

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

Dissertação de Mestrado

**Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços
Revestidos ou não com Zinco Fosfatizados e
Pintados**

Autora: Tâmara Samara Lima Cavalcante

Orientadora: Dra. Maria das Mercês Reis de Castro

Belo Horizonte,

2010

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

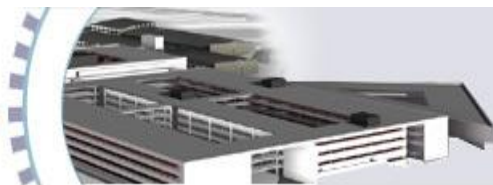
**Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços
Revestidos ou não com Zinco Fosfatizados e
Pintados**

Autora: Tâmara Samara Lima Cavalcante

Orientadora: Dra. Maria das Mercês Reis de Castro

Dissertação de Mestrado Apresentada ao Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química.

Belo Horizonte,
2010



Dissertação submetida à banca examinadora designada pelo colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos exigidos à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: / /

BANCA EXAMINADORA

Dr. Evandro de Azevedo Alvarenga

Dra. Célia de Figueiredo Cordeiro Neves

Profa. Dra. Maria das Mercês Reis de Castro

Mão que guia, palavra que anima e conforta, exemplo de vida; semblante sincero e afago carinhoso que nos remetem à infância. No colo uma história, uma cantiga, uma certeza: seremos sempre a continuidade de teus princípios, de teu amor. A vocês, a quem tanto amo, dedico este trabalho. Obrigada papai; obrigada mamãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pai sublime, fonte de luz a nos guiar, por ter me dado força, amparo e coragem, para superar todos os obstáculos.

À Yasmim, anjo de luz, enviada por Deus, que mesmo na sua inocência alegra meus dias mais tristonhos, mesmo estando distante.

Aos meus pais, Graça Lima e Erimilton Cavalcante, pelo amor incondicional, imensa dedicação, apoio, e contribuição para mais essa vitória.

Aos meus irmãos, Tália Safira e Frederico Lucas, pela cumplicidade, credibilidade e pela certeza de que sempre poderei contar com vocês.

À professora Dra. Maria das Mercês, pelos conhecimentos compartilhados, pela ajuda e orientação científica que muito contribuíram para enriquecimento e conclusão do presente trabalho.

À professora Dra. Vanessa Lins pela oportunidade de trabalhar nesse projeto e pela ajuda no seu desenvolvimento.

À amiga Renata Abelha, por sempre estar disposta a ajudar, pela amizade, apoio e pela humildade incondicional de compartilhar seus conhecimentos.

Aos amigos que aqui conquistei e levarei para sempre boas recordações.

Ao Carlos Araújo, pelo auxílio e ajuda na realização dos ensaios, simulação e apoio computacional.

À Usina Siderúrgica de Minas Gerais, S. A (USIMINAS), pela oportunidade, ajuda e suporte científico.

À Vallourec & Mannesmann tubes (V&M), pelo apoio técnico prestado na realização dos ensaios eletroquímicos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa de mestrado.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

*“Hoje me sinto mais forte
Mais feliz quem sabe
Só levo a certeza
De que muito pouco eu sei
Eu nada sei
Cada um de nós
Compõe a sua história
Cada ser em si carrega
O dom de ser capaz
De ser feliz”
(Almir Sater e Renato
Teixeira)*

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Corrosão	4
3.1.1 Corrosão Atmosférica	6
3.1.2 Reações no Processo Corrosivo - Produtos de Corrosão.....	8
3.1.3 Velocidade de corrosão.....	9
3.1.4 Influência de outros fatores na velocidade da corrosão	10
3.2 Zinco e Galvanização	11
3.3 Fosfatização	17
3.4 Revestimentos orgânicos: Tintas	19
3.4.1 Características das tintas.....	21
3.4.2 Composição das tintas	22
3.4.3 Mecanismos básicos de proteção das tintas	23
3.4.4 Processos de pintura	23
3.4.5 Esquema de pintura	24
3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	25
3.5.1 Representações gráficas	29
3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
3.7 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	33
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	35
4.1 Preparação dos corpos-de-prova	35
4.1.1 Identificação das amostras	35
4.2 Caracterização dos corpos-de-prova fosfatizados e pintados	35
4.2.1 Caracterização do substrato metálico.....	36
4.2.2 Caracterização da camada de zinco.....	36
4.2.3 Caracterização da camada de fosfato	37
4.2.4 Fosfatização e pintura	37
4.3. Preparação dos corpos-de-prova para os ensaios eletroquímicos.....	38
4.4 Testes Eletroquímicos	39
4.4.1 Preparação da solução.....	39
4.4.2 Imersão da Amostra.....	39

4.4.3 Potencial de circuito aberto	40
4.5 Análises da Superfície	41
4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e emissão por dispersão de energia (EDS).....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1 Caracterização do substrato metálico	42
5.2 Caracterização dos corpos-de-prova	42
5.2.1 Resultados da fosfato	42
5.2.2 Caracterização da camada de zinco	43
5.3 Ensaio Eletroquímico	48
5.3.1 Estabilização do Potencial de Corrosão	48
5.3.2 Diagramas EIE.....	49
5.4 Análises via microscopia eletrônica de varredura	55
6. CONCLUSÕES	59
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
8. ANEXOS	65

Figuras

Figura 3.1: Efeito do pH na velocidade de corrosão	10
Figura 3.2: Efeito da velocidade relativa do metal/eletrólito na corrosão do aço em água do mar	11
Figura 3.3: Produção Mundial x Brasil do zinco	13
Figura 3.4: Proteção catódica do ferro pelo zinco	15
Figura 3.5: Arranjo experimental para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos	27
Figura 3.6: Representação esquemática da interface metal/eletrólito em um processo corrosivo – (R_e) Resistência do eletrólito, (R_p) Resistência à polarização e (C_{dc}) capacitância da dupla camada ou elétrica	27
Figura 3.7: Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito	28
Figura 3.8: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo cujo circuito equivalente é indicado na figura 3.9	30
Figura 3.9: Representação de Bode de um processo corrosivo cujo circuito equivalente é o indicado na figura 3.7	31
Figura 3.10: Representação de Bode de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na figura 3.7	31
Figura 3.11: Microscópio eletrônico de varredura – (a) Porta amostra e (b) Detector de Si (Li) de raios-X	34
Figura 3.12: Sistema de análise de EDS	34
Figura 4.1: Aspectos das amostradas utilizadas nos testes eletroquímicos ...	39
Figura 4.2: Amostra em imersão na solução de cloreto de sódio 0,05 mol/L ..	39
Figura 4.3: Montagem experimental da célula eletroquímica	40
Figura 4.4: Potenciostato utilizado para os ensaios eletroquímicos	41

Figura 5.1: Aspecto dos aços, antes e após a fosfatização	44
Figura 5.2: Aspecto via microscopia eletrônica de varredura das camadas de fosfato dos aços EG, HDG GI e HDG GA e os respectivos espectros de microanálises por EDS	45
Figura 5.3: Aspecto inicial da camada de zinco dos aços	46
Figura 5.4: Aspectos típicos via microscopia eletrônica de varredura da camada de zinco dos aços, bem como os respectivos espectros de microanálises por EDS. Ampliação original 3000 X	47
Figura 5.5: Curva representativa de estabilização de potencial de circuito aberto para as amostras de aço C, EG, HDG GI e HDG GA fosfatizados e pintados.	48
Figura 5.6: (a) Diagrama de Nyquist para a amostra, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional para a amostra CT02, à temperatura ambiente.	50
Figura 5.7: Simulação computacional de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra C T02 à temperatura ambiente	50
Figura 5.8: (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional para a amostra EG T02-A, à temperatura ambiente	51
Figura 5.9: Simulação computacional de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra EGT02 A, à temperatura ambiente	52
Figura 5.10: (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional para a amostra HDG GI T01-B à temperatura ambiente	55
Figura 5.11: Simulação computacional de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra HDG GI T01 - B à temperatura ambiente	53
Figura 5.12: (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional para a amostra HDG GA T03, à temperatura ambiente	54
Figura 5.13: Simulação computacional de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra HDG GA T03 à temperatura ambiente	55

