

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**CARACTERIZAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS
PRESENTES EM AÇO GALVANIZADO POR
IMERSÃO A QUENTE COM TRATAMENTO
TÉRMICO DO REVESTIMENTO METÁLICO**

Autora: Rosangela Maria Vitor Paranhos

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Vanessa de Freitas Cunha Lins

Co-orientador: Prof. Dr. Waldemar Augusto de Almeida Macedo

dezembro/2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Rosangela Maria Vitor Paranhos

**CARACTERIZAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS
PRESENTES EM AÇO GALVANIZADO POR
IMERSÃO A QUENTE COM TRATAMENTO
TÉRMICO DO REVESTIMENTO METÁLICO**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO CURSO
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

Área de concentração:

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Vanessa de Freitas Cunha Lins

Co-orientador: Prof. Dr. Waldemar Augusto de Almeida Macedo

**Escola de Engenharia da UFMG
Belo Horizonte
dezembro/2010**

Dedico este trabalho
aos meus pais, Deoclécio e Severina,
aos meus irmãos, Alexandre e Rejane,
ao meu marido, Evandro,
e aos meus filhos Mariana e Guilherme.

AGRADECIMENTOS

De maneira muito especial a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Vanessa de Freitas Cunha Lins, pela competência, dedicação e amizade com que conduziu a orientação desse trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Waldemar Augusto de Almeida Macedo, pela competência e apoio dado nos momentos mais necessários.

Ao Engenheiro Evandro de Azevedo Alvarenga do Centro de Tecnologia da Usiminas pelo apoio científico e valiosa contribuição.

A USIMINAS pelo crédito e pelos materiais necessários ao estudo, pelo suporte técnico e pelos equipamentos necessários à realização dos ensaios eletroquímicos e estruturais.

Ao CDTN pelo suporte técnico que tornou possível a realização dos ensaios de espectroscopia Mössbauer.

Ao Centro Universitário do Leste de Minas Gerais - UnilesteMG, pela oportunidade concedida.

À Prof.^a Dr.^a Ana Marta de Souza Inez, pró-reitora do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais - UnilesteMG, pela amizade e confiança em mim depositada.

Ao Prof. Dr. José Domingos do CDTN, que deu apoio constante na realização dos ensaios de espectroscopia Mössbauer.

À técnica Fleudiane Silva do Laboratório de Corrosão e Tratamento Superficiais do Centro de Tecnologia da Usiminas, pelo apoio no desenvolvimento prático deste trabalho.

Aos técnicos Wilton, Elias, Marília e demais técnicos e laboratoristas do Centro de Tecnologia da Usiminas pelo valioso auxílio na condução das análises físicas, estruturais e químicas.

Aos professores(as) Claudinei Melo, Eliane Prado, Roberto Monte-Mor e Fabrício Souza do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais - UnilesteMG pela amizade e colaboração nas revisões.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Geral.....	3
2.2. Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. O Aço	4
3.2. Corrosão.....	6
3.3. Galvanização.....	8
3.4. Técnicas de Análise Eletroquímica	23
3.4.1. Dissolução coulométrica	23
3.4.2. Voltametria anódica	28
3.4.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	30
3.4.4. Método da polarização linear	32
3.5. Técnicas de Análise Estrutural.....	34
3.5.1. Difratometria de raios-X	35
3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS)	35
3.5.3. Espectroscopia Mössbauer (EM)	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1. Amostragem de Aços e Preparação de Amostras no Simulador Piloto do Centro de Tecnologia da Usiminas.....	38
4.2. Caracterização dos Aços	39
4.2.1. Caracterização do substrato metálico	39
4.2.2. Caracterização do revestimento metálico.....	39
4.3. Caracterização de Fases Intermetálicas	40
4.3.1. Dissolução coulométrica	40

4.3.2. Voltametria anódica	42
4.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica	42
4.3.4. Método da polarização linear	43
4.3.5. Difratometria de raios-X	43
4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS)	43
4.3.7. Preparação de amostras por polimento abrasivo	44
4.3.8. Preparação de amostras por polimento iônico	44
4.3.9. Espectroscopia Mössbauer (EM)	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. Caracterização dos Aços	46
5.1.1. Caracterização do substrato metálico	46
5.1.2. Caracterização do revestimento metálico.....	47
5.2. Caracterização das Fases Intermetálicas	54
5.2.1. Dissolução coulométrica	54
5.2.2. Voltametria anódica	60
5.2.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica	62
5.2.4. Método da polarização linear	70
5.2.5. Difratometria de raios-X	71
5.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios X com dispersão de energia (EDS)	72
5.2.7. Espectroscopia Mössbauer (EM)	77
6. CONCLUSÕES	79
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
ANEXOS.....	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Fluxograma esquemático da linha de galvanização por imersão a quente da Unigal pertencente a Usiminas, Ipatinga-MG ^(23,24)	11
Figura 3.2 – Simulador de Galvanização por Imersão a Quente do Centro de Tecnologia da Usiminas-Ipatinga ⁽²⁶⁾	13
Figura 3.3 – Ilustração esquemática da estrutura da seção isotérmica transversal a 460 °C do diagrama de fase ternário do sistema Al-Fe-Zn. As regiões sombreadas correspondem ao domínio de uma única fase, as brancas aos domínios de duas fases e as pontilhadas ao domínio de três fases. Algumas partes do diagrama foram ampliadas para facilitar sua compreensão ⁽²⁷⁾	17
Figura 3.4 – Detalhe do diagrama Fe-Zn, para região acima de 75 % de zinco ⁽²⁸⁾	19
Figura 3.5 – Microestrutura da camada de revestimento do aço galvanizado por imersão a quente, com indicação das fases intermetálicas: (1) fase gama (Γ), (2) fase delta (δ), (3) fase zeta (ζ) ⁽⁴⁵⁾	21
Figura 3.6 – Influência da densidade de corrente na definição dos potenciais de dissolução anódica (platôs) das fases intermetálicas de Fe-Zn presentes no revestimento metálico de aços galvanizados a quente com tratamento térmico desse revestimento. Solução eletrolítica: 200 g.L ⁻¹ NaCl + 100 g.L ⁻¹ ZnSO ₄ a temperatura ambiente ⁽⁵⁵⁾	25
Figura 3.7 – Massa do revestimento metálico por unidade de área em função da densidade de corrente ⁽⁵⁸⁾	25
Figura 3.8 – Influência do íon Cl ⁻ na definição dos patamares (platô) do potencial das fases intermetálicas presentes no revestimento metálico de aços revestidos com zinco. (1ks = 12,7 coulombs.cm ⁻²).	26
Figura 3.9 – Curvas potencial versus tempo durante dissolução anódica em solução 2,5 mol.L ⁻¹ NaOH, i = 5 mA.cm ⁻² , a 20 °C.	27
Figura 3.10 – Voltamogramas de dissolução anódica da camada de revestimento de aços galvanizados a quente com tratamento térmico da camada de zinco ⁽⁶²⁾	29
Figura 3.11 – Exemplo de diagrama de impedância. Par Zn(Hg)/Zn ²⁺ em solução 1 mol.L ⁻¹ NaClO ₄ + 10 ⁻³ N HClO ₄ , com C _{Zn} = 8 x 10 ⁻⁶ moles.cm ⁻³ e C _{Zn²⁺} = 8 x 10 ⁻⁶ . Os números representam a frequência em quilohertz. Os eixos estão em escala unitária arbitrária ^(64,65)	32
Figura 3.12 – Gráfico típico de Resistência de Polarização.	33
Figura 4.1 – Ciclo de tratamento térmico da camada de zinco de aços galvanizados por imersão a quente no galvanizador piloto do Centro de Tecnologia Usiminas-Ipatinga ⁽²⁶⁾	38

Figura 4.2 – Célula eletroquímica utilizada nos testes de dissolução coulométrica.....	41
Figura 4.3 – Ilustração de polimento iônico ⁽⁶⁹⁾	44
Figura 4.4 – Ilustração do equipamento utilizado para realização do polimento iônico ⁽⁶⁹⁾	45
Figura 5.1 – Morfologia da superfície do revestimento metálico do aço EG, observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS).....	50
Figura 5.2 – Morfologia da superfície do revestimento metálico do aço GI, observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS).....	51
Figura 5.3 – Morfologia da superfície do revestimento metálico do aço GA, observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS).....	52
Figura 5.4 – Morfologia da superfície do revestimento metálico do aço GA/Simulador, observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS).....	53
Figura 5.5 – Influência de soluções eletrolíticas 1, 2 e 3 (tabela 4.1) e de densidades de corrente de 1 mA.cm ⁻² , 2 mA.cm ⁻² , 4 mA.cm ⁻² e 7,5 mA.cm ⁻² , na dissolução coulométrica de aço GA.....	54
Figura 5.6 – Influência das densidades de corrente 1 mA.cm ⁻² , 2 mA.cm ⁻² , 4 mA.cm ⁻² e 7,5 mA.cm ⁻² na dissolução coulométrica de aço GA. Solução eletrolítica 2,73 mol.L ⁻¹ NaCl + 0,27 mol.L ⁻¹ ZnCl ₂ ⁽⁵⁷⁾ , com pH 5,0.....	54
Figura 5.7 – Influência de densidades de corrente 1 mA.cm ⁻² , 2 mA.cm ⁻² , 4 mA.cm ⁻² e 7,5 mA.cm ⁻² na dissolução coulométrica de aço GA. Solução eletrolítica 1 mol.L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ + 0,35 mol.L ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O ⁽⁵⁸⁾ , com pH 5,5.....	55
Figura 5.8 – Influência de densidades de corrente 1 mA.cm ⁻² , 2 mA.cm ⁻² , 4 mA.cm ⁻² e 7,5 mA.cm ⁻² na dissolução coulométrica de aço GA. Solução eletrolítica 3,42 mol.L ⁻¹ NaCl + 0,35 mol.L ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O ^(60,61) , com pH 4,5.....	55
Figura 5.9 – Influência do valor de pH na dissolução coulométrica do aço GA. Solução eletrolítica 3,42 mol.L ⁻¹ NaCl + 0,35 mol.L ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O ^(60,61) e densidade de corrente de 2 mA.cm ⁻²	56
Figura 5.10 – Reprodutibilidade de curvas de dissolução coulométrica de aço GA. Solução eletrolítica 3,42 mol.L ⁻¹ NaCl + 0,35 mol.L ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O ^(60,61) pH 4,5 e densidade de corrente 2 mA.cm ⁻²	57

Figura 5.11 – Dissolução coulométrica dos aços EG, GI, GA e GA/Simulador. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH 4,5 e densidade de corrente de 2 mA.cm^{-2}	57
Figura 5.12 – Curva de dissolução coulométrica do aço GA, indicando as fases intermetálicas intermediárias de Fe-Zn presentes no revestimento metálico desse aço.	59
Figura 5.13 – Curva de dissolução coulométrica do aço GA/Simulador, indicando as fases intermetálicas intermediárias de Fe-Zn presentes no revestimento metálico desse aço.	59
Figura 5.14 – Curvas de voltametria anódica de aço GA indicando as fases intermetálicas de ferro-zinco presentes. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH 4,5 e velocidades de varredura de $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$, $0,02 \text{ mV.s}^{-1}$ e $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$	60
Figura 5.15 – Curvas de voltametria anódica do aço GA indicando fases intermetálicas Fe-Zn presentes. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH 4,5 e velocidades de varredura: $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$ e $0,02 \text{ mV.s}^{-1}$	61
Figura 5.16 – Curvas de voltametria anódica de aço GA indicando a influência de valor de pH de 3,6 e 4,5 na posição de picos de fases intermetálicas de Fe-Zn presentes no aço GA. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, e velocidade de varredura $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$	62
Figura 5.17 – Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço EG. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mol.L ⁻¹ , à temperatura ambiente.....	63
Figura 5.18 – Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço GI. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mol.L ⁻¹ , à temperatura ambiente.....	64
Figura 5.19 – Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço GA. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mol.L ⁻¹ , à temperatura ambiente.....	65
Figura 5.20 – Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço GA (após dissolução total de fases). Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mol.L ⁻¹ , à temperatura ambiente.....	66
Figura 5.21 – Difratoograma de raios-X do aço GA com o revestimento original, as fases zeta, delta, gama e o substrato expostos.....	71
Figura 5.22 – Morfologia típica de revestimento metálico de aço GA antes de dissolução coulométrica de cada fase.....	73
Figura 5.23 – Morfologia típica de revestimento metálico de aço GA após dissolução coulométrica com exposição de fase zeta - ζ	73

Figura 5.24 – Morfologia típica de revestimento metálico de aço GA após dissolução coulométrica com exposição de fase delta - δ .	74
Figura 5.25 – Morfologia típica de revestimento metálico de aço GA após dissolução coulométrica com exposição de fase gama - Γ .	74
Figura 5.26 – Morfologia típica de revestimento metálico de aço GA após dissolução coulométrica com exposição de substrato metálico.	75
Figura 5.27 – Seção de aço GA observada por microscopia eletrônica de varredura, onde a amostra foi preparada via polimento abrasivo.	75
Figura 5.28 – Seção de aço GA observada por microscopia eletrônica de varredura, onde a amostra foi preparada via polimento iônico.	76
Figura 5.29 – Espectros Mössbauer do aço GA, na forma original com a fase eta exposta e após a dissolução das fases, expondo as fases zeta, delta, gama e o substrato (total).	77
Figura A.1 – Resultado de determinação de fases por difratometria de raios-X no revestimento metálico de aço GA com a fase eta exposta.	87
Figura A.2 – Resultado de determinação de fases por difratometria de raios-X no revestimento metálico de aço GA com a fase zeta exposta.	87
Figura A.3 – Resultado de determinação de fases por difratometria de raios-X no revestimento metálico de aço GA com a fase delta exposta.	88
Figura A.4 – Resultado de determinação de fases por difratometria de raios-X no revestimento metálico de aço GA com a fase gama exposta.	88
Figura A.5 – Resultado de determinação de fases por difratometria de raios-X no revestimento metálico de aço GA com o substrato exposto.	89
Figura A.6 – Modelo esquemático do Sistema de Espectroscopia Mössbauer na geometria de transmissão.	90
Figura A.7 – Transdutor, suporte de amostras e detetor de um espectrômetro Mössbauer.	91
Figura A.8 – Sincronismo entre analisador multicanal (d) e o transdutor de velocidade excitado por uma onda triangular (a).	92
Figura A.9 – Multicanal, Amplificador e Controle do Transdutor.	93
Figura A.10 – Emissões de raios γ para o decaimento de ^{57}Co .	94
Figura A.11 – PHA - procedimento para filtrar os raios γ de energia 14.4 keV: (a) pulsos amplificados que chegam ao monocanal; (b) pulsos selecionados pela janela de energia.	94
Figura A.12 – Sinal triangular enviado ao transdutor.	95

Figura A.13 – Espectro Mössbauer de uma aquisição de dados.....	96
Figura A.14 – Folding do espectro Mössbauer da aquisição de dados da Figura A.13.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Teor de ferro (%) de diferentes fases intermetálicas presentes no revestimento metálico dos aços galvanizados por imersão a quente com tratamento térmico da camada de zinco, de acordo com várias fontes literárias ⁽²⁹⁾	20
Tabela 3.2 – Características das fases intermetálicas Fe-Zn ^(42-44,46,47)	21
Tabela 3.3 – Potencial de dissolução anódica de fases intermetálicas presentes em amostra de aço galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco ⁽⁶⁰⁾	28
Tabela 3.4 – Potencial de dissolução inicial do zinco contido em cada fase Fe-Zn do revestimento metálico de aços galvanizados a quente com tratamento térmico da camada de zinco, medidos em relação ao eletrodo de calomelano normal (NCE).	29
Tabela 4.1 – Composição química e pH das soluções eletrolíticas utilizadas no teste de dissolução coulométrica.	41
Tabela 4.2 – Condições de teste de polarização linear com aços GA e GA/Simulador.....	43
Tabela 5.1 – Composição química de substratos de aços EG, GI, GA e GA/Simulador.....	46
Tabela 5.2 – Resultados de massa, composição química e fases cristalinas de revestimentos metálicos de aços EG, GI, GA e GA/Simulador.	47
Tabela 5.3 – Potencial eletroquímico e tempo de dissolução coulométrica de fases de aços GA e GA/Simulador.	58
Tabela 5.4 – Resistência do eletrólito e resistência à polarização de aços EG, GI, GA e substrato metálico (exposição total). Solução eletrolítica 3,42 mol.L ⁻¹ NaCl + 0,35 mol.L ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O.....	68
Tabela 5.5 – Resistência do eletrólito e resistência à polarização de fases zeta (ζ), delta (δ) e gama (Γ) expostas em solução eletrolítica de 3,42 mol.L ⁻¹ NaCl + 0,35 mol.L ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O.....	69
Tabela 5.6 – Potencial de corrosão e resistência à polarização dos aços GA e GA/Simulador.....	70
Tabela 5.7 – Taxa de contagem (cps) que gerou o difratograma da Figura 5.21	72

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ	= densidade (g.cm^{-3})
ϕ	= diferença entre as fases em teste de impedância eletroquímica
ζ	= fase de ferro-zinco (FeZn_{13}) presente no revestimento metálico de aços galvanizados por imersão a quente
δ	= fase de ferro-zinco (FeZn_7) presente no revestimento metálico de aços galvanizados por imersão a quente
Γ	= fase de ferro-zinco ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$) presente no revestimento metálico de aços galvanizados por imersão a quente
η	= fase presente no revestimento metálico de aços galvanizados por imersão a quente, constituída de zinco hexagonal
AES	= espectroscopia fotoeletrônica Auger
B	= coeficiente de Stern-Geary (V)
BSC	= elétrons retroespalhados (<i>backscattered electrons</i>) em microscopia eletrônica de varredura
DRX	= difratometria de raios-X
E	= potencial (V)
E_0	= energia no estado fundamental do átomo
EDS	= microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia
EG	= aço revestido com zinco hexagonal por processo eletrolítico;
EIE	= espectroscopia de impedância eletroquímica
EM	= espectroscopia Mössbauer
EPMA	= microanálise mediante microsonda eletrônica (<i>electron probe micro-analyzer</i>)
E_R	= energia cinética de recuo de um átomo
EW	= massa equivalente
GA	= aço galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco – <i>galvannealed</i> ;
GI	= aço galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco;
HDG	= aço galvanizado por imersão a quente (<i>hot-dip galvanizing</i>)
HDPS	= simulador de processo de galvanização por imersão a quente do Centro de Tecnologia Usiminas – Unidade de Ipatinga, MG
HN	= gás misto constituído de 5 % p/v H_2 e 95 % p/v N_2 , utilizado em recozimento contínuo ou em caixa de processos siderúrgicos
I	= corrente (A)
i_{corr}	= densidade de corrente de corrosão (A.cm^{-2})
ICP-OES	= espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente

IF	= aço livre de átomos intersticiais (<i>interstitial free</i>)
Me	= metal
MEV	= microscópio eletrônico de varredura
NbC	= carboneto de nióbio, precipitado presente em aços ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais
NBR	= Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)
NCE	= eletrodo de calomelano normal, utilizado como referência em testes eletroquímicos
P	= momento de um átomo
Rp	= resistência à polarização ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
SE	= elétrons secundários (<i>secondary electrons</i>) em microscopia eletrônica de varredura
SIMS	= espectroscopia de massa de íon secundário
T	= tempo (s)
TC	= taxa de corrosão
TEM	= microscopia eletrônica de transmissão
TiC	= carboneto de titânio, precipitado presente em aços ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais
TiN	= nitreto de titânio, precipitado presente em aços ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais
UBC	= aços ultrabaixo carbono
Unigal	= empresa do consórcio Usiminas e <i>Nippon Steel Corporation</i> , fabricante de aços galvanizados à quente.
V _{ECS}	= potencial do eletrodo em relação ao eletrodo de calomelano saturado
Z	= impedância eletroquímica

RESUMO

Os aços revestidos com zinco e suas ligas são amplamente empregados no setor automobilístico por apresentarem boa conformabilidade, soldabilidade, pintabilidade, além de excelente resistência à corrosão. Dentre esses aços destacam-se os galvanizados a quente com tratamento térmico da camada de zinco, conhecidos comercialmente como aços *galvannealed*. A camada de zinco presente nesses aços é formada por fases de compostos intermetálicos intermediários ferro-zinco, cuja formação varia conforme a composição e textura superficial do substrato, com a composição do banho de zinco e as condições de operação durante sua produção. As propriedades características do revestimento *galvannealed* estão relacionadas a essas fases. Portanto caracterizá-las é de suma importância, pois possibilita que se estabeleça relação entre os compostos que as formam e o desempenho do aço, permitindo que sejam feitas alterações em seu processo industrial de obtenção, controlando a formação de alguns compostos e privilegiando o crescimento de outros, melhorando, conseqüentemente as propriedades do aço. Nesse estudo, caracterizaram-se amostras de aço *galvannealed* produzido em escala industrial, cujo substrato metálico era de aço livre de intersticiais (IF - *intersticial free*) com massa de revestimento metálico em torno de 40/40 g.m⁻². A massa e composição química do revestimento metálico e as fases cristalinas da camada de revestimento foram caracterizadas quanto à composição, morfologia e estrutura por técnicas de análise estrutural, após terem sido expostas por meio de dissolução eletroquímica. Durante a realização da dissolução eletroquímica, as variáveis densidade de corrente, pH e composição química da solução eletrolítica foram otimizadas, obtendo-se a melhor resolução dos patamares de potencial de cada fase. Os resultados da dissolução eletroquímica (platôs na curva E-t) foram comparados aos das análises estruturais. Aços eletro galvanizados e galvanizados a quente sem tratamento térmico da camada de zinco foram submetidos à dissolução eletroquímica e as curvas obtidas foram comparadas a dos aços *galvannealed*. As condições ótimas para a dissolução eletroquímica do aço galvanizado a quente com tratamento térmico foram a solução de 0,35 mol.L⁻¹ de sulfato de zinco heptahidratado e 3,42 mol.L⁻¹ de cloreto de sódio, densidade de corrente de 2 mA.cm⁻², pH 4,5. As análises de espectroscopia Mössbauer e difração de raios X identificaram a fase delta como fase predominante da camada galvanizada dos aços galvanizados a quente com tratamento térmico.

ABSTRACT

Hot dip galvanized steels with thermal treatment, or galvanized steels, are used in automotive industries because of their properties of weldability, workability, and corrosion resistance. The hot dip galvanized steel with thermal treatment is called as galvanized. The zinc layer of galvanized steels have iron-zinc intermetallic phases, depending on the composition and texture of substrate, the composition of zinc bath, and the operational conditions. The properties of galvanized steels are related to their phases. The characterization of iron-zinc phases is relevant and allows the establishment the relation between the phases and the steel performance. The alteration of industrial process, controlling the iron-zinc phase formation, produces a higher quality of the steel products. In the present work, a 40/40 g.m⁻² zinc layer was produced on a interstitial free steel substrate chemical composition and mass of zinc layer were evaluated, and the intermetallic phases were characterized in relation to composition, morphology and structure, before and after the electrochemical dissolution. The optimization of electrochemical dissolution was performed, varying the chemical composition of solution, pH, and current density. Hot dip galvanized without thermal treatment and electrogalvanized steels were submitted to the electrochemical dissolution and the results were compared with the obtained for the galvanized steels. The optimal conditions of electrochemical dissolution of galvanized steels were: electrolyte of 0.35 mol.L⁻¹ zinc sulphate heptahydrate and 3.42 mol.L⁻¹ sodium chloride, current density 2 mA.cm⁻², pH 4,5. Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction analysis identified the delta phase as the predominant phase of the galvanized layer of galvanized steel.

1. INTRODUÇÃO

A indústria automobilística tem aumentado ao longo dos anos a garantia de resistência à corrosão atmosférica de seus produtos e, para isso, utiliza extensivamente em sua linha de produção aços com revestimentos metálicos.

O zinco é o material mais empregado para proteger o aço contra a corrosão atmosférica. O sucesso de sua aplicação reside no fato desse metal proteger o aço de maneira eficiente tanto por barreira como catodicamente, no baixo custo e na facilidade de aplicação. Para que seja eficiente, a camada de zinco deve ser espessa o suficiente para proteger o substrato metálico do ataque de agentes corrosivos presentes no meio ambiente. No entanto, materiais com camadas de zinco mais espessas apresentam soldabilidade limitada e dificuldades de acabamento especular após pintura. Essa condição torna necessário o desenvolvimento de revestimentos metálicos com espessuras menores, com melhores propriedades de dureza, ductibilidade e resistência à corrosão mais elevada⁽¹⁾. Ao prolongar a vida útil dos produtos, o revestimento de zinco também contribui para a conservação de recursos naturais como minério de ferro, energia e água.

O processo mais comum de revestimento de aço com camadas de zinco puro ou suas ligas é o de galvanização por imersão a quente. Nesse processo, quando o teor de alumínio no pote de zinco fundente é em torno de 0,25 % m/m, o revestimento metálico produzido é, praticamente, de zinco puro, apresentando boas propriedades mecânicas e de conformabilidade e boa resistência à corrosão. Quando esse teor de alumínio é em torno de 0,10 % m/m e a camada metálica produzida recebe tratamento térmico, o revestimento final apresenta fases de intermetálicos intermediários Fe-Zn, tais como: zeta (ζ), delta (δ) e gama (Γ)⁽²⁾. A esse aço dá-se o nome comercial de aços *galvannealed*.

Estudos anteriores realizados por Alvarenga *et alii*⁽³⁻⁵⁾ mostraram que a formação dessas fases melhora a soldabilidade e a pintabilidade dos aços *galvannealed*, porém pode ocasionar desprendimento de pós ou de lascas na estampagem. Assim, a composição e a morfologia dessas fases intermetálicas são importantes na determinação das propriedades desses aços.

Vários métodos metalográficos são empregados para examinar a estrutura e a composição do revestimento de zinco. Técnicas como microanálise mediante microsonda eletrônica (*electron probe micro-analyzer* - EPMA)⁽⁶⁾, difração de raios-

X⁽⁷⁾, microscopia eletrônica de transmissão⁽⁸⁾, espectroscopia de massa de íon secundário (SIMS)⁽⁹⁾ e espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)⁽¹⁰⁾, têm sido usadas para determinação do teor de ferro e a espessura das fases presentes nos revestimentos de aços galvanizados.

A dissolução eletroquímica também é utilizada na caracterização das diferentes fases intermetálicas intermediárias presentes no revestimento metálico de aços galvanizados^(11,12). O princípio básico dessa técnica é o fato dessas fases apresentarem potenciais eletroquímicos distintos. Portanto, sob determinada densidade de corrente de dissolução, cada fase intermetálica intermediária dissolverá em potencial característico. Os métodos de dissolução descritos na literatura envolvem a medição galvanostática do potencial eletroquímico das referidas fases em função do tempo, em soluções eletrolíticas específicas, como por exemplo, a de 0,35 mol.L⁻¹ ZnSO₄.7H₂O + 3,42 mol.L⁻¹ NaCl⁽¹²⁾, com densidade de corrente variando de 2 mA.cm⁻² a 10 mA.cm⁻². No entanto, os patamares de potencial medidos durante a dissolução galvanostática não foram ainda bem correlacionados com as respectivas fases presentes no revestimento metálico do aço *galvannealed*. A composição química e a espessura da camada de revestimento também podem ser estimadas por meio da curva potencial versus tempo (E-t), gerada durante a dissolução eletroquímica.

O presente trabalho visa otimizar as condições experimentais da dissolução eletroquímica de aços galvanizados a quente com tratamento térmico, obtidos em escala industrial e caracterizar as superfícies obtidas associando-as às fases Fe-Zn da camada galvanizada. Adicionalmente foi realizada a dissolução anódica dos aços eletro galvanizados, galvanizados a quente sem tratamento térmico da camada de zinco e galvanizados a quente com tratamento térmico da camada de zinco obtido no simulador piloto.

As técnicas utilizadas na caracterização do aço galvanizado antes e após a dissolução foram a microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva, a espectroscopia de elétrons Auger, a difração de raios X, a espectroscopia Mössbauer, a polarização linear e a espectroscopia de impedância eletroquímica.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Caracterizar cada fase intermetálica Fe-Zn presente na camada de revestimento do aço galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco (aço *galvannealed* ou GA).

2.2. Específicos

- Expor as fases intermetálicas Fe-Zn presentes na camada de revestimento do aço *galvannealed*, por meio da técnica de dissolução coulométrica, avaliando o efeito das variáveis: tipo de eletrólito, pH e densidade de corrente.
- Otimizar o processo de dissolução eletroquímica do aço *galvannealed* por meio da técnica de voltametria anódica como ferramenta auxiliar.
- Caracterizar o aço eletrogalvanizado e galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco e comparar os perfis das curvas de dissolução eletroquímica com o aço *galvannealed*
- Determinar a composição química, morfologia e propriedades eletroquímicas de cada fase intermetálica Fe-Zn da camada de revestimento do aço *galvannealed*, que foram expostas por dissolução coulométrica, utilizando-se as seguintes técnicas: voltametria anódica, polarização linear catódica, espectroscopia de impedância eletroquímica, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS), espectroscopia Mössbauer (EM), espectroscopia fotoeletrônica Auger (AES).
- Comparar os resultados obtidos entre as diferentes técnicas de caracterização.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O Aço

Aço é uma liga metálica constituída basicamente de ferro e carbono (de 0,002 % m/m até 2,00 % m/m, aproximadamente), obtida pelo refino de ferro-gusa em equipamentos apropriados, com propriedades específicas, sobretudo de resistência e ductibilidade⁽¹³⁾.

Como refino de ferro-gusa entende-se a diminuição dos teores de carbono, de silício e enxofre. Ferro-gusa é o produto da primeira fusão do minério de ferro e contém de 3,5 % m/m a 4,0 % m/m de carbono⁽¹³⁾.

Ferro fundido é o produto da segunda fusão do gusa, em que são feitas adições de outros materiais até atingir um teor de carbono entre 2,5 % m/m a 3,0 % m/m, o que lhe confere propriedades diferentes das do aço.

Pode-se reunir o processo de fabricação do aço em quatro grandes etapas⁽¹³⁾:

- preparo das matérias primas na coqueria e sinterização;
- produção de gusa no alto-forno;
- produção de aço na aciaria;
- conformação mecânica na laminação, por exemplo.

Os aços diferenciam-se entre si pela forma, tamanho e uniformidade dos grãos que o compõem e, é claro, por sua composição química. Em sua composição, o aço contém certos elementos residuais (enxofre, silício, fósforo, etc.) resultantes do processo de fabricação e também outros elementos de liga, como manganês, cromo, níquel, etc., propositadamente adicionados à liga ferro-carbono para alcançar propriedades especiais⁽¹³⁾.

A adição de determinados elementos químicos produz aços com diferentes níveis de resistência mecânica, soldabilidade, ductilidade, resistência à corrosão, entre outros. De maneira geral, os aços possuem excelentes propriedades mecânicas: elevadas resistência à tração, à compressão, à flexão, e como é um material homogêneo, pode ser laminado, forjado, estampado, estriado e suas propriedades podem ainda ser modificadas por tratamentos térmicos ou químicos⁽¹³⁾.

Existe uma grande variedade de formas e de tipo de aços disponíveis, o que decorre da necessidade de contínua adequação do produto às exigências de aplicações específicas que vão surgindo no mercado, seja pelo controle da composição química, seja pela garantia das propriedades mecânicas requeridas ou, ainda por sua forma final.

Um importante resultado obtido nos tipos de aço existentes no mercado foi o desenvolvimento dos aços livres de elementos intersticiais (IF). Os aços IF notabilizam-se por apresentarem níveis ultrabaixos de elementos intersticiais como o carbono e o nitrogênio, o que é alcançado durante o processo de refino na aciaria e pela adição de elementos formadores de carbonetos e nitretos (elementos estabilizantes). A redução dos teores de carbono favorece a formação de uma textura de recristalização favorável à conformação de peças⁽¹⁴⁾.

Esses aços apresentam excelente conformabilidade em relação aos aços carbono-manganês, acalmados ao alumínio convencionais, proporcionando características fundamentais para fabricação de peças de difícil conformação para a indústria automobilística.

Existem basicamente três tipos de aços IF, com características de estampagem extraprofunda, produzidos atualmente⁽¹⁴⁾:

- Estabilizados com titânio (IF-Ti);
- Estabilizados com nióbio (IF-Nb) e
- Estabilizados com titânio e nióbio (IF-Ti+Nb)

Os mecanismos de estabilização dos três tipos de aço listados acima diferem ligeiramente entre si. Nos aços IF-Nb+Ti, o titânio combina com o nitrogênio, formando TiN, e o nióbio combina com o carbono, formando NbC. Nos aços IF-Nb, o nióbio combina com o carbono formando NbC, e o nitrogênio combina com o alumínio, formando AlN. Finalmente, nos aços IF-Ti é feita adição de titânio suficiente para a formação de TiN e TiC como compostos principais.

Os aços IF-Nb e IF-Ti+Nb são mais empregados em materiais revestidos por imersão a quente, com tratamento térmico da camada de zinco, por apresentarem melhor aderência da camada de revestimento, aumentando a resistência à perda de massa durante os processos de conformação⁽¹⁴⁾.

Sabe-se que a obtenção de um metal se faz à custa de certa quantidade de energia, a qual é cedida por intermédio dos processos metalúrgicos. Excetuam-se apenas os metais nobres que são encontrados na natureza na forma metálica. Essa é, portanto, a razão termodinâmica da espontaneidade das reações de corrosão que transformam os metais novamente em compostos, num processo inverso ao metalúrgico.

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo e contínuo, está constantemente transformando os materiais metálicos, o que compromete a sua durabilidade e desempenho.

3.2. Corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos⁽¹⁵⁾.

Nos processos corrosivos, as reações são heterogêneas, pois a reação se dá entre uma fase sólida (metal, cerâmico ou polímero) e ao menos uma fase líquida ou gasosa (meio agressivo). Essas fases constituem um sistema aberto no curso da corrosão de qualquer material metálico^(13,15,16).

Os mecanismos atuantes nos processos corrosivos podem ser químicos, eletroquímicos ou físicos.

Nos processos corrosivos deve-se considerar a presença de heterogeneidades do meio e as características específicas do meio na imediata proximidade da superfície metálica. Além disso, outros fatores influenciam o processo corrosivo tais como a película passivadora que poderá se formar sobre o material metálico quando este reagir com o meio corrosivo, polimentos, tratamentos mecânicos e térmicos sofridos pelo material, além da forma geométrica do material^(13,15,16).

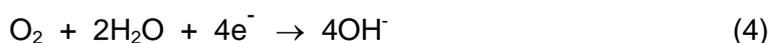
O meio corrosivo pode ser classificado segundo seu estado físico, sua ocorrência — se natural ou artificial — ou usando ambos os critérios. A maioria das peças metálicas está exposta ao ar atmosférico. Entende-se, pois, que os prejuízos causados pela corrosão atmosférica sejam muito maiores do que os decorrentes de qualquer outro meio corrosivo, gasoso ou líquido. No ar, encontram-se vapor de água, oxigênio, gases que, dissolvidos em água (água de condensação, de chuva, orvalho, neblina), formam eletrólitos corrosivos, além de poeira, cinzas, e outros sólidos particulados que se depositam nas superfícies metálicas^(13,15,16).

Os processos corrosivos são, em sua maioria, eletroquímicos. Nas equações (1) a (5) apresenta-se o mecanismo que caracteriza a corrosão eletroquímica^(13,15,16).

Ânodo - Eletrodo em que ocorrem as reações de oxidação, tais como:



Cátodo - Eletrodo em que ocorrem as reações de redução, tais como:



Eletrólito - Condutor (usualmente um líquido) contendo íons que transportam os elétrons do ânodo para o cátodo.

Condutor metálico externo - Ligação entre cátodo e ânodo, por onde escoam os elétrons no sentido ânodo-cátodo.

A corrosão atmosférica do aço carbono comum é o resultado de um processo eletroquímico, envolvendo reações anódicas e catódicas⁽¹⁷⁾.

No ânodo, o metal migra para a solução na forma de um íon, e, simultaneamente, no cátodo, os elétrons são recebidos pelos íons ou moléculas existentes na solução, de modo a manter a neutralidade elétrica, por meio da redução dos íons presentes na solução, como, por exemplo, íons de hidrogênio em soluções ácidas, ou por redução de oxigênio em solução neutras ou alcalinas, como mostrado nas equações (6) e (7)⁽¹⁸⁾.



Observa-se que os processos anódicos e catódicos são rigorosamente equivalentes: a passagem de um cátion para o ânodo, solução em torno do ânodo, é acompanhado da descarga simultânea de um cátion no cátodo, solução em torno do cátodo, não se produzindo acúmulo de corrente. Como esse processo segue a lei de Faraday, a intensidade do processo de corrosão pode ser avaliada tanto pelo número de cargas dos íons que passam à solução no ânodo como pelo número de cargas dos íons que

se descarregam no cátodo, ou ainda pelo número de elétrons que migram do ânodo para o cátodo.

