normas:

- [66] ISO 9227: 2012. (Corrosion tests in artificial atmospheres – Salt spray tests), ISO, Geneve, Switzerland (2012).

Os títulos mencionados anteriormente devem ser escritos a negrito, com o texto alinhado à esquerda, numerados e em maiúsculas (e.g. 1.

INTRODUÇÃO, 2. METODOLOGIAS, etc.).

Todos os manuscritos submetidos para publicação serão enviados à avaliação por pares. Uma vez recebido o manuscrito, a Direcção Editorial reserva-se o direito de indicar aos autores qualquer outra recomendação aqui não mencionada. Os autores devem verificar cuidadosamente as provas e enviar as versões corrigidas por e-mail (revista.cpm@lneg.pt), durante os dois dias imediatos ao da recepção das referidas provas.

WHAT COLOUR IS THIS?

DESIGN & GRAPHIC ARTS

info@wcit.pt
www.wcit.pt

YOUR COLOUR IS OUR COLOUR