Figura 5.14: Aspecto via microscopia eletrônica de varredura das camadas de tinta dos aços respectivos e seus espectros de microanálises por EDS 56

Figura 5.15: Micrografia dos aços estudados. (a) Aço C (aumento de 2000 X), (b) Aço EG (aumento de 500 X), (c) Aço HDG GI (aumento de 35 X) e (d) Aço HDG GA (aumento de 35 X) 57

Lista de Tabela

Tabela 3.1: Principais reações na área catódica (Pimenta, 2008)	8
Tabela 3.2: Produção Mundial x Brasil do zinco em porcentagem	13
Tabela 3.3: Tabela de Potencial Padrão de redução (E^0)	14
Tabela 3.4: Caracterização das atmosferas com base na taxa de corrosão ...	17
Tabela 3.5: Desenvolvimento de novos polímeros	20
Tabela 4.1: Identificação das amostras	35
Tabela 5.1: Identificação de cada tipo de aço	42
Tabela 5.2: Massas das camadas de zinco e composição química do substrato dos aços	43
Tabela 5.3: Resultado da determinação do resíduo oleoso da superfície da camada de zinco dos aços após o processo de desengraxe	43
Tabela 5.4: Resultado da determinação da massa da camada de fosfato	46
Tabela 5.5: Resultados das análises químicas das camadas de fosfato dos aços	46
Tabela 5.6: Resultado da determinação da espessura e da aderência da película seca de tinta, segundo a norma NBR 11003	58

Símbolos

\AA = Angstrom

Φ = ângulo de fase

$\phi_{\text{máx}}$ = ângulo de fase máximo

C_{dc} = capacidade da dupla camada

ΔE = diferença de potencial das pilhas

ω = frequência

$\omega_{\text{máx}}$ = frequência máxima

$|Z|$ = módulo da impedância

j = número complexo

Z = impedância

Z_i = impedância imaginária

Z_r = impedância real

R = resistência

R_p = resistência a polarização

R_e = resistência do eletrólito

Resumo

Os problemas de corrosão de automóveis levaram a indústria automobilística a melhorar o desempenho de seus produtos frente à corrosão, com a introdução dos pré-tratamentos e diferentes esquemas de pintura. O desenvolvimento dos aços galvanizados foi estimulado, principalmente, pelos mercados automobilísticos, da construção civil e da linha branca. Esse trabalho tem como objetivo avaliação da resistência à corrosão de aços revestidos com zinco fosfatizados e pintados visando elucidar os mecanismos de corrosão operantes e modelar o processo corrosivo usando circuitos elétricos. Para tal, foram utilizados quatro tipos de amostras pintadas: aço carbono-manganês (C), aço eletrogalvanizado e fosfatizado (EG); aço galvanizado a quente e fosfatizado (HDG GI); aço galvanizado a quente, fosfatizado e com tratamento térmico de camada metálica (HDG GA). O meio corrosivo escolhido foi uma solução de NaCl 0,05 mol/L. Nos ensaios de EIE, foi utilizada uma faixa de frequência de 0,0001 Hz a 10000 Hz com amplitude de 0,01V. Para as curvas de estabilização de potencial de circuito aberto (OCP), o tempo total de exposição foi de 7200 segundos. Foi observado que a amostra de aço HDG GA, apresentou os melhores resultados tanto no aspecto termodinâmico (potencial de estabilização), quanto na corrosão eletroquímica no meio estudado. Foram detectados diferentes mecanismos controladores do processo de corrosão dos aços pintados. Para o aço carbono-manganês pintado(C) o mecanismo observado foi o processo controlado por difusão. Para os aços EG, HDG GI e HDG GA, o processo identificado foi o de transferência de carga. Foram ainda executadas análises de microscopia eletrônica de varredura antes e depois dos ensaios eletroquímicos, com objetivo de observar os aspectos da superfície das amostras.

Abstract

Corrosion problems have led the automotive industry to improve its corrosion performance with the introduction of different pretreatments and painting techniques. The use of galvanized steels has expanded a great deal in diverse sectors such as automotive, construction and home appliances industries. The aim of this work is to evaluate the corrosion resistance of galvanized, phosphated and painted steels. This evaluation was carried out by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) technique, in order to elucidate the corrosion mechanisms and to represent the corrosion process using electric circuits. Four types of painted samples were evaluated: carbon steel (C), electro galvanized steel (EG), hot-dip galvanized and phosphated steel (HDG GI), heat galvanized and phosphated steel with heat treatment (HDG GA). The choice of corrosive solution was NaCl 0.05 mol/L. For EIS tests, the frequency range was 0.0001 to 10000 Hz, with the amplitude of 0.01 V. For open circuit potential stabilization curves, the total exposure time was 7200 seconds. It was observed that HDG GI sample showed the best results both in thermodynamic aspect (stabilization potential) as well as in the electrochemical corrosion. Different control mechanisms for the painted steels corrosion processes were detected. For carbon steel (C), a diffusion controlled process was observed while for EG, HDG GI and HDG GA samples, a charge transfer process was identified. Scanning Electronic Microscopy analyses were performed before and after electrochemical tests, in order to examine sample surface aspects.

1. INTRODUÇÃO

Um estudo sobre o custo da corrosão, realizado em 1975, estimou o seu valor em todo o mundo como sendo de 100 bilhões de dólares por ano. Foi observado também que esse valor poderia ser reduzido de 30 a 40% se fossem empregados materiais mais resistentes e projetos com soluções técnicas para evitar a corrosão (American Galvanizers Association, 2006). Porém, somente nos Estados Unidos, por exemplo, no ano de 2006, esse custo foi de 276 bilhões de dólares (Cost of Corrosion, 2006).

Estimativas feitas pela Associação Brasileira de Corrosão (Abraco) indicam que no Brasil os danos causados pela corrosão consomem cerca de 5% do PIB, algo em torno de R\$ 25 bilhões/ano (ABM, 2001). Essas evidências mostram a necessidade do estudo da corrosão, seja através do desenvolvimento de novos materiais resistentes à corrosão seja aplicando revestimentos que permitam o uso de materiais estruturais em situações especiais que exigem proteção (Lima, M. M., 2002).

Os problemas de corrosão de automóveis, devido à utilização de sal para derreter gelo nas estradas, principalmente na Europa e na América do Norte, forçou a indústria automobilística a melhorar o desempenho de seus produtos frente à corrosão, com a introdução de pré-tratamentos e as pinturas. Em relação ao aço, estudos são desenvolvidos para melhorar seu desempenho frente à corrosão utilizando-se elementos de ligas em sua composição, revestimentos metálicos e filmes orgânicos. O estabelecimento de tecnologias de tratamento de superfície nesse processo tem um papel significativo. O aço galvanizado, que experimentou elevação no consumo de 22% anual, em média, desde 1992, estimulado principalmente pelo mercado automobilístico, da construção civil e da linha branca (BNDES, 2006).

A utilização de aços galvanizados na indústria automotiva representou um avanço na resistência à corrosão dos automóveis. Após a galvanização a quente ou a eletro galvanização, o material é submetido à fosfatização. A camada de fosfato acresce eficiência a outros meios convencionais de proteção anticorrosiva, como a pintura. Isto se deve ao aumento de porosidade

e área específica da superfície tratada, o que permite a penetração da tinta ou a absorção de óleos lubrificantes protetores (Reis, 2005).