O aço carbono comum é um material bastante utilizado em diversas aplicações industriais devido a seu baixo custo e boas propriedades mecânicas. Entretanto, possui baixa resistência à corrosão em vários meios, como a atmosfera. Para protegê-lo contra a corrosão, normalmente, aplica-se sobre sua superfície revestimentos inorgânicos (cromatização, nanocerâmica, silanização), metálicos (estanho, zinco, ligas de zinco/ferro, alumínio/zinco) e orgânicos, como os vernizes e as tintas. Quando se usa zinco para revestir aço, essa operação de revestimento é chamada de galvanização ou zincagem, obtendo-se aço galvanizado^(13,17).

3.3. Galvanização

A galvanização consiste no processo de recobrimento de aços com uma camada de zinco hexagonal ou de suas ligas, principalmente de ferro-zinco^(15,17). O recobrimento obtido por esse processo possui boa resistência à corrosão atmosférica e por isso é amplamente empregado no revestimento de aços, representando mais da metade do consumo mundial de zinco⁽¹⁵⁾.

O zinco apresenta maior potencial de oxidação que o ferro. Assim, se os dois forem colocados em contato em meio eletrolítico, o zinco atua como ânodo e o ferro como cátodo. Essa característica é usada para prevenir a corrosão dos aços e nela baseia-se o método de proteção pelo uso do zinco. Se a camada de zinco se mantiver contínua, sem qualquer danificação, a mesma atua como uma barreira evitando que o oxigênio e a água entrem em contato com o aço, inibindo, assim, a sua oxidação. Caso a camada tenha qualquer descontinuidade que permita a entrada do ar atmosférico com umidade, o zinco passa a atuar como ânodo, sofrendo corrosão⁽¹⁵⁾.

Todos os tipos e formas de ferro podem ser galvanizados com as seguintes vantagens: formação de uma camada espessa de zinco e Fe-Zn ligada ao metal base; obtenção da espessura do revestimento uniforme em toda a superfície plana; penetração do zinco fundido em todos os cantos, bordas, o que propicia uma completa proteção; formação de um revestimento resistente; e proteção de sacrifício para o aço o que contribui para evitar a corrosão do metal base⁽¹⁵⁾.

Além de boa resistência à corrosão, o aço galvanizado apresenta boa conformabilidade e pintabilidade. Tais propriedades variam nos produtos galvanizados de acordo com a composição química e a estrutura do revestimento de zinco⁽¹⁵⁾.

Atualmente, são utilizados em escala industrial dois métodos de produção do aço galvanizado: eletrogalvanizado (EG - *electrogalvanizing*) e por imersão a quente (HDG - *hot-dip galvanizing*). Para produção de aços eletrogalvanizados (aços EG), a principal reação química observada é a de redução de zinco, gerando um revestimento de zinco praticamente puro. No processo de galvanização por imersão a quente (aços GI e GA ou *galvannealed*) a formação da camada de zinco ocorre quando a chapa de aço entra em contato com o zinco fundente. Com isso são formados compostos intermetálicos de Fe-Zn em contato com a superfície do metal base e a camada externa de zinco puro. Se esse material sofre um tratamento térmico, a camada de revestimento passa a apresentar apenas compostos intermetálicos Fe-Zn⁽¹⁷⁾.

Denomina-se GI ou *hot-dip* ao aço que após a galvanização por imersão a quente, não recebeu tratamento térmico e GA ou *galvannealed* àquele que recebeu esse tratamento.

Eletrogalvanização

O processo de eletrogalvanização é praticamente a frio. Durante a deposição do zinco, o aço laminado a frio é submetido à temperatura de aproximadamente 50°C, não alterando, portanto, as propriedades mecânicas do material base⁽¹⁹⁾.

As equações (8) a (11) mostram a sequência de reações que caracterizam a eletrogalvanização.

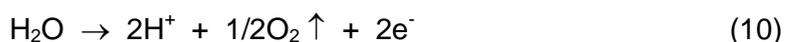
Eletrólito:



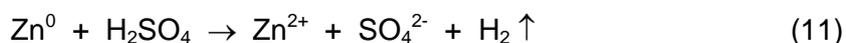
Cátodo (bobina):



Ânodo (insolúvel):



Reação de dissolução:



Os cristais de zinco que caracterizam o revestimento do aço eletrogalvanizado são finos e uniformes, formando um revestimento bem compacto. Sua aparência pode variar de acordo com aditivos e tratamentos especiais quando um fino acabamento for necessário. Essas características são essenciais para se ter uma boa camada de fosfato durante a etapa de pré-tratamento antes da aplicação da pintura. A falta de uniformidade na camada de zinco, principalmente em aplicações que demandam estampagem, prejudica o desempenho do material durante as etapas de produção de determinado produto⁽¹⁹⁾.

O aço eletrogalvanizado apresenta bom desempenho durante as operações de estiramento, estampagem e processos mistos de conformação e possui excelente desempenho com relação à proteção contra a corrosão do metal base⁽²⁰⁾.

Ensaio de corrosão realizados com aço eletrogalvanizado não pintado, segundo as normas NBR 8094⁽²¹⁾ e NBR 8095⁽²²⁾ para material metálico revestido e não revestido em exposição à atmosfera úmida saturada e em exposição à névoa salina, respectivamente, mostrou que sua resistência ao aparecimento do primeiro ponto de oxidação vermelha aumenta à medida que a massa da camada de zinco também aumenta.

Galvanização por imersão a quente

A galvanização por imersão a quente é o processo de revestimento com zinco, realizado em torno de 450 °C, podendo ser aplicado em qualquer tipo de aço. A imersão em zinco fundente pode modificar as propriedades mecânicas do metal base, sendo necessário, em alguns casos, o emprego de aços com propriedades mecânicas selecionadas⁽²⁰⁾.

O processo de galvanização por imersão a quente apresenta a vantagem de reunir em uma única linha industrial as etapas de recozimento (tratamento térmico do substrato metálico) e de revestimento da chapa de aço. A ideia é aproveitar o calor remanescente na chapa de aço após o recozimento como pré-aquecimento da chapa antes de imergi-la no pote de zinco fundente. Praticamente a temperatura de imersão da tira de aço é igual a do banho de zinco fundente e as perdas de calor que porventura houver são compensadas por indutores elétricos instalados junto ao pote de zinco fundente. A adição de pequenas quantidades de alumínio ao banho de zinco fundente permite controlar as reações fortemente exotérmicas entre o zinco e o ferro^(23,24).

Na figura 3.1 é mostrada a linha industrial contínua de galvanização por imersão a quente da Unigal, do consórcio Usiminas e Nippon Steel Corporation. Essa linha é constituída por seções de entrada, de limpeza, de fornos de recozimento, de revestimento de zinco, de saída, de resfriamento, de pós-tratamento e acabamento.

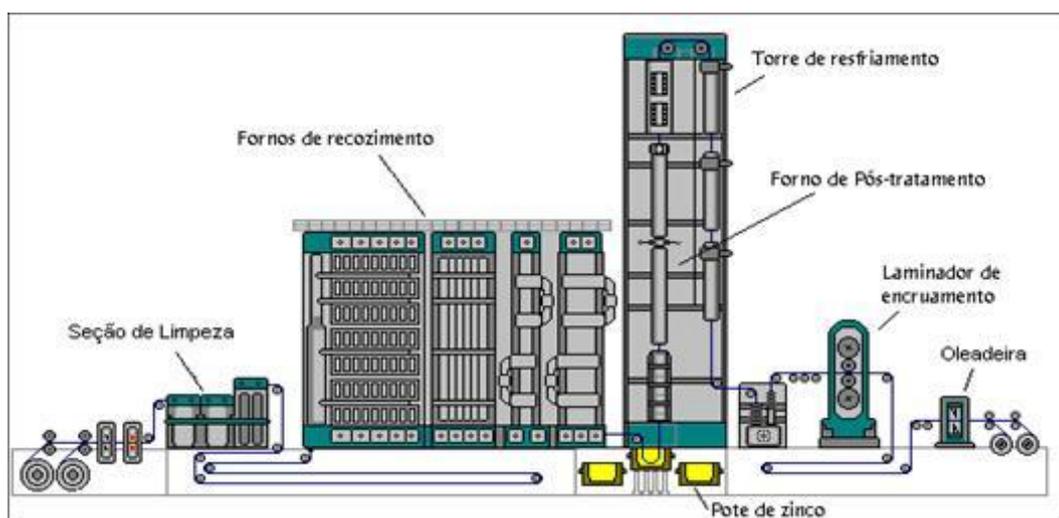


Figura 3.1 – Fluxograma esquemático da linha de galvanização por imersão a quente da Unigal pertencente a Usiminas, Ipatinga-MG^(23,24).

A matéria-prima usada são bobinas laminadas a frio sem recozimento soldadas na entrada da linha, que passam por uma seção de lavagem/limpeza e por um processo de recozimento contínuo^(23,24).

O recozimento da tira de aço em uma linha contínua de galvanização a quente é realizado sob atmosfera redutora de H_2 ou HN (5 % H_2 e 95 % N_2) de modo a remover a camada de óxido da superfície da tira. Dessa forma mantêm-se a superfície da tira isenta de óxidos e de resíduos de carbono, ou seja, em seu estado metálico mais natural, garantindo a boa molhabilidade entre a superfície da tira e o zinco fundente; promovendo, assim, uma melhor interação entre o ferro e o zinco e, conseqüentemente, melhor desempenho para o sistema substrato metálico/revestimento^(23,24).

Após o recozimento a tira é imersa em um pote de zinco fundente, onde foi adicionada uma pequena quantidade de alumínio (0,10 % m/m a 0,25 % m/m) cuja função é diminuir a formação de ligas Fe-Zn, melhorando a ductibilidade do material. Após alguns segundos de imersão, a tira recoberta passa por jatos de ar ou nitrogênio a alta pressão para remover o excesso de zinco e controlar a espessura da camada depositada sobre a superfície da tira^(23,24).

Durante a imersão da tira de aço no pote de zinco fundente, uma quantidade significativa de ferro é difundida para a camada de zinco fundente mais próxima à interface ferro/zinco, enquanto uma quantidade limitada de zinco difunde-se para o aço. A difusão no estado líquido é muito mais rápida do que no estado sólido. Como a camada de zinco fundente é continuamente enriquecida com ferro, a dissolução do ferro da tira de aço induz a precipitação sobre a superfície da tira de compostos intermetálicos em equilíbrio termodinâmico com o zinco fundente. Essa reação ocorre em frações de segundo. No final da linha de galvanização a quente, a tira de aço passa por uma etapa de encruamento, onde é definida a textura final da camada de zinco^(23,24).

Se o revestimento desejado é galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco (*hot dip*), o material é resfriado em uma torre com ar e névoa de água até atingir a temperatura de aproximadamente 320 °C, permitindo a solidificação da camada de revestimento^(23,24).

Quando o revestimento desejado é galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco (*galvannealed* ou GA), a tira recoberta entra em um forno vertical de aquecimento por indução e posteriormente em um forno de aquecimento elétrico com temperaturas entre 470°C a 570°C, para conversão do revestimento de zinco em compostos intermetálicos de ferro-zinco contendo entre 5 % m/m a 28 % m/m de ferro. A tira é resfriada da mesma forma descrita para os aços sem tratamento térmico do revestimento metálico^(23,24).

Na sequência, a tira dos dois tipos de revestimento passa por um laminador de encruamento e, posteriormente, poderá ser submetida a tratamento químico, oleamento e bobinamento⁽²³⁾. Portanto, a produção de aços galvanizados a quente sem e com tratamento térmico da camada de zinco é realizada na mesma linha de produção, sendo que para o material que não sofre o tratamento térmico os fornos de indução e elétrico permanece desligado e o teor de alumínio no pote de zinco fundido é maior^(23,24).

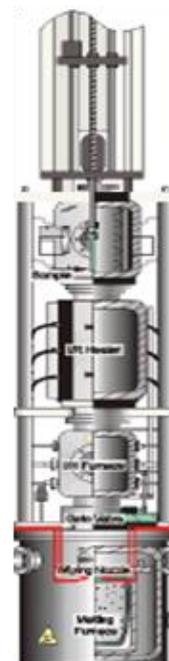
A galvanização por imersão a quente possui vantagens em relação a outros revestimentos metálicos, em termos de modo de aplicação, longa proteção e custo⁽²⁵⁾.

a) Simulador de galvanização por imersão a quente do Centro de Tecnologia Usiminas - Ipatinga

O simulador de processo de galvanização por imersão a quente (HDPS) do Centro de Tecnologia Usiminas – Ipatinga é utilizado para otimização de processos e desenvolvimento de novos produtos, sem e com tratamento térmico do revestimento metálico, ou seja, *galvanized* (GI) e *galvannealed* (GA), respectivamente. O equipamento, mostrado esquematicamente na figura 3.2, possui duas câmaras, superior e inferior, separadas por sistema de válvula gaveta com bomba de vácuo. Na câmara superior ficam o compartimento de carregamento e de resfriamento do corpo-de-prova e os sistemas de aquecimento por radiação infravermelho e por indução.



a) Aspecto geral



b) Detalhes do pote de zinco, forno de tratamento térmico e seção resfriamento

Figura 3.2 – Simulador de Galvanização por Imersão a Quente do Centro de Tecnologia da Usiminas-Ipatinga⁽²⁶⁾.

O corpo-de-prova com dimensões de 220,0 mm x 120,0 mm e espessura variando de 0,30 mm a 3,2 mm é colocado no compartimento de carregamento de amostras, fixando-o por um de seus lados a uma haste com sistema inteligente de movimentação (servo-motor para deslocamento do fuso e sensor de impacto), que possibilita o perfeito controle de oscilação da amostra (tanto da frequência quanto da amplitude) e elevada velocidade de transferência pelas diferentes partes do equipamento

(velocidade de 0,1 m/s a 1,0 m/s, podendo alcançar 1,5 m/s na subida, e aceleração de até 20 m/s)⁽²⁶⁾.

O sistema de resfriamento, localizado no mesmo compartimento de carregamento das amostras é projetado para fluxo laminar de gás, com placas paralelas refrigeradas a água, entre as quais o corpo-de-prova fica posicionado, e com furos que produzem satisfatória homogeneidade térmica. O resfriamento é controlado mediante a frequência e amplitude de oscilação do corpo-de-prova entre as placas (na direção vertical) e pela vazão, pressão e tipo de gás utilizado (N₂, H₂, Ar ou He). Todo o resfriamento é controlado por meio de programa de computador e não se utiliza água nesse resfriamento. As taxas de resfriamento normalmente obtidas são⁽²⁶⁾:

- com gás He (cilindro, com pressão de 30 kgf.cm⁻²): até 120 °C/s (entre 950 °C e 500 °C);
- com gás N₂ (cilindro, com pressão de 30 kgf.cm⁻²): até 65 °C.s⁻¹ (entre 950 °C e 500 °C);
- com gás N₂ (tanque criogênico, com pressão de 15 kgf.cm⁻²): até 30 °C.s⁻¹ (entre 950 °C e 500 °C);
- com gás Ar (cilindro, com pressão de 30 kgf.cm⁻²): até 30 °C.s⁻¹ (entre 950 °C e 500 °C);

É importante ressaltar que essas taxas de resfriamento são obtidas para corpo-de-prova de 0,7 mm de espessura e diminuem à medida que se aumenta a espessura do corpo-de-prova⁽²⁶⁾.

O forno de aquecimento por infravermelho fica posicionado abaixo do sistema de resfriamento e possui três zonas, totalizando 54 kW de potência. As taxas máximas de aquecimento são de 30 °C.s⁻¹ (com material revestido) e de 35 °C.s⁻¹ (com material não revestido). Durante o encharque é possível alcançar temperaturas de até 1125 °C (por 60 s); 1050 °C (por 180 s); e 950 °C (por 600 s). A diferença de temperatura entre termopares na área útil do corpo-de-prova é de ±5 °C.s⁻¹; durante no máximo de 5 s, e a uniformidade de temperatura no encharque é de ±2 °C⁽²⁶⁾.

O aquecimento indutivo é utilizado apenas quando se processa revestimentos GA. Esse sistema, que utiliza indutor térmico *Statitron* com 50 KW de potencia e frequência ajustável de 50 kHz a 200 kHz, permite a obtenção de taxas de aquecimento de até 150 °C.s⁻¹, alcançando temperaturas de no máximo de 760 °C. A uniformidade de

temperatura no encharque desse tratamento é de ± 7 °C, dentro de área útil no corpo-de-prova de 90 mm x 90 mm⁽²⁶⁾.

O processo de galvanização de amostras ocorre na câmara inferior. É nessa câmara que estão o pote com Zn fundente, o sistema automático de remoção de borras (*dross*) na região de imersão da amostra e a navalha de nitrogênio para ajuste de espessura. A estação de preparação do banho de Zn fundente inclui cadinho de grafite de 30 kg, resistência elétrica *Kanthal* (a temperatura alcança até 850 °C, com controle de ± 2 °C) e jaqueta refrigerada a água. O controle de composição química do banho de zinco fundente é feito por adições controladas de barras de Zn e Al. A amostra é imersa no pote de zinco fundente até profundidade máxima 170 mm, direcionada por rolos guias, posicionados acima do pote. Na mesma estrutura desses rolos está a faca de nitrogênio, que tem por objetivo ajustar a espessura/massa da camada galvanizada (15 g.m⁻² a 200 g.m⁻² por face). Os ajustes são realizados controlando a distância da amostra (ajustável entre 5 mm e 25 mm), a vazão e temperatura do gás de corte (N₂ até 500 L.min⁻¹, aquecido até 400 °C), o ângulo de incidência do gás ($\pm 10^\circ$) e a abertura do bico de gás (0 mm a 2 mm). A área útil do corpo-de-prova, com características termo/metalúrgicas homogêneas, é de 90 mm x 90 mm. O controle desses parâmetros é feito manualmente⁽²⁶⁾.

A separação entre as câmaras superior e inferior é feita por sistema de válvula gaveta. Esse sistema permite que as atmosferas das duas câmaras sejam controladas independentemente (composição e vazão de gases, ponto de orvalho, etc.) para o recozimento e para a galvanização. A atmosfera da câmara superior pode ser controlada quanto à composição química desde 100 % N₂ até 100 % H₂, além de CO₂. O ponto de orvalho pode variar -60 °C a +30 °C. Na câmara inferior também é possível controlar o ponto de orvalho entre -60 °C a +30 °C⁽²⁶⁾.

Todo o ciclo é programado e controlado pelo operador da máquina, por meio de programa de computador específico do sistema de controle de processo.

O simulador de processo de galvanização por imersão a quente possui, ainda: (i) sistema automático de evacuação (segurança em função do gás H₂); (ii) estação de mistura de gases para processamento de gases N₂, H₂, Ar, He, CO₂; (iii) filtros de segurança na saída da linha de exaustão para proteção contra chama e (iv) sistema de segurança para controle de gases na sala de operação (H₂ e CO)⁽²⁶⁾.

Fases intermetálicas Fe-Zn

Em banhos típicos de zinco fundente sem adições de alumínio, a fase intermetálica zeta (ζ) irá, inicialmente, precipitar sobre a superfície da tira metálica, permitindo que a interface zinco fundente/composto intermetálico na superfície da tira metálica alcance o equilíbrio termodinâmico. As reações de galvanização continuarão e novos compostos intermetálicos irão se formar, até que todas as novas interfaces atinjam o equilíbrio termodinâmico⁽²⁷⁾.

As taxas de crescimento desses compostos intermetálicos são de aproximadamente $1 \mu\text{m/s}$ ⁽¹⁾. Supondo-se o tempo de imersão da tira no pote de zinco fundente de 4 s, o revestimento produzido deveria consistir em $4 \mu\text{m}$ de compostos intermetálicos frágeis, cobertos por uma camada de zinco puro.

Ao se produzir aços galvanizados a quente sem o tratamento térmico da camada de zinco, ou seja, aços GI, a intenção é obter um revestimento de zinco puro, livre de compostos intermetálicos e esse objetivo é alcançado inibindo-se as reações entre o zinco e o ferro do substrato metálico.

Para inibir as reações entre o ferro e o zinco, pequenas quantidades de alumínio são adicionadas ao banho de zinco fundente, de modo que compostos intermetálicos de ferro-alumínio em equilíbrio com o líquido são formados, ao invés daqueles de ferro-zinco. Adições de alumínio da ordem de 0,135 % m/m a $460 \text{ }^\circ\text{C}$ são suficientes para precipitar compostos intermetálicos de Fe_2Al_5 sobre a superfície da chapa metálica.

As possibilidades de estabelecer o equilíbrio simultâneo entre Fe_2Al_5 e zinco e entre Fe_2Al_5 e ferro foram destacadas na figura 3.3 que apresenta esquematicamente a estrutura da seção isotérmica a $460 \text{ }^\circ\text{C}$ do diagrama de fases em equilíbrio termodinâmico do sistema ternário Al-Fe-Zn⁽²⁷⁾.

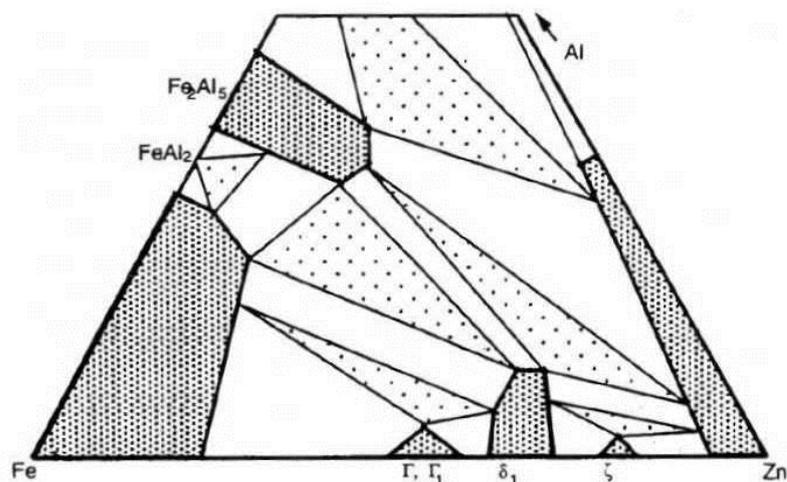


Figura 3.3 – Ilustração esquemática da estrutura da seção isotérmica transversal a 460 °C do diagrama de fase ternário do sistema Al-Fe-Zn. As regiões sombreadas correspondem ao domínio de uma única fase, as brancas aos domínios de duas fases e as pontilhadas ao domínio de três fases. Algumas partes do diagrama foram ampliadas para facilitar sua compreensão⁽²⁷⁾.

Na prática, o teor de alumínio no banho de zinco fundente é maior do que 0,135 % m/m, de modo a assegurar a precipitação de todo o ferro dissolvido no composto intermetálico Fe_2Al_5 . A precipitação do Fe_2Al_5 é limitada pela disponibilidade do alumínio proveniente do banho de zinco fundente. Se a solidificação do revestimento ocorrer antes de se completar a precipitação do ferro dissolvido como Fe_2Al_5 , o ferro livre remanescente não precipitado, dissolvido na fase líquida de zinco, precipita-se muito rapidamente dentro da fase sólida. Nesse caso, o caminho mais fácil que o sistema pode escolher é o que permite a precipitação de bastonetes cristalinos da fase zeta (ζ). Esses cristais são os responsáveis pela fragilização durante as operações de estampagem do revestimento de zinco produzido pelo processo de galvanização a quente⁽²⁷⁾.

Pela figura 3.3 constata-se que outros compostos intermetálicos podem apresentar a mesma situação descrita para o Fe_2Al_5 . Esse é o caso da fase delta (δ), que pode simultaneamente alcançar o equilíbrio termodinâmico com o zinco líquido, contendo determinada quantidade de alumínio, e com o ferro. Essa situação é possível porque a fase delta (δ) é a única dos compostos intermetálico ferro-zinco capaz de dissolver uma quantidade razoável de alumínio (até 4 % m/m)⁽²⁷⁾.

O equilíbrio termodinâmico descrito para a fase delta (δ) prevalece durante a produção dos aços galvanizados a quente com tratamento térmico da camada de zinco, aços

GA ou *galvannealed*. Na produção desse tipo de aço, o objetivo é evitar qualquer reação da tira de aço com o zinco durante sua imersão no pote de zinco fundente, portanto certa inibição das reações ferro-zinco é desejada. No entanto, essa inibição não deve ser tão severa a ponto de impedir totalmente as reações ferro-zinco, porque durante o tratamento térmico da camada de zinco promove-se a formação controlada de soluções sólidas intermetálicas intermediárias de ferro-zinco, que pode ser parcial ou completa⁽²⁷⁾.

A ruptura da fase delta (δ) ocorre quando o zinco em quantidade suficiente atinge a interface entre o substrato metálico e a fase delta (δ) e passa a difundir através da camada inibidora Fe_2Al_5 . Como a temperatura da reação é muito baixa, comparativamente à temperatura de fusão do aço, o zinco não consegue se difundir através dos grãos de ferrita, passando a fazê-lo somente pelos contornos de grãos. Quando uma quantidade suficiente de zinco chega aos contornos dos grãos, um novo composto intermetálico de ferro-zinco, a fase gama (Γ), precipita nesses locais sob a camada inibidora. A expansão volumétrica induzida por essas precipitações provoca o rompimento da camada inibidora, eclodindo rapidamente uma troca de átomos entre o ferro do substrato metálico e o zinco líquido (por isso essas reações são chamadas de reações de explosão, ou em inglês, *outbursts reactions*), expulsando o zinco líquido para fora dessas regiões. Como a quantidade de zinco é limitada, devido a sua expulsão provocada pelas reações de *outburst*, a precipitação de compostos intermetálicos de ferro-zinco ocorre ao longo dos contornos de grão, enquanto a reação sobre a superfície dos grãos de aço é muito lenta, ou até mesmo nula. Esse mecanismo explica porque a camada de zinco dos aços galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco, aços *galvannealed* contém grande número de crateras⁽²⁷⁾.

Na figura 3.4 é mostrado o detalhe do diagrama Fe-Zn para região acima de 75 % de zinco com as fases que podem se formar em condições de equilíbrio: zeta (ζ), delta (δ), gama 1 (Γ_1) e gama (Γ).

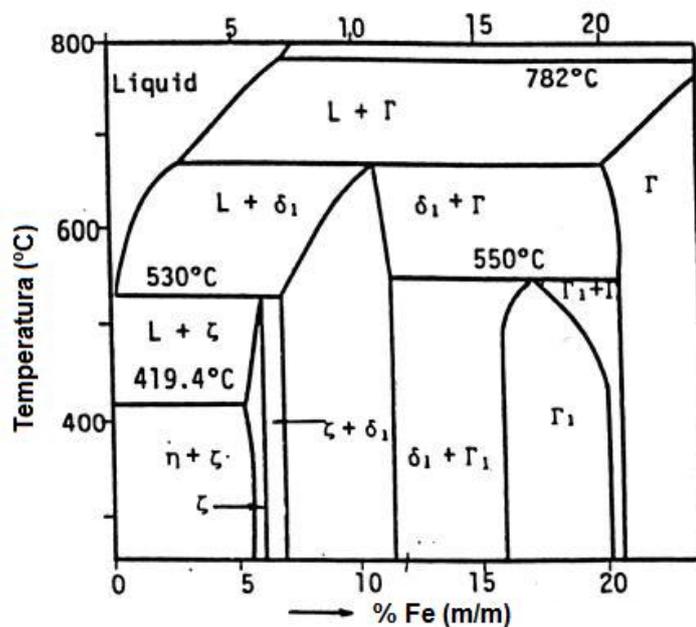


Figura 3.4 – Detalhe do diagrama Fe-Zn, para região acima de 75 % de zinco⁽²⁸⁾.

Observa-se no diagrama que a fase zeta (ζ) é instável acima de 530 °C, enquanto a fase gama-1 (Γ_1) é estável abaixo de 550 °C. Para concentrações da ordem de 12 % m/m de ferro, as fases delta-1 (δ_1), gama-1 (Γ_1) e gama (Γ) predominam para um grande domínio de temperatura. A fase eta (η) só existe com teores de ferro abaixo de 8 % m/m.

Quanto à composição química dessas fases, existem algumas incertezas, conforme mostrado na tabela 3.1⁽²⁹⁾.

Tabela 3.1 – Teor de ferro (%) de diferentes fases intermetálicas presentes no revestimento metálico dos aços galvanizados por imersão a quente com tratamento térmico da camada de zinco, de acordo com várias fontes literárias⁽²⁹⁾.

eta(η)	zeta (ζ) (FeZn ₁₃)	delta (δ) (FeZn ₁₀)	Delta-1 (δ_1) (FeZn ₇)	gama-1 (Γ_1) (FeZn ₄)	gama-1 (Γ_1) (Fe ₅ Zn ₂₁)	gama (Γ) (Fe ₃ Zn ₁₀)	Referência
			7,6-11,6				Ghoniem <i>et alii</i> ⁽³⁰⁾
		8-13,5					Ohtsubo <i>et alii</i> ⁽³¹⁾
< 0,03	5-6	7-12		21-28			Stadlbauer <i>et alii</i> ⁽³²⁾
	5,2-6,1	7,0-11,5			16,6-21,2	15,8-27,7	Cook <i>et alii</i> ⁽³³⁾
	6,15	7,86	10,87				Hansen <i>et alii</i> ⁽³⁴⁾
< 0,1		6,3-11,5	6,3-11,5			20-27	Schramm ⁽³⁵⁾
< 6	6,4		7-11,4			20-28	Schramm ⁽³⁵⁾
					16-21		Bastin ⁽³⁶⁾
	5,7-6,3						Gelling ⁽³⁷⁾
	5,8-6,7		7,6-11,6		19,4-33,3		Meyer ⁽³⁸⁾
< 0,03	5-6	7-12		16-21		21-28	Lamberigts ⁽³⁹⁾
	3		10		22		Moens ⁽⁴⁰⁾
	6		9		17	21	Charot ⁽⁴¹⁾

OBS.: os espaços em branco significam que os valores não foram mencionados

De modo geral, no revestimento de aços *galvannealed* produzido industrialmente a interdifusão de ferro e de zinco, obtida principalmente durante o tratamento térmico, produz as seguintes fases intermetálicas⁽⁴²⁻⁴⁴⁾:

- zeta (ζ) contendo de 5 % m/m a 6 % m/m de ferro;
- delta (δ), com 7 % m/m a 12 % m/m de ferro;
- gama (Γ), com 23 % m/m a 28 % m/m de ferro.

Na figura 3.5 é mostrada a microestrutura da camada de revestimento do aço galvanizado por imersão a quente, com indicação das fases intermetálicas gama (Γ), delta (δ) e zeta (ζ).

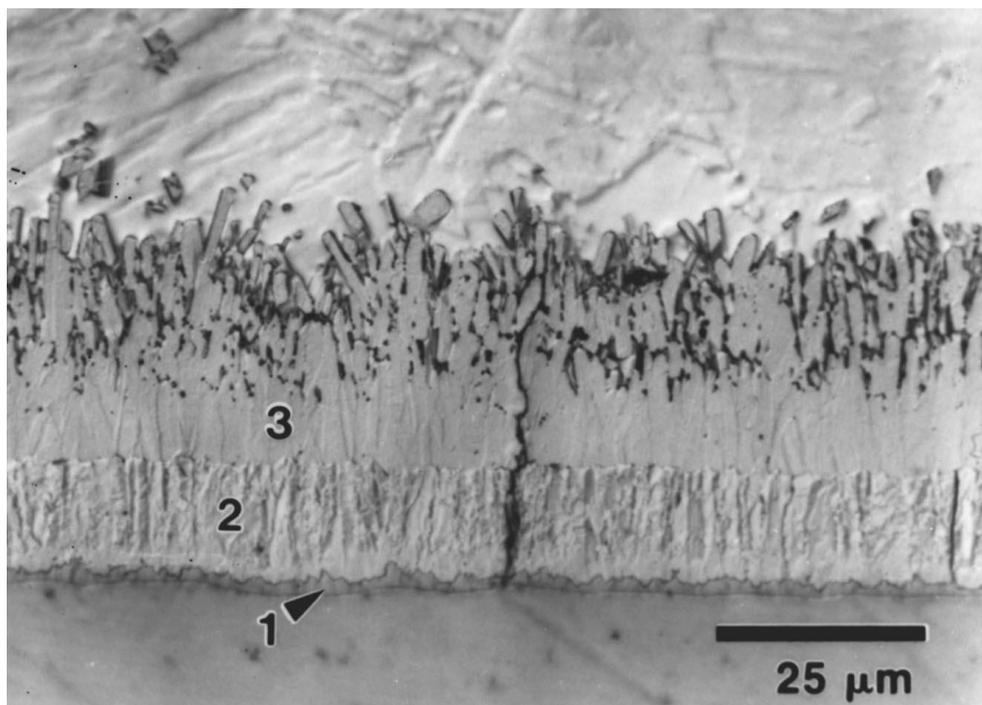


Figura 3.5 – Microestrutura da camada de revestimento do aço galvanizado por imersão a quente, com indicação das fases intermetálicas: (1) fase gama (Γ), (2) fase delta (δ), (3) fase zeta (ζ)⁽⁴⁵⁾.

As mais importantes fases intermetálicas presentes nos aços galvanizados por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico apresentam, as características mencionadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Características das fases intermetálicas Fe-Zn^(42-44,46,47).

Fases	Fórmula	Estrutura	Teor de Ferro (%)		Características	Potencial (mV _{ECS})
			(% m/m)	(% átomo/átomo)		
zeta - ζ	FeZn ₁₃	monoclínica	5,8 ~ 6,5	6,7 ~ 7,2	dúctil	- 830 ~ - 850
delta - δ	FeZn ₁₀	hexagonal	7,3 ~ 11,7	8,5 ~ 13,5	frágil	- 835 ~ - 858
gama - Γ	Fe ₃ Zn ₁₀	cúbica corpo centrado	22,2 ~ 28,2	23,2 ~ 31,0	frágil	- 775 ~ - 780
gama-1 - Γ_1	Fe ₅ Zn ₂₁	cúbica face centrada	16,3 ~ 18,5	18,5 ~ 23,5	dura e frágil	- 775 ~ - 780

A camada de zinco dos aços galvanizados a quente com tratamento térmico da camada de zinco (aços GA) é composta de fases frágeis e muito duras que podem, assim, escamar quando submetidas a tensões de compressão. Para se ter bom desempenho durante os processos de conformação, o revestimento de zinco dos aços GA deve ser otimizado. Por exemplo, limitando-se a espessura da camada de zinco e o seu teor de ferro. Dessa forma, é possível reduzir o gradiente de tensão e a dureza

da camada de zinco, respectivamente. De um modo geral, os aços GA com boas características de conformabilidade apresentam massa de camada de zinco menor do que 60 g/m^2 ($8 \text{ }\mu\text{m}$) e teor de ferro menor que 12 % m/m. A fragilidade do revestimento metálico é função principalmente do teor de ferro e da distribuição das diferentes fases intermetálicas⁽¹¹⁾.

Devido à fragilidade natural das fases intermetálicas presentes nos aços GA, particularmente aquelas mais ricas em ferro, localizadas na interface substrato metálico/camada de zinco (por exemplo, a fase gama - Γ), o aumento do coeficiente de fricção pode provocar a deterioração da camada de zinco durante o processo de estampagem. Um coeficiente de fricção mais alto induz um aumento na tensão de cisalhamento aplicada sobre a camada de zinco e como o nível de coesão dessa camada é relativamente baixo pode ocorrer o deslocamento (*flaking*) do revestimento metálico. A aplicação de lubrificantes de boa qualidade tem sido a tônica na utilização desses materiais, como forma de evitar esse deslocamento. Por isso alguns usuários de aços GA, para reduzir a ocorrência de deslocamento da camada de zinco, especificam esses aços com maior quantidade de fase delta (δ) na superfície⁽¹¹⁾.

A fase delta (δ) é mais dura que a fase zeta (ζ) e o aumento da dureza superficial diminui o coeficiente de fricção⁽⁴⁸⁾. No entanto, ao se aumentar a quantidade de fase delta (δ) na camada de zinco aumenta-se também sua dureza total e, conseqüentemente, cresce a formação de pós (*powdering*) durante o processo de conformação. Assim, a microestrutura ideal da camada de zinco dos aços GA é a intermediária entre ser suficientemente dura na superfície e não ser muito frágil próximo à interface com o aço. Essa aparente contradição só pode ser satisfeita completamente diminuindo-se a massa de zinco a valores próximo de 45 g.m^{-2} ($6 \text{ }\mu\text{m}$)⁽¹¹⁾.

A fase gama (Γ) é a fase intermetálica mais rica em ferro e mais dura. Essa fase é especialmente importante para a aderência do revestimento metálico, uma vez que fica adjacente ao substrato metálico, porém quanto maior for o teor de ferro no revestimento metálico pior será a conformabilidade do aço e sua resistência à corrosão⁽¹¹⁾.