Neste trabalho é feita uma avaliação da resistência à corrosão de diferentes aços revestidos com zinco, fosfatizados e pintados utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e avaliação da superfície por microscopia eletrônica de varredura.

2. OBJETIVO

O objetivo geral do projeto consiste na avaliação da resistência à corrosão de aços revestidos com zinco fosfatizados e pintados.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O objetivo específico deste trabalho é a avaliação da resistência à corrosão de aços revestidos com zinco, fosfatizados e pintados usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, visando:

- ✓ Desenvolver metodologia para avaliação dos diferentes tipos de revestimentos;
- ✓ Elucidar os mecanismos de corrosão operantes;
- ✓ Determinar as resistências envolvidas no processo;
- ✓ Modelar o processo corrosivo usando circuitos elétricos;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

Segundo Gentil (2007) corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos.

A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo material tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (Gentil, 2007).

Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações é necessário que resistam à ação do meio corrosivo, além de apresentar propriedades mecânicas compatíveis com a aplicação e características de fabricação adequadas. A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços ou as ligas de cobre, por exemplo, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicos ou concreto (Gentil, 2007).

Dependendo do tipo de ação do meio corrosivo sobre o material, os processos corrosivos podem ser químicos, eletroquímicos ou físicos (Panossian, 1993).

Os processos de corrosão química são, por vezes, denominados corrosão ou oxidação a altas temperaturas. Estes processos são menos frequentes na natureza, envolvendo operações onde as temperaturas são elevadas. Como na corrosão química não se necessita de água líquida, ela também é denominada em meio não aquoso ou corrosão seca.

Os processos de corrosão eletroquímicos são mais frequentes na natureza. A corrosão de metais em meio aquoso é um processo eletroquímico, em que duas ou mais reações eletroquímicas ocorrem na superfície do metal, quando imerso em uma dada solução. Como resultado, ocorre uma mudança do estado metálico para o não-metálico. As reações eletroquímicas ocorrem uniformemente ou não na superfície do metal, que é chamado eletrodo. O

líquido carregado ionicamente, ou o meio, é chamado eletrólito. Como resultado da reação, a interface eletrodo/eletrólito adquire uma estrutura especial que é chamada dupla camada. Nesta camada, fatores tais como a separação de cargas entre elétrons no metal e íons em solução, interações dos íons com as moléculas de água, adsorção dos íons no eletrodo e difusão das espécies têm grande importância (METALS, 1987).

Existe ainda outro mecanismo de corrosão denominado físico e exemplificado pela ação de degradação do ouro metálico pelo mercúrio líquido que penetra nos contornos de grão de ouro (Gentil, 2007).

Os metais tendem a reagir espontaneamente com líquidos ou gases do meio ambiente em que são colocados. Em alguns casos, pode-se admitir a corrosão como o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir dos seus minérios ou de outros compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar o metal.

A corrosão pode ocorrer de diferentes formas ou tipos, e podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se ter corrosão segundo (Gentil, 2007):

- ✓ morfologia: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou pite, intergranular (ou intercrystalina), intragranular (ou transgranular ou transcrystalina), filiforme, por esfoliação, gráfítica, dezincificação, em torno de cordão de solda e emploamento pelo hidrogênio;

- ✓ mecanismos: por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas corrosão sob tensão fraturante, em torno de cordão de solda, seletiva (gráfítica e dezincificação), emploamento ou fragilização pelo hidrogênio;

- ✓ fatores mecânicos: sob tensão, sob fadiga, por atrito e associada à erosão;

- ✓ meios corrosivos: atmosférica, no solo, em águas naturais (rios, lagos e do subsolo), na água do mar, microorganismos, produtos químicos, etc.;

✓ localização do ataque: por pite, uniforme, intergranular, transgranular, etc. (Gentil, 2007).

3.1.1 Corrosão Atmosférica

A corrosão atmosférica é definida como a degradação de um material exposto ao ar e seus poluentes, ao invés de imerso em um líquido, e tem sido considerada como mais danosa em termos de custos e quantidade de material danificado que qualquer outro tipo de ambiente de corrosão (Metals, 1987).

O principal agente corrosivo da atmosfera é o oxigênio, que reage espontaneamente com a maioria dos metais. Porém, sua ação pode ser influenciada por fatores tais como umidade relativa, gases, conteúdo e tipo de poeiras, temperatura, etc.

A degradação de metais e ligas na atmosfera é também um processo eletroquímico. Essa degradação usualmente envolve um eletrólito aquoso formado na superfície do metal pelos diversos componentes da atmosfera. O potencial químico dessa superfície eletrolítica será governado pela composição do ar e pelas interações entre os constituintes do sistema. Esses parâmetros variam significativamente dependendo do tipo de atmosfera (Chawla, 1991).

A corrosão resulta do efeito combinado de formação e quebra da camada de óxido metálico. O oxigênio, atuando sobre a superfície metálica produz uma camada de óxido. Essa camada se for mantida contínua e aderente, protege o metal e reduz a velocidade de corrosão do sistema. Porém, a camada de óxido, possui, em geral, a propriedade de adsorver umidade, o que cria todas as condições para um ataque eletroquímico. A intensidade desse ataque será função das características do metal, da proteção conferida pela camada de óxido formada e da condutividade da camada líquida em contato com o metal. Se a camada protetora se trinca ou apresenta descontinuidades, áreas frescas do metal estarão expostas à atmosfera úmida, o que acarretará a formação de células locais ou de concentração diferencial onde a corrosão será mais acentuada (Duncan, 1984).

As atmosferas podem ser classificadas em três categorias qualitativas: rural, marinha e industrial.

Nas atmosferas rurais, a concentração de espécies iônicas é relativamente baixa, logo a condutividade eletrolítica é fraca. Isto implica numa corrosão baixa ou mais moderada. O grau e a intensidade dessa corrosão dependerão primariamente da temperatura e da umidade do local (Baboian, 1995).

Nas atmosferas industriais, a severidade da corrosão é também função dos fatores citados acima, mas será significativamente influenciada pela presença de poluentes industriais. Esses poluentes podem ser sólidos ou gases com componentes sulfurosos ou outras emissões que tornem o eletrólito mais forte ou mais condutor, aumentando a corrosividade do sistema (Baboian, 1995).

Já as atmosferas marinhas são ambientes bem mais severos e sua corrosividade será influenciada pela presença do íon cloreto, pela umidade, temperatura, tempo de contato do material com a umidade, direção dos ventos, etc (Baboian, 1995).

Essas atmosferas sofrem influência de diversos fatores que serão responsáveis pela maior ou menor agressividade do ambiente. Dentre eles podem ser citados: a umidade relativa, conteúdo de poeira e partículas sólidas em suspensão, gases, regime de ventos, temperatura, variações cíclicas de temperatura, umidade e chuvas, localização geográfica, etc. (Cecchini, 1971).

A corrosão atmosférica pode ser um sério problema para as estruturas de metais e ligas, embora ela usualmente possa ser inibida ou controlada pela aplicação de sistemas protetores adequados. Porém esses sistemas são, na maioria das vezes, complexos, caros e laboriosos, especialmente quando se considera a sua manutenção.

3.1.2 Reações no Processo Corrosivo - Produtos de Corrosão

As reações que ocorrem nos processos de corrosão eletroquímica são reações de oxidação e redução.

As reações na área anódica (anodo da pilha de corrosão) são reações de oxidação.

A reação mais importante e responsável pela degradação do material é a de passagem do metal da forma reduzida para a iônica (combinada).



As reações na área catódica (cátodo da pilha de corrosão) são reações de redução.

As reações de redução acontecem com íons do meio corrosivo ou, eventualmente, com íons metálicos da solução.

As principais reações na área catódica são apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Principais reações na área catódica (Pimenta, 2009)

Identificação	Reação	Atmosfera
A	$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	Meios neutros ou ácidos desaerados;
B	$4H^{+} + O_2 + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	Meios ácidos aerados;
C	$2H_2O + O_2 + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$	Meios neutros ou básicos aerados;
D	$M^{3+} + e^{-} \rightarrow M^{2+}$	Presença em solução de íons em estado mais oxidado
E	$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$	Redução em íons de metal mais nobre

As reações catódicas mais comuns nos processos corrosivos são "A", "B" e "C". As reações "D" e "E" são menos freqüentes, a última aparece apenas em processos de redução química ou eletrolítica.

3.1.3 Velocidade de corrosão

A velocidade com que se processa a corrosão é dada pela massa de material degradado, em certa área, durante determinado tempo, ou seja, pela taxa de corrosão. A taxa de corrosão pode ser representada pela massa degradada por unidade de área na unidade de tempo.

A massa deteriorada pode ser calculada pela equação de Faraday: (Pimenta, 2009)

$$m = e.i.t \quad (3.2)$$

onde:

m = massa degradada, em g;

e = equivalente eletroquímico do metal;

i = corrente de corrosão, em, A;

t = tempo em que se observou o processo, em s.

A corrente de corrosão é, portanto, fator fundamental para definir a intensidade do processo corrosivo e seu valor pode ser variável ao longo do processo corrosivo.

A corrente de corrosão depende fundamentalmente de dois fatores:

- 1) Diferença de potencial das pilhas (diferença de potencial entre áreas anódicas e catódicas) = ΔE ;
- 2) Resistência de contato dos eletrodos das pilhas (resistência de contato das áreas anódicas e catódicas) = R;

A diferença de potencial pode ser influenciada pela resistividade do eletrólito, pela superfície de contato das áreas anódicas e catódicas e também pelos fenômenos de polarização e passivação (Pimenta, 2008).

A velocidade de corrosão pode ser, ainda, alterada por outros fatores que serão tratados no item seguinte e que influenciam de modo direto ou indireto na polarização ou na passivação.

O controle da velocidade de corrosão pode se processar na área anódica ou na área catódica, no primeiro caso diz-se que a reação de corrosão

é controlada anodicamente e no segundo caso catodicamente. Quando o controle se dá anódica e catodicamente diz-se que o controle é misto.

3.1.4 Influência de outros fatores na velocidade da corrosão

Alguns outros fatores influem na velocidade de corrosão, principalmente porque atuam nos fenômenos de polarização e passivação. Tais como (Pimenta, 2009):

Meio corrosivo: o oxigênio funciona como controlador dos processos corrosivos. Portanto, na pressão atmosférica a velocidade de corrosão aumenta com o acréscimo da taxa de oxigênio dissolvido. Isto ocorre por ser o oxigênio um elemento despolarizante e que desloca a curva de polarização catódica no sentido de maior corrente de corrosão;

pH de eletrólito: a maioria dos metais tende a passivar em meios básicos; de acordo com a figura 3.1

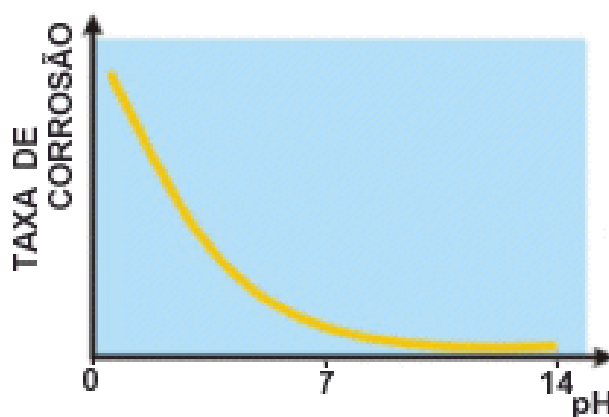


Figura 3.1: Efeito do pH na velocidade de corrosão

Temperatura: o aumento de temperatura acelera, de modo geral, as reações químicas. Da mesma forma, também em corrosão as taxas de degradação aumentam com o aumento da temperatura. Com a elevação da temperatura, diminui-se a resistividade do eletrólito e, conseqüentemente, aumenta-se a velocidade de corrosão;

Efeito da velocidade: a velocidade relativa da superfície metal-eletrólito, atua na taxa de corrosão de três formas: para velocidades baixas há uma ação despolarizante intensa que se reduz à medida que a velocidade se aproxima de 8 m/s (para o aço em contato com água do mar). A partir desta velocidade as taxas praticamente se estabilizam voltando a crescer para altas velocidades quando diante de um movimento turbulento tem-se, inclusive, uma ação erosiva, como pode ser visto na figura 3.2 (Pimenta, 2009).

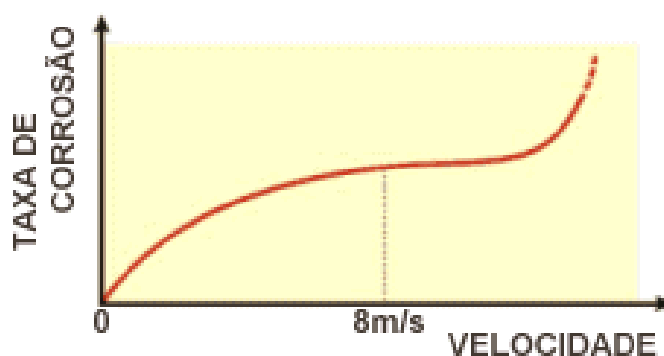


Figura 3.2: Efeito da velocidade relativa do metal/eletrólito na corrosão do aço em água do mar

3.2 Zinco e Galvanização

O zinco é um metal encontrado em todo meio ambiente (ar, água e solo), de cor branco-azulada, forma cristalina hexagonal compacta, número atômico: 30, peso atômico: 65,38, massa específica (a 25°C): 7,14g/cm³, dureza: 2,5 (escala de Mohs), ponto de fusão: 419°C (à pressão de 760mm de Hg) e ponto de ebulição: 920°C. Trata-se de um metal maleável sendo que suas propriedades físicas lhe conferem facilidade de moldagem e de trabalho mecânico (Andrade *et al*, 1998). É utilizado como revestimento protetor de vários produtos. Sua grande facilidade de combinação com outros metais permite o seu uso na fabricação de liga, principalmente os latões e bronzes (ligas cobre-bronze) e as ligas (zinco-alumínio-magnésio).

Seu baixo ponto de fusão facilita a moldagem em peças injetadas e centrifugadas. Seu baixo ponto de ebulição facilita a sua extração e refino e, por ser bastante maleável entre 100°C e 150°C, pode ser laminado em chapas e estirado em fios (Andrade *et al*, 1998).

Em 1741, o químico francês Melouin descobriu que o recobrimento de zinco poderia proteger o aço da corrosão. Em 1837, o engenheiro Sorel patenteou a galvanização a fogo utilizando o termo galvanização (do nome de Luigi Galvani, 1737-1798, um dos primeiros cientistas interessados na eletricidade) porque é a corrente galvânica que protege o aço. Ela é denominada desta maneira porque quando o aço e o zinco entram em contato em um meio úmido é criada uma diferença de potencial elétrico entre os metais (Roberge, 2000).

O zinco tem larga aplicação na construção civil, na indústria automobilística e de eletrodomésticos, destacando seu uso na galvanização como revestimento protetor de aços, por ser menos nobre que o ferro, devido não só ao efeito barreira, mas por atuar como anodo de sacrifício. Os latões e bronzes (ligas cobre-zinco com teores de zinco entre 5,0 e 40,0%) são usados em acessórios elétricos e outras várias aplicações. Os laminados têm como principal campo de aplicação as pilhas e baterias. O óxido e pó de zinco são usados em produtos químicos e farmacêuticos, cosméticos, borrachas, explosivos, tintas e papel (Ibram, 2008).