Considerações finais sobre os aços galvanizados a quente

Aços galvanizados a quente têm atraído crescente interesse da indústria automobilística e siderúrgica devido à excelente resistência à corrosão em aplicações específicas. As propriedades do revestimento como resistência à corrosão, soldabilidade, plasticidade, e capacidade de receber pintura dependem da morfologia, composição e estrutura das fases do revestimento⁽¹²⁾. Assim, a caracterização dos aços galvanizados a quente é de grande importância. A literatura acerca do assunto relata a caracterização dos revestimentos de zinco quanto à diversos aspectos como a textura do revestimento^(49,50). Asgari *et alii*⁽⁴⁹⁾ variaram o teor de Pb do banho e verificaram a relação entre a composição química do banho e a textura do revestimento de zinco. Chakraborty e Ray⁽⁵¹⁾ pesquisaram o efeito da textura do substrato na formação da fase zeta (ζ) nos revestimentos galvanizados a quente em aços livres de interstícios, IF, produzidos industrialmente. Jintang *et alii*⁽⁵²⁾ estudou a alteração na microestrutura do revestimento de zinco no aço e a mudança da interface α -Fe/ Γ , quando chapas de aço (0,37 % m/m Si) foram pré- eletrodepositadas com uma fina camada de ferro puro.

Quando um revestimento orgânico é aplicado ao zinco tratado termicamente, ele apresenta resistência à corrosão superior ao zinco puro sem tratamento térmico, o que lhe confere características especiais⁽⁵³⁾. A aplicação de esquemas de pintura sobre os revestimentos de zinco tratados termicamente, produz efeito sinérgico favorável, de modo que a vida em serviço do revestimento combinado é significativamente maior do que a vida esperada da soma dos revestimentos aplicados individualmente⁽⁵⁴⁾.

3.4. Técnicas de Análise Eletroquímica

Nesse trabalho usaram-se as técnicas eletroquímicas de dissolução coulométrica e voltametria anódica para expor as fases intermetálicas Fe-Zn, presentes na camada de revestimento do aço *galvannealed*, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e o método da polarização linear auxiliaram na caracterização das fases.

3.4.1. Dissolução coulométrica

Uma das principais técnicas usadas na caracterização de revestimentos metálicos é a dissolução coulométrica, ou dissolução galvanostática, ou ainda dissolução eletroquímica^(12,55). Essa técnica combina o uso de soluções que ataca seletivamente as fases ricas em determinado metal (o zinco, por exemplo, no presente estudo) e de

densidades de corrente anódicas que leva à aceleração do processo de dissolução. As medidas da variação do potencial com o tempo (E versus t) devido à corrente aplicada no modo galvanostático gera uma curva com vários degraus ou patamares, que são associados às diferentes fases intermetálicas presentes no revestimento metálico. A partir da curva E versus t é possível determinar o tempo e então a carga necessária para que uma fase particular se dissolva anodicamente.

A boa definição dos vários degraus de potencial eletrolítico de cada fase intermetálica depende da seleção adequada da solução eletrolítica e da densidade de corrente. Diversos valores de densidade de corrente são propostos na literatura^(12,55). Xhoffer *et alii*⁽¹¹⁾ otimizaram a densidade de corrente na faixa de 2 mA.cm⁻² a 20 mA.cm⁻² para a obtenção de boa resolução e tempo reduzido de teste, e concluíram que a densidade de corrente ideal é 7,5 mA.cm⁻². Zhang e Bravo⁽⁵⁵⁾ relataram boa definição dos degraus de potencial em curvas de dissolução para testes realizados a 40 °C e com densidades de correntes menores que 25,4 mA.cm⁻². Por outro lado, para testes realizados à temperatura ambiente, densidades de correntes menores que 10 mA.cm⁻² são propostas na literatura para se obter uma boa definição dos degraus de potencial^(11,55,56).

Segundo Zhang⁽⁵⁷⁾, o desaeramento da solução eletrolítica não influencia no aspecto da curva de dissolução eletrolítica do revestimento metálico de aços revestidos com zinco e suas ligas. Isso indica que o oxigênio em solução não participa das reações de dissolução desses aços. Além disso, o autor observou também que no transcorrer da dissolução anódica a superfície da amostra torna-se gradualmente enegrecida, resultado da formação de um filme sólido e poroso que é facilmente removível.

A evolução de hidrogênio sobre a superfície da amostra também foi notada durante os testes de dissolução anódica. Segundo Baudin *et alii*⁽⁵⁸⁾, a dissolução anódica e a redução de hidrogênio na zona catódica ocorrem simultaneamente e isso é o resultado do par galvânico formado entre a fase rica em zinco e a rica em ferro.

Zang e Bravo⁽⁵⁵⁾ observaram que ao se aumentar a densidade de corrente do experimento de dissolução anódica de 6,3 mA.cm⁻² para 12,7 mA.cm⁻² os platôs da curva E versus t relativos às fases delta (δ) e gama (Γ) desaparecem, conforme mostrado na figura 3.6. Segundo os autores, isso indica que para se ter todos os platôs relativos às fases intermetálicas de Fe-Zn o processo de dissolução não pode ser realizado a densidades de corrente muito superiores a 6,3 mA.cm⁻².

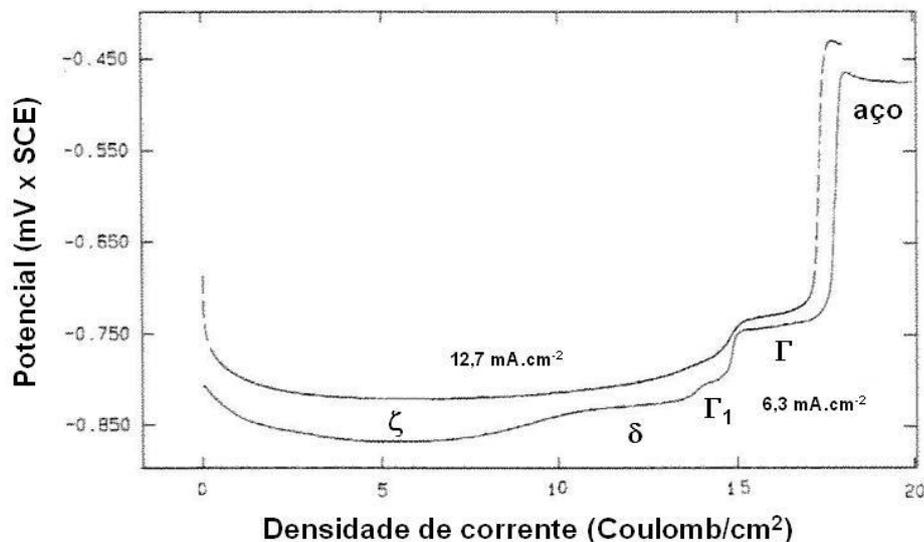


Figura 3.6 – Influência da densidade de corrente na definição dos potenciais de dissolução anódica (platôs) das fases intermetálicas de Fe-Zn presentes no revestimento metálico de aços galvanizados a quente com tratamento térmico desse revestimento. Solução eletrolítica: $200 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl} + 100 \text{ g.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ a temperatura ambiente⁽⁵⁵⁾.

De acordo com Baudin *et alii*⁽⁵⁸⁾, a quantidade de carga necessária para a dissolução de cada fase, aumenta com a densidade de corrente. Esses resultados foram similares tanto para eletrólitos constituídos de soluções $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como para soluções de $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sendo o peso da camada de revestimento maior para esse último eletrólito, conforme mostrado na figura 3.7.

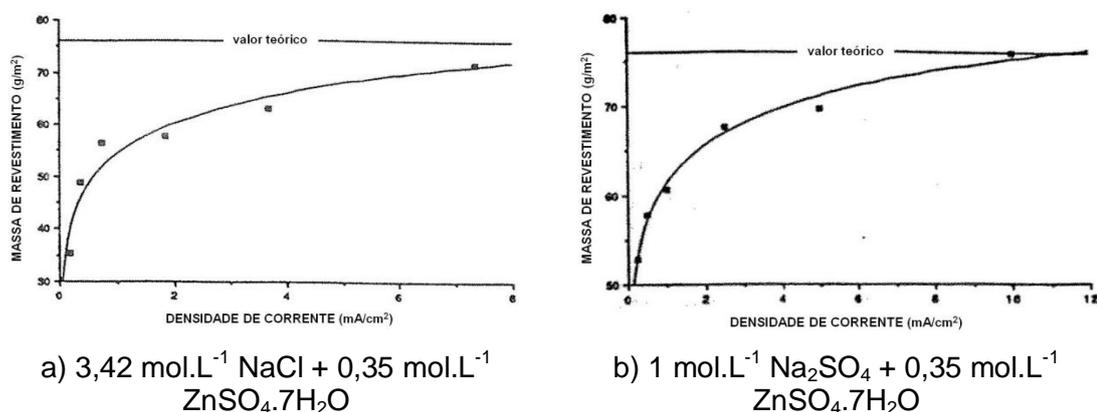


Figura 3.7 – Massa do revestimento metálico por unidade de área em função da densidade de corrente⁽⁵⁸⁾.

A determinação da massa de revestimento será mais precisa para densidades de corrente maiores, apesar da baixa definição dos platôs. Isso indica que a dissolução eletroquímica do revestimento metálico não é o único fenômeno a ser considerado.

Para os autores, à medida que a densidade de corrente do experimento aumenta, a porcentagem de corrente de corrosão decresce e a análise de determinação da massa do revestimento torna-se mais precisa.

Diferentes tipos de eletrólitos já foram testados por vários autores. Para Zhang *et alii*⁽⁵⁷⁾ a presença de íons Cl^- é imprescindível para melhorar a definição dos patamares das fases presentes nos aços galvanizados a quente, seja com ou sem tratamento térmico do revestimento metálico, conforme mostrado na figura 3.8. Os autores mostram que a diferença de potencial eletroquímico das fases aumenta com a concentração de íons Cl^- no eletrólito. Ainda, nessa mesma figura, observa-se que a presença de íons SO_4^{2-} reduz a resolução dos patamares de potenciais das fases presentes nos aços revestidos com zinco e suas ligas.

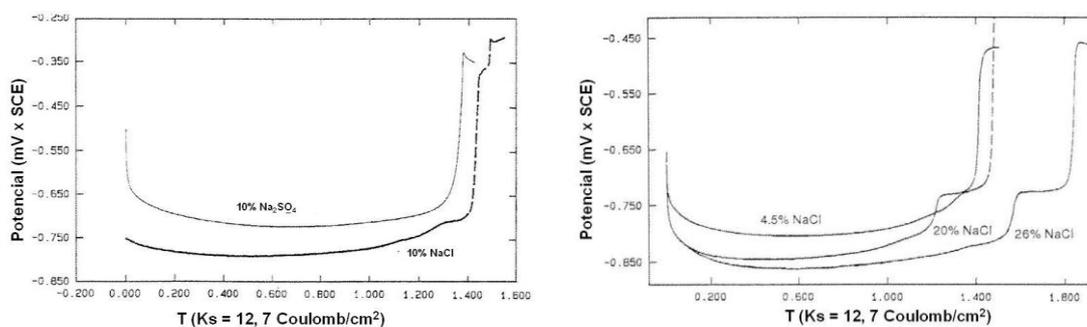


Figura 3.8 – Influência do íon Cl^- na definição dos patamares (platô) do potencial das fases intermetálicas presentes no revestimento metálico de aços revestidos com zinco. ($1\text{ks} = 12,7\text{ coulombs.cm}^{-2}$).

Segundo Besseyrias *et alii*⁽⁵⁹⁾, em soluções básicas de $2,5\text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH e densidade de corrente anódica de 5 mA.cm^{-2} , o zinco dissolve em potencial menor do que em meios ácidos ou neutros. As fases zeta (ζ) e delta (δ) exibem potencial de dissolução anódica muito próximos e não podem ser diferenciados por dissolução anódica, figura 3.9.

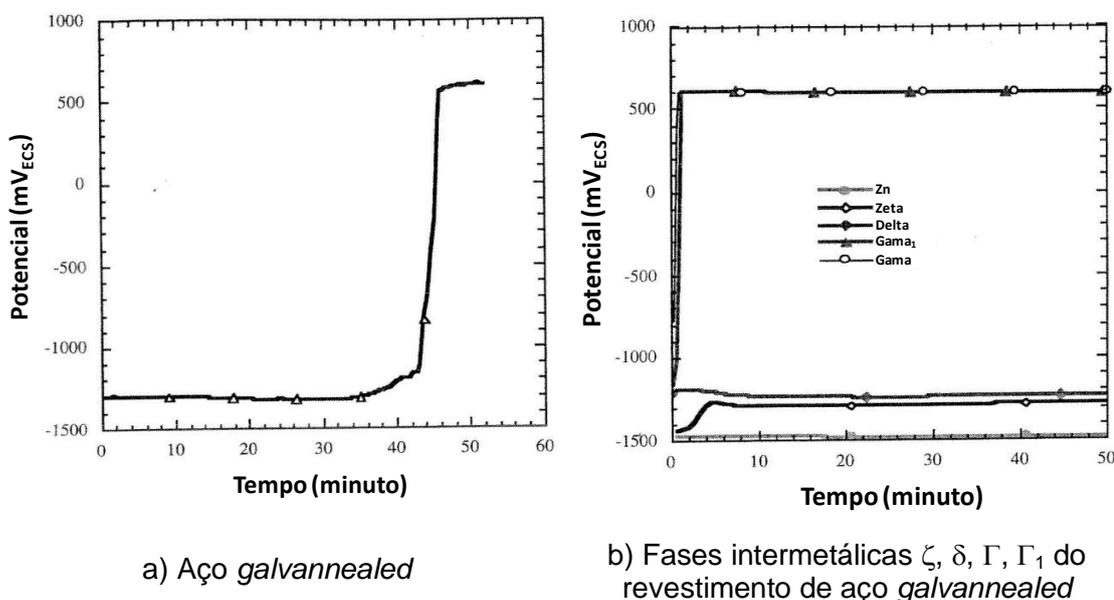


Figura 3.9 – Curvas potencial versus tempo durante dissolução anódica em solução $2,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$, $i = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Baudin *et alii*⁽⁵⁸⁾ observaram durante a dissolução anódica do revestimento metálico dos aços galvanizados a quente com tratamento térmico do revestimento que um platô não necessariamente corresponde à dissolução de uma única fase. O problema é que a técnica galvanostática pode dissolver simultaneamente duas fases presentes na superfície de contato com o eletrólito. Mesmo se o potencial de um platô for bem definido, na região de transição de um platô para outro irá ocorrer a dissolução de duas fases. Para solucionar esse problema pode-se controlar o potencial eletroquímico (potenciostático) ao invés de controlar a corrente (galvanostático).

Esse mesmo problema foi comentado por Gabe⁽⁶⁰⁾ em seu trabalho sobre técnicas coulométricas para revestimentos metálicos. Segundo o autor, em eletrólito preparado com solução 20 % NaCl + 10 % ZnSO₄ (similar a usada por Angermayer *et alii*⁽⁶¹⁾) e utilizando-se, densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} e eletrodo de referência de Cd/CdSO₄, o potencial das fases intermetálicas presentes em uma amostra de aço galvanizado a quente do tipo *galvanized*, foram os mencionados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Potencial de dissolução anódica de fases intermetálicas presentes em amostra de aço galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco⁽⁶⁰⁾.

Fase do revestimento metálico	Potencial de dissolução (mV)
eta (η)	-730
zeta (ζ)	-600
delta (δ)	-500/-450
gama (Γ_1)	-200
ferro	-180/-120

OBS.: eletrólito preparado com solução 20 % NaCl + 10 % ZnSO₄, densidade de corrente de 50 mA.cm⁻² e eletrodo de referência de Cd/CdSO₄

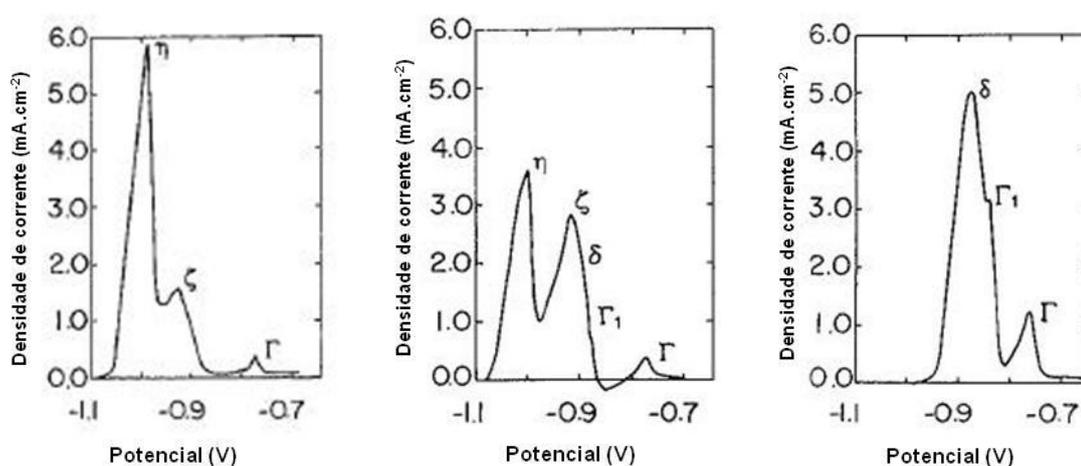
3.4.2. Voltametria anódica

A voltametria é uma técnica eletroquímica na qual informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial (E versus i), realizadas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho e o outro eletrodo de referência. O potencial é aplicado por um potenciostato entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente versus potencial obtida é chamada de voltamograma.

Nogueira *et alii*⁽⁶²⁾ utilizaram em seu trabalho a técnica eletroquímica de voltametria anódica para identificar as fases presentes nos revestimentos metálicos de aços revestidos com zinco e suas ligas. Segundo os autores, essa técnica é uma boa alternativa para a dissolução anódica com corrente constante (galvanostática); pois se em determinado eletrólito cada fase dissolve em um potencial acima de seu potencial de repouso, é então possível dissolver cada fase do revestimento metálico utilizando baixas velocidades de varredura de potencial. Com a voltametria anódica, mesmo quando duas fases estão em contato com o eletrólito simultaneamente, somente irá dissolver a fase cujo potencial de repouso está abaixo do potencial aplicado no experimento. A outra fase permanecerá inalterada até que o potencial do experimento atinja valores acima de seu potencial de repouso, para então poder iniciar a

dissolução. Por isso é necessário aplicar baixas velocidades de varredura, de modo a dar tempo de terminar a dissolução de uma fase antes que o potencial da próxima fase seja alcançado.

Os experimentos realizados por Nogueira *et alii*⁽⁶²⁾ foram feitos com soluções eletrolíticas de $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$; a mesma utilizada por Baudin *et alii*⁽⁵⁸⁾. A taxa de varredura foi de $0,02 \text{ mV.s}^{-1}$, com potencial inicial de $-1,1 \text{ V}$ e final de $-0,6 \text{ V}$. Na figura 3.10 tem-se alguns resultados desse estudo e na tabela 3.4 os valores de potenciais de repouso de fases encontrados por Nogueira *et alii*⁽⁶²⁾ comparados com aqueles de Baudin *et alii*⁽⁵⁸⁾.



a) Zinco contendo 2,6 % m/m Fe e tratado termicamente a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 s b) Zinco contendo 4,8 % m/m Fe e tratado termicamente a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 25 s c) Zinco contendo 11,5 % m/m Fe e tratado termicamente a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 90 s

Figura 3.10 – Voltamogramas de dissolução anódica da camada de revestimento de aços galvanizados a quente com tratamento térmico da camada de zinco⁽⁶²⁾.

Tabela 3.4 – Potencial de dissolução inicial do zinco contido em cada fase Fe-Zn do revestimento metálico de aços galvanizados a quente com tratamento térmico da camada de zinco, medidos em relação ao eletrodo de calomelano normal (NCE).

Fase do revestimento metálico	Potencial inicial de dissolução (mV) ^(a)	
	Nogueira <i>et alii</i> ⁽⁶²⁾	Baudin <i>et alii</i> ⁽⁵⁸⁾
eta (η)	-1080	-1064
zeta (ζ)	-1030 ^(a)	não informado
delta (δ)	-970	-989
gama (Γ_1)	-900 ^(a)	-901

OBS.: a) estimado pela extrapolação de sua curva voltamétrica até densidade de corrente zero

3.4.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é uma poderosa ferramenta empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos. A técnica tem como base a aplicação de um potencial ou corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável. As medidas são realizadas em uma faixa de frequência, de forma que diferentes processos físicos e químicos possam ser separados por suas constantes de tempo. Aplicada em sistemas eletroquímicos, a resposta são circuitos elétricos equivalentes que forneçam respostas iguais às fornecidas pelos processos físico-químicos do sistema em análise. Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica podem ser realizados para avaliar a eficiência de sistemas substratos/revestimentos em diversos meios corrosivos^(60,63).

Em um sistema metal/solução essa interface pode, em geral, ser caracterizada por uma relação entre a corrente (I) e o potencial (E). Desta forma, o estudo dessa interface pode ser feito de dois modos complementares, sendo o primeiro a análise das curvas de polarização (curvas I x E) do sistema na condição estacionária. O segundo método de análise são os denominados métodos não estacionários, na qual é estudada a resposta da interface metal/solução quando submetida a uma perturbação, seja em potencial (E) ou em corrente (I). A impedância eletroquímica encaixa-se neste segundo método de análise^(60,63).

As perturbações introduzidas no sistema sejam em potencial (técnicas potencioestáticas), seja em corrente (técnicas galvanostáticas), podem ser classificadas em dois grandes grupos: as perturbações a grandes sinais e aquelas a pequenos sinais. A impedância eletroquímica interpreta as perturbações a pequenos sinais e, por definição, é a relação entre uma perturbação em potencial ΔE , e sua resposta em corrente ΔI , sendo ambas senoidais^(60,63).

A impedância eletroquímica (Z), definida no modo mais clássico é dada pela razão entre ΔE e ΔI , onde se pressupõe que em um ponto da curva de polarização (I_0 , E_0) seja aplicado um sinal senoidal de pequena amplitude, pois o sistema deve ser linear. Desta forma ΔE pode ser dado pela equação (12).

$$\Delta E = |\Delta E| e^{j\omega t} \quad (12)$$

onde:

$$j - \sqrt{-1}$$

$$\omega - 2\pi f$$

f – frequência

t – tempo

Como o sistema é considerado linear em torno de (I_0, E_0) , a resposta em corrente também será senoidal, conforme a equação (13).

$$\Delta I = |\Delta I| e(j\omega t + \phi) \quad (13)$$

onde:

ϕ = diferença entre as fases

A impedância pode ser representada pelo seu módulo $|Z| = |\Delta E|/|\Delta I|$ e a diferença de fase ϕ , ou pela representação mais utilizada mostrada na equação (14).

$$Z = R - jG \quad (14)$$

onde:

Z – impedância

R – $|Z|. \cos\phi$

G – $|Z|. \sen\phi$

Variando-se a frequência $f = \omega/2\pi$ do sinal de perturbação, tem-se para cada valor de frequência o seu respectivo valor de impedância:

$$Z(\omega) = R(\omega) - jG(\omega) \quad (15)$$

O conjunto desses valores constitui o chamado diagrama de impedância, que contém informações cinéticas dos processos eletroquímicos que estão ocorrendo no ponto em estudo. O conjunto de valores deve ser obtido em diferentes pontos da curva de polarização em um grande espectro de frequência, pois não se sabe inicialmente em qual escala de tempo se encontram as variações dos diversos processos associados ao sistema.

Para medir a impedância, o método de correlação é o mais adequado. Com esse procedimento a impedância do sistema é medida por um método de análise de harmônicos, frequência por frequência, em cada ponto de polarização. A geração e análise da resposta são feitas por um analisador de função de transferência. Os resultados são obtidos na forma $(R, G \text{ e } f = \omega/2\pi)$ e, após convertidos analogicamente,

são representados graficamente como mostrados, por exemplo, na figura 3.11, conhecida como representação de Nyquist.

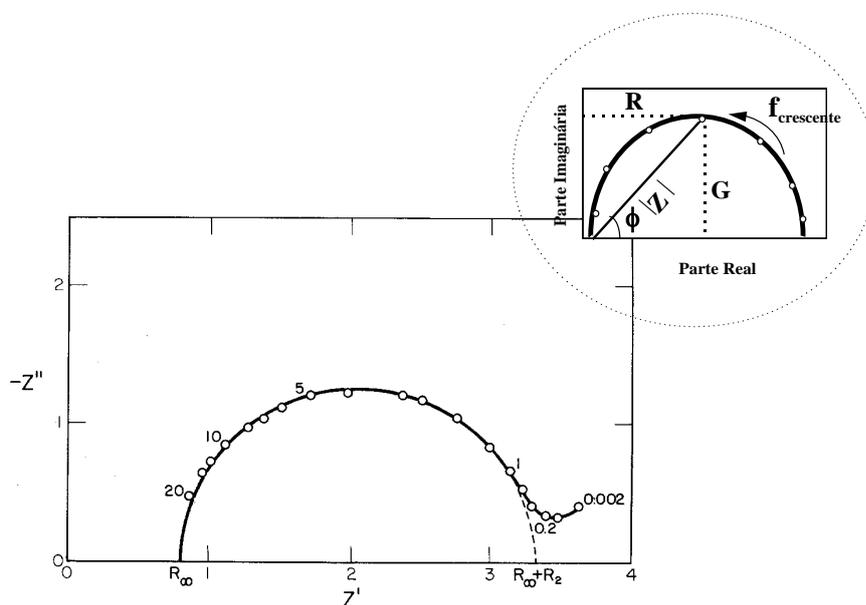


Figura 3.11 – Exemplo de diagrama de impedância. Par Zn(Hg)/Zn²⁺ em solução 1 mol.L⁻¹ NaClO₄ + 10⁻³ N HClO₄, com C_{Zn} = 8 x 10⁻⁶ moles.cm⁻³ e C_{Zn²⁺} = 8 x 10⁻⁶. Os números representam a frequência em quilohertz. Os eixos estão em escala unitária arbitrária^(64,65).

3.4.4. Método da polarização linear

A resistência de polarização (R_p)⁽⁶⁶⁾ é definida como a resistência do substrato a oxidação, submetido a um potencial externo. A taxa de corrosão está diretamente relacionada a ela, podendo ser calculada. Esta técnica envolve a obtenção de dados de corrente à medida que o potencial varia (polarização) em torno do potencial de corrosão. R_p é determinado, calculando-se a inclinação da região linear do gráfico versus densidade de corrente, como mostrado na figura 3.12.

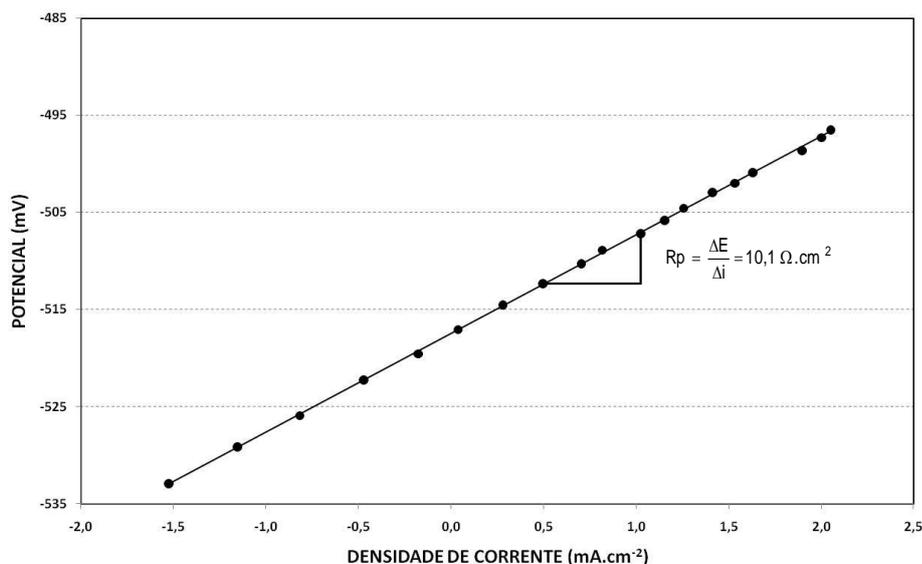


Figura 3.12 – Gráfico típico de Resistência de Polarização.

R_p é obtida a uma baixa velocidade de varredura (v_v), no ponto em que $i = 0$, como mostrado na equação (16).

$$R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, v_v \rightarrow 0} \quad (16)$$

A densidade de corrente é dada por i . Com o valor da resistência de polarização pode-se calcular a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) usando-se a expressão (17):

$$i_{\text{corr}} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad (17)$$

Desta expressão observa-se que R_p é inversamente proporcional à taxa de corrosão.

O termo B é denominado coeficiente de Stern-Geary. Este coeficiente resulta da combinação entre as constantes de Tafel anódica e catódica (β_a e β_c), sendo calculado pela equação (18).

$$B = \frac{\beta_a * \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (18)$$

Substituindo-se a equação (18) na (17), tem-se a densidade de corrente de corrosão expressa pela equação (19).

$$i_{\text{corr}} = 10^6 \frac{\beta_a * \beta_c}{2,303 * R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (19)$$

onde:

R_p em $\Omega.cm^2$

i_{corr} em $\mu A.cm^{-2}$

B em V

A linearidade da curva, próxima ao potencial de corrosão, é mais acentuada quando os valores das constantes de Tafel são relativamente altos. Similarmente, quanto menores forem os valores destas constantes, menor será o intervalo de linearidade.

Uma vez que se determine a densidade de corrente de corrosão, esta pode ser facilmente convertida para taxa de corrosão (TC) pela lei de Faraday, desde que sejam conhecidas a massa equivalente (EW) e a densidade (ρ) do metal que está sendo corroído.

A resistência de polarização linear indica a resistência que um material exposto a determinado eletrólito, oferece à oxidação quando da aplicação de um potencial externo⁽⁶⁷⁾. Desta forma, um valor alto de R_p indica que o material não é suscetível à corrosão enquanto um baixo valor indica um alto potencial de corrosão.

3.5. Técnicas de Análise Estrutural

A caracterização microestrutural de um material está intimamente relacionada com suas propriedades. Os materiais metálicos são predominantemente cristalinos e na caracterização da microestrutura interessam determinar fases presentes, contornos de grãos e defeitos cristalinos. Nos materiais magnéticos cristalinos interessa identificar defeitos bidimensionais específicos, tais como fronteiras de domínio magnético. Por outro lado, numerosas ligas podem, em condições especiais, ser obtidas totalmente amorfas ou parcialmente cristalinas⁽⁶⁸⁾.

Uma caracterização microestrutural desejável envolve a determinação da estrutura cristalina, composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases. A determinação da natureza, quantidade (densidade) e distribuição dos defeitos cristalinos também é, em muitos casos, necessária. Além disso, a orientação preferencial das fases (textura e microtextura) e a diferença de orientação entre elas também tem estreita relação com o comportamento dos materiais. As espécies presentes na microestrutura apresentam características bastante diferenciadas e exigem um número relativamente grande de técnicas complementares para a sua caracterização⁽⁶⁸⁾.

Uma grande variedade de técnicas experimentais tem sido empregada no estudo da composição e da estrutura das camadas intermetálicas ferro-zinco do revestimento dos aços *galvannealed*. Aqui trataremos de algumas técnicas como: difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS), espectroscopia Mössbauer (EM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) ⁽⁶⁸⁾.

3.5.1. Difratometria de raios-X

A difratometria de raios-X é uma técnica que fornece análise estrutural e a composição química de um sólido. Essa técnica baseia-se no fenômeno da difração que ocorre quando um feixe de raios-X incide sobre o sólido, devido o comprimento de onda dos raios-X serem da ordem do espaçamento interatômico nos sólidos, de cerca de alguns Angstroms (Å) ⁽⁶⁸⁾.

Os raios-X podem ser produzidos pela desaceleração rápida de partículas eletricamente carregadas (elétrons) ou devido ao choque a um alvo formado por um metal, denominado ânodo. Em ambos os casos os elétrons devem ter grande quantidade de energia cinética. Para experimentos com raios-X são usados elétrons e sua desaceleração ocorre num compartimento chamado de tubo de raios-X, entre dois eletrodos onde é mantida uma diferença de potencial de algumas dezenas de quilovolts ⁽⁶⁸⁾.

3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS)

A microscopia eletrônica fornece informação morfológica e topográfica sobre as superfícies de sólidos, necessária para se entender o comportamento de superfícies.

A microscopia eletrônica de varredura consiste na emissão de feixes de elétrons primários por um filamento capilar, em geral, de tungstênio (eletrodo negativo) por efeito termiônico a uma temperatura de 2700 K, dentro de uma coluna de alto vácuo ⁽⁶⁸⁾.

O feixe de elétrons gerado interage com a região de incidência na amostra até uma profundidade que pode variar de 1 µm a 6 µm, dependendo da energia do feixe incidente e da natureza da amostra. Essa região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise ⁽⁶⁸⁾.

Um microscópio eletrônico de varredura típico é capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000x) e resolução. As imagens obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura possuem caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons (corrente elétrica) ⁽⁶⁸⁾.

A imagem eletrônica de varredura é formada a partir da emissão de elétrons secundários e/ou retroespalhados, ocasionados pelo feixe de elétrons primários incidente no material, sob condições de vácuo. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE - *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE - *backscattered electrons*) ⁽⁶⁸⁾.

A amostra a ser submetida à microscopia eletrônica de varredura deve ser preparada por meio da técnica de polimento abrasivo, seguida ou não de ataque ácido para revelar fases. Quando a análise for na seção transversal da amostra, pode-se empregar também o polimento iônico.

Polimento iônico

O polimento iônico é uma técnica de preparação de seções transversais de amostras metalográficas via ataque por íons de argônio. Indicado para materiais difíceis de serem preparados via polimento abrasivo, como aqueles muito macios ou de elevada dureza e materiais compósitos. Como o polimento ocorre por bombardeamento de íons de argônio, a superfície polida apresenta baixo nível de encruamento e alta qualidade de preparação, se comparada com amostras polidas por abrasão ⁽⁶⁹⁾.

3.5.3. Espectroscopia Mössbauer (EM)

A espectroscopia Mössbauer (EM) é uma técnica experimental de alta resolução em energia ($1/10^{12}$), não destrutiva, utilizada na investigação das propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas de diferentes materiais sólidos ⁽⁷⁰⁻⁷³⁾. A espectroscopia Mössbauer é baseada no efeito de absorção ressonante de fótons gama. Quando um átomo está excitado, com energia E_0 acima do estado fundamental, ele decai emitindo um fóton com energia $h\nu$. Esse fóton possui energia menor do que E_0 , porque ao emitir o fóton, o átomo recua, perdendo momento p e conseqüentemente energia cinética de recuo E_R . Sendo assim, o fóton resultante possui energia como mostrado na equação (20) Se a energia desse fóton for suficiente, outro átomo na vizinhança irá absorvê-la e decai de maneira análoga, excitando outro átomo e assim sucessivamente. Esse é o efeito de absorção ressonante.

$$h\nu = E_0 - E_R \quad (20)$$

Muitos isótopos podem ser usados nesta técnica, mas o ^{57}Fe é de longe o isótopo Mössbauer mais importante, correspondendo em média a 65 % dos trabalhos referentes à Espectroscopia Mössbauer (EM).

Mössbauer considerou esses átomos num cristal, no qual em princípio, permanecem fixos uns aos outros em suas posições. Portanto, a energia cinética de recuo é absorvida pelo cristal como um todo e, neste caso, podemos considerar a sua massa como sendo infinita. Assim sendo, a energia cinética de recuo é desprezível, a energia dos fótons emitidos será praticamente igual à energia E_0 do estado excitado e a probabilidade de outros átomos absorverem seus fótons é igual a 1⁽⁷²⁾.

A espectroscopia Mössbauer apresenta várias características e propriedades interessantes⁽⁷²⁾. Entre elas, podem-se citar:

- i) alta sensibilidade, possibilitando efetuar medidas em intervalos extremamente pequenos de energia, com altíssima precisão;
- ii) não-destrutividade do sistema em estudo;
- iii) possibilidade de medidas qualitativas e quantitativas de fases cristalizadas, amorfas ou de cristalização pobre;
- iv) alta seletividade para compostos ou fases contendo o isótopo Mössbauer.

Um espectro típico é dado pela intensidade versus velocidade da fonte. As informações que podem ser extraídas do espectro são relacionadas às interações hiperfinas que são as interações eletromagnéticas entre o núcleo e os elétrons próximos a ele. Por isso dizemos que a espectroscopia Mössbauer é uma técnica local (de caracterização química), que fornece informações sobre a vizinhança dos átomos da amostra em questão. As interações hiperfinas multipolares mais relevantes em um espectro Mössbauer são as seguintes:

- interação monopolar elétrica: é a interação eletrostática entre os núcleos e os elétrons que os envolvem, e dá origem ao chamado deslocamento isomérico δ , que é a diferença entre as energias dos estados excitados dos átomos da fonte e da amostra; o deslocamento isomérico é obtido diretamente do gráfico, dado pelo centro de simetria do espectro, e seu valor fornece informações sobre a densidade eletrônica dos átomos em diferentes compostos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir descreve-se o procedimento experimental adotado neste estudo.

4.1. Amostragem de Aços e Preparação de Amostras no Simulador Piloto do Centro de Tecnologia da Usiminas

As amostras de aço eletrolgalvanizados (EG) foram retiradas a partir de bobinas produzidas na linha de Galvanização Eletrolítica da Usiminas e a dos aços galvanizados a quente sem tratamento térmico da camada de zinco (GI) e galvanizados a quente com tratamento térmico da camada de zinco (*galvannealed* ou GA) de bobinas produzidas na Unigal.

As amostras de aço GA/Simulador foram produzidas especificamente para este estudo no simulador piloto do Centro de Tecnologia da Usiminas - Ipatinga. Programou-se o ciclo de tratamento térmico da camada de zinco de modo a se obter fases intermediárias intermetálicas de Fe-Zn, mantendo, ainda, a fase mais externa como η (Zn). O ciclo de recozimento adotado está mostrado na figura 4.1.

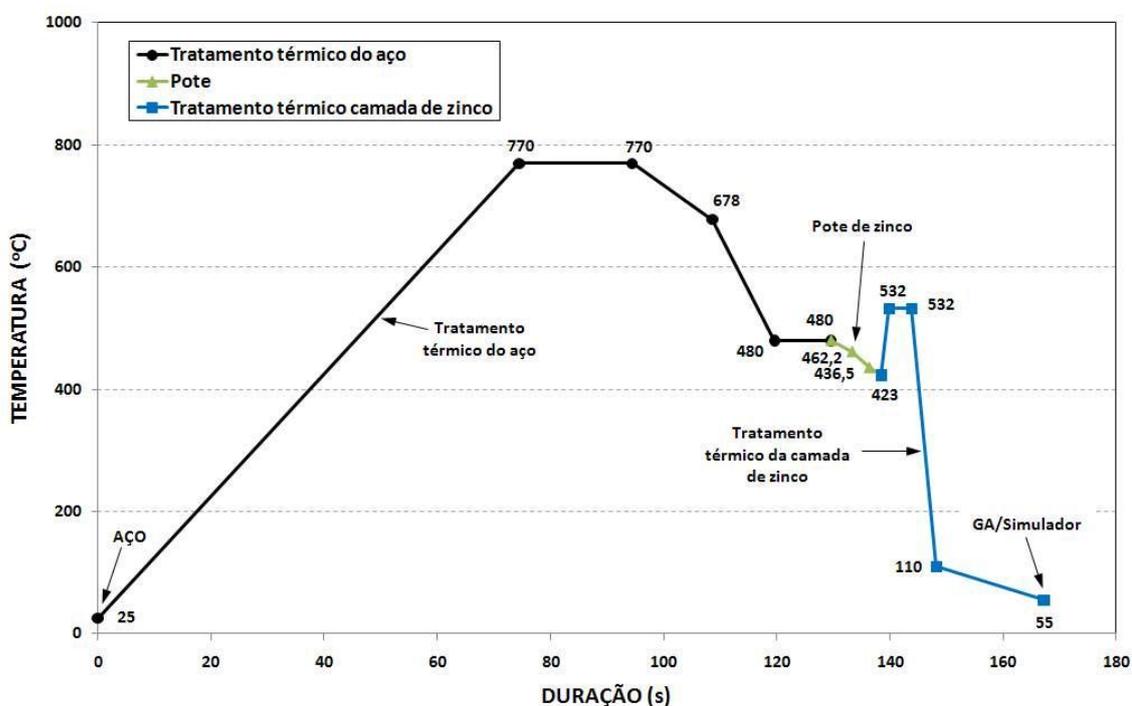


Figura 4.1 – Ciclo de tratamento térmico da camada de zinco de aços galvanizados por imersão a quente no galvanizador piloto do Centro de Tecnologia Usiminas-Ipatinga⁽²⁶⁾.

As amostras de aço GA/Simulador foram utilizadas como referência neste estudo.

4.2. Caracterização dos Aços

Amostras deste estudo foram caracterizadas quanto ao aço propriamente dito e o revestimento metálico.

4.2.1. Caracterização do substrato metálico

Para caracterizar o substrato metálico dos aços em questão determinou-se os teores de carbono, manganês, enxofre, fósforo, silício, titânio, nióbio e alumínio. O carbono e o enxofre foram quantificados por combustão com detecção por infravermelho, utilizando-se o analisador LECO 444 LS da Leco Corporation; o alumínio por espectrometria de emissão ótica por plasma de acoplamento indutivo (ICPOES) com o auxílio do Spectroflame Modula da Spectro GMBH; os demais elementos químicos por raios-X, por meio do equipamento SRS 3000 Sequential X-Ray Spectrometer da Siemens.

4.2.2. Caracterização do revestimento metálico

Os revestimentos metálicos das amostras de aços EG, GI, GA e GA/Simulador foram caracterizados quanto à massa, composição química, fases presentes e morfologia dos cristais de zinco.

A massa e a composição química do revestimento metálico foram determinadas em cinco corpos-de-prova, com dimensões de 40 mm x 80 mm. Esses corpos-de-prova devidamente desengraxados e limpos foram inicialmente pesados, depois imersos em solução de HCl 1:1, para dissolução do revestimento, com adição de inibidor de corrosão hexametilenotetramina ($3,5 \text{ g.L}^{-1}$), até que cessasse a evolução de hidrogênio, caracterizada pela geração de bolhas. Em seguida, os corpos-de-prova sem o revestimento metálico foram lavados com água destilada, secados com nitrogênio e pesados novamente. A massa do revestimento metálico foi então calculada utilizando-se a equação (21).

$$M_{\text{Rev}} = \frac{(M_1 - M_2)}{A} \quad (21)$$

onde:

M_{Rev} – massa de camada de revestimento ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$);

M_1 – massa inicial do corpo de prova (g);

M_2 – massa final do corpo de prova (g);

A – área de corpo-de-prova (m^2).

As concentrações de zinco, ferro, alumínio e silício, da solução resultante da dissolução do revestimento, foram determinadas por espectroscopia de plasma. O equipamento utilizado nessa análise foi o espectrômetro de emissão ótica por plasma de acoplamento indutivo (ICPOES) Spectroflame Modula da Spectro GMBH.

As amostras dos aços foram analisadas por difratometria de raios-X. O equipamento utilizado foi o difratômetro Rigaku, série Geigerflex, com tubo de cobre, com tempo de contagem (*step time*) de 1 segundo, com espaçamento de aquisição de dados (*step size*) de $0,02^\circ$ e intervalo angular de varrimento de 4° a 70° .

A morfologia dos cristais de zinco da superfície do revestimento foi avaliada usando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura, com um microscópio eletrônico de varredura modelo EVO 50 da Zeiss, com tensão de aceleração de 20 kV acoplado a espectrômetro por dispersão de energia (EDS), modelo INCA 350 e espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDS), modelo INCA 500i, ambos da Oxford.

4.3. Caracterização de Fases Intermetálicas

4.3.1. Dissolução coulométrica

A dissolução coulométrica foi realizada em todos os aços em estudo, ou seja, aços EG, GI, GA e GA/Simulador.

Corpos-de-prova dos aços acima mencionados nas dimensões de 100 mm x 75 mm foram desengraxados com solução a $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de desengraxante alcalino (Parco Cleaner B 653) a 60°C e, em seguida, lavados com água destilada e secados com nitrogênio. Foram selecionados os corpos-de-prova isentos de riscos e manchas

Na montagem do aparato experimental da análise utilizou-se célula eletrolítica de 300 mL, montada conforme mostrado na figura 4.2. Essa célula permite exposição à solução eletrolítica de superfície da amostra equivalente a $19,63 \text{ cm}^2$, limitada por um

o-ring. A montagem da célula se completa empregando como eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS) e como eletrodo auxiliar o de platina, na forma de um fio em espiral.

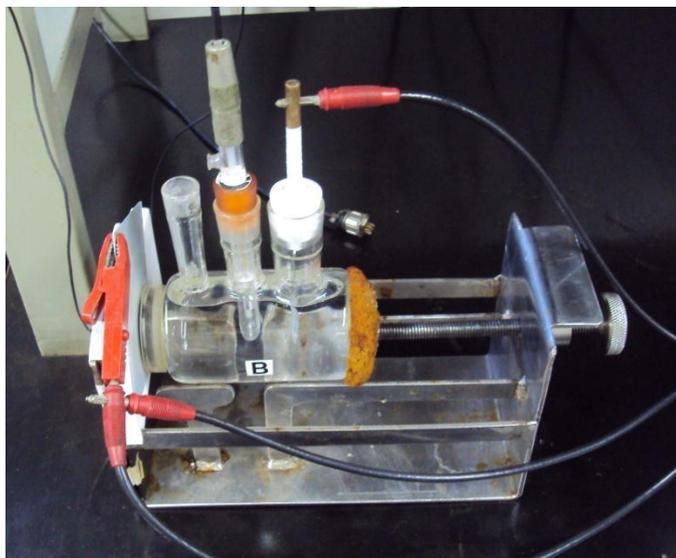


Figura 4.2 – Célula eletroquímica utilizada nos testes de dissolução coulométrica.

Para a realização das medidas eletroquímicas empregou-se o potenciostato/galvanostato EG & G Princeton Applied Research, modelo 273A, com programa de computação Corrware (Versão: 3.1c – Fabricante: *Scribner Associates, Inc.*) para aquisição dos dados.

Foi avaliado o efeito do tipo de solução eletrolítica e de densidade de corrente na resolução das curvas de dissolução. As soluções eletrolíticas empregadas, sua composição química e valor de pH são mostrados na tabela 4.1. As densidade de correntes utilizadas foram de $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2(58)}$, $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2(57,58)}$, $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2(57,58)}$, $7,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2(57,58)}$.

Tabela 4.1 – Composição química e pH das soluções eletrolíticas utilizadas no teste de dissolução coulométrica.

Tipo de Solução	Composição Química	Valor de pH
Solução 1 ⁽⁵⁷⁾	$2,73 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,27 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$	$5,0 \pm 0,1$
Solução 2 ⁽⁵⁸⁾	$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$5,5 \pm 0,1$
Solução 3 ^(60,61)	$3,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$4,5 \pm 0,1$

Após a seleção do tipo de solução eletrolítica e valor de densidade de corrente, avaliou-se o efeito do pH na resolução da curva de dissolução. As análises foram realizadas utilizando-se condições otimizadas.

Para o aço GA, foi obtida inicialmente uma curva completa de dissolução coulométrica, por meio da qual foi possível determinar os instantes em que o potencial estabilizava indicando que uma fase foi exposta. Esse teste foi repetido por mais quatro vezes e em cada uma dessas réplicas interrompeu-se o teste no instante correspondente à exposição daquela fase.

Ao final de cada teste, as amostras foram lavadas com água destilada, secadas com nitrogênio, guardadas em dessecador e posteriormente encaminhadas para análises estruturais.

4.3.2. Voltametria anódica

A técnica de voltametria anódica foi aplicada apenas na amostra de aço GA produzida industrialmente.

A preparação de corpos-de-prova e o arranjo experimental para a realização do teste de voltametria anódica foi o mesmo do teste de dissolução coulométrica, item 4.3.1. Na realização do teste, foi utilizada a solução $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. O valor de pH dessa solução foi ajustado para valores de 3,6 e 4,5 (original). A faixa de potencial aplicada foi de $-1,000 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ a $-0,500 \text{ mV}_{\text{ecs}}$, visando detectar durante a obtenção da curva todas as fases intermetálicas intermediárias presentes no revestimento metálico. As velocidades de varredura para a obtenção de tais curvas foram: $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$, $0,02 \text{ mV.s}^{-1}$ e $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$. Sendo considerada apenas a que melhor definir nas curvas os picos das fases em questão.

4.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

As amostras utilizadas nesse teste foram as produzidas em escala industrial: aços EG, GI, GA. No caso do aço GA analisou-se tanto a superfície original como aquelas provenientes da dissolução coulométrica (item 4.3.1) em que foram expostas as fases: zeta, delta, gama e substrato metálico.

O teste de impedância eletroquímica foi realizado após estabilização do potencial de circuito aberto em solução de $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A amplitude de potencial foi de $\pm 10 \text{ mV}$ em torno do potencial de circuito aberto, com

faixa de frequência variando de 10 kHz a 1 MHz e taxa de leitura de aproximadamente 7 pontos por década. Para a realização do teste de impedância eletroquímica empregou-se potenciostato Schlumberger SI 1286 e analisador de respostas em frequência Schlumberger modelo 1250, ambos da Solartron.

4.3.4. Método da polarização linear

As condições do teste de polarização linear estão mencionadas na tabela 4.2. O arranjo experimental para a realização do teste foi igual ao descrito no item 4.3.1.

Tabela 4.2 – Condições de teste de polarização linear com aços GA e GA/Simulador.

Aço	Solução	Intervalo de polarização em relação ao potencial de corrosão (mV_{ECS})	Velocidade de varredura ($mV.s^{-1}$)
GA e GA/Simulador	NaCl 0,06 mol.L ⁻¹	±10	0,167
	NaCl 0,6 mol.L ⁻¹		
	3,42 mol.L ⁻¹ de NaCl e 0,35 mol.L ⁻¹ de ZnSO ₄ .7H ₂ O		

Os resultados numéricos foram retirados de gráficos potencial, E (V_{ECS}), em função da densidade de corrente i em $\mu A cm^{-2}$.

4.3.5. Difratometria de raios-X

As fases cristalinas presentes nas amostras obtidas industrialmente, bem como, após a exposição de cada fase presente no aço GA foram identificadas por difratometria de raios-X. O equipamento utilizado foi o difratômetro Rigaku, série Geigerflex, com tubo de cobre, com tempo de contagem (*step time*) de 1 segundo, com espaçamento de aquisição de dados (*step size*) de 0,02° e intervalo angular de varrimento de 4° a 70°.

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura foi empregado, para caracterizar a morfologia e identificar elementos químicos presentes no revestimento metálicos das amostras em estudo. Para isso, utilizou-se o equipamento descrito no item 4.2.2. A preparação de amostras para os testes de seção transversal foi feita por polimento abrasivo e polimento iônico.

4.3.7. Preparação de amostras por polimento abrasivo

As amostras de aço GA para identificação de fases foram embutidas em resina transparente de cura lenta (12,5 ml de resina epóxi mais 1,5 ml de endurecedor epóxi).

O conjunto assim montado foi inicialmente lixado com lixas de granulometria 150, 320, 800 e 1200 nessa ordem em lixadeira manual. Na sequência, esse conjunto foi polido com pasta de diamante de 3 μm a 6 μm e depois com pasta de diamante de 1 μm .

Para revelação de fase presentes no aço GA, o revestimento metálico foi atacado com solução preparada com 10 ml de Nital em 20 ml de álcool etílico. O Nital é uma solução metalográfica de ataque ácido preparada com 4 % de ácido nítrico em álcool etílico.

4.3.8. Preparação de amostras por polimento iônico

As amostras de aço GA para identificação de fases foram cortadas em equipamento de precisão nas dimensões de 9 mm x 11 mm. Para remoção de material encruado próximo ao corte, as bordas das amostras foram lixadas e polidas até pasta diamante de 1 μm de diâmetro. Em seguida, as amostras foram polidas no polidor iônico, utilizando-se tensão de 5 kV e corrente de 100 μA durante 120 minutos.

O feixe de íons é paralelo a seção transversal da amostra e atinge sua superfície perpendicularmente, fazendo um corte transversal também perpendicular à superfície da amostra, figura 4.3. O dano causado pelo ataque de íons é muito menor comparativamente ao método de decapagem iônica convencional.

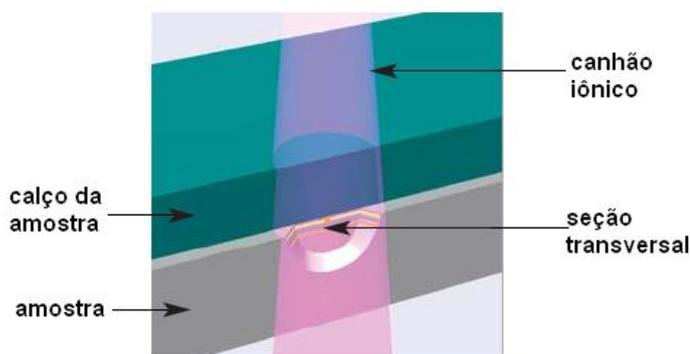


Figura 4.3 – Ilustração de polimento iônico⁽⁶⁹⁾.

O equipamento utilizado neste trabalho para o polimento iônico foi o *Cross Section Polisher* Jeol SM-09010, mostrado na figura 4.4.



Figura 4.4 – Ilustração do equipamento utilizado para realização do polimento iônico⁽⁶⁹⁾.

4.3.9. Espectroscopia Mössbauer (EM)

Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente usando-se fonte de isótopo de ferro 57 ($E_0 = 14,37 \text{ keV}$, $ER = 1,96 \text{ meV}$) imerso em matriz de cobalto. As medidas foram feitas na configuração de retroespalhamento sendo coletados os elétrons de conversão (*Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy – CEMS*), técnica que resulta na análise de profundidade máxima de cerca de 2000 \AA de material a partir da superfície, sendo, portanto, sensível às fases contendo ferro presentes nas superfícies expostas do material.

A espectroscopia Mössbauer (MS) foi realizada no Laboratório de Física Aplicada, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN – CNEN), em Belo Horizonte, MG. No Anexo 2 são apresentadas as características do equipamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados da otimização das condições experimentais da dissolução eletroquímica de aços galvanizados a quente com tratamento térmico; a caracterização das superfícies obtidas que seriam associadas às fases ferro-zinco da camada galvanizada.

As técnicas utilizadas na caracterização do aço galvanizado antes e após a dissolução foram: espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva, difração de raios X, polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica.

5.1. Caracterização dos Aços

A seguir apresenta-se resultados de caracterização do aço e do revestimento metálico dos materiais empregados neste estudo: aços eletrogalvanizado (EG), galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco (GI), galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco (*galvannealed* ou GA) produzidos na linha industrial da Unigal e aço GA/Simulador produzido no galvanizador piloto do Centro de Tecnologia Usiminas - Ipatinga.

5.1.1. Caracterização do substrato metálico

Na tabela 5.1 apresenta-se a composição química de substratos de aços EG, GI, GA e GA/Simulador.

Tabela 5.1 – Composição química de substratos de aços EG, GI, GA e GA/Simulador.

Tipo de Aço		Composição Química (% m/m)							
		C	Mn	S	P	Si	Ti	Nb	Al _{sol}
Eletro-galvanizado	EG	0,0018	0,14	0,008	0,011	0,01	0,057	< 0,005	0,047
Galvanizado por imersão a quente	GI	0,0013	0,13	0,010	0,015	0,01	0,066	0,020	0,050
	GA	0,0019	0,12	0,009	0,013	0,01	0,022	0,019	0,034
	GA Simulador	0,0018	0,54	0,013	0,042	0,01	0,002	0,007	0,036

O substrato dos aços EG, GI e GA possui composição química típica de aço ultra baixo carbono, livre de átomos intersticiais (IF). A diferença na composição química

observada deve-se aos agentes estabilizadores: para o aço EG, o Ti; para os aços GI e GA, o Ti e o Nb. O aço GA/Simulador por não apresentar Ti e Nb em sua composição química, provavelmente trata-se de aço ultrabaixo carbono convencional.

Os aços IF-Nb e IF-Ti+Nb são mais empregados como substrato de aços GA produzidos industrialmente por apresentarem melhor aderência da camada de revestimento, aumentando a resistência à perda de massa durante os processos de conformação.

O substrato do aço GA/Simulador não possui composição química característica de aços IF-Nb e IF-Ti+Nb porque a característica de estampagem não é necessária a este estudo.

5.1.2. Caracterização do revestimento metálico

Na tabela 5.2 são mostrados os resultados de massa, composição química e fases cristalinas dos revestimentos metálicos dos aços EG, GI, GA e GA/Simulador.

Tabela 5.2 – Resultados de massa, composição química e fases cristalinas de revestimentos metálicos de aços EG, GI, GA e GA/Simulador.

Tipos de Aço		Camada de Revestimento Metálico					
		Massa (g.m ⁻²)	Composição Química (% m/m)				Fases cristalinas
			Zn	Fe	Al	Si	
Eletro-galvanizado	EG	66,8	balanço	0,05	0,01	< 0,002	η - eta
Galvanizado por imersão a quente	GI	57,2	balanço	0,37	0,51	< 0,002	η - eta
	GA	40,2	balanço	12,74	0,31	< 0,002	ζ - zeta δ - delta Γ - gama
	GA Simulador	104,5	balanço	5,39	0,10	<0,002	η - eta ζ - zeta δ - delta Γ - gama

Conforme mostrado na tabela 5.2, a camada de zinco do aço EG é constituída praticamente de zinco puro (zinco hexagonal). No aço GI um percentual de alumínio é verificado em sua camada de zinco. O alumínio é adicionado intencionalmente no processo de produção desses aços e quase toda a totalidade de alumínio está concentrada na interface aço/camada de zinco, formando a camada inibidora Fe₂Al₅, responsável pela qualidade dos aços GI. A composição química do aço GA diferencia

dos demais devido a presença de ferro e de alumínio. O alumínio neste caso também é propositalmente adicionado ao banho de zinco fundente durante o processo de produção de aços GA. Entretanto, neste caso sua finalidade é controlar o crescimento de fases intermetálicas intermediárias de Fe-Zn. De acordo com o que foi exposto no item 3.3, o ferro presente na composição química do revestimento metálico de aços GA é proveniente do próprio substrato metálico, que ao se difundir através da camada de zinco durante o tratamento térmico dessa camada forma as fases constantes na tabela 5.2. De acordo com essa tabela, os teores de ferro são da ordem de 5,4 % m/m e 12,7 % m/m, que segundo Guttman⁽⁴²⁾, são considerados normais para essa qualidade.

O tipo de fase presente nos aços em estudo é consequência da composição química da solução eletrolítica e do zinco fundente, dos processos de galvanização eletrolítica e galvanização por imersão a quente, respectivamente, tabela 5.2. Nos aços EG e GI observa-se somente a fase eta (η), como única fase cristalina. Essa fase nos aços EG apresenta cristais de zinco com textura cristalográfica preferencial segundo planos piramidais de baixo ângulo, peculiar ao processo Gravitel⁽¹⁹⁾ empregado na produção desses aços. Nos aços GI a fase eta (η) possui cristais com textura cristalográfica exclusiva de planos basais, resultado do processo de galvanização por imersão a quente utilizado na produção desses aços, como descrito no item 3.3. Nos aços GA observa-se três fases como as principais: zeta (ζ), delta (δ) e gama (Γ), da mesma forma relacionada ao processo industrial de fabricação desses aços (item 3.3). Na amostra de aço GA/Simulador, além das três fases mencionadas anteriormente, tem-se também a fase eta (η) que, nesse caso, está relacionada ao tratamento térmico mostrado na figura 4.1, praticado no simulador piloto mencionado no item 3.3.

A comparação de fases nos aços EG, GI e GA/Simulador com as do aço GA ajudou na classificação das fases existentes nesse último.

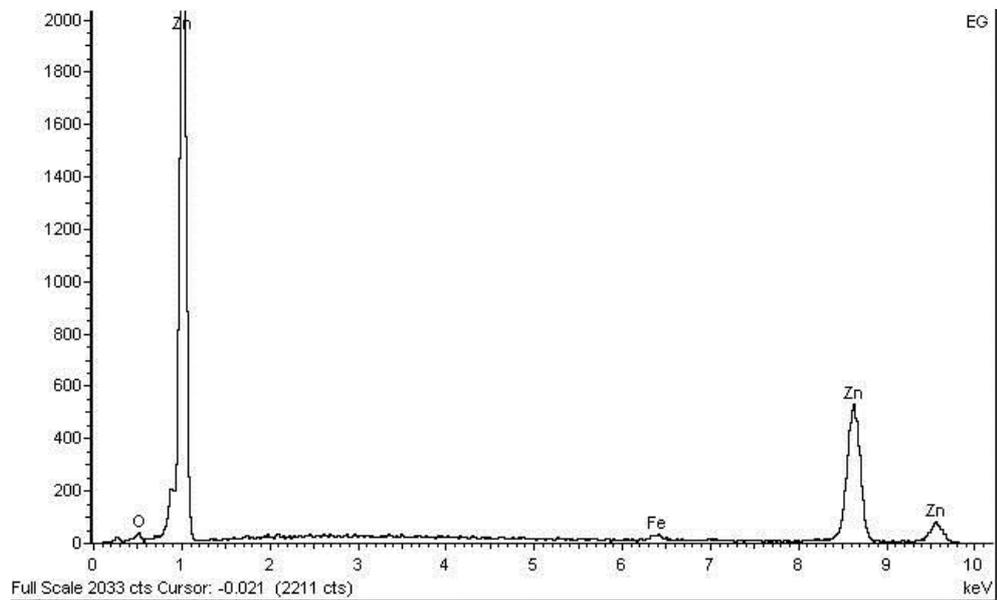
Nas figuras 5.1 a 5.4 são apresentadas as morfologias dos revestimentos metálicos dos aços EG, GI, GA e GA/Simulador analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS).

De modo geral, observa-se que o revestimento metálico dos aços em estudo é compacta e sua morfologia varia conforme seus processos de fabricação.

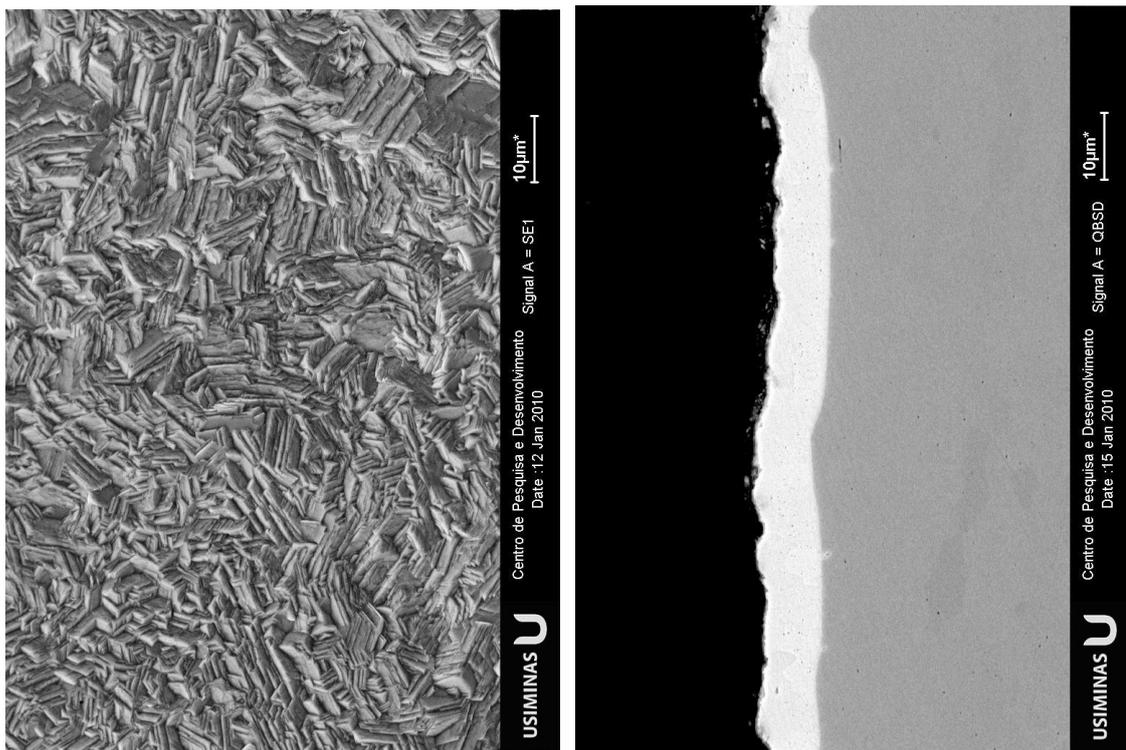
Pela figura 5.1 observa-se que a camada de zinco do aço EG é formada por cristais de zinco relativamente pequenos, hexagonais e orientados aleatoriamente.

No aço GI verifica-se que os cristais da camada de zinco são do tipo minimizado com espessura correspondente àquela do revestimento metálico, figura 5.2.

Na figura 5.3 nota-se que o revestimento metálico do aço GA é irregular, formado por bastonetes típicos de fase zeta (ζ) e de cristais colunares da fase delta (δ). Na análise da seção transversal, observa-se muitas trincas, a maioria delas chegando ao substrato. Essas trincas são normais aos aços do tipo *galvannealed* e surgem devido à contração do revestimento metálico após o tratamento térmico e ao fenômeno de *outburst* descrito no item 3.3.

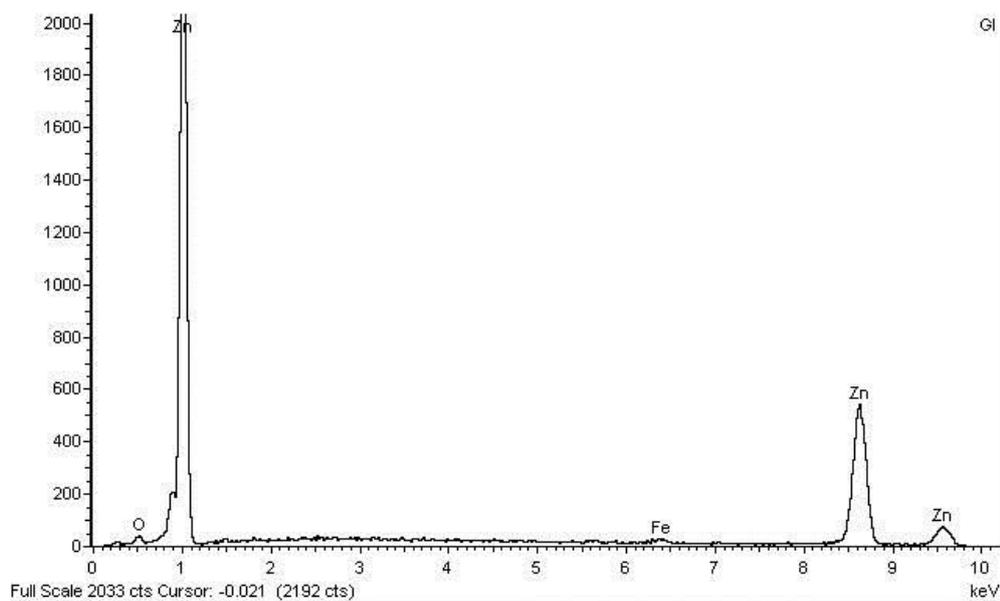


a) Microanálise da superfície por espectrometria de raios-X por dispersão de energia

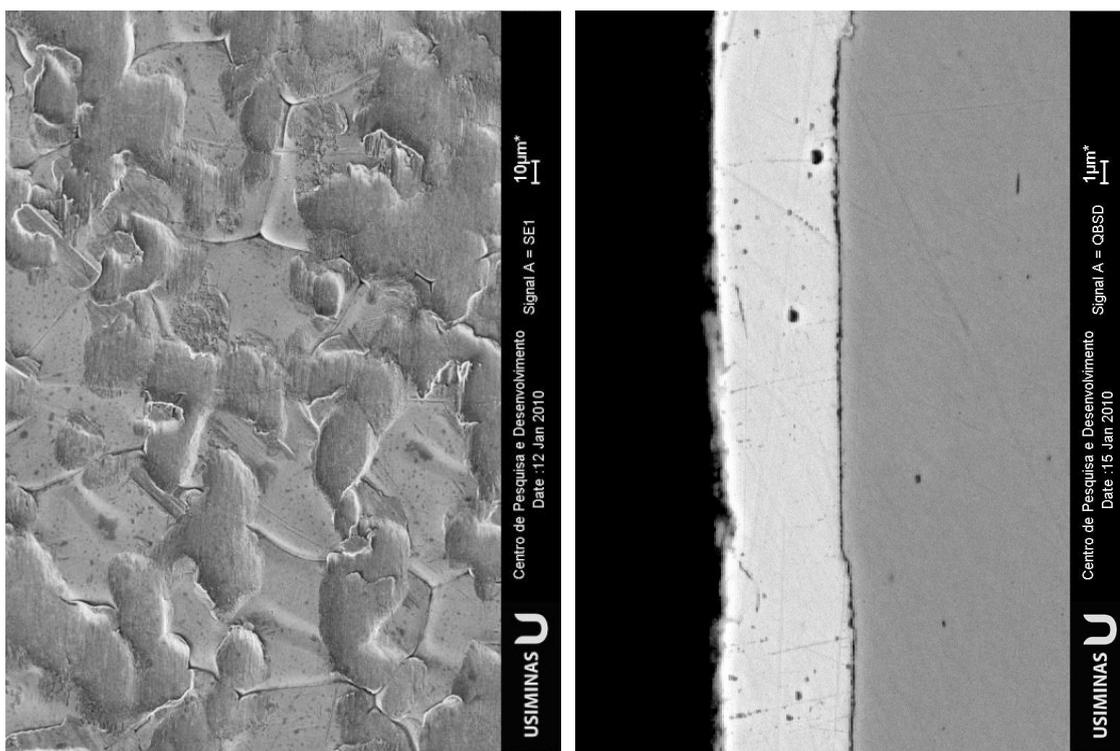


b) Aspecto geral do revestimento metálico c) Seção transversal do revestimento metálico

Figura 5.1 – Morfologia da superfície do revestimento metálico do aço EG, observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS).

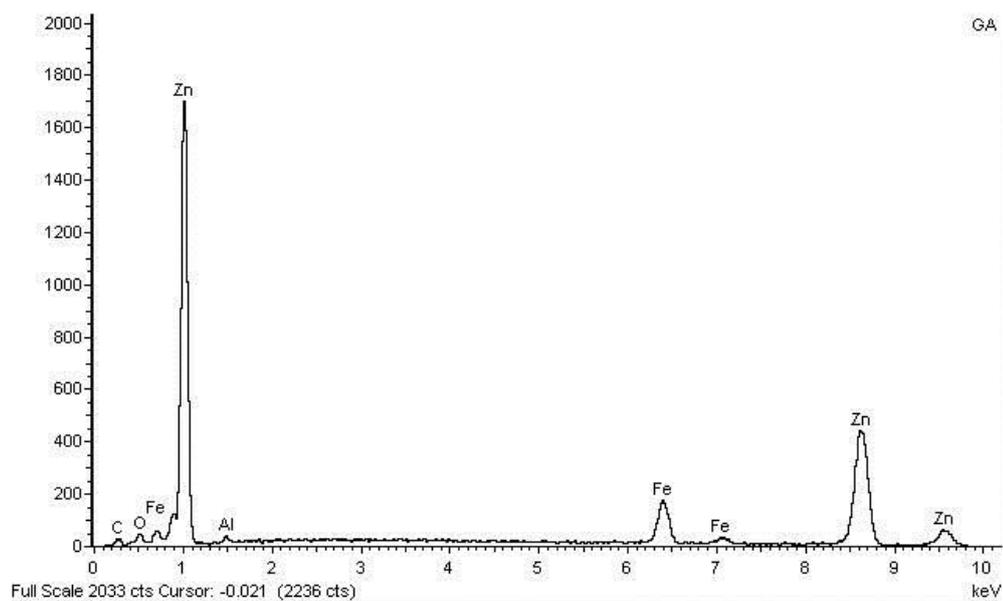


a) Microanálise da superfície por espectrometria de raios-X por dispersão de energia

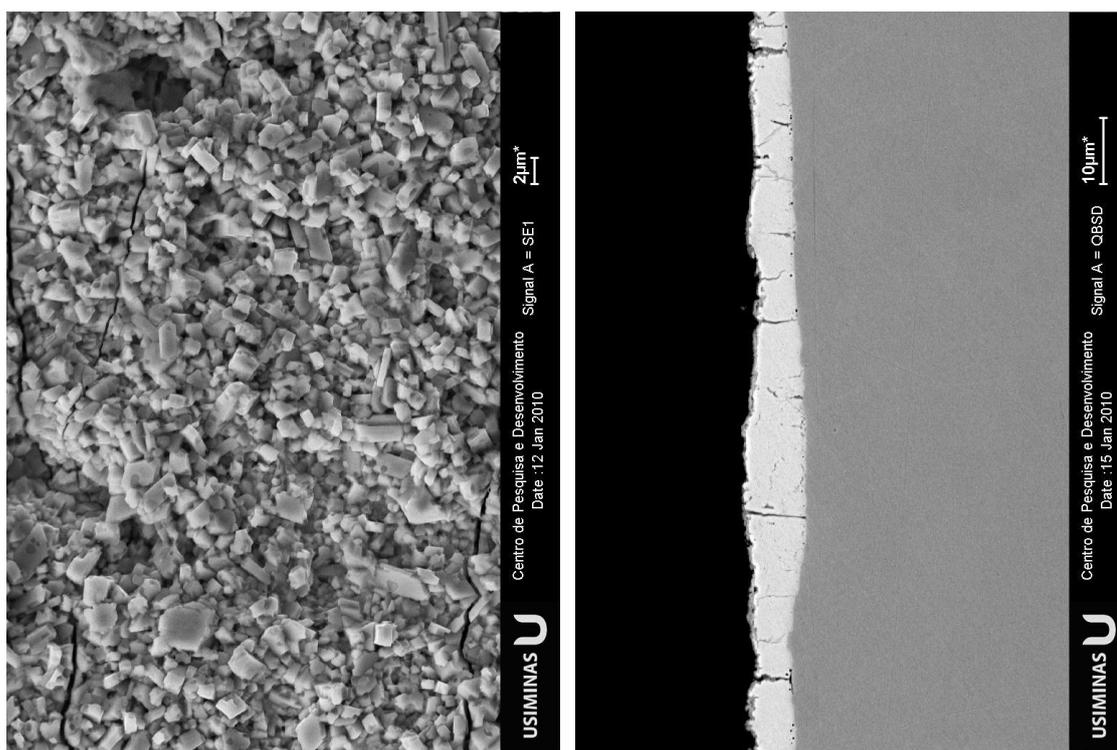


b) Aspecto geral do revestimento metálico c) Seção transversal do revestimento metálico

Figura 5.2 – Morfologia da superfície do revestimento metálico do aço GI, observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS).