Entre os metais não ferrosos, o consumo mundial de zinco só é superado pelo alumínio e o cobre. De acordo com a figura 3.3 e tabela 3.2, o Brasil é o décimo segundo maior produtor de minério de zinco, com produção aproximada de 199 mil toneladas de concentrado, em 2008. Este volume representa 1,8% da produção mundial, que foi de 10,9 milhões de toneladas nesse ano. A China é a maior produtora, com 2,8 milhões de toneladas em 2007 ou 26% da produção global. Na sequência vêm Peru com 14%, Austrália com 13% e Canadá e EUA com 7% da produção total, cada um (Ibram, 2008).

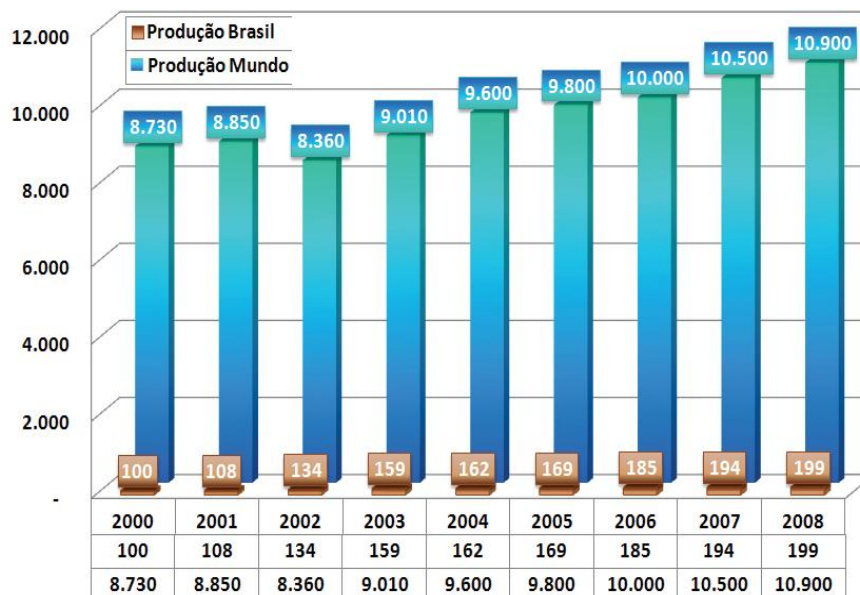


Figura 3.3: Produção Mundial x Brasil do zinco (2008).

Tabela 3.2: Produção Mundial x Brasil do zinco em porcentagem

Fonte: USGS/DNPM

Ano	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
P. Mundial	8.850	8.360	9.010	9.600	9.800	10.000	10.500	10.900
P. Brasil	108	134	159	162	169	185	194	199
%	1,2%	1,6%	1,8%	1,7%	1,8%	1,8%	1,8%	1,8%

Em Mil ton/ano (2008)

Entre os processos de proteção já desenvolvidos, um dos mais antigos e bem sucedido, é a galvanização por imersão a quente, utilizado em escala industrial desde 1840, que tem como objetivo principal, o revestimento do ferro ou do aço, com o zinco, protegendo-o do ataque do meio corrosivo (Silva & Faldini, 2009).

A utilização de aços galvanizados na indústria automotiva representou um avanço no desempenho da resistência à corrosão dos automóveis.

O processo de zincagem consiste na imersão da peça em banho de zinco fundente, a uma temperatura de 445 °C a 460°C. O aço e o zinco reagem formando um revestimento de proteção, que consiste de uma camada externa só de Zn, e outras camadas externas intermediárias. A durabilidade do

revestimento obtido por zincagem por imersão a quente está relacionada com a espessura do revestimento metálico e depende de alguns fatores, tais como: tempo de imersão, velocidade de imersão, estado superficial do metal de base. (Gentil, 2007).

Assim, o principal objetivo da galvanização por imersão a quente é impedir o contato do material base, o aço (liga ferro carbono), com o meio corrosivo. Como o zinco é mais anódico do que o elemento ferro na série galvânica, apresentada na tabela 3.3, é ele que se corrói, originando a proteção catódica, ou seja, o zinco se sacrifica para proteger o ferro (Silva, F. C. & Faldini, S. B. 2009).

Tabela 3.3: Tabela de Potencial Padrão de redução (E^0)

Série Galvânica dos Metais			
	METAL	POT. ELETRODO	
MENOS NOBRES	Magnésio	-2,340	ANÓDICOS
	Alumínio	-1,670	
	Zinco	-0,762	
	Cromo	-0,710	
	Ferro	-0,440	
	Cádmio	-0,402	
	Níquel	-0,250	
	Estanho	-0,135	
MAIS NOBRES	Cobre	+0,345	CATÓDICOS
	Prata	+0,800	
	Ouro	+1,680	
Série Galvânica dos Metais			

Mesmo que uma pequena área fique exposta, o metal base não sofre os efeitos da corrosão, pois, sendo o zinco anódico ele aumentará sua taxa de corrosão protegendo catodicamente a área descoberta, o que pode ser visto na figura 3.4 a seguir.



Figura 3.4: Proteção catódica do ferro pelo zinco

Os revestimentos de zinco oferecem uma grande proteção ao metal-base, devido aos seguintes fatores (Reiche, 2008):

- ✓ Um revestimento aderente e tenaz;
- ✓ Quando ocorre algum dano no recobrimento, de modo a deixar a superfície do aço exposta, não surge a corrosão, pois as partes descobertas ficam protegidas pelo zinco;
- ✓ Quando a exposição à ação da atmosfera é prolongada, a ponto de eliminar a película protetora, a camada externa rica em zinco, as camadas intermediárias de zinco-ferro continuam dando proteção.
- ✓ A excelente resistência à corrosão do zinco, quando exposto a ambientes naturais como atmosfera e águas naturais, é a razão de sua vasta utilização.

O zinco é o metal mais utilizado em condições de exposição atmosférica, usado tanto em forma de chapas como em peças fundidas, mas sua aplicação mais importante é como revestimento de proteção contra a corrosão de estruturas de aço. Neste tipo de aplicação, são utilizados aproximadamente 50% de todo zinco produzido mundialmente (Boyd, 1974). Quando o zinco é exposto às atmosferas secas, forma-se, gradualmente sobre

sua superfície, uma camada de óxido de zinco (ZnO) que atua como uma barreira muito efetiva contra a corrosão.

Uma vez formada esta barreira, a taxa de corrosão do zinco torna-se praticamente desprezível. Em atmosferas limpas e na presença de oxigênio, do gás carbônico e de água, o produto de corrosão inicialmente formado sobre o zinco é o hidróxido de zinco, que é convertido em carbonatos de zinco ou em carbonatos básicos de zinco, que são compostos insolúveis.

Se a atmosfera estiver contaminada com SO₂, o hidróxido de zinco é convertido em sulfato básico de zinco, ao passo que se a atmosfera estiver contaminada com cloreto, o hidróxido de zinco é convertido em cloretos básicos de zinco. Em ambos os casos, estes compostos são insolúveis e formam uma barreira que protege contra a corrosão (Panossian, 1993).

Em atmosfera industrial, a taxa de corrosão é altamente dependente da concentração de dióxido de enxofre, de modo que, normalmente, verificam-se variações na taxa de corrosão. Assim, em períodos de elevada concentração de dióxido de enxofre na atmosfera, tem-se altas taxas de corrosão e vice-versa. Apesar desta diversificação na dependência da taxa de corrosão de zinco, segundo a literatura, acredita-se que os resultados obtidos com dois anos de exposição já são suficientes para estimar a taxa de corrosão média do zinco (Panossian, 1993).