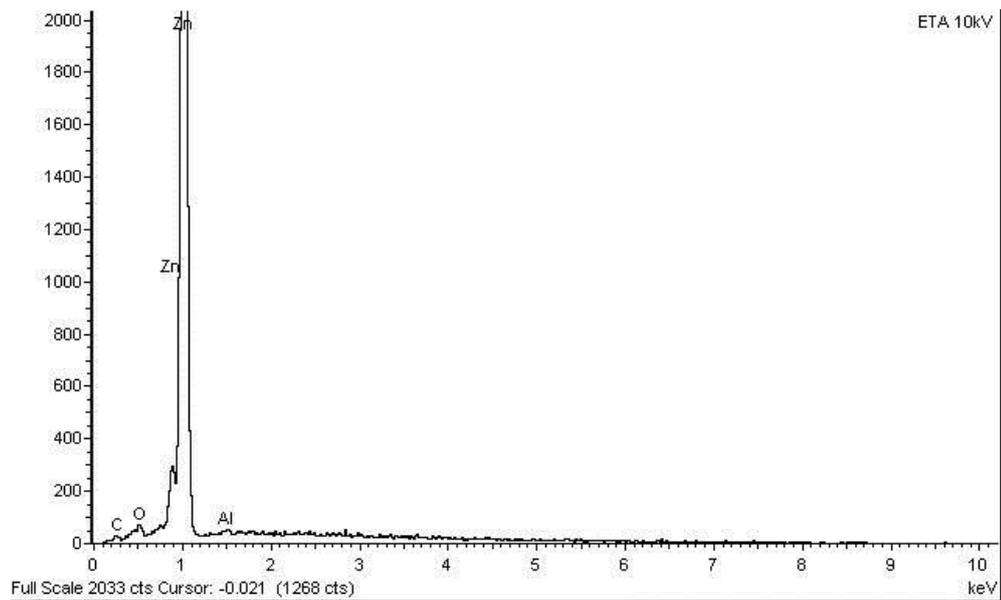


a) Microanálise da superfície por espectrometria de raios-X por dispersão de energia

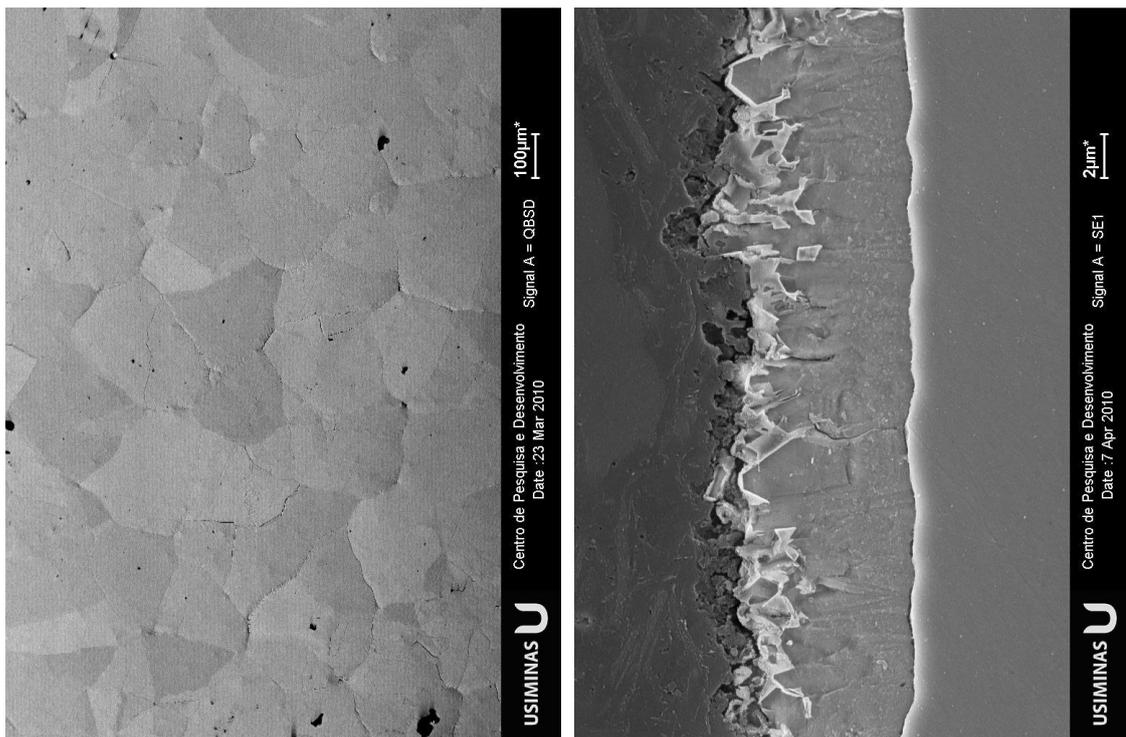


b) Aspecto geral do revestimento metálico c) Seção transversal do revestimento metálico

Figura 5.3 – Morfologia da superfície do revestimento metálico do aço GA, observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS).



a) Microanálise da superfície por espectrometria de raios-X por dispersão de energia



b) Aspecto geral do revestimento metálico

c) Seção transversal do revestimento metálico

Figura 5.4 – Morfologia da superfície do revestimento metálico do aço GA/Simulador, observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios-X com dispersão de energia (EDS).

5.2. Caracterização das Fases Intermetálicas

5.2.1. Dissolução coulométrica

Nas figuras 5.5 a 5.8 são mostradas as curvas de dissolução coulométrica do aço GA, variando-se a solução eletrolítica e a densidade de corrente, com objetivo se obter a melhor resolução de identificação de fases.

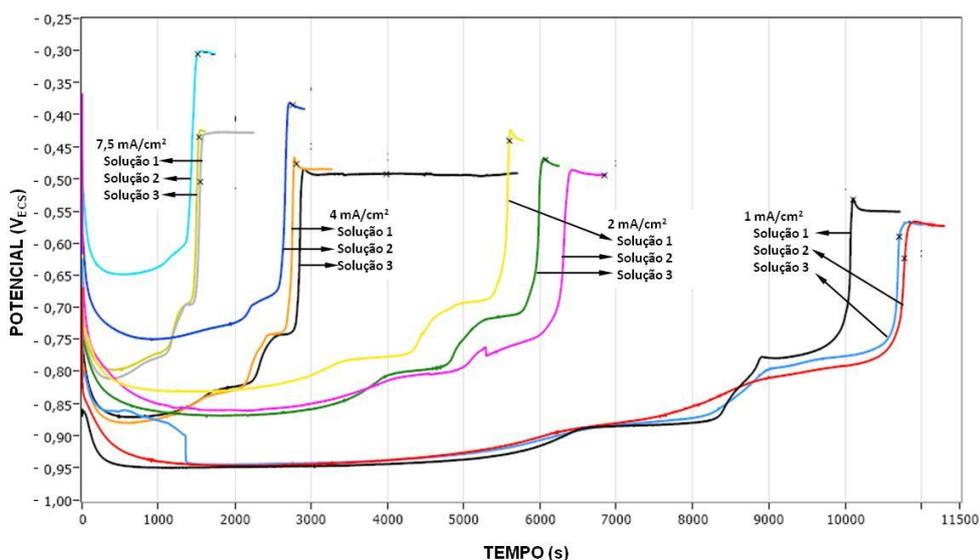


Figura 5.5 – Influência de soluções eletrolíticas 1, 2 e 3 (tabela 4.1) e de densidades de corrente de $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $7,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, na dissolução coulométrica de aço GA.

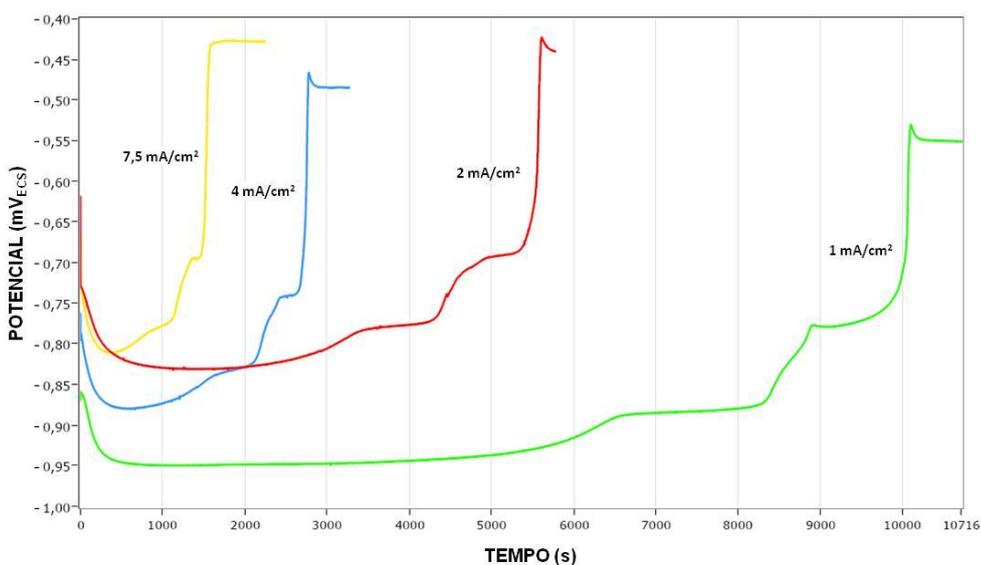


Figura 5.6 – Influência das densidades de corrente $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $7,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ na dissolução coulométrica de aço GA. Solução eletrolítica $2,73 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,27 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$ ⁽⁵⁷⁾, com pH 5,0.

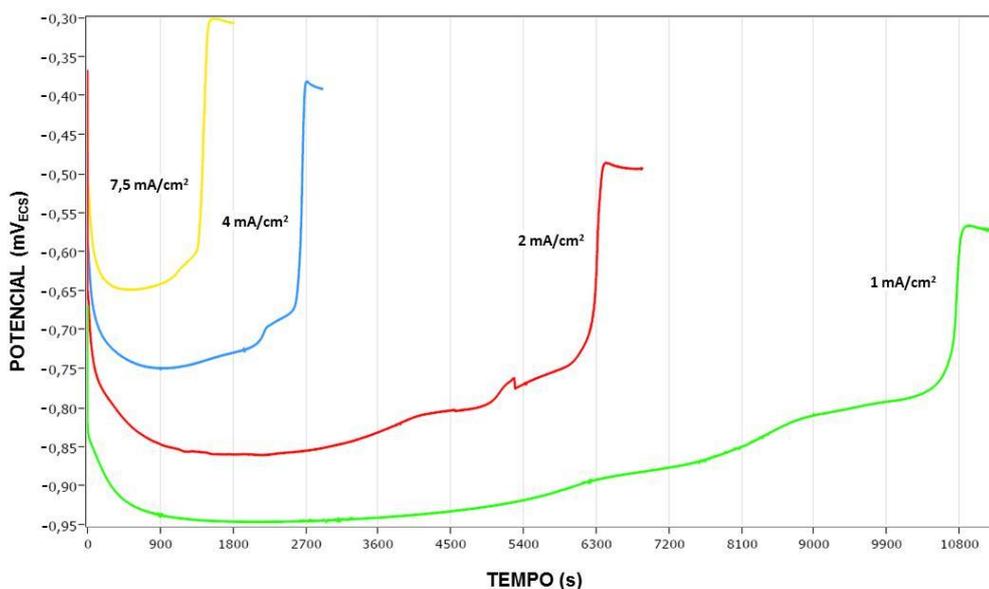


Figura 5.7 – Influência de densidades de corrente $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $7,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ na dissolução coulométrica de aço GA. Solução eletrolítica $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁵⁸⁾, com pH 5,5.

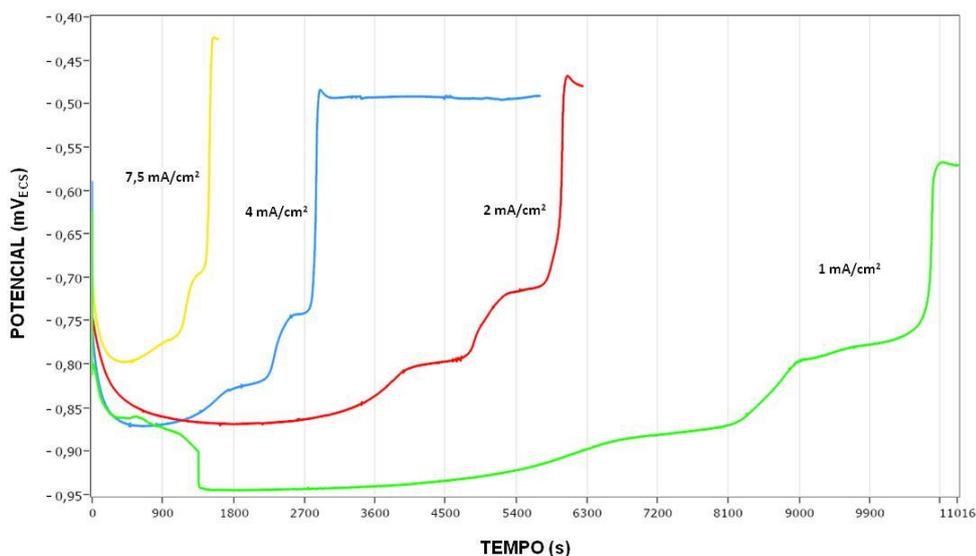


Figura 5.8 – Influência de densidades de corrente $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $7,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ na dissolução coulométrica de aço GA. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^(60,61), com pH 4,5.

A análise das curvas nas figuras 5.5 a 5.8, permitiu selecionar a densidade de corrente de $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e a solução eletrolítica $3,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, com valor de pH de 4,5, como aqueles que apresentam melhor resolução de “patamares” correspondentes às fases existentes no aço GA e com tempo de teste relativamente curto.

A influência do valor de pH na dissolução coulométrica do revestimento de aço GA empregando a solução eletrolítica e densidade de corrente selecionadas acima são mostradas na figura 5.9.

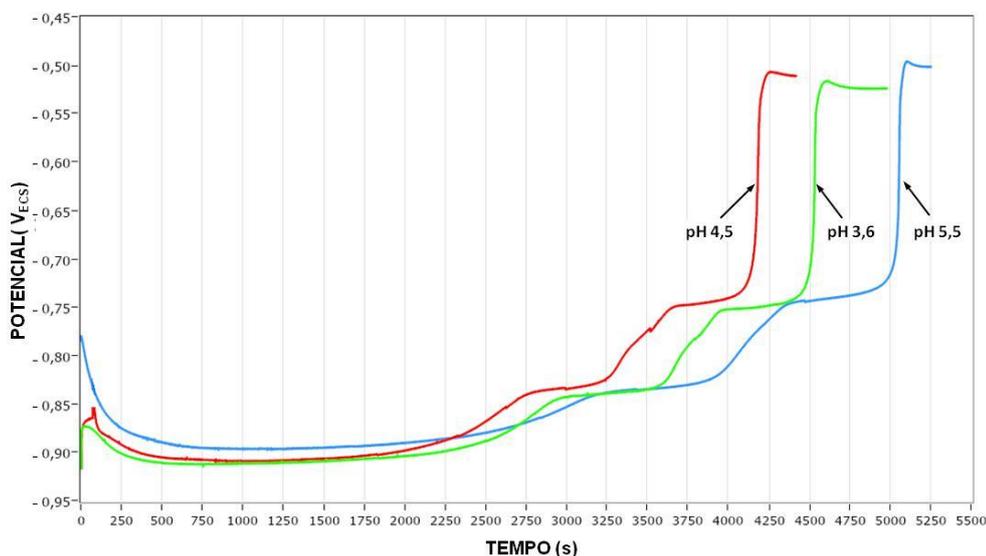


Figura 5.9 – Influência do valor de pH na dissolução coulométrica do aço GA. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^(60,61) e densidade de corrente de 2 mA.cm^{-2} .

Como se verifica na figura 5.9, o melhor valor de pH para dissolução do revestimento metálico de aços GA é de 4,5. Em valores de pH inferiores a esse, a dissolução do zinco é inibida devido à alta sobretensão de hidrogênio do zinco. A adsorção de átomos de hidrogênio na superfície do zinco inibe sua dissolução.

Em valores de pH superiores a 4,5 a acidez do meio não é suficiente para promover a dissolução do zinco. De acordo com o diagrama de Pourbaix para o sistema zinco-água a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a linha de equilíbrio entre a região de corrosão e a de passivação é próxima ao pH 6, para a concentração de $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$ de cátions de zinco. À medida que o pH aumentou para 5,5, o tempo de dissolução também aumentou, como é mostrado na figura 5.9.

Na figura 5.10 é mostrado o gráfico com curvas de reprodutibilidade para a dissolução coulométrica do aço GA na solução eletrolítica e densidade de corrente escolhidas: $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^(60,61), pH 4,5 e densidade de corrente de 2 mA.cm^{-2} . Segundo as curvas mostradas nessa figura, a reprodutibilidade do sistema é aceitável.

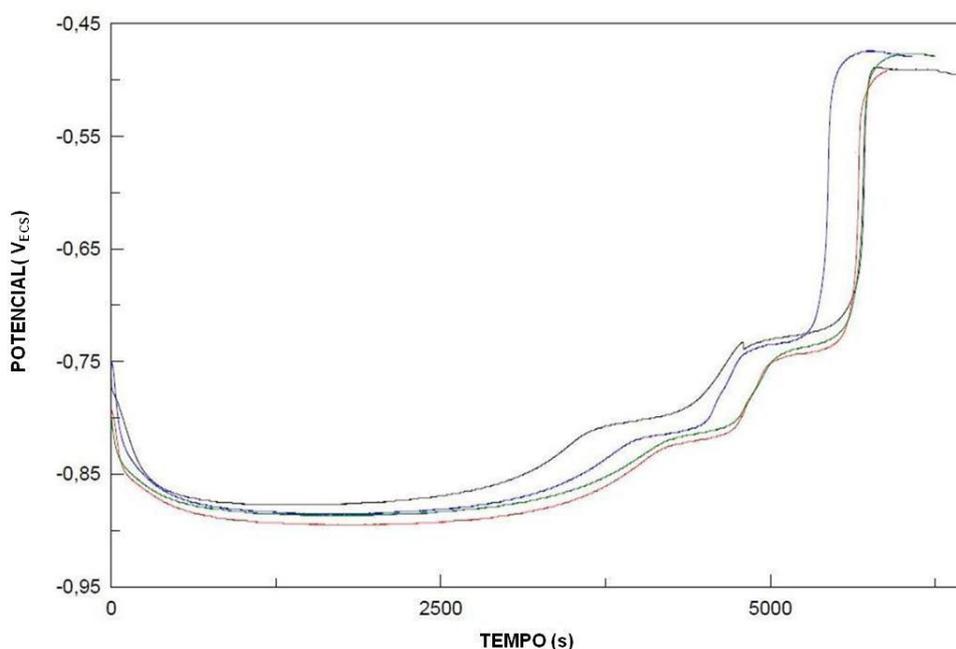


Figura 5.10 – Reprodutibilidade de curvas de dissolução coulométrica de aço GA. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^(60,61) pH 4,5 e densidade de corrente 2 mA.cm^{-2} .

Na figura 5.11 apresenta-se as curvas de dissolução coulométrica dos aços EG, GI, GA e GA/Simulador.

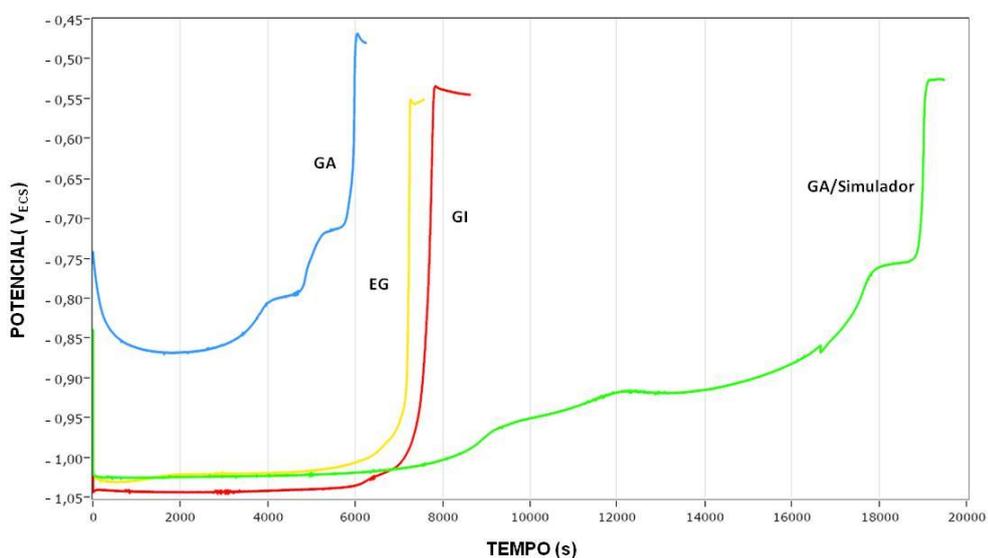


Figura 5.11 – Dissolução coulométrica dos aços EG, GI, GA e GA/Simulador. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH 4,5 e densidade de corrente de 2 mA.cm^{-2} .

Observa-se na figura 5.11 que as curvas dos aços EG e GI apresentam patamar único, caracterizando a dissolução de única fase predominante, nesse caso a eta

η (Zn), pois nesses aços a camada de zinco é praticamente pura, conforme mostrado na tabela 5.2.

Na curva do aço GA observa-se três patamares que caracterizam a dissolução das três fases presentes nesse aço (zeta, delta e gama), vide tabela 5.2. Na curva do aço GA/Simulador, o número de patamares são quatro, correspondentes a quatro fases presentes nesse aço, sendo uma de zinco hexagonal (ϵ) e três de ligas ferro-zinco (zeta, delta e gama). As fases obtidas no galvanizador piloto foram intencionalmente produzidas em função do tratamento térmico.

Os potenciais de dissolução das duas primeiras fases do aço galvanizado GA são superiores àqueles do aço GA/Simulador devido à maior quantidade de zinco no revestimento metálico do aço GA/Simulador (potencial misto), obtidas em função do tratamento térmico realizado. Nota-se que os valores dos potenciais da última fase no aço GA e GA/Simulador são mais próximos, pois essa fase sempre é minimizada na produção desses aços.

Nota-se, ainda, diferenças no potencial dos substratos metálicos dos aços GA e GA/Simulador, sendo atribuída à qualidade de cada um deles, aço IF com adições de titânio e nióbio e ultrabaixo carbono convencional. Além disso, destaca-se que a espessura da camada de revestimento dos aços GA/Simulador é maior que a do GA.

Na tabela 5.3 e nas figuras 5.12 e 5.13 tem-se os resultados do teste de dissolução coulométrica do revestimento metálico do aço GA e GA/Simulador.

Tabela 5.3 – Potencial eletroquímico e tempo de dissolução coulométrica de fases de aços GA e GA/Simulador.

Fase	Tipo de Aço			
	GA		GA/Simulador	
	Potencial (V)	Tempo dissolução de fase (s)	Potencial (V)	Tempo dissolução de fase (s)
η (Zn)	não tem	não tem	-0,997 a -1,013	4990
ζ (FeZn_{13})	-0,860 a -0,855	1000	-0,949 a -0,935	899
δ - (FeZn_7)	-0,808 a -0,798	810	-0,908 a -0,898	2687
Γ - ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$)	-0,721 a -0,716	368	-0,758 a -0,752	704

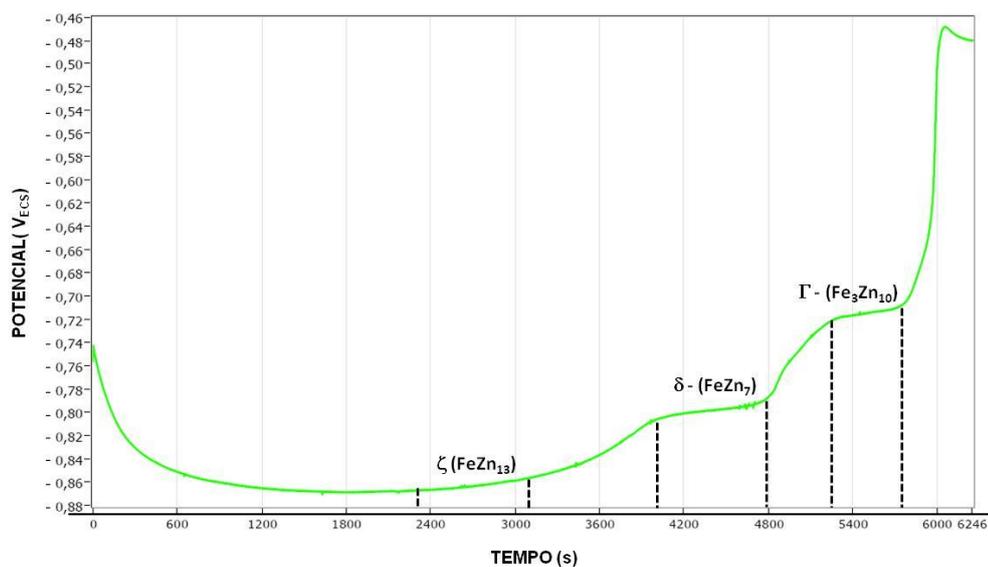


Figura 5.12 – Curva de dissolução coulométrica do aço GA, indicando as fases intermetálicas intermediárias de Fe-Zn presentes no revestimento metálico desse aço.

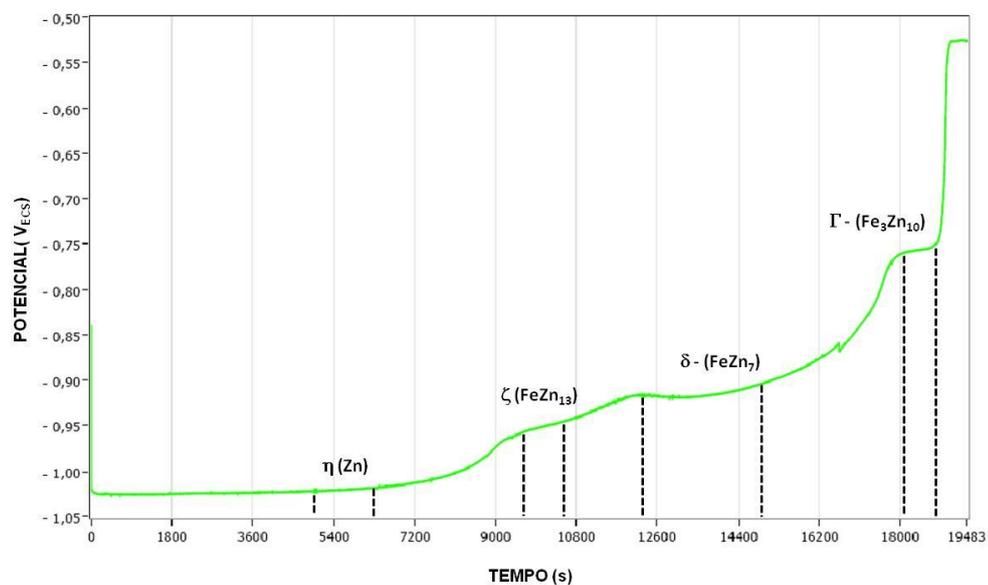


Figura 5.13 – Curva de dissolução coulométrica do aço GA/Simulador, indicando as fases intermetálicas intermediárias de Fe-Zn presentes no revestimento metálico desse aço.

Observa-se que os potenciais de fases Fe-Zn da camada galvanizada obtida em escala industrial são superiores aos potenciais de fases intermetálicas intermediárias de Fe-Zn obtidas no galvanizador piloto, em função do maior teor de ferro da camada de revestimento metálico desses aços. As fases Fe-Zn obtidas usando-se o galvanizador piloto contêm maior teor de zinco em função da massa de revestimento metálico e do tratamento térmico planejado para esse revestimento (figura 4.1).

Para o aço GA a fase delta predomina dentre as fases Fe-Zn, resultado esse confirmado por técnica de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer. No caso do aço GA/Simulador a quantidade de fase delta é relativamente menor, pois se tem mais fase zeta e eta.

5.2.2. Voltametria anódica

As curvas obtidas nos testes de voltametria anódica feitos com o aço GA, usando-se solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH 4,5 e velocidades de varredura: $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$, $0,02 \text{ mV.s}^{-1}$ e $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, são mostradas na figura 5.14.

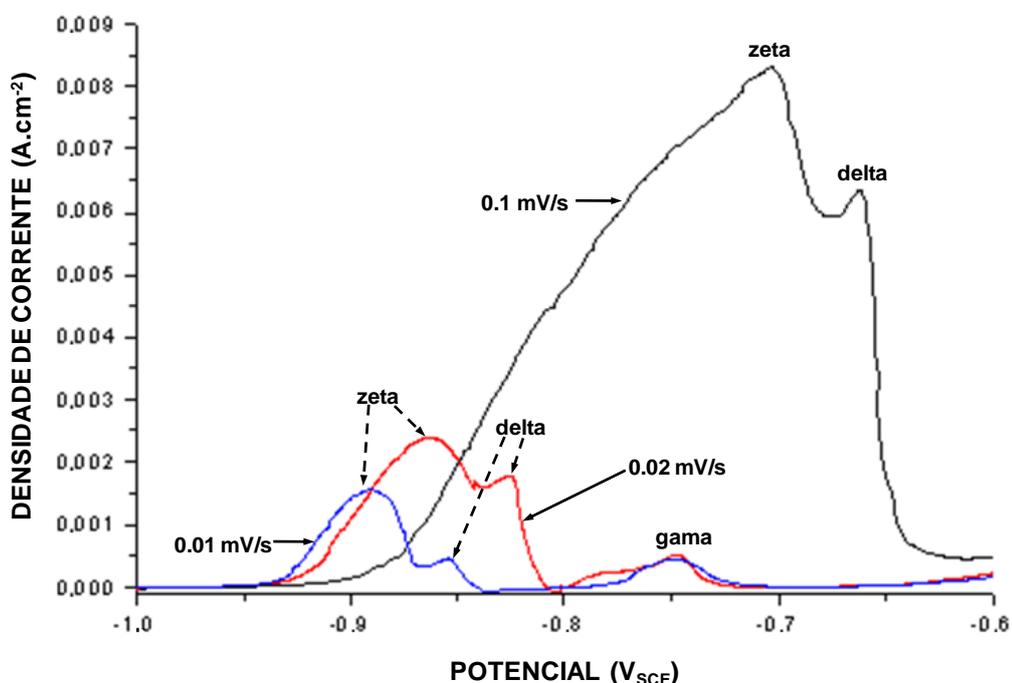


Figura 5.14 – Curvas de voltametria anódica de aço GA indicando as fases intermetálicas de ferro-zinco presentes. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH 4,5 e velocidades de varredura de $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$, $0,02 \text{ mV.s}^{-1}$ e $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$.

O aumento da velocidade de varredura deslocou as curvas voltamétricas anódicas para maiores valores de potenciais, conforme mostrado na figura 5.14. A curva obtida com velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ além de ser a mais deslocada na direção de valores mais altos do potencial, gerou também perda de resolução, sendo que alguns picos de potencial relacionados às fases Fe-Zn não foram registrados. Para velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, o tempo de resposta do sistema à mudança no potencial é muito curto e a densidade da corrente não estabiliza, atingindo valores

bem superiores aos de outras curvas com menor taxa de varredura. Nogueira *et alii*⁽⁶²⁾ relatam que a velocidade de varredura em testes de voltametria anódica deve ser suficientemente baixa para que se conclua a dissolução de uma fase antes de se iniciar a da fase seguinte.

Para melhor compreensão da influência da velocidade de varredura foi removida a curva relativa à velocidade de $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ da figura 5.14 e o resultado é apresentado na figura 5.15.

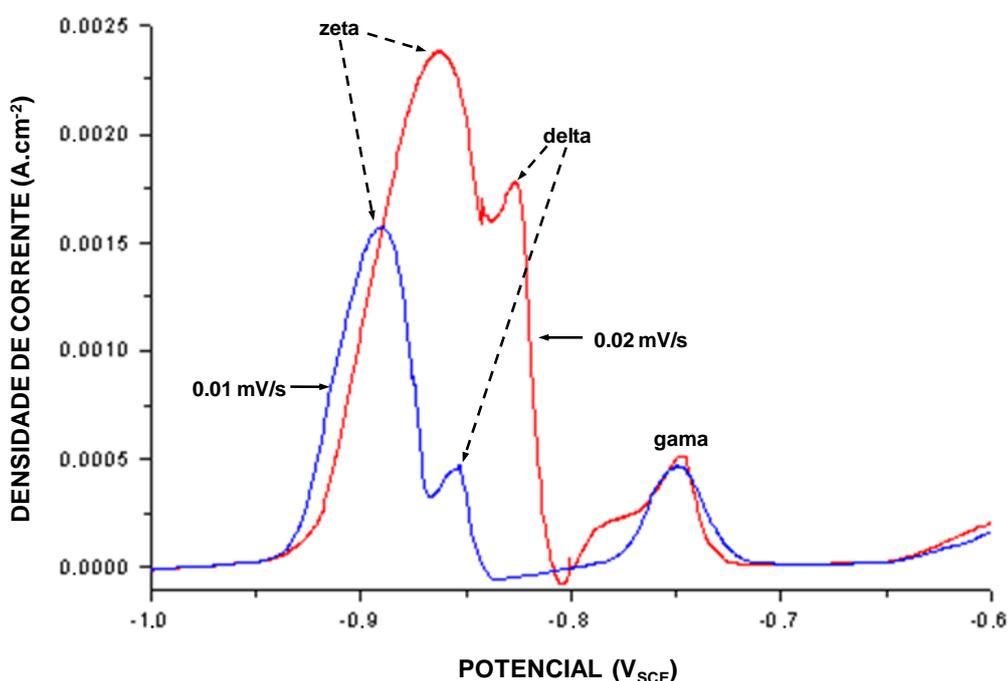


Figura 5.15 – Curvas de voltametria anódica do aço GA indicando fases intermetálicas Fe-Zn presentes. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH 4,5 e velocidades de varredura: $0,01 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $0,02 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

De acordo com os resultados de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer, a fase predominante da camada de revestimento do aço GA é a delta. As curvas de voltametria obtidas às taxas de varredura de $0,01 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $0,02 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ apresentaram picos de fase zeta com maior densidade de corrente, porém em função dos resultados de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer, o pico identificado como fase zeta na voltametria deve ser oriundo da dissolução de uma mistura de fases zeta e delta. Os voltamogramas indicaram que os picos das fases zeta e delta são bastante próximos, inclusive, antes do término da dissolução da primeira fase já ocorre o início

da dissolução da segunda fase, indicando a existência de interpenetração de fases Fe-Zn em dada superfície.

As curvas mostradas na figura 5.16 são de testes de voltametria anódica com o aço GA variando o valor de pH, 3,6 e 4,5, da solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e com velocidade de varredura de $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$.