Por exemplo, se o revestimento de zinco possui espessura de camada de aproximadamente 50 micrômetros e está exposto em um ambiente cuja taxa de corrosão média é da ordem de 2 micrômetros/ano, pode-se estimar uma vida útil da ordem de 25 anos para a camada de zinco. Para melhor ilustrar a corrosividade ao aço zincado, apresenta-se, na tabela 3.4, a caracterização das atmosferas com base na taxa de corrosão, conforme norma ISO 12944-2:1998 (E) (Kajimoto, 1991).

Tabela 3.4: Caracterização das atmosferas com base na taxa de corrosão.

Categoria da Corrosividade	Perda de massa por unidade de área/ Perda de espessura (após o primeiro ano de exposição)		Exemplos típicos de ambiente
	Perda de massa g/m ²	Perda de espessura micrômetros	Exterior
C1 Muito baixa	≤ 0,7	≤ 0,1	-
C2 Baixa	> 0,7 até 5	> 0,1 até 0,7	Atmosferas com baixo nível de poluição. Áreas rurais.
C3 Média	> 5 até 15	> 0,7 até 2,1	Atmosferas urbanas e rurais, moderada poluição com SO ₂ . Áreas costeiras com baixa salinidade.
C4 Alta	> 15 até 30	> 2,1 até 4,2	Áreas industriais e costeiras com moderada salinidade.
C5 Muito Alta (Industrial)	> 30 até 60	> 4,2 até 8,4	Áreas industriais com alta umidade e atmosfera agressiva.
C6 Muito Alta (marinha)	> 30 até 60	> 4,2 até 8,4	Áreas costeiras e offshore com alta salinidade

3.3 Fosfatização

Após a galvanização por imersão a quente ou a eletro galvanização, o material é submetido à fosfatização.

Fosfatização é um processo de proteção superficial de metais, que consiste em se recobrir peças metálicas com fosfatos de zinco, ferro e manganês, tanto na forma de fosfatos neutros (PO₄⁻³) quanto monoácidos (HPO₄⁻²). Devido a pouca solubilidade, os fosfatos destes elementos químicos depositam-se na superfície metálica a qual pretende-se proteger, na forma de fina camada de cristais, sob determinadas condições (Dufour, 2006).

Os revestimentos de fosfatos são normalmente conhecidos como revestimentos obtidos por conversão química, devido à necessidade de haver duas reações químicas para que possam ser formados: a primeira reação é a

de ataque ao substrato metálico pelo ácido fosfórico e a segunda a de quebra do equilíbrio hidrolítico entre seus constituintes (Biestek & Weber, 1976)

A formação da camada de fosfato sobre os aços ocorre por precipitação e é resultado de cinco etapas fundamentais (Biestek & Bretherton, 1993):

- ✓ Dissolução do filme de óxido presente na superfície do substrato metálico;
- ✓ Ataque eletroquímico da superfície metálica pelo ácido presente na solução fosfatizante, ocasionando o deslocamento do equilíbrio das reações químicas entre os fosfatos de zinco primário, secundário e terciário;
- ✓ Precipitação de cristais de fosfatos extremamente pequenos, formando uma camada, algumas vezes, denominada amorfa;
- ✓ Cristalização grosseira dos fosfatos formados;
- ✓ Reorganização cristalina dando origem à estrutura final do recobrimento.

As principais vantagens da camada de fosfato são:

- ✓ Baixa porosidade;
- ✓ Alto poder isolante, impedindo a propagação de correntes galvânicas (causas da corrosão);
- ✓ Grande aderência à superfície metálica;
- ✓ Boa afinidade para óleos e tintas;
- ✓ Baixo custo de aplicação;
- ✓ Excelente resistência à corrosão;
- ✓ Preserva as propriedades mecânicas e magnéticas e;
- ✓ Evita o alastramento da ferrugem para áreas em que a pintura foi destruída.

O processo de fosfatização é largamente usado pelas seguintes razões:

- ✓ Prepara as superfícies para receber e reter as tintas ou outros revestimentos, aumentando a resistência contra corrosão.

- ✓ Condiciona as superfícies para receber compostos lubrificantes nas operações de deformação a frio ou parte móveis.

O uso mais difundido da fosfatização é preparar a superfície metálica para permitir uma boa aderência da tinta e impedir o desenvolvimento dos processos de corrosão. A durabilidade da tinta está diretamente ligada à eficácia do sistema de pré-tratamento do substrato. O objetivo de tratar as superfícies dos metais antes da pintura é o de tornar a superfície instável do metal em uma superfície estável, uma base inerte para receber a tinta. A fosfatização ainda é o processo mais aceito como base para pintura, desenvolvido para aço e aço galvanizado.

3.4 Revestimentos orgânicos: Tintas

Os revestimentos protetores são películas aplicadas sobre a superfície metálica e que dificultam o contato da superfície com o meio corrosivo, objetivando minimizar a degradação do mesmo pela ação do meio. O tempo de proteção dado por um revestimento depende do tipo de revestimento (natureza química), das forças de adesão, da sua espessura e permeabilidade à passagem do eletrólito através da película e do mecanismo de proteção (ABRACO, 2005).

A aplicação das tintas ou esquema de pinturas é atualmente, dentre as técnicas de proteção anticorrosiva, um dos métodos mais utilizados. Apresenta uma série de propriedades importantes, tais como facilidade de aplicação e de manutenção, relação custo-benefício atraente, e pode proporcionar, além disso, outras propriedades tais como (Gentil, 2007):

- ✓ Finalidade estética;
- ✓ Auxílio na segurança industrial;

- ✓ Sinalização;
- ✓ Identificação de fluidos em tubulações e reservatórios;
- ✓ Impedir a incrustação de microorganismos marinhos em casos de embarcações;
- ✓ Impermeabilização;
- ✓ Diminuição da rugosidade superficial, etc

A definição de tinta, segundo a norma ISO 4618 é: Tinta é um produto líquido ou em pó que, quando aplicada sobre um substrato, forma uma película opaca, com características protetoras, decorativas ou técnicas particulares. Segundo Nunes, 2007, tintas são composições líquidas ou em pó, capazes de formar película sólida após a secagem ou cura.

Apesar de a pintura ser uma técnica bastante antiga, o grande avanço tecnológico das tintas só ocorreu no século XX, em decorrência do desenvolvimento de novos polímeros (resinas), como visto na tabela 3.5 (Gentil, 2007).

Tabela 3.5: Desenvolvimento de novos polímeros

RESINA	PERÍODO (DÉCADA)
Alquídica	1920
Vinílica	1920
Acrílica	1930
Borracha clorada	1930
Epóxi	1940
Poliuretana	1940
Silicone	1940

Nos últimos anos, o desenvolvimento tecnológico neste setor tem sido intenso, não só no que diz respeito a novos tipos de resinas de outras matérias-primas empregadas na fabricação das tintas, mas também, em relação a novos métodos de aplicação das mesmas.

3. 4.1 Características das tintas

As características fundamentais das tintas são (Fazenda, 1995):

✓ **Coesão:** consiste na coesão entre diversos constituintes do revestimento, de forma a apresentar uma película contínua, isenta o máximo possível de falhas, como poros, bolhas, trincas;

✓ **Adesão ao substrato:** consiste na perfeita e permanente aderência à superfície a ser protegida. A aderência ao substrato é obtida em maior ou menor grau pela ancoragem mecânica da tinta nas irregularidades da superfície e, em parte, pelas forças de atração de natureza molecular.