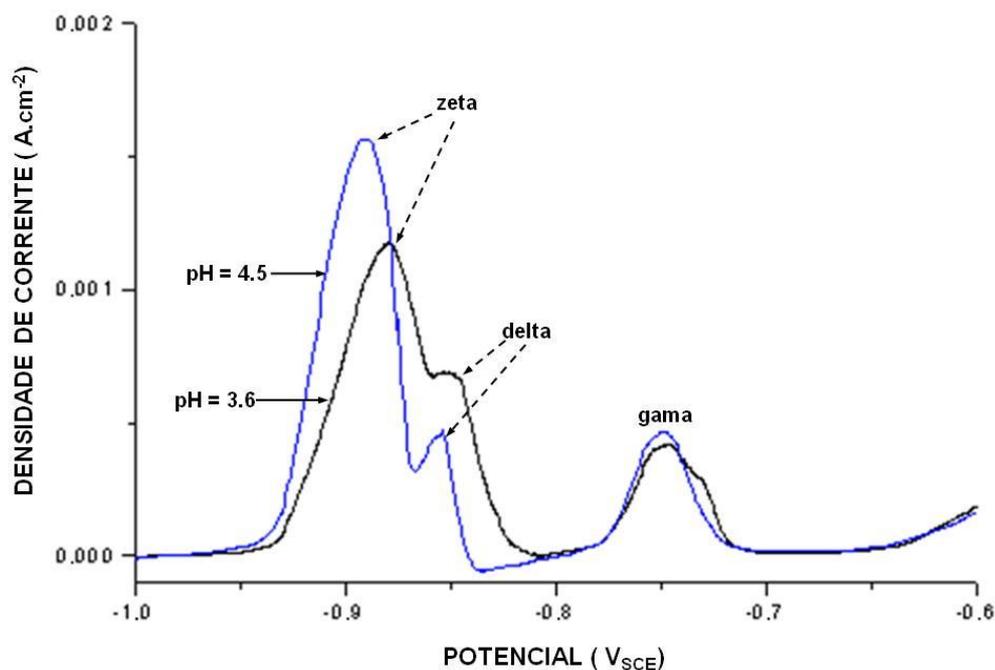


Figura 5.16 – Curvas de voltametria anódica de aço GA indicando a influência de valor de pH de 3,6 e 4,5 na posição de picos de fases intermetálicas de Fe-Zn presentes no aço GA. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, e velocidade de varredura $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$.

Com valor de pH menor as densidades de corrente de fases zeta e delta foram também menores, devido à inibição de dissolução de zinco em eletrólitos com elevada concentração de íons H^+ . A adsorção de átomos de hidrogênio na superfície do zinco inibe a dissolução de zinco em baixos valores de pH.

5.2.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Nas figuras 5.17 a 5.20 são apresentados os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist, Bode, Nyquist simulado e circuito elétrico equivalente) para os aços EG, GI, GA em solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ensaiado à temperatura ambiente.

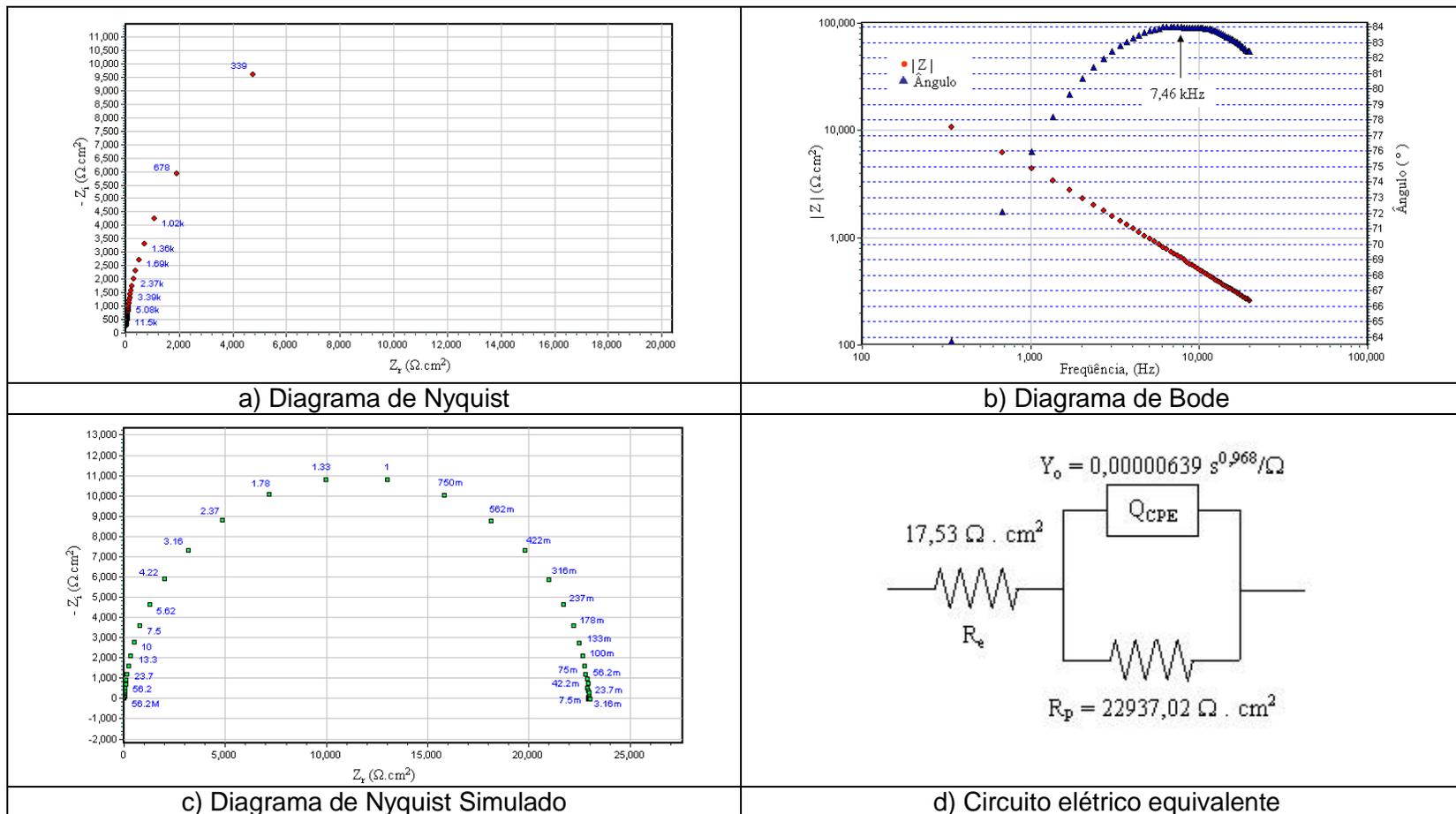


Figura 5.17 – Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço EG. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mol.L⁻¹, à temperatura ambiente.

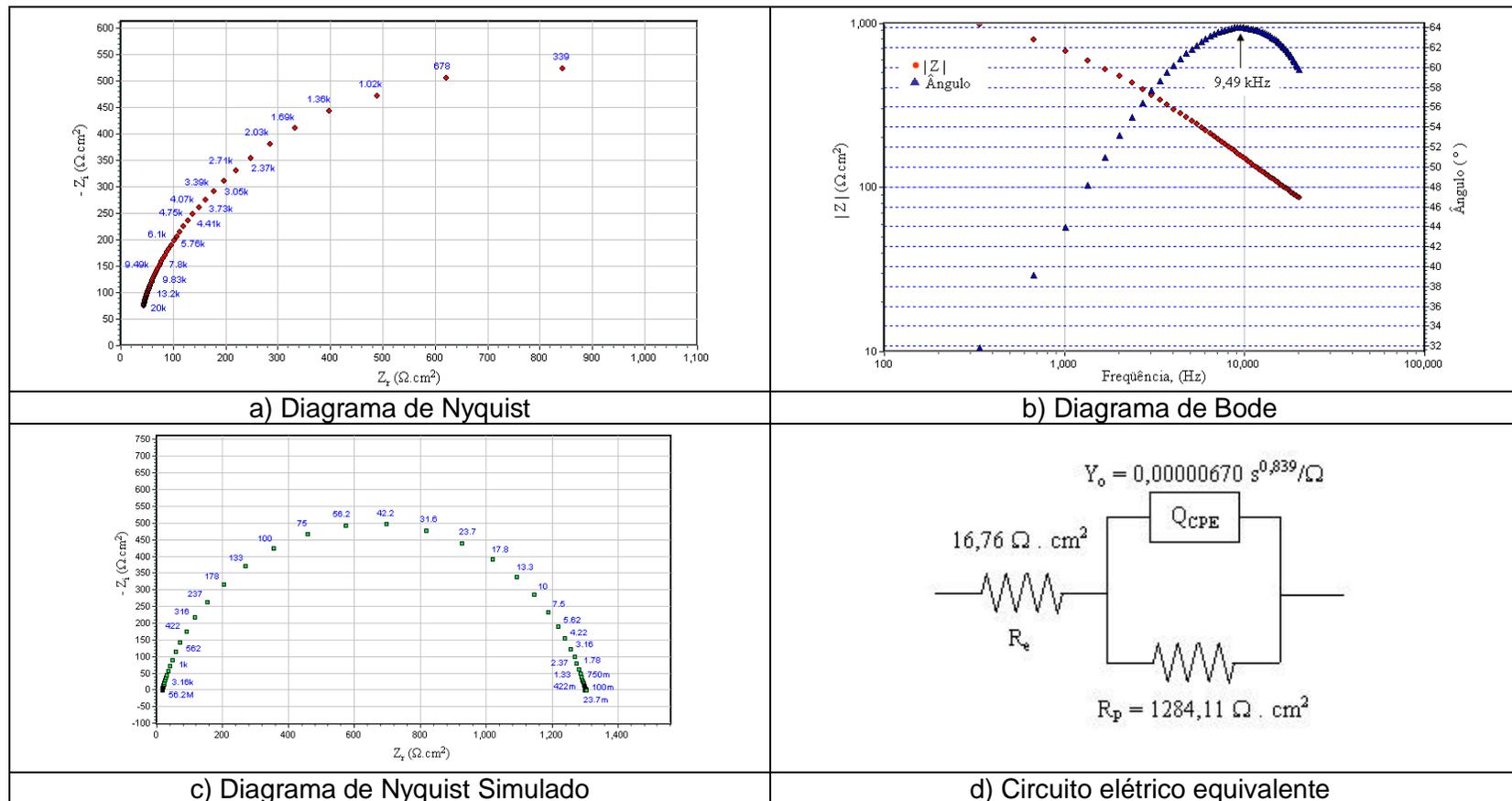


Figura 5.18 – Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço GI. Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mol.L⁻¹, à temperatura ambiente.

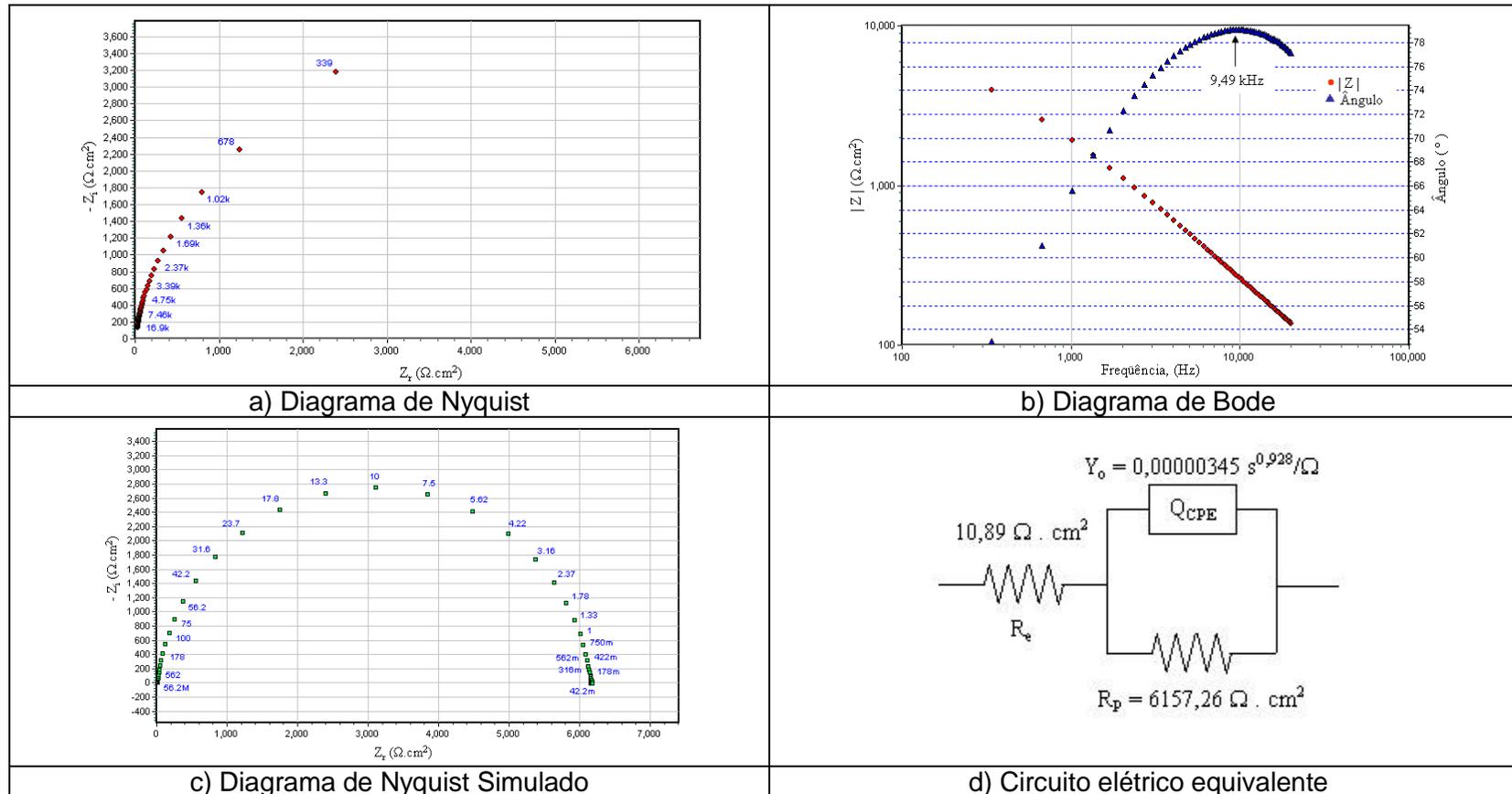


Figura 5.19 – Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço GA. Solução eletrolítica 3,42 mol.L⁻¹ NaCl + 0,35 mol.L⁻¹ ZnSO₄.7H₂O mol.L⁻¹, à temperatura ambiente.

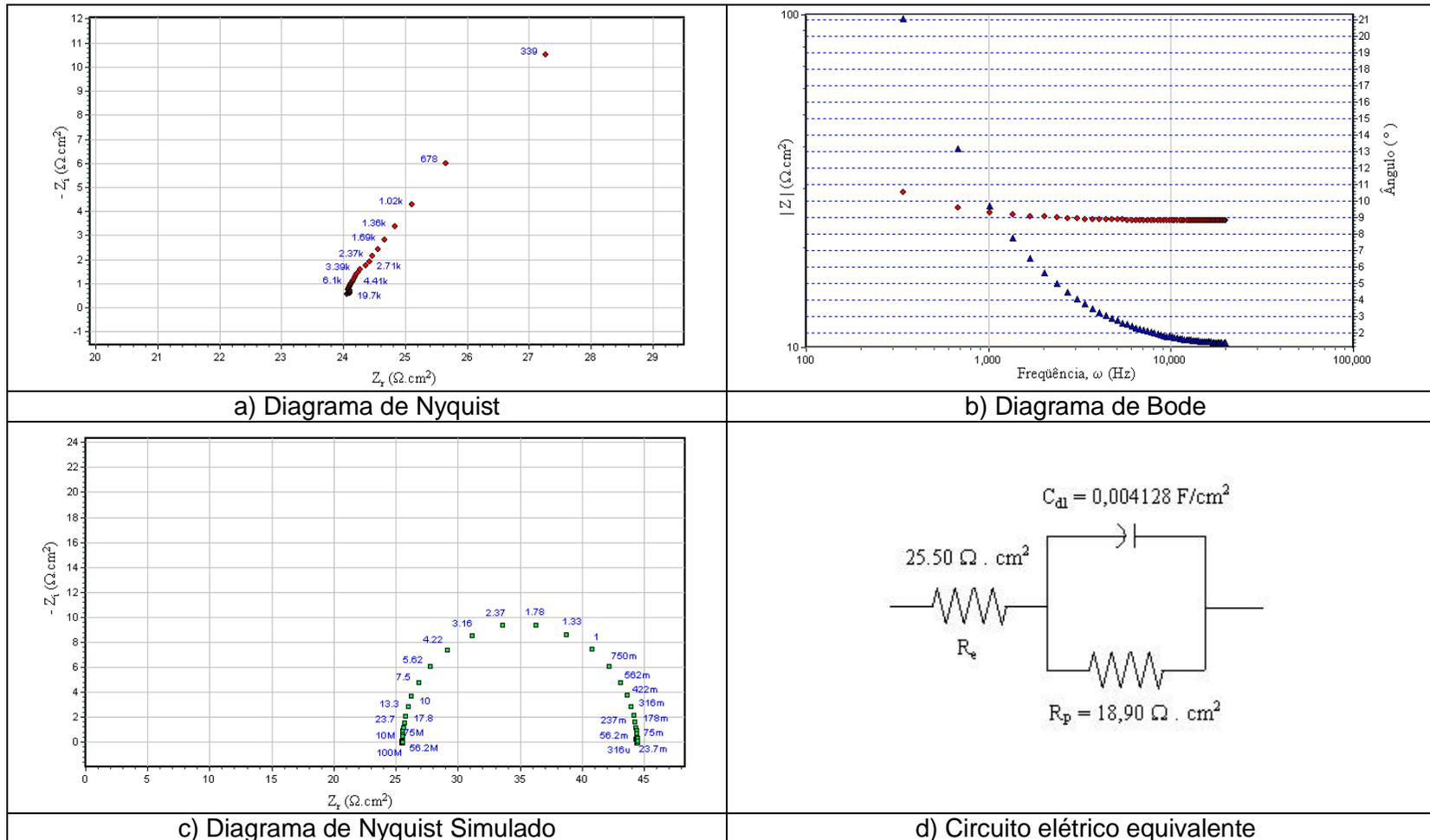


Figura 5.20 – Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço GA (após dissolução total de fases). Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mol.L^{-1} , à temperatura ambiente.

Na figura 5.17 a é mostrado o diagrama de Nyquist experimental, indicando a possibilidade de um único semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga (elétron) na interface metal/solução eletrolítica, com reação de corrosão do tipo $\text{Me}_{(s)} \rightarrow \text{Me}^{n+}_{(aq)} + n e^-$, caracterizado pelo elemento capacitivo interfacial, C_{dl} , a capacitância da dupla camada eletroquímica⁽⁷⁴⁾.

O diagrama apresentado na figura 5.17 b corrobora a existência de apenas um arco capacitivo, como pode ser visto na curva $|Z|$, identificada pelo símbolo (●), onde mostra-se que existe apenas uma inflexão na inclinação da curva, conforme sugerido na literatura⁽⁷⁴⁾. Por fim, nas figuras 5.17 c e 5.17 d são apresentados, respectivamente, o gráfico de simulação e o circuito elétrico equivalente, representativo do sistema em corrosão.

Na figura 5.18 a, o diagrama de Nyquist experimental indica a possibilidade de único semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga (elétron) na interface metal/solução eletrolítica.

O diagrama apresentado na figura 5.18 b corrobora a existência de apenas um arco capacitivo, como pode ser visto na curva $|Z|$, identificada pelo símbolo (●), onde mostra-se a existência de apenas uma inflexão na inclinação da curva, conforme sugerido na literatura⁽⁷⁴⁾. Nota-se na curva ângulo versus frequência apenas um ponto de máximo, indicando a frequência máxima ($f_{\text{max}} = 9,49 \text{ kHz}$) de perturbação do equilíbrio, na interface metal/solução eletrolítica e a presença de apenas um semicírculo.

Por fim, nas figuras 5.18 c e 5.18 d são apresentados, respectivamente, o gráfico da simulação e o circuito elétrico equivalente, representativo do sistema em corrosão.

Na figura 5.19 a pelo diagrama de Nyquist experimental nota-se um único semicírculo característico do processo de cinética de reação por transferência de carga (elétron) na interface metal/meio solução eletrolítica.

O diagrama apresentado na figura 5.19 b comprova a existência de apenas um arco capacitivo, como pode ser visto na curva $|Z|$, identificada pelo símbolo (●), onde é mostrada a existência uma única inflexão na inclinação da curva, conforme sugerido na literatura⁽⁷⁴⁾. Nota-se na curva ângulo versus frequência apenas um ponto de máximo, indicando a frequência máxima ($f_{\text{max}} = 9,49 \text{ kHz}$) de perturbação do equilíbrio, na interface metal/solução, e a presença de apenas um semicírculo.

Apresenta-se nas figuras 5.19 c e 5.19 d, respectivamente, o gráfico da simulação e o circuito elétrico equivalente, representativo do sistema em corrosão.

De acordo com as curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica apresentadas anteriormente obteve-se os valores mostrados na tabela 5.4.

Na figura 5.20 a é mostrado o diagrama de Nyquist experimental, indicando a presença de dois semicírculos característicos: o primeiro, possivelmente, é característico de processo de cinética de reação por transferência de carga (elétron) na interface metal-meio corrosivo, com uma reação de corrosão do tipo $\text{Me}_{(s)} \rightarrow \text{Me}^{n+}_{(aq)} + n e^-$; porém, devido ao rápido esgotamento dos íons presentes na interface, surge um segundo arco capacitivo, gerado pelo mecanismo de difusão iônica e, portanto, o processo corrosivo não mais dependente apenas do potencial da reação eletroquímica passando agora ser controlado pela difusão.

O diagrama apresentado na figura 5.20 b, ao contrário dos resultados anteriores para os aços EG, GA e GI, não mostram com clareza a existência de dois arcos capacitivos, como pode ser visto na curva $|Z|$, identificada pelo símbolo (●). Fazendo uma ampliação da figura, nota-se a possível presença de dois arcos capacitivos. Por isso, fez-se a simulação para um arco capacitivo e os resultados são mostrados nas figuras 5.20 c e 5.20 d, representativo do sistema em corrosão.

Na tabela 5.4 apresenta-se a resistência do eletrólito e a resistência à polarização dos aços EG, GI, GA e substrato metálico (exposição total) em solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 5.4 – Resistência do eletrólito e resistência à polarização de aços EG, GI, GA e substrato metálico (exposição total). Solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Aço	Resistência do Eletrólito – R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Resistência à Polarização – R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
EG	17,5	22937
GI	16,8	1284
GA	10,9	6157
Dissolução Total	25,5	18,90

O eletrólito apresentou resistência de $17,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ em média, sendo uma solução com boa condutividade. Considerando-se resistividade de $17,5 \Omega \cdot \text{cm}$, a condutividade será $0,057 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. A condutividade da água pura é de $5,5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Nesse meio eletrolítico, o aço EG apresentou o melhor comportamento frente à corrosão. Como citado no item 3.3, os cristais de zinco que caracterizam o revestimento do aço EG são finos, uniformes, formando um revestimento compacto⁽⁷⁵⁾. Comparando-se os aços GA e GI, verifica-se que o aço GA apresentou uma melhoria na sua resistência à corrosão no meio em questão.

O substrato de aço carbono apresenta uma resistência à polarização bem inferior a dos aços recobertos, o que era esperado, principalmente devido à agressividade da solução eletrolítica empregada nestes ensaios.

Na tabela 5.5 é apresentada a resistência do eletrólito e a resistência à polarização das fases gama (Γ), delta (δ) e zeta (ζ) expostas em solução eletrolítica $3,42 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 5.5 – Resistência do eletrólito e resistência à polarização de fases zeta (ζ), delta (δ) e gama (Γ) expostas em solução eletrolítica de $3,42 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Aço	Resistência do Eletrólito – Re ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Resistência à Polarização – Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Fase zeta (ζ)	27,8	$7,9 \cdot 10^5$
Fase delta (δ)	27,0	$2,0 \cdot 10^5$
Fase gama (Γ)	25,5	$3,0 \cdot 10^5$

A resistência média do eletrólito foi de $27 \Omega \cdot \text{cm}^2$. A fase zeta apresentou uma maior resistência à polarização do que as demais fases. A fase zeta possui uma maior concentração de zinco do que as fases delta e gama. Apesar de o zinco ter um potencial de redução padrão menor do que o ferro, em meio ácido, o zinco pode ter um comportamento mais nobre do que o ferro devido à alta sobre voltagem de hidrogênio apresentada pelo zinco. O zinco adsorve mais fortemente os átomos de hidrogênio gerados na reação catódica, inibindo o processo catódico e a reação global de dissolução.

De acordo com os resultados de difração de raios-X a superfície associada à fase delta contém 17% da fase delta, 9% de zeta, e 74% de gama. A superfície associada à fase gama contém apenas gama, de acordo com a análise de difração de raios-X. Os resultados bastante próximos de resistência à polarização obtidos para as fases delta e gama podem ser explicados pela ocorrência predominante de fase gama em ambas as superfícies destas amostras.

5.2.4. Método da polarização linear

Na tabela 5.6 são mostrados os resultados do potencial de corrosão e resistência à polarização dos aços GA e GA/Simulador obtidos pelo método da polarização linear.

Tabela 5.6 – Potencial de corrosão e resistência à polarização dos aços GA e GA/Simulador.

Aço	Solução Eletrolítica	Potencial de Corrosão (V_{ECS})	Resistência à Polarização – R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
GA Industrial	NaCl 0,06 mol.L ⁻¹	-0,859	2749,30
	NaCl 0,6 mol.L ⁻¹	-0,970	588,38
	3,42 mol.L ⁻¹ de NaCl e 0,35 mol.L ⁻¹ de ZnSO ₄ .7H ₂ O	-0,969	202,07
GA/Simulador	NaCl 0,06 mol.L ⁻¹	-1,023	1332,10
	NaCl 0,6 mol.L ⁻¹	-1,101	448,97
	3,42 mol.L ⁻¹ de NaCl e 0,35 mol.L ⁻¹ de ZnSO ₄ .7H ₂ O	-1,066	60,29

Foram obtidos valores de resistência à polarização usando-se o método da polarização linear, que assim como a impedância é um método não destrutivo, mas diferentemente da impedância emprega corrente contínua e frequência zero.

Novamente se observa que o aço GA apresentou maiores valores do potencial de corrosão, devido ao maior teor de ferro na camada de revestimento metálico. Da mesma forma, o GA apresentou maiores valores da resistência à polarização nos meios eletrolíticos estudados, evidenciando sua maior resistência a corrosão nestes eletrólitos. Dentre os eletrólitos estudados, o meio mais agressivo foi a solução eletrolítica 3,42 mol.L⁻¹ de NaCl e 0,35 mol.L⁻¹ de ZnSO₄.7H₂O.

No caso do aço GA, foi feita análise por espectroscopia de impedância eletroquímica em meio de $3,42 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl e $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, obtendo um valor de R_p de $6000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Usando-se a técnica de polarização linear, o valor obtido foi de uma ordem de grandeza menor.

5.2.5. Difratometria de raios-X

O difratograma apresentado na figura 5.21 indica a presença das fases zeta, delta e gama na amostra do aço GA antes da dissolução eletroquímica. O pico de maior intensidade do difratograma mostra que a fase delta é predominante, tendo-se na sequência as fases gama e zeta.

O resultado da taxa de contagem apresentado na Tabela 5.7 mostra que, ao se realizar a dissolução coulométrica para expor as fases Fe-Zn, sempre ocorre a retirada das três fases presentes no revestimento, não se conseguindo retirar uma única fase de cada vez, o que mostra que não há um limite bem definido entre essas fases.

Apenas a superfície associada a fase gama apresentou esta como única fase identificada.

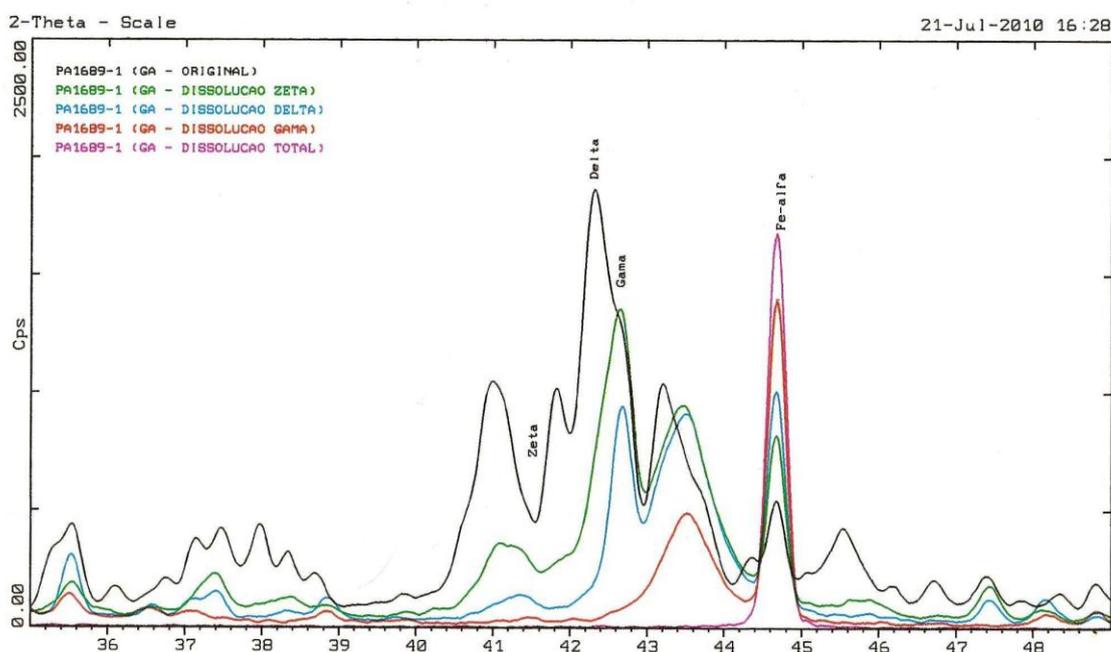


Figura 5.21 – Difrátograma de raios-X do aço GA com o revestimento original, as fases zeta, delta, gama e o substrato expostos.

Tabela 5.7 – Taxa de contagem (cps) que gerou o difratograma da Figura 5.21

Amostra	Fases	Taxa de contagem (cps)
Original	zeta	49
	delta	303
	gama	134
Exposição fase zeta ζ (FeZn_{13})	zeta	18
	delta	43
	gama	123
Exposição fase delta δ - (FeZn_7)	zeta	11
	delta	20
	gama	88
Exposição fase gama Γ - ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$)	zeta	não tem
	delta	não tem
	gama	14
Exposição substrato	zeta	não tem
	delta	não tem
	gama	não tem

5.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de raios X com dispersão de energia (EDS)

As morfologias obtidas no aço GA antes e após a remoção de cada fase encontram-se nas figuras 5.22 a 5.26.

A presença de cristais em forma de bastão característicos da fase zeta (ζ), e cristais colunares típicos da fase delta (δ), podem ser observados na figura 5.22. A figura 5.23 apresenta a superfície da fase zeta com cristais em forma de bastonetes. De acordo com os resultados da difração de raios X, a superfície associada a fase zeta na verdade apresenta ainda as fases delta e gama. A superfície representada na figura 5.24 correspondente a fase delta contém também a mistura das fases zeta e gama. A mistura de cristais colunares e em forma de bastão pode ser identificada nas figuras 5.23 e 5.24. Na superfície associada a fase gama, não foram observados cristais definidos, mas uma superfície uniforme.

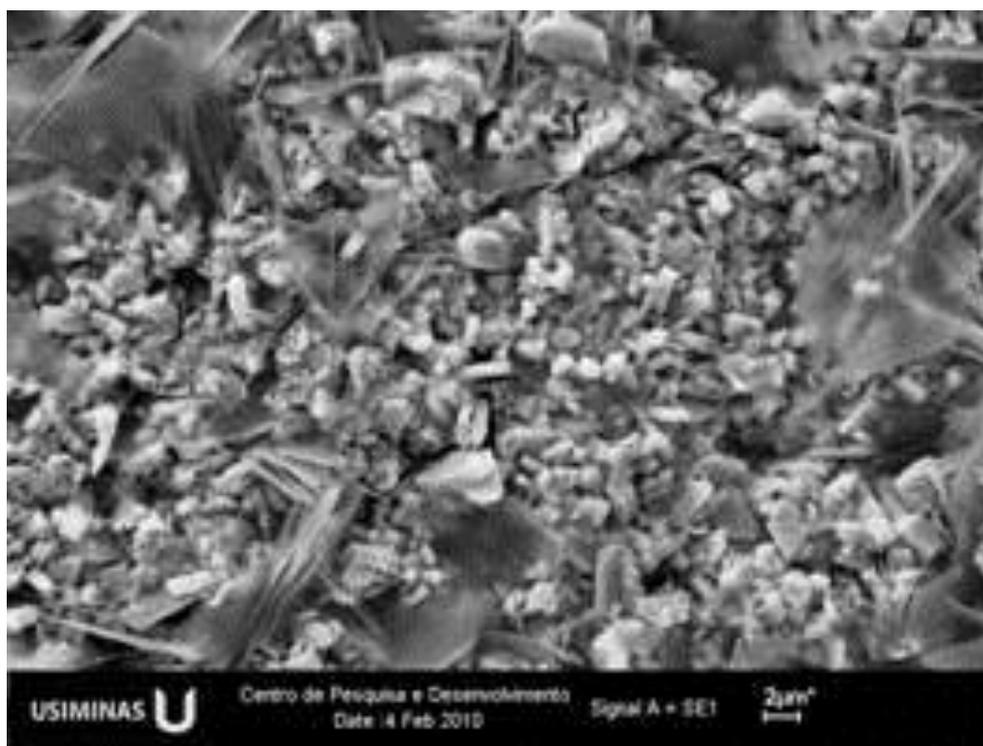


Figura 5.22 – Morfologia típica de revestimento metálico de aço GA antes de dissolução coulométrica de cada fase.

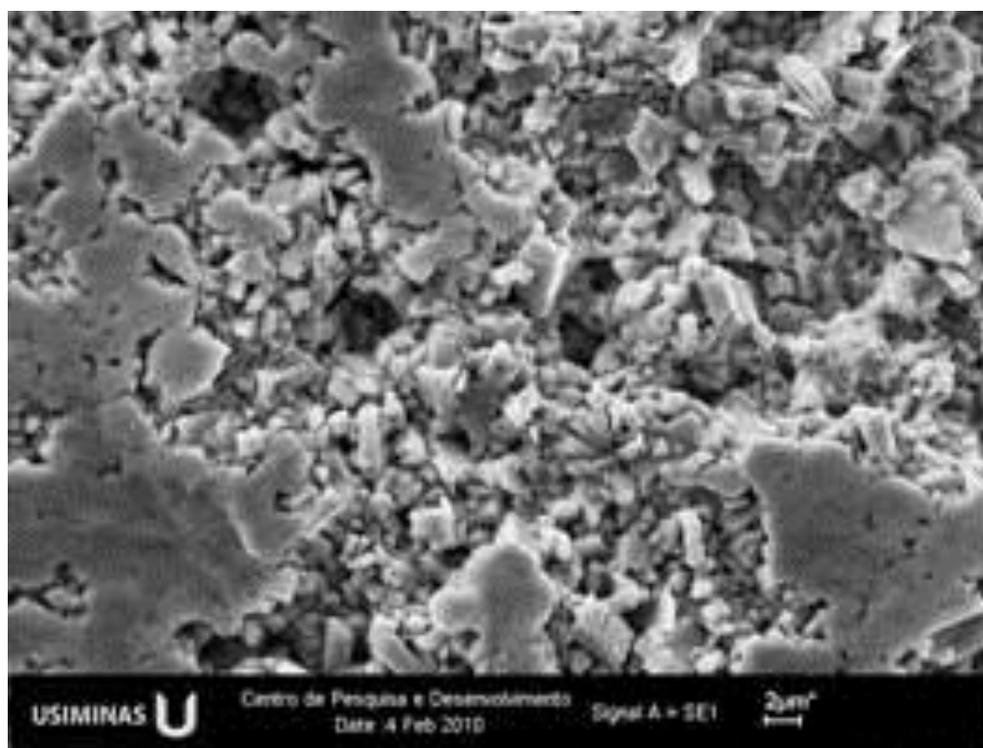


Figura 5.23 – Morfologia típica de revestimento metálico de aço GA após dissolução coulométrica com exposição de fase zeta - ζ .

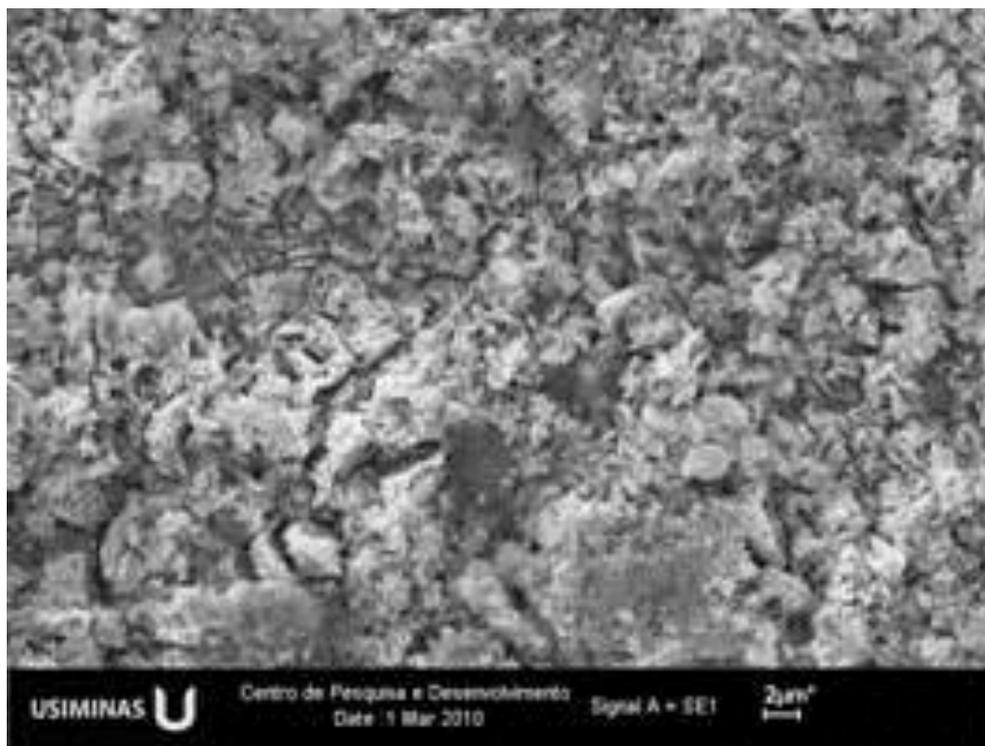


Figura 5.24 – Morfologia típica de revestimento metálico de aço GA após dissolução coulométrica com exposição de fase delta - δ .

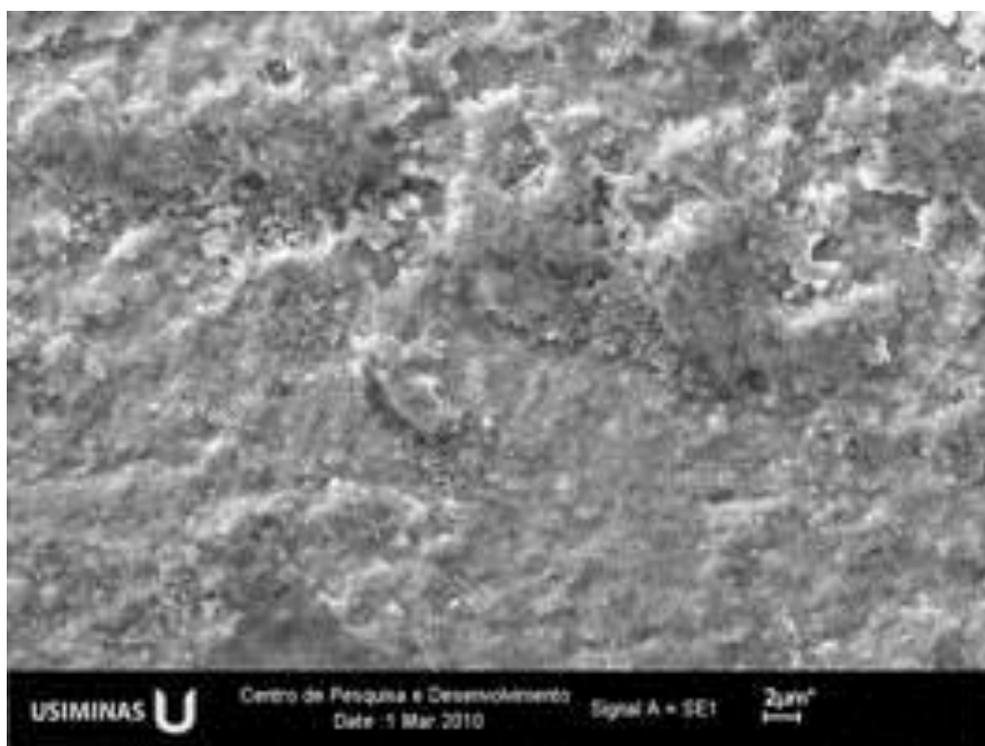


Figura 5.25 – Morfologia típica de revestimento metálico de aço GA após dissolução coulométrica com exposição de fase gama - Γ .

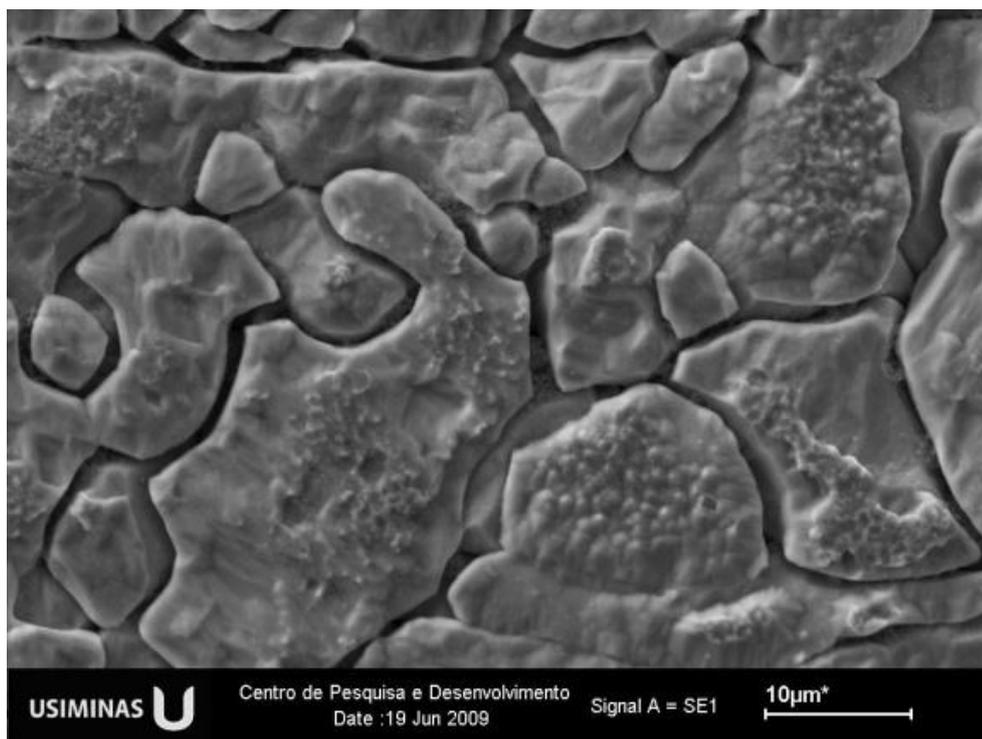


Figura 5.26 – Morfologia típica de revestimento metálico de aço GA após dissolução coulométrica com exposição de substrato metálico.

Na figura 5.27 mostra-se a seção do aço GA observada por microscopia eletrônica de varredura. A amostra foi preparada via polimento abrasivo.

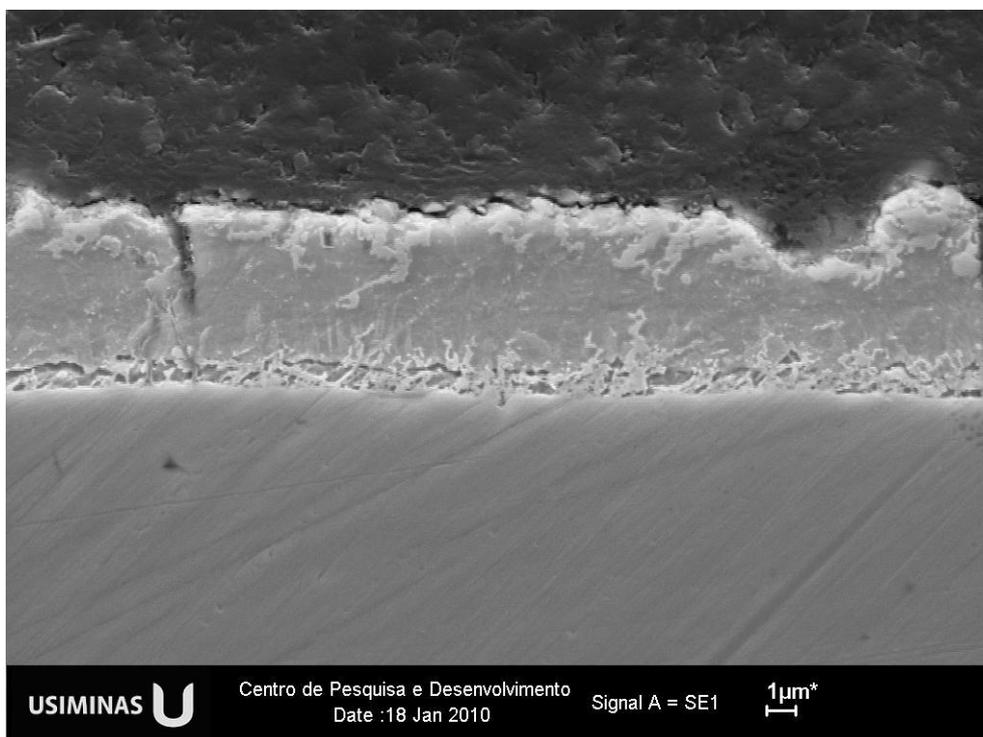


Figura 5.27 – Seção de aço GA observada por microscopia eletrônica de varredura, onde a amostra foi preparada via polimento abrasivo.

Evidencia-se na figura 5.27 a ocorrência das reações exotérmicas entre o zinco e o ferro (*outbursts reactions*) e trincas devido a contração do revestimento metálico durante seu rápido resfriamento.

Na figura 5.28 é mostrada a seção do aço GA observada por microscopia eletrônica de varredura, onde a amostra foi preparada via polimento iônico.

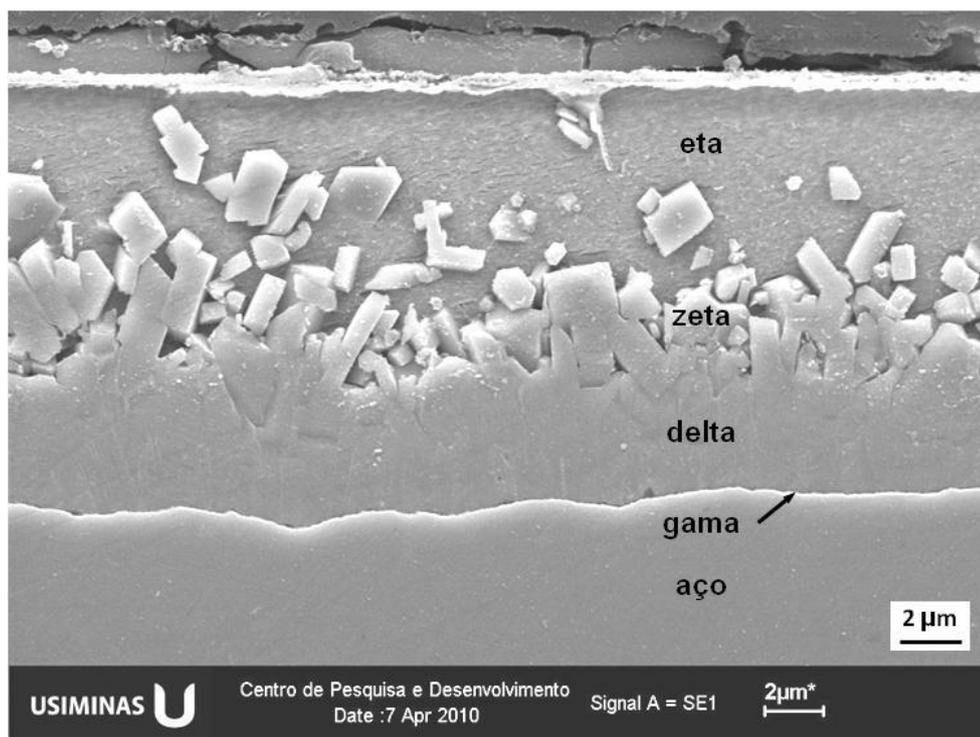


Figura 5.28 – Seção de aço GA observada por microscopia eletrônica de varredura, onde a amostra foi preparada via polimento iônico.

Na figura 5.28 é mostrada as fases que caracteriza o aço GA. A fase delta é predominante de acordo com os resultados obtidos por difração de raios X. As fases zeta e delta se interpenetram e camadas horizontais regulares e planares não ocorre. A preparação da seção transversal via polimento iônico permitiu uma melhor visualização das fases, quando comparada à preparação da seção transversal via polimento abrasivo.

5.2.7. Espectroscopia Mössbauer (EM)

Na figura 5.29 são mostrados os espectros Mössbauer das amostras do aço GA (fase eta) e com as fases intermetálicas Fe-Zn expostas, zeta, delta e gama e o substrato.

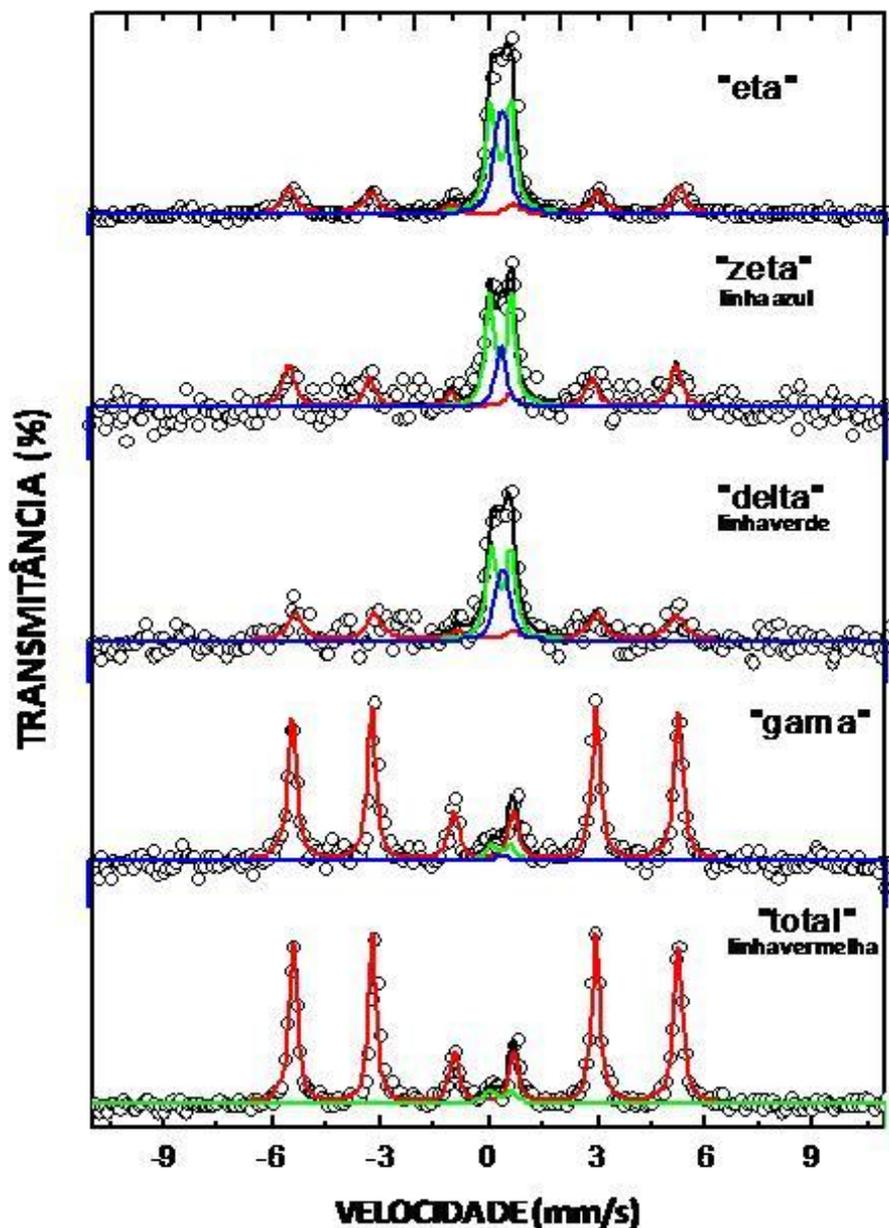


Figura 5.29 – Espectros Mössbauer do aço GA, na forma original com a fase eta exposta e após a dissolução das fases, expondo as fases zeta, delta, gama e o substrato (total).

Em todas as amostras analisadas: fases, eta (superfície do aço), zeta, delta, gama e substrato foi possível identificar o subspectro correspondente ao substrato que é o sexteto presente na figura 5.29 O aço base (sexteto) é detectável mesmo antes de

qualquer etapa de remoção das camadas, isto pode indicar recobrimentos não homogêneos ou com espessura total muito pequena (abaixo de 2.000 Angstroms). A fase delta aparece no espectro de todas as fases analisadas.

As amostras com a fase zeta exposta, após a primeira etapa de dissolução anódica, apresentam sempre péssima relação sinal/ruído, isto é, resultam em medidas que não permitem identificação de fases mesmo após tempos de medidas de mais de 140 h.

Este resultado pode ser entendido de duas formas: as amostras com a fase eta exposta apresentam uma camada superficial mais rica em Fe do que a superfície obtida após a primeira remoção, expondo a fase zeta, o que não era de se esperar, ou a superfície com a fase zeta exposta resulta na exposição de componentes com grande emissão de elétrons secundários (não Mössbauer), que contribuem apenas para o background dos espectros. Esta última hipótese é plausível pela composição do material.

6. CONCLUSÕES

O procedimento de dissolução eletroquímica do aço GA ou *galvannealed* foi otimizado e os parâmetros selecionados foram: solução eletrolítica $3,42 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl + $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH de 4,5 e densidade de corrente de 2 mA.cm^{-2} . Tais condições resultaram numa melhor definição dos níveis de potencial e um tempo de teste reduzido.

Os potenciais das fases Fe-Zn da camada galvanizada obtida em escala industrial são superiores aos potenciais de fases intermetálicas de Fe-Zn obtidas no galvanizador piloto, em função do maior teor de ferro da camada de revestimento metálico dos aços galvanizados produzidos em escala industrial. As fases Fe-Zn obtidas usando-se o galvanizador piloto contem maior teor de zinco em função da massa de revestimento metálico e do tratamento térmico planejado para esse revestimento.

A camada de revestimento do aço *galvannealed* antes da dissolução eletroquímica foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e mostrou a presença de bastonetes típicos da fase zeta (ζ) e de cristais colunares da fase delta (δ). Na análise da seção transversal do aço GA, muitas trincas são observadas, a maioria delas chegando ao substrato. Essas trincas são normais aos aços do tipo *galvannealed* e surgem devido à contração do revestimento metálico após o tratamento térmico e ao fenômeno de *outbursts*.

Após a dissolução eletroquímica, foi estudada a morfologia das superfícies associadas às fases zeta, delta e gama. Na superfície da fase zeta, foram observados cristais em forma de bastonetes típicos desta fase. De acordo com os resultados da difração de raios X, a superfície associada à fase zeta na verdade apresenta ainda as fases delta e gama. A superfície correspondente à fase delta contém também a mistura das fases zeta e gama. A mistura de cristais colunares e em forma de bastão pode ser identificada nas superfícies associadas às fases zeta e delta. Na superfície associada à fase gama, não foram observados cristais definidos, mas uma superfície uniforme.

A camada de zinco do aço eletrogalvanizado é formada por cristais de zinco pequenos, hexagonais e orientados aleatoriamente.

No aço galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco, não foram identificados os cristais hexagonais de zinco.

De acordo com resultados de espectroscopia Mössbauer e de difração de raios-X, a fase delta é predominante. Por meio da técnica de difração de raios-X foi possível observar que a análise da fase zeta apresenta um elevado teor de gama, seguida de fases delta e zeta. Alguns cristais colunares foram identificados na superfície da fase delta. Pelos resultados de difração de raios-X verificou-se que a fase delta é formada por uma associação das fases delta e gama. Na superfície da fase gama não foi identificado a presença de cristais, apresentando aspecto de metal fundido.

A quantificação por meio de difratometria de raios X de cada fase presente na superfície obtida após cada patamar da curva de potencial eletroquímico foi realizada. Esse é um resultado inédito, de acordo com a revisão realizada na literatura. Quando ocorre dissolução coulométrica, devido à interpenetração observada das fases, não ocorre a dissolução de apenas uma fase e o potencial registrado em cada patamar corresponde a uma associação de fases.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram que, no meio eletrolítico de 100 g.L^{-1} de ZnSO_4 e 200 g.L^{-1} de NaCl , o aço eletrogalvanizado (EG) apresentou o melhor comportamento frente à corrosão. Os cristais de zinco que caracterizam o revestimento do aço EG são finos e uniformes, formando um revestimento compacto. Comparando-se os aços galvanizados à quente com (GA) e sem (GI) tratamento térmico da camada de zinco, verifica-se que o aço GA apresentou uma melhoria na sua resistência à corrosão no meio em questão, apresentando um maior valor da resistência de polarização.

De acordo com os resultados de espectroscopia Mössbauer, em todas as amostras analisadas correspondentes às fases eta (superfície do aço), zeta, delta, gama e substrato, foi possível identificar o subspectro correspondente ao substrato. O aço base (sexteto) é detectável mesmo antes de qualquer etapa de remoção das camadas, isto pode indicar recobrimentos não homogêneos ou com espessura total muito pequena (abaixo de 2.000 Angstroms). A fase delta aparece no espectro de todas as fases analisadas.

As amostras com a fase zeta exposta, após a primeira etapa de dissolução anódica, apresentam sempre péssima relação sinal/ruído, isto é, resultam em medidas que não permitem identificação de fases mesmo após tempos de medidas superiores a 140 h.

Este resultado pode significar que a superfície com a fase zeta exposta resulta na exposição de componentes com grande emissão de elétrons secundários (não Mössbauer), que contribuem apenas para o background dos espectros.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. YAMAGUCHI, H.; HISAMATSU, Y. Reaction Mechanism of the Sheet Galvanizing. TRANSACTIONS ISIJ, v. 19, n. 11, p. 649-658, 1979.
2. COOK, D. C. In-situ Identification of iron-zinc Intermetallics in Galvannealed Steel Coatings and Iron Oxides on Exposed Steel. HYPERFINE INTERACTIONS, v. 111, p. 71-82, 1998.
3. ALVARENGA, E. A. Resistência à Corrosão de Aços Galvanizados. In: 18º CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAIS DE TECNOLOGIA DA MOBILIDADE SAE BRASIL 2009, 2009, São Paulo.
4. MARRA, K. M.; ARAÚJO, C. S.; ALVARENGA, E. A. Influência da Espessura do Substrato na Soldabilidade a Ponto de um Aço Eletro galvanizado. In: XXIII ENCONTRO NACIONAL DA TECNOLOGIA DA SOLDAGEM E III CONGRESSO MERCOSUL DE SOLDAGEM, 1997, São Paulo.
5. PEREIRA, J. F. B.; ALVARENGA, E. A.; BARCELOS, H. Influência de Revestimentos Metálicos no Valor "R" de Lankford de Aços Laminados à Frio. In: XXXII SEMINÁRIO DE LAMINAÇÃO, PROCESSOS, PRODUTOS LAMINADOS E REVESTIDOS DA ABM, 1995, Curitiba.
6. LIN, C. S.; MESHII, M. The Effect of Steel Chemistry on the Formation of Fe-Zn Intermetallic Compounds of Galvanneal-Coated Steel Sheets. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, v. 25B, p. 721 a 730, Oct./1994.
7. LEE, H.; JUN, C.-H.; SONG, J.; HONG, J-W. The estimation of phase fractions in a galvannealed steel sheet using independent component analysis. CHEMOMETRICS AND INTELLIGENT LABORATORY SYSTEMS, v. 87, p. 81-87, 2007.
8. LIN, Y.; CHIOU, W.; MESHII, M. Atomic Structures of Interfaces in Annealed Electro galvanized Steel Sheets. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ZINC AND ZINC ALLOY COATED STEEL SHEET – GALVATECH'92, p. 429-435, 1992, Amsterdam.
9. VAN KOESVELD, W.; LAMBERIGTS, M.; VAN DER HEIDEN, A.; BORDIGNON, L. Coating Microstructure Assessment and Control for Advanced Product Properties of Galvannealed IF Steels. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ZINC AND ZINC ALLOY COATED STEEL SHEET - GALVATECH'95, p. 343-355, 1995, Chicago.
10. SYMONDS, J. 45th CHEMISTS CONFERENCE RESEARCH AND DEVELOPMENT DEPARTMENT BRITISH STEEL. London, England, 15-17 June (1993).
11. XHOFFER, C.; DILLEN, H.; DE COOMAN, B. C. Quantitative Phase Analysis of Galvannealed coatings by Coulometric Stripping. JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, v. 29, p. 209-219, 1999.
12. QUEIROZ, F. M.; COSTA, I. Electrochemical, Chemical and Morphological Characterization of Galvannealed Steel Coating. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, v. 201, p. 7024-7035, 2007.
13. DIAS, L. A. M. Estruturas de Aço – Conceitos, Técnicas e Linguagem ZIGURATE EDITORA, São Paulo, 1998.

14. MARQUES, R. J. A. Avaliação da resistência à corrosão de aços IF revestidos com zinco e ligas de zinco-ferro destinados à indústria automobilística. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (2008).
15. GENTIL, V. – Corrosão. 4ª Edição. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. Rio de Janeiro, 2003.
16. PANOSSIAN, Z. - Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas - Manual. IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1ª Edição, vol. 1, pp. 1-12. São Paulo, 1993.
17. USIMINAS – Corrosão Atmosférica – Fascículo de Informação Técnica. 2ª Edição. Belo Horizonte, jan./1981.
18. ROBERGE, P. R. – Handbook of Corrosion Engineering. THE Mc-GRAW-HILL COMPANIES. New York, pp, 1139, 1999.
19. ALVARENGA, *et alii*, Implantação da linha de galvanização eletrolítica da Usiminas. Contribuição Técnica n. 2359 especial para a revista METALURGIA & MATERIAIS. São Paulo, jan./1994.
20. PARANHOS, R. M. V. – AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO ATMOSFÉRICA DE AÇOS FOSFATIZADOS E PINTADOS PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO CIVIL. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (2002).
21. NBR 8094 – Material Metálico Revestido e Não Revestido - Corrosão por Exposição à Névoa Salina - Método de ensaio. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, 1983.
22. NBR 8095 – Material Metálico Revestido e Não-revestido - Corrosão por Exposição à Atmosfera Úmida Saturada - Método de Ensaio. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, 1983.
23. FERNANDES, J. N., KOBAYASHI, M., REIS, D. T. Linha de Galvanização por Imersão a Quente da Unigal. CONGRESSO ANUAL DA ABM, Rio de Janeiro. São Paulo: ABM, 2000. p. 414 a 419.
24. CATÁLOGO USIMINAS – Hot-Dip Galvanized Steel, 2000.
25. SHIBLI, S. M. A.; MANU, R. – Development of zinc oxide-rich inner layers in hot-dip zinc coating for barrier protection. SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, vol. 201, pp 2358-2363, 2006.
26. CATÁLOGO IWATANI – SURTEC – Hot Dip Process Simulator, 2008.
27. GUTTMANN, M.; LEPRÊTRE, Y.; AUBRY, A.; ROCH, M. J.; MOREAU, T.; DRILLET, P.; MATAIGNE, J. M.; BAUDIN, H. – Mechanisms of the Galvanizing Reaction. Influence of Ti and P Contents in Steel and of Its Surface Microstructure after Annealing. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ZINC AND ZINC ALLOY COATED STEEL SHEET - GALVATECH'95, pp. 295-307, 1995.
28. NAKAMORI, T., SHIBUYA, A. Effects of Galvannealing Conditions and Coating Weight on Powdering Resistance of Galvannealed Steel Sheet. Corrosions-Resistant Automotive Sheet Steels: Chicago, Illinois, USA, v. 24-39, p. 139-148, 1988.

29. XHOFFER, C.; DILLEN, H.; DE COOMAN, B. C. – Quantitative Phase Analysis of Galvannealed coatings by Coulometric Stripping. JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, vol. 29, pp. 209-219, 1999.
30. GHONIEM, M. A.; LOHBERG, K. The Δ_{1p} and Δ_{1k} Layers Formed in Hot Dip Galvanizing. METALL, v. 26, n. 10, pp. 1026-1030, Oct./ 1972.
31. OHTSUBO, H.; YAGI, T.; NAKAI, K.; OHMORI, Y. – Crystallography of Intermetallic Interface Layers in Hot-dip Galvanizing Steel Sheets. ISIJ International, v. 36, n. 3, pp. 317-323, 1996.
32. STADLBAUER, A.; RUBENZUCKER, F.; ZEMAN, K.; FUHRMANN, E.; FALDERL, J.; SCHONBERGER, L. – A New Galvannealing Process Controller. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ZINC AND ZINC ALLOY COATED STEEL SHEET - GALVATECH'95, pp. 81-84. Chicago, 17-21 September, 1995.
33. COOK, D. C.; GRANT, R. – Identification of Multiple Iron Sites in Fe-Zn binary Alloys. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ZINC AND ZINC ALLOY COATED STEEL SHEET - GALVATECH'95, pp. 497-508. Chicago, 17-21 September, 1995.
34. HANSEN, M.; ANDERKO, K. – Constitution of Binary Alloys. 2^a Edition. MCGRAW-HILL, New York, pp 738, 1958.
35. SCHRAMM, J. – ZEITSCHRIFT FUR METALLKUNDE, v. 7, pp. 203, 1936.
36. BASTIN, G. F.; VAN LOO, F. J. J.; RIECK, G. D. - ZEITSCHRIFT FUR METALLKUNDE, v. 10, pp. 656, 1974.
37. GELLING, P. J.; DE BREE, E. W., GIEMAN, G. – Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds - 1. The Δ_{1p} Phase Fe-Zn compounds. ZEITSCHRIFT FUR METALLKUNDE, v. 70, n. 5, pp. 312-314, May/1979.
38. MEYER, L. – Metallk. Analyse, Wien, 1969.
39. LAMBERIGTS, M.; SERVAIS, J. P.; MOENS, E. – CRM METAL SCIENCE REPORT, SM 190, s 6/93, Liège, 1993.
40. MOENS, E.; LAMBERIGTS, M. CRM Metal Science Report, SM 210, S 5/94. Liège, 1994.
41. CHAROT, B. – Dissertation. Virile Universiteit Brussel. Brussels, 1995.
42. GUTTMANN, M. – Diffusive Phase Transformations in Hot Dip Galvanizing. MATERIALS SCIENCE FORUM, vols. 155-156, pp. 527-548, 1994.
43. MATAIGNE, J. M. – Les Revêtements Métalliques à Chaud. LE LIVRE DE L'ACIER Technique & Documentations - LAVOSIER, edited by BÉRANGER, G.; HENRY, G.; SANZ, G., pp. 634-658. Paris, 1994.
44. KATO, C.; KOUMURA, H.; UESUGI, Y.; MOCHIZUKI, K. – Influence of Phase Composition on formability of Galvannealed Steel Sheet. THE PHYSICAL METALLURGY OF ZINC COATED STEEL. Edited by The Minerals, Metal & Materials Society, pp. 241-249, 1993.
45. MARDER, A. R. The Metallurgy of zinc-coated steel. PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE, vol. 45, pp. 191-271, 2000.

46. ANGELI, J.; FADERL, J.; GERDENITSCH, J. – Identification of Zinc-Iron Phases on Galvanized Steel Sheets. ZINC-BASED COATING SYSTEMS: PRODUCTION AND PERFORMANCE - THE MINERALS, METAL & MATERIALS SOCIETY, pp. 221-240, 1993.
47. SU, K. Y.-J. – Effect of Laser Welding and Stretch Forming on the Performance of Hot-Dip galvanized Steel. A THESIS PRESENTED TO THE UNIVERSITY OF WATERLOO IN FULFILLMENT OF THE THESIS REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF MASTER OF APPLIED SCIENCE IN MECHANICAL ENGINEERING. Waterloo, Ontario, Canada, 2008.
48. SUEMITSU, Y. – New Coating Line Technologies. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ZINC AND ZINC ALLOY COATED STEEL SHEET - GALVATECH'95, pp. 3-12. Chicago, 1995.
49. ASGARI, H.; TOROGHINEJAD, M. R.; GOLOZAR, M. A. – Relationship between (00.2) and (20.1) Texture Components and Corrosion Resistance of Hot-Dip Galvanized Zinc Coatings. JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY, v. 198 n. 1-3, pp. 54-59, 2008.
50. SAFAEIRAD, M.; TOROGHINEJAD, M. R.; ASHRAFIZADEH, F. – Effect of microstructure and Texture on Formability and Mechanical properties of Hot-dip Galvanized Steel Sheets. JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY, v. 196, n. 1-3, pp. 205-212, 2008.
51. CHAKRABORTY, A.; RAY, R. K. - Effect of Substrate Texture on Formation of ζ Phase in the Overlying Galvanized Coatings in Industrially Produced Interstitial Free Steels. SCRIPTA MATERIALIA, vol. 56, pp. 653-656, 2007.
52. JINTANG, L.; CHUNSHAN, C.; GANG, K., QIAOYU, X.; JINHONG, C. – Influence of Silicon on the α -Fe/ Γ Interface of Hot-dip Galvanized Steels. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, v. 200, n. 18-19, pp. 5277-5281, 2006.
53. ALVARENGA, E. A. - Desempenho quanto à Corrosão de Aços Com Revestimentos Metálicos a Base de Zinco e suas Ligas. In: 64º CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS. Belo Horizonte, MG, 13 a 17 de julho de 2009.
54. YASUDA, A. Development of High Performance Galvanized Steel for Outer Panels of Automotives. World Materials Congress, 1998, Chicago. Corrosion-resistant automotive sheet steels. Chicago: ASM International, 1988. p. 45-53.
55. ZHANG, X. G.; BRAVO, I. C. – Electrochemical Stripping of Galvanized Coatings on Steel. CORROSION, vol. 50, n. 4, pp. 308-327, March/1994.
56. BESSEYRIAS, A.; DALARD, F.; RAMEAU, J. J.; BAUDIN, H. – A Study of Galvanic Corrosion during Coulometric Dissolution of Galvanized Steel. CORROSION SCIENCE, vol. 37, n. 4 pp. 587-595, 1995.
57. ZHANG, X. G. – Characterization of Galvanized Coatings by Electrochemical Stripping. In: CONFERENCE ON ZINC COATING STEEL SHEET, 4. Paris, 1994.
58. BAUDIN, H.; BEYSSERIAS, A.; DALARD, F.; RAMEAU, J. J. – Electrochemical Stripping of Galvanized Steel. PROCEEDING OF THE 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ZINC AND ZINC ALLOY COATED STEEL SHEET (GALVATECH'92), pp. 455-460. Amsterdam, The Netherlands, 8-10 Sept./1992.
59. BESSEYRIAS, A.; BAUDIN, H.; GIRAUD, P.; DALARD, F.; RAMEAU, J. J. – Coulometric Dissolution of Galvanized Coatings and Behaviour of Fe-Zn

- Phases in Various Electrolytes. LA REVUE DE MÉTALLURGIE-CIT/SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX, vol. 95, n.5, pp. 641-650, May/1998.
60. GABE, D. R. Coulometric Techniques for Surface Coatings. Transactions of the Institute of Metal Finishing, v. 77, n. 6, pp. 213-217, 1999.
 61. ANGERMAYER, P.; MAYR, M.; ANGELI, J.; FADERL, J. – Identification of Zn-Fe Phases on Galvannealed Steel Sheets by Low Incident Angle X-ray Diffraction in Combination with Electrochemical Preparation. ZEITSCHRIFT FÜR METALLKUNDE, v. 84, n. 10, pp. 716-720, 1993.
 62. NOGUEIRA, T. M. C.; SEIXAS, U. R.; RIOS, P. R. – Application of Voltammetric Stripping to a Galvannealed Coating on an Interstitial Free Steel Sheet. ISIJ INTERNATIONAL, vol. 38, n. 7, pp. 775-777, 1998.
 63. BESSEYRIAS, A.; DALARD, F.; RAMEAU, J. J.; BAUDIN, H. – Electrochemical Behaviour of Zinc-Iron Intermetallic Compounds in an Aqueous Solution Containing NaCl and ZnSO₄. CORROSION SCIENCE, vol. 39, n. 10-11, pp. 1883-1896, 1997.
 64. MAGALHÃES, A. A. O.; ALVARENGA, E. A.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R. – Caracterização Eletroquímica de Revestimentos de Cromatização sobre Aço Galvanizado. 53^o CONGRESSO ANUAL DA ABM. Belo Horizonte-MG, set./1998.
 65. MACDONALD, J. R. – Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems. JOHN WILEY & SONS. New York, 1987.
 66. SANTOS, A. O. – ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM AÇOS E REVESTIMENTOS VISANDO APLICAÇÃO EM HASTES DE BOMBEIO DE PETRÓLEO. Dissertação de Mestrado. Universidade Tiradentes, Aracajú, 2008.
 67. WOLYNEC, S.; Técnicas Eletroquímicas em Corrosão 1^a Edição, EDITORA EDUSP, São Paulo, 2008.
 68. SKOOG D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN T. A. Princípios de Análise Instrumental, BOOKMAN, Porto Alegre, 2002.
 69. CATÁLOGO JEOL SM-09010 Cross Section Polisher, 2009
 70. DICKSON, D. P. E.; BERRY, F. J. – Mossbauer Spectroscopy – CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. New York, 1986.
 71. ONO, L. K. – Princípios e Aplicações em Espectroscopia Mössbauer. INSTITUTO DE FÍSICA DA USP. São Paulo.
 72. HONG, J.-W.; OH, S.-J.; KWON, S. J. – Mössbauer Analysis of the Iron-Zinc Intermetallic Phases. INTERMETALLICS, vol. 11, pp. 207-213, 2003.
 73. GÜTLICH, P. – Mössbauer Spectroscopy - Principles and Applications. INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE UND ANALYTISCHE CHEMIE. Johannes Gutenberg-Universität. Mainz, 2007.
 74. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Electroquímica – Princípios, Métodos e Aplicações. LIVRARIA ALMEDINA. Coimbra, 1993.
 75. SILVA FILHO, J. F.; LINS, V. F. C. – Crystallographic Texture and Morphology of an Electrodeposited Zinc Layer. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, vol. 200, n. 9, pp. 2892-2899, 2006.