Pode-se citar como propriedades gerais das tintas (Fazenda, 1995):

✓ **Absorção e transferência de umidade:** há duas situações a serem consideradas quanto à presença de umidade na película. Em primeiro lugar, a simples absorção de água, ou seja, a penetração de água nas moléculas ou por entre as moléculas. Neste caso, a água contribui para a diminuição da resistividade elétrica, devido à maior passagem do eletrólito. Em segundo lugar, a penetração de água através da película, que dependerá, entre outros fatores, da permeabilidade, da aderência e dos fenômenos de osmose e eletrólise;

✓ **Resistência química:** consiste na capacidade da película de resistir ao ataque de agentes químicos existentes no meio corrosivo;

✓ **Resistência à abrasão:** consiste na resistência ao desgaste provocado pela ação mecânica do meio;

✓ **Resistência ao intemperismo:** diz respeito à capacidade da película de resistir à ação dos agentes naturais, como sais, chuvas e ventos, com reduzida perda de brilho, de cor e de espessura;

✓ **Resistência à temperatura:** refere-se à ação de temperaturas sem amolecer ou mesmo sofrer outros processos de degradação, como escurecimento e queima.

3.4.2 Composição das tintas

Os principais componentes das tintas são (Gentil, 2007):

✓ **Veículo fixo ou aglomerante:** são os constituintes ligantes, dão "liga" aos pigmentos e proporcionam integridade e adesão ao filme.

✓ **Pigmentos:** são partículas sólidas, utilizados para se obter, entre outros objetivos, proteção anticorrosiva, cor, opacidade, impermeabilidade e melhoria das características físicas da película.

Podemos classificar os pigmentos em:

- Anticorrosivos: por exemplo: zarcão, cromato de zinco, molibdatos de zinco e cálcio, fosfato de zinco e pós de zinco;

- Opacificantes coloridos;

- Cargas ou extensores: reduzem o custo final do produto, melhoram as propriedades mecânicas da película, aumentam o teor de sólidos no caso das tintas de alta espessura;

- Funcionais: óxido cuproso ou óxido de cobre, empregados nas tintas anti incrustantes, pigmentos fosforescentes, fluorescentes, perolados, etc;

✓ **Solventes (veículo volátil):** são empregadas tanto para auxiliar na fabricação das tintas, na solubilização da resina e no controle de viscosidade, como em sua aplicação.

✓ **Aditivos:** são componentes que proporcionam características especiais às tintas.

Os aditivos mais comuns são:

- Secantes, antisedimentantes, plastificantes, estabilizantes, nivelantes, agentes endurecedores, compostos ativadores da superfície, antifungos, etc.

3.4.3 Mecanismos básicos de proteção das tintas

Existem basicamente três mecanismos de proteção: barreira, inibição (passivação anódica) e eletroquímico (proteção catódica) (Gentil, 2007):

✓ **Barreira:** atuando como uma barreira para água, oxigênio e outros produtos químicos corrosivos especiais. Porém, as películas são parcialmente permeáveis e com o tempo o eletrólito alcança a base, e o processo de corrosão tem início. Neste tipo de mecanismo, a eficiência da proteção depende da espessura do revestimento e da resistência das tintas ao meio corrosivo.

✓ **Inibição – passivação anódica:** Pode ser obtida se as tintas de fundo contiverem determinados pigmentos inibidores que darão origem à formação de uma camada passiva sobre a superfície do metal, impedindo a sua passagem para a forma iônica, isto é, que sofra corrosão.

✓ **Proteção catódica:** O metal será protegido catodicamente se na tinta de fundo for incluída uma quantidade suficiente de um metal menos nobre como o zinco (aproximadamente 95%, quantidade satisfatória para que o substrato contate as partículas de zinco).

3.4.4 Processos de pintura

As tintas são formuladas com o objetivo de proporcionar a formação de uma película protetora e decorativa. O sucesso da aplicação de qualquer tinta dependerá, certamente, de diversos fatores, como a preparação da superfície, espessura da película aplicada, método de aplicação ou condições durante a aplicação. Os métodos convencionais mais utilizados na maioria dos casos são (Fazenda, 1995):

✓ **Imersão:**

- Imersão simples
- Pintura eletroforética

- ✓ **Aspersão por meio de pistola convencional ou pistola sem ar (airless spray);**

- ✓ **Trincha;**

- ✓ **Rolo;**

- ✓ **Aplicação eletrostática de revestimento à base de pós (powder coating):**

- Leito fluidizado

- Pistola eletrostática

3.4.5 Esquema de pintura

Esquema de pintura é um procedimento no qual se especificam todos os detalhes técnicos envolvidos em sua aplicação, como por exemplo (Fazenda, 1995):

- ✓ O tipo de preparação e o grau de limpeza da superfície;

- ✓ As tintas de fundo (primer), intermediária e de acabamento a serem aplicadas;

- ✓ A espessura de cada uma das demãos de tintas;

- ✓ Os intervalos entre demãos e os métodos de aplicação das tintas;

- ✓ Os critérios para a execução de retoques na pintura;

- ✓ Os ensaios de controle de qualidade a serem executados na pintura;

- ✓ As normas e os procedimentos a serem seguidos para cada atividade a ser realizada (por exemplo: normas de aderência, de medição de espessura, etc.).

A preparação da superfície metálica visa, primeiramente, remover óleos, graxas, gorduras e principalmente produtos de corrosão (óxidos). A limpeza da superfície é uma fase de grande importância porque as tintas sempre exigem, em maior ou menor grau, uma preparação da superfície, para

que haja um perfeito contato entre a tinta de fundo e a superfície que está sendo protegida. Além disso, a preparação da superfície objetiva criar um perfil de rugosidade, capaz de facilitar a adesão mecânica da tinta (Fazenda, 1995):

Um esquema de pintura é composto por três tipos de tintas (Gentil, 2007):

✓ **Tintas de fundo ou primárias (*primer*):** são aplicadas diretamente ao substrato. Possuem as seguintes características: Contém pigmentos eficácia da proteção contra corrosão; - São foscas ou semifoscas: isto, de certa forma, torna a película mais rugosa; - São responsáveis pela aderência dos esquemas de pintura aos substratos;

✓ **Tinta intermediária ou *tie-coat*:** Tem a função de aumentar a espessura do revestimento, com um menor número de demãos, o que torna mais barato o esquema de pintura, com o objetivo de melhorar as características de proteção por barreira do mesmo e facilitar a aplicação ou permitir a necessária compatibilização entre a tinta de fundo com a de acabamento (facilitar a adesão, por exemplo).

✓ **Tintas de acabamento:** Tem a função de conferir a resistência química ao revestimento, pois são elas que estão em contato direto com o meio corrosivo; Conferem a cor final aos revestimentos por pintura.

3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica:

Uma das técnicas mais aplicadas ao monitoramento e avaliação de processos de corrosão eletroquímica é a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, cujo nome foi proposto por Mansfeld (1988). Essa técnica é também conhecida como *Método de impedância eletroquímica ou método de impedância AC*. É um método que, em lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, aplica-se um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência (Wolyneq, 2003).

O objetivo do método é determinar aspectos do processo corrosivo pela comparação analógica entre o comportamento de um circuito de

impedância elétrica e um sistema de corrosão eletroquímica (Araújo & Villegas 2002).

As aplicações mais interessantes, dentro da corrosão de metais e ligas metálicas, envolvem (Araújo & Villegas, 2002):

- ✓ Determinação de mecanismos de corrosão;
- ✓ Cálculo de parâmetros eletroquímicos típicos;
- ✓ Avaliação da rugosidade de superfícies metálicas;
- ✓ Estudo da evolução da formação de camadas passivas nos materiais;
- ✓ Estudo do processo de corrosão em camadas de tintas automotivas protetoras;
- ✓ Corrosão de concreto na construção civil;
- ✓ Performance de recobrimentos superficiais;
- ✓ Efeito do tempo de passivação na resposta eletroquímica de acabamentos superficiais;
- ✓ Avaliação do processo de corrosão e proteção contra a corrosão e a evolução da formação de filmes passivos;
- ✓ Correlação entre as curvas de polarização potenciodinâmica com os diagramas de impedância eletroquímica

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental mostrado na figura 3.5. Conforme se pode observar, a aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica é feita por meio de um potenciostato. A corrente alternada, com uma dada frequência, é programada pelo *microcomputador* e aplicada no eletrodo de trabalho pelo potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao microcomputador para processamento e trabalho através do potenciostato (Wolyneq, 2003).