ANEXOS

1. Resultados de difratometria de raios-x
2. Instrumentação para espectroscopia Mössbauer

1. RESULTADOS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

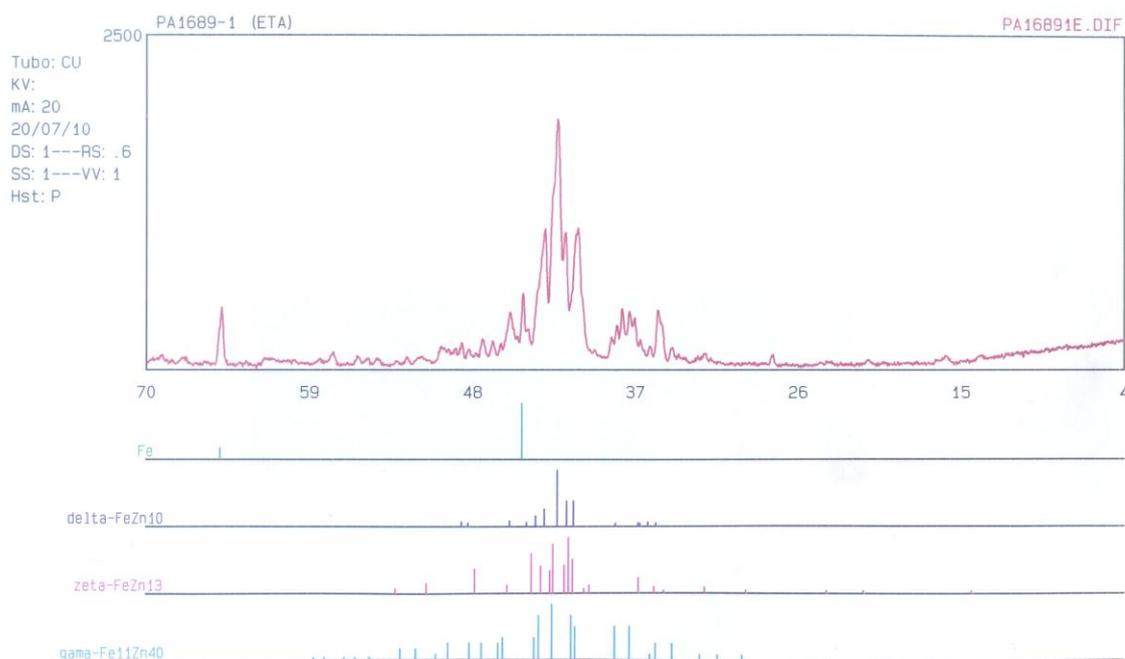


Figura A.1 – Resultado de determinação de fases por difratometria de raios-X no revestimento metálico de aço GA com a fase eta exposta.

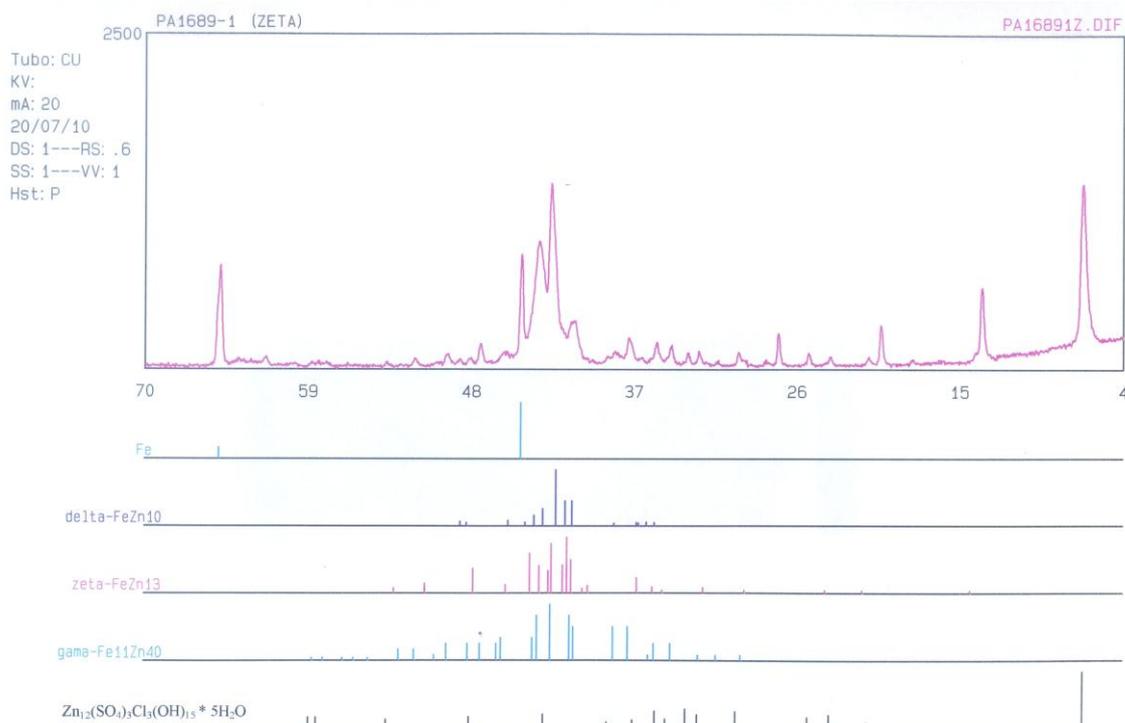


Figura A.2 – Resultado de determinação de fases por difratometria de raios-X no revestimento metálico de aço GA com a fase zeta exposta.

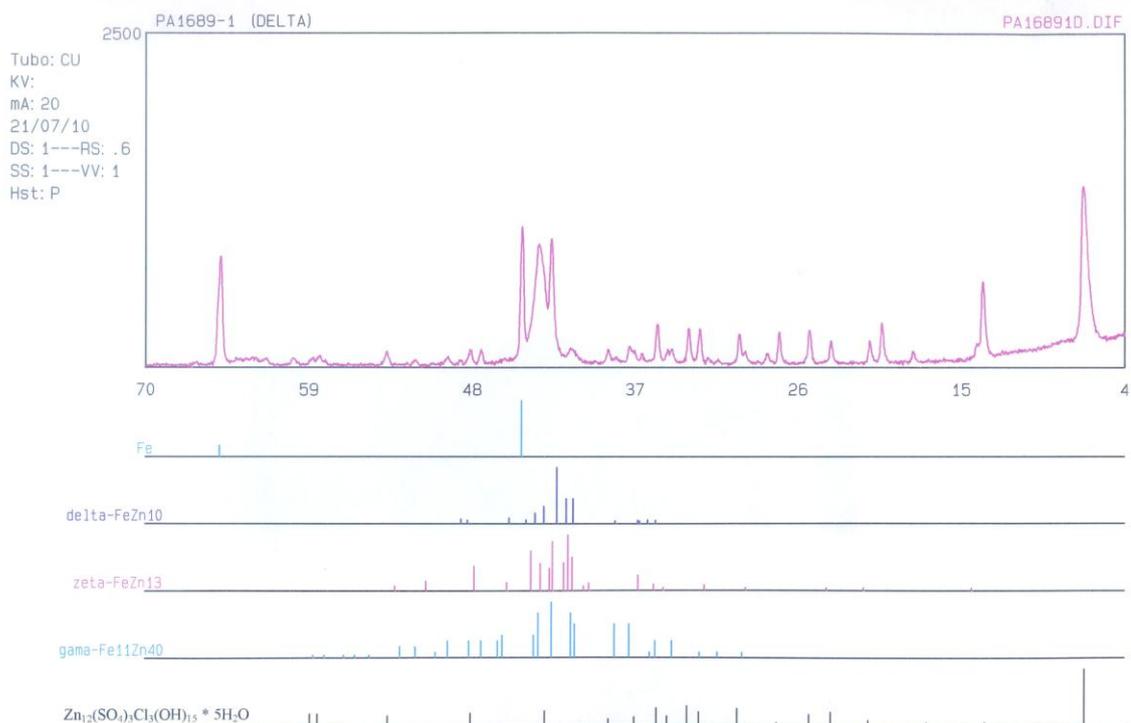


Figura A.3 – Resultado de determinação de fases por difratometria de raios-X no revestimento metálico de aço GA com a fase delta exposta.

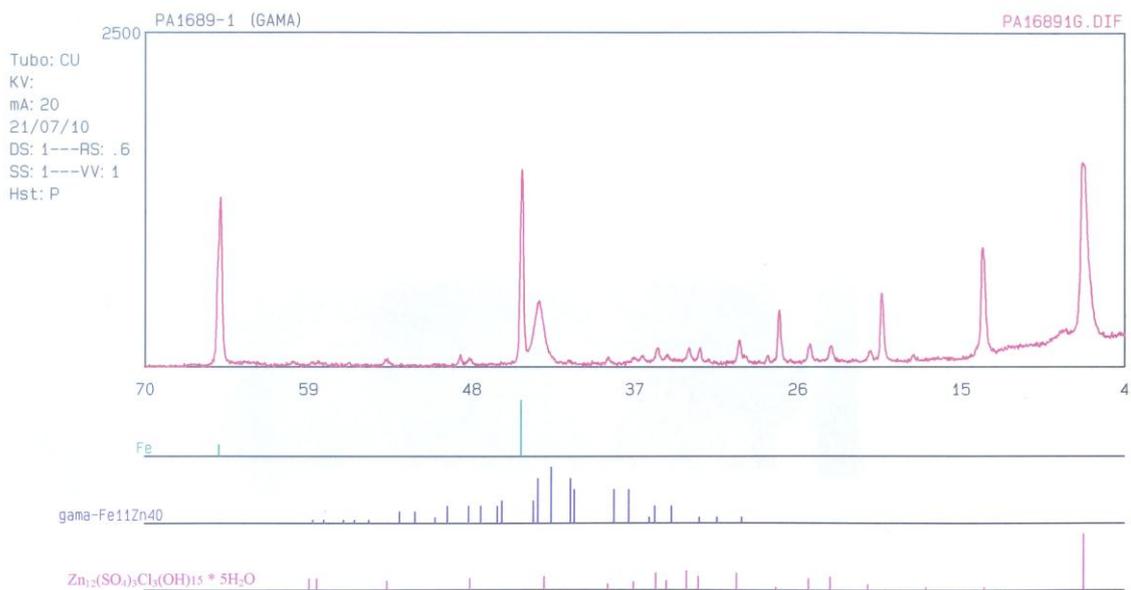


Figura A.4 – Resultado de determinação de fases por difratometria de raios-X no revestimento metálico de aço GA com a fase gama exposta.

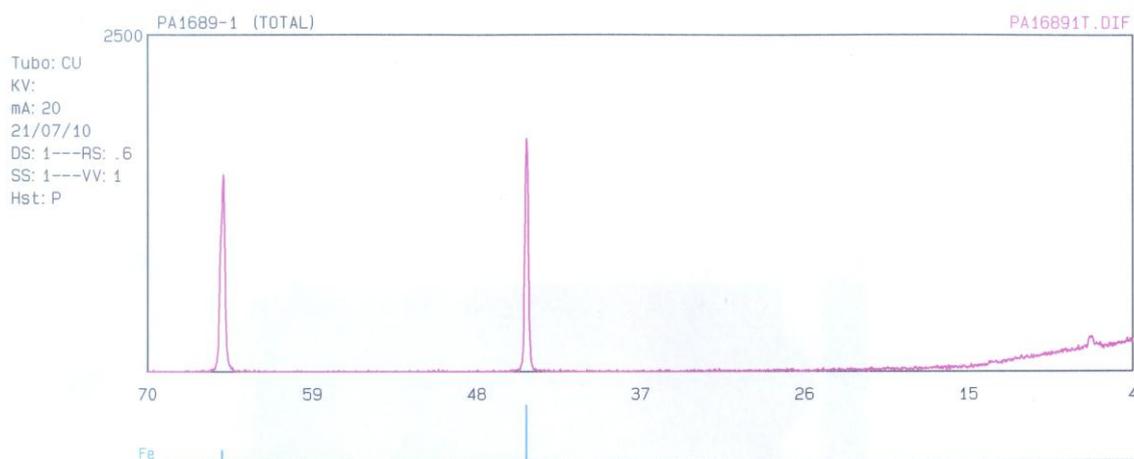


Figura A.5 – Resultado de determinação de fases por difratometria de raios-X no revestimento metálico de aço GA com o substrato exposto.

2. INSTRUMENTAÇÃO PARA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

O *espectrômetro* utilizado na obtenção dos espectros *Mössbauer* de transmissão pode ser representado conforme a figura A.6.

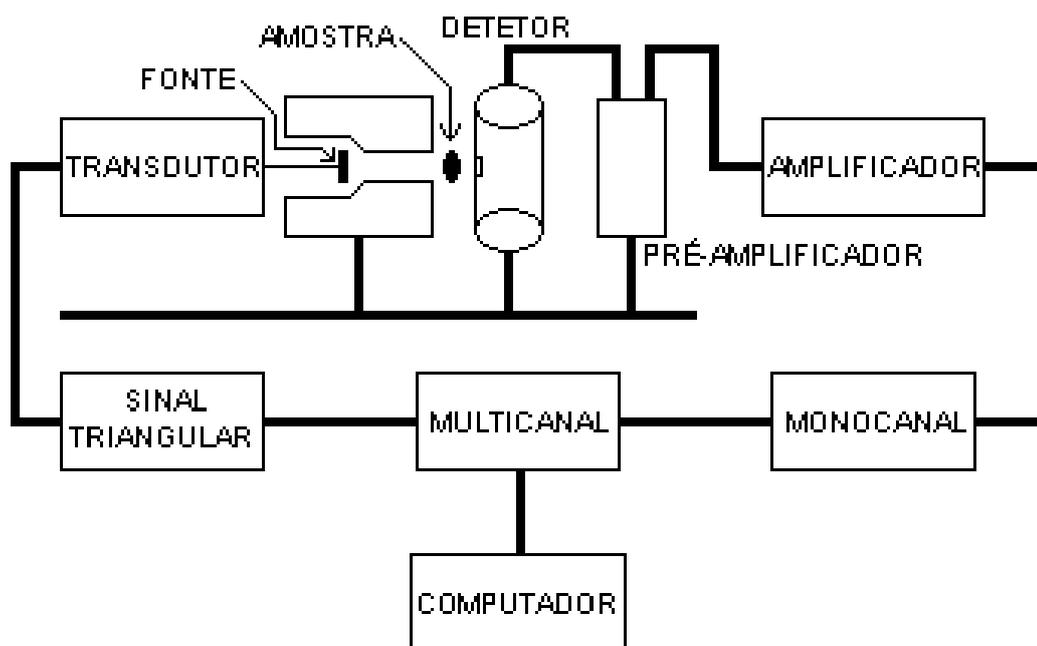


Figura A.6 – Modelo esquemático do Sistema de Espectroscopia Mössbauer na geometria de transmissão.

O transdutor tem o objetivo de modular a energia da fonte radioativa. O seu funcionamento é semelhante ao de um alto falante. Um módulo eletrônico formado por um gerador de onda triangular proporciona à fonte radioativa uma velocidade que varia linearmente entre os extremos $+V_{\text{máx}}$ e $-V_{\text{máx}}$, a cada meio ciclo. O objetivo é, com o movimento da fonte, variar a energia E de um valor ΔE proporcional à velocidade do transdutor. O movimento de varredura da velocidade executado pela fonte é repetido suficientemente para oferecer uma boa estatística no número de contagens que compõem o espectro de transmissão.

Na geometria de transmissão, a amostra é colocada entre a fonte de radiação γ e o detector. Assim, quando algum raio γ é absorvido, tem-se uma diminuição na taxa da contagem registrada pelo detector. Um sistema de aquisição de dados, constituído basicamente de um sensor (detector) e memória para armazenar os dados, é usado com a finalidade de armazenar essa contagem.

No sistema de detecção da radiação transmitida, é usado um detector tipo contador proporcional. Os fótons detectados geram pulsos no detector que é uma câmara de gás com 97 % de criptônio e 3 % de CO₂ e cuja pressão é de 1 atm. A superfície do detector é de aço inoxidável com um revestimento de alumínio. Os raios γ entram numa fina janela de berílio (0,25 mm) com 25 mm de diâmetro.

O detector escolhido deve captar apenas às radiações γ que saem da fonte radioativa, e para tal artifício é usado uma chapa fina de acrílico suficiente para barrar as radiações α e β , que possuem baixo poder de penetração.

Na figura A.7 mostra-se o dispositivo constituído pelo transdutor, suporte de amostras e detector.

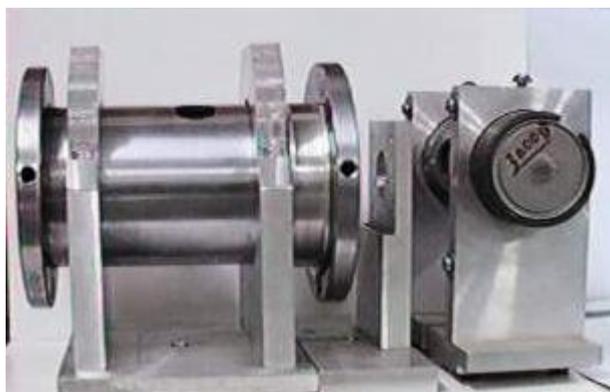


Figura A.7 – Transdutor, suporte de amostras e detector de um espectrômetro Mössbauer.

Os pulsos gerados pelos fótons absorvidos no detector são amplificados pelo circuito pré-amplificador de modo que o valor do pulso (em mV) é proporcional à energia do fóton detectado. O amplificador é usado para aumentar e formatar o sinal do pré-amplificador em pulsos com amplitude variável de 0 V a 10 V.

O raio γ necessário para a *espectroscopia Mössbauer* é o de energia 14.4 keV, que, portanto deve ser discriminado. Para tanto, a radiação γ de interesse (*γ Mössbauer*) é selecionada utilizando-se um detector proporcional, um analisador de altura de pulso e um analisador monocanal. São definidos dois níveis de discriminação superior e inferior que definem a janela de detecção dos pulsos elétricos a serem contados como pulsos de eventos *Mössbauer*.

A quantidade de radiação γ transmitida pela fonte radioativa e absorvida pela amostra em função da velocidade *Doppler*, e medida por uma cadeia de detecção nuclear, é

armazenada em banco de memória (analisador multicanal de 512 canais). O módulo de contagem e armazenamento de dados (multicanal) e a velocidade do transdutor são sincronizados pelo gerador de sinal triangular citado anteriormente (Figura 3.3 - a). Na prática, a função de velocidade é triangular apenas na média, pois a velocidade permanece constante em pequenos intervalos de Δt (figura A.8.b).

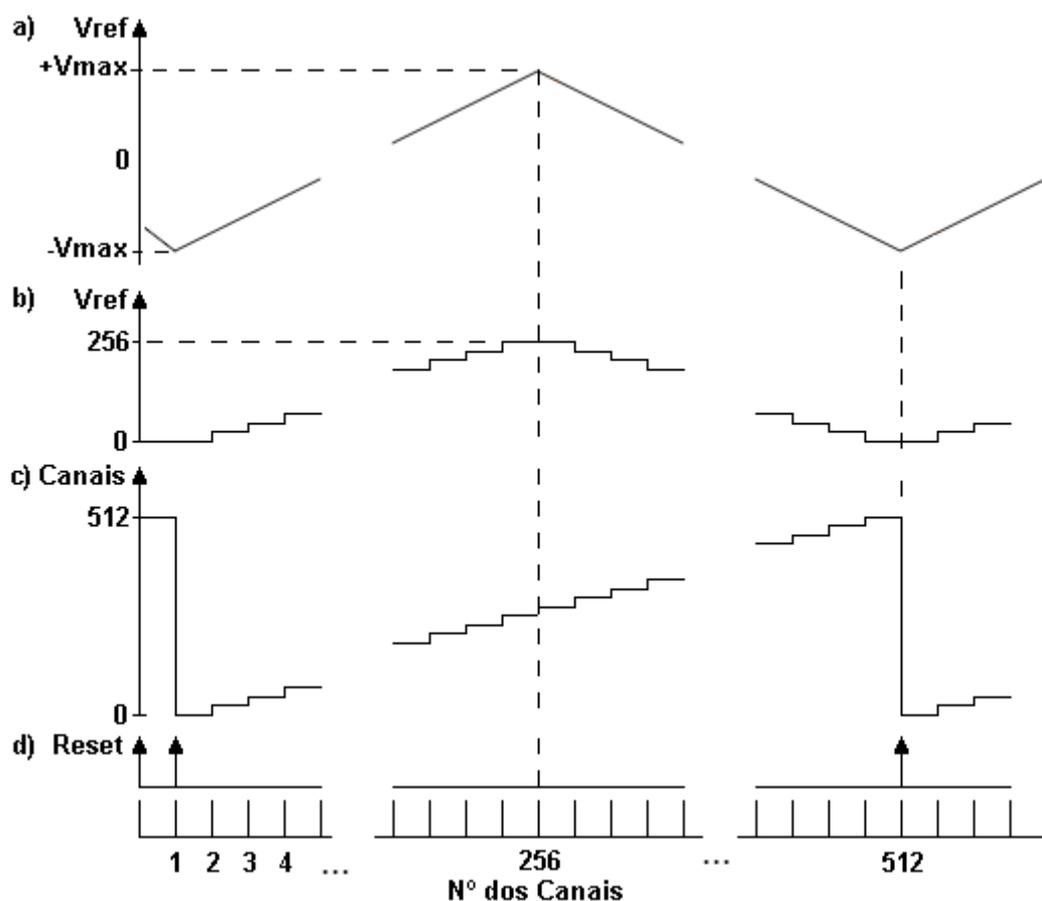


Figura A.8 – Sincronismo entre analisador multicanal (d) e o transdutor de velocidade excitado por uma onda triangular (a).

O multicanal do *espectrômetro Mössbauer* utilizado no Laboratório de Física Aplicada (LFA) é controlado por um microprocessador Z80 e possui uma interface padrão GPIB (*General Purpose Interface Bus*) de comunicação [28,62].

O hardware do aparelho é composto por duas placas:

- Placa principal, que é composta pelo microprocessador Z80, 8 k de ROM, 8 k de RAM, interface GPIB, porta paralela de 8 bits e um conector de expansão.

- Placa do multicanal, que possui basicamente 2 conversores DAC de 8 bits para controle da janela (*upper level* e *lower level*), um conversor ADC de 8 bits para leitura de entrada analógica (INPUT), um conversor DAC de 10 bits para gerar o sinal de saída analógico e um contador programável para contagem dos pulsos.

Na figura A.9 tem-se o módulo localizado no LFA que contém alguns equipamentos usados no experimento: o multicanal, o amplificador e a eletrônica de controle do transdutor.

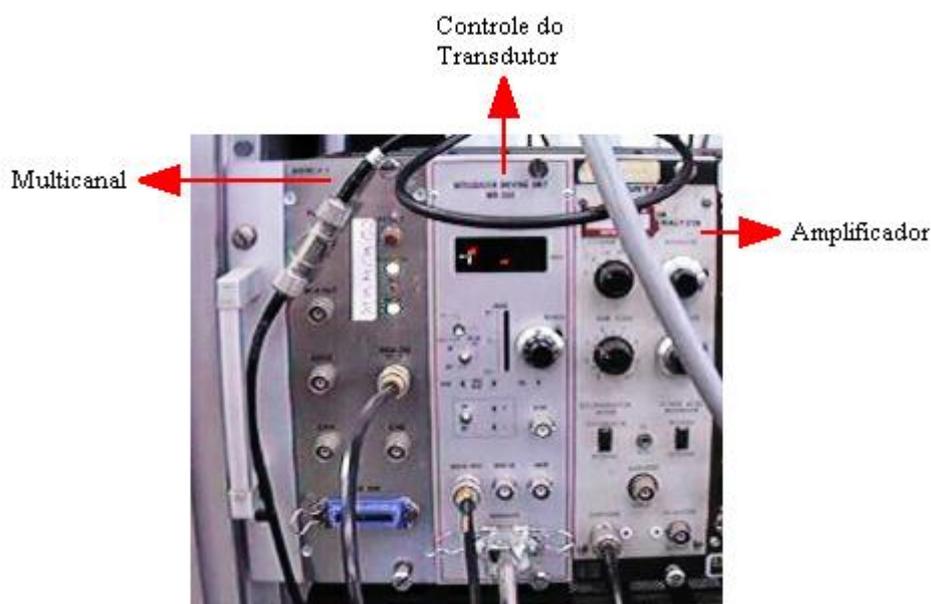


Figura A.9 – Multicanal, Amplificador e Controle do Transdutor.

Através da interface GPIB o multicanal envia os dados para um microcomputador para análise e ajuste dos dados. O programa *mbmca* é responsável por fornecer estas informações além de outros parâmetros de configuração. Três conceitos técnicos são importantes quanto ao uso do programa *mbmca*:

- Analisador de Altura de Pulso – PHA
- *Folding*
- Relação sinal/ruído

Para os ensaios de *espectroscopia Mössbauer* de ^{57}Fe no LFA são utilizadas fontes radioativas de ^{57}Co , uma vez que ^{57}Co decai para ^{57}Fe , emitindo raios γ de 14.4 keV, 122 keV e 136 keV ao passar para seu estado fundamental, conforme mostrado na figura A.10.

Fonte de ^{57}Co



Figura A.10 – Emissões de raios γ para o decaimento de ^{57}Co .

O Analisador de altura de pulso (PHA) é o procedimento usado para discriminar o raio γ de energia 14.4 keV, necessário para a *espectroscopia Mössbauer*. No programa *mbmca* são definidos dois limites de janela, inferior e superior, de modo a bloquear todos os pulsos que tenham amplitude diferente desses limites. Na figura A.11 ilustra-se a janela que filtra os pulsos desejados referente ao procedimento PHA.

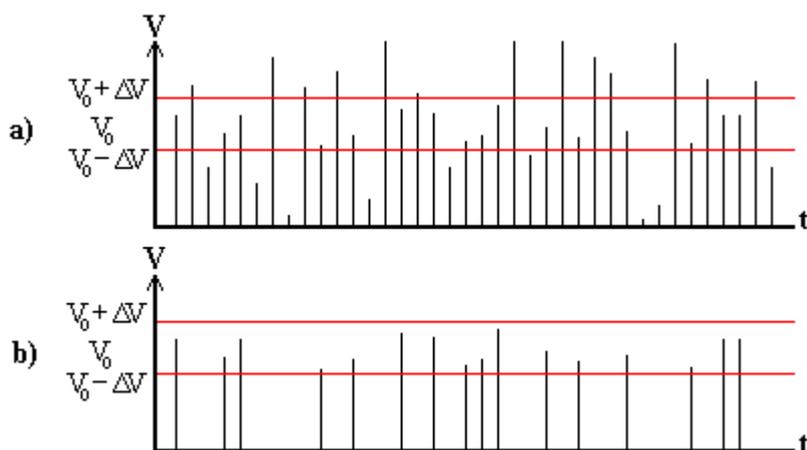


Figura A.11 – PHA - procedimento para filtrar os raios γ de energia 14.4 keV: (a) pulsos amplificados que chegam ao monocanal; (b) pulsos selecionados pela janela de energia.

Tem-se também na figura A.11.a os pulsos amplificados que chegam ao monocanal. A janela de energia é delimitada pelas amplitudes $V_0 + \Delta V$ e $V_0 - \Delta V$, sendo que V_0 é a amplitude do pulso referente ao raio γ de energia 14.4 keV. Na figura A.11 -b ilustra-se os pulsos selecionados pela janela de energia.

A relação sinal/ruído informa a qualidade do espectro da aquisição de dados por *espectroscopia Mössbauer*. Um espectro terá uma maior definição quanto maior for o

tempo de aquisição, uma vez que será maior o valor acumulado referente aos pulsos da aquisição. Outro fator importante para obtenção do espectro refere-se à atividade da fonte radioativa. Quanto maior a atividade da fonte, menor o tempo gasto para obter o espectro desejado, uma vez que maior será a contagem dos pulsos no detector do experimento. A relação sinal/ruído pode ser informada pela seguinte expressão:

$$S/R = 10 \log \left(\frac{P_s t}{P_n} \right) \quad (12)$$

onde P_s é a potência do sinal, p_n é a potência do ruído e t é o tempo de aquisição. De acordo com testes no laboratório, considera-se que 10 é um valor ótimo para a relação sinal/ruído.

Para o controle do multicanal, é enviado um sinal triangular com amplitude de 10 V e frequência de 10 Hz para excitar o transdutor. Alterando a velocidade do transdutor ocorre também a variação de energia ΔE e, conseqüentemente, da energia de emissão da fonte radioativa.

Num mesmo período da onda, dois canais apresentam a aquisição referente à mesma velocidade de movimento da fonte, como pode ser visto na figura A.12, a partir da velocidade escolhida aleatoriamente, denominada V_x . A diferença é que, no primeiro canal de velocidade V_x , a fonte é movimentada até a velocidade $+V$, isto é, está acelerando e, no segundo canal de velocidade V_x , a fonte é movimentada até a velocidade $-V$, ou seja, desacelerando.

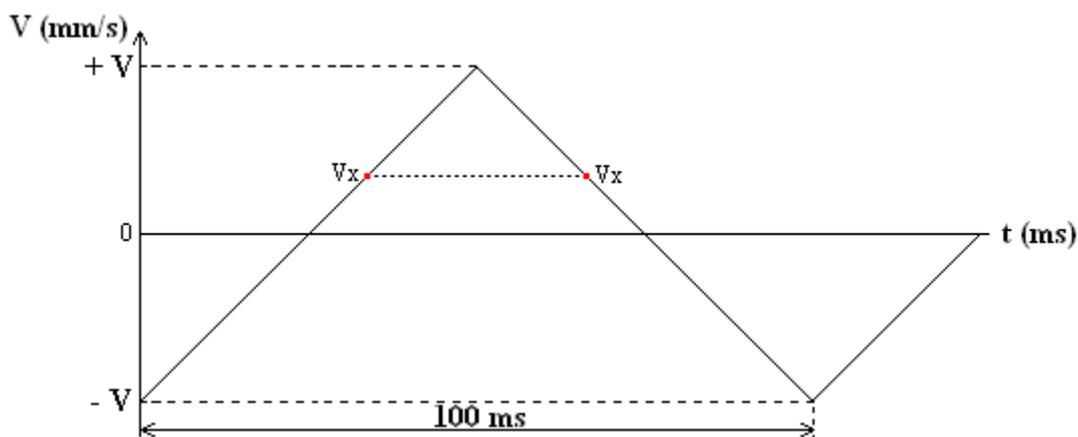


Figura A.12 – Sinal triangular enviado ao transdutor. Assim, o espectro final tem um aspecto espelhado, de modo que é necessário dobrar o espectro adquirido para que se tenha o modelo usado na análise e ajustes finais por

softwares específicos de espectroscopia Mössbauer. Para tanto, faz-se um cálculo para descobrir qual o canal onde a velocidade é +V. Esse canal será o ponto de referência para o *folding* (“dobramento”) do espectro. Em condições normais, a velocidade varia linearmente até o ponto onde ocorre a inversão da aceleração, mas após a mudança da velocidade, essa linearidade é comprometida, devido às características eletromecânicas do sensor responsável por fazer o movimento do transdutor. O *folding*, de acordo com o que foi exposto, é a função necessária para dobrar o espectro de dados da aquisição. Por meio da figura A.13 mostra-se o espectro da aquisição de dados a partir de uma leitura no multicanal.

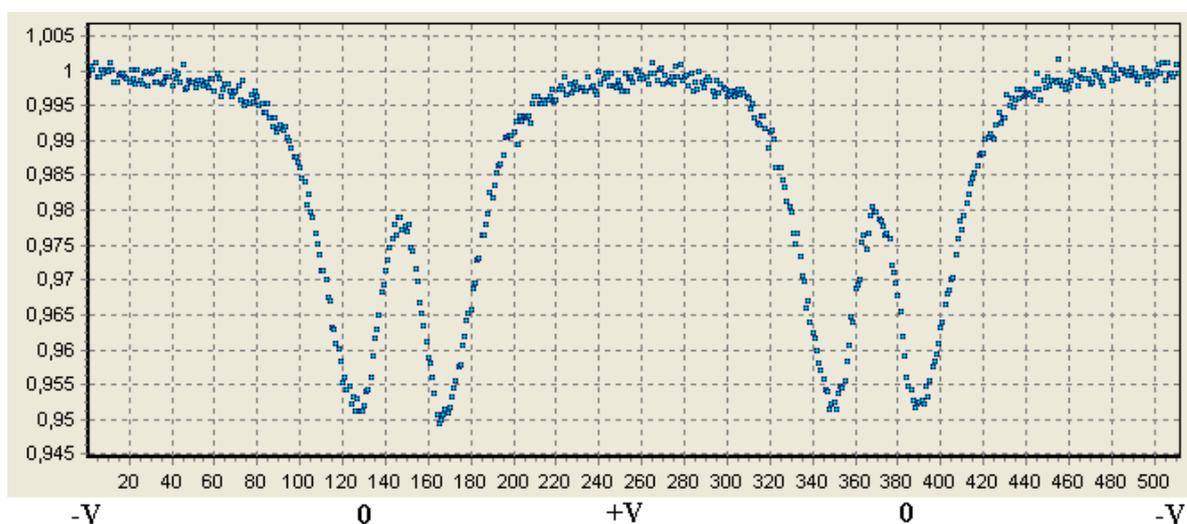


Figura A.13 – Espectro Mössbauer de uma aquisição de dados.

Mostra-se na figura A14 o resultado referente ao uso da função *folding* na aquisição de dados mostrada na figura A.13.

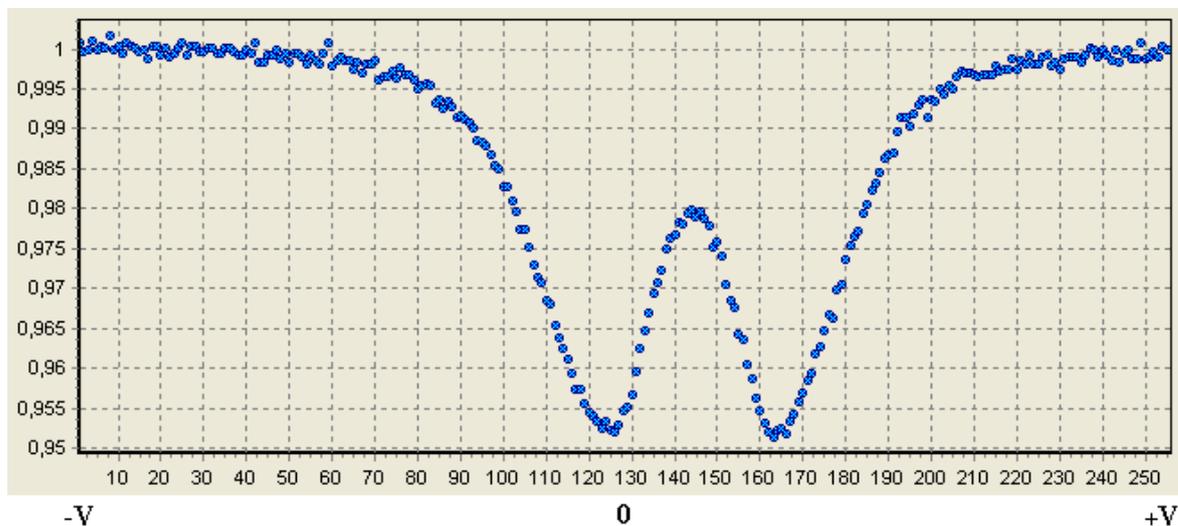


Figura A.14 – Folding do espectro Mössbauer da aquisição de dados da Figura A.13.