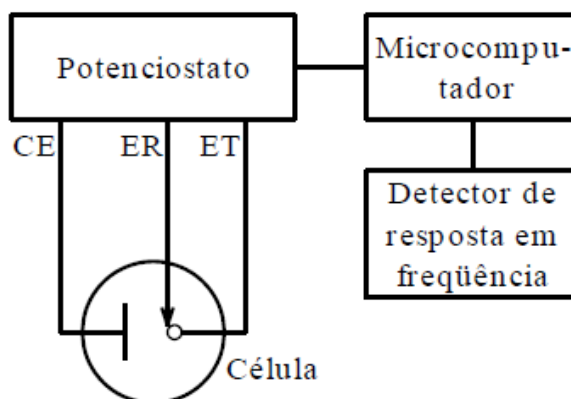


Figura 3.5: Arranjo experimental para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos

Na técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), uma pequena amplitude de sinal, usualmente uma voltagem na faixa de 5mV a 50 mV, é aplicada sobre uma amostra, em uma faixa de frequência específica. Normalmente, para sistemas em corrosão, a faixa de frequência é de 1 mHz a 0,1 MHz, já que a informação mais relevante, considerando-se a reação de corrosão, ocorre dentro dessa faixa. Uma parte importante da análise de EIE é a geração de um “circuito elétrico equivalente” ao sistema em processo corrosivo, usando resistores e capacitores em série e/ou em paralelo (Gabrielli, 1998; Gamry, 1999), como esquematiza a figura 3.6 (Araújo & Villegas, 2005), a seguir, onde a dupla camada elétrica é representada tendo incluído o seu circuito elétrico equivalente, em uma estrutura mais simples.

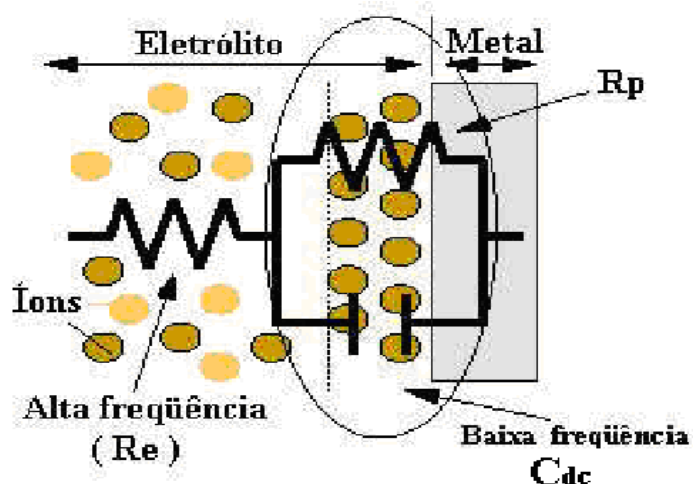


Figura 3.6: Representação esquemática da interface metal/eletrólito em um processo corrosivo
 – (R_e) Resistência do eletrólito, (R_p) Resistência à polarização e (C_{dc}) capacitância da dupla camada ou elétrica

Observa-se que as espécies iônicas estão dispersas em solução, no entanto, à medida que se aproximam da superfície do metal, os íons sofrem o processo de polarização, passando a um estado de maior organização no campo elétrico, dentro de uma pequena faixa, chamada de “Dupla Camada Elétrica”, devido à separação das cargas positivas (íons carregados positivamente, cátions) das cargas negativas (elétrons na superfície do metal) a qual atua como um capacitor dielétrico (C_{dc}). Em baixas frequências de perturbação, o circuito elétrico considerado é puramente capacitivo, definindo-se assim o módulo máximo de impedância. Supõe-se, nesse caso, que as reações envolvidas são de natureza simples, o que na maioria das vezes não se constata na prática (figura 3.7) (Wolyneec, 2003).

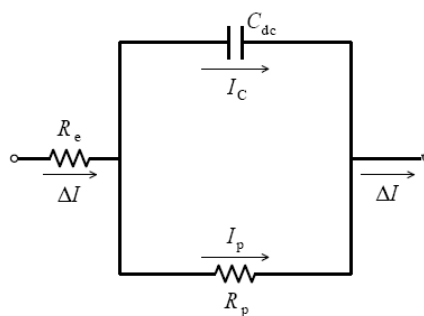


Figura 3.7: Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito.

A impedância eletroquímica é uma ferramenta poderosa para a avaliação, o estudo e controle dos processos de corrosão, bem como na determinação e identificação do mecanismo controlador deste processo.

As vantagens e desvantagens do uso da espectroscopia de impedância eletroquímica podem ser resumidas como se segue (Wolyneec, 2003).

Vantagens:

- ✓ Ensaios, geralmente, não destrutivos;
- ✓ Fornece informação sobre o mecanismo de reação;
- ✓ É aplicável a sistemas pouco condutores (tintas, concreto, anodizados);

- ✓ Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- ✓ Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- ✓ A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

Desvantagens:

- ✓ Elevado preço do equipamento;
- ✓ O mecanismo de reação é de difícil interpretação;
- ✓ Determina somente a resistência de polarização; os declives de Tafel têm que ser determinados por outro método.

3.5.1 Representações gráficas

Uma melhor visualização e análise dos resultados experimentais podem ser conseguidas, por meio de representações gráficas e podem ser feitas de várias formas, cada formato apresenta uma vantagem específica que revela as características intrínsecas de um sistema metal-cobertura/meio corrosivo. Existem quatro tipos de representações: Representação de Nyquist, Linear, Monologarítmica e de Bode. As mais utilizadas são as representações de Nyquist e de Bode, que serão as citadas neste presente trabalho.

- Representação de Nyquist

A representação de Nyquist é também conhecida como representação de Argand ou Cole-Cole. Nesta representação, os valores experimentais da impedância real (Z_r) e imaginária (Z_i) são representadas diretamente em um gráfico, como mostra a figura 3.8, a seguir, para um processo corrosivo, que satisfaz o circuito equivalente da figura 3.7. Verifica-se, então, que essa

representação é um semicírculo de raio $0,5R_p$ e centro em $R_e + 0,5R_p$. No lado direito do semicírculo, estão situados os pontos correspondentes aos baixos valores de frequência (ω), sendo que o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo Z_r e é igual a $R_e + R_p$. À medida que ω cresce, os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado por $\omega_{m\acute{a}x}$ e, para valores tendendo a infinito, voltam a se aproximar do eixo Z_r no ponto indicado por R_e . (Wolyneec, 2003).

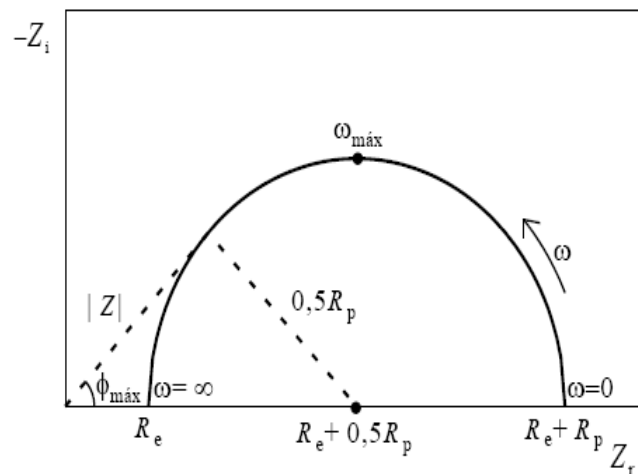


Figura 3.8: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo cujo circuito equivalente é o indicado na figura 3.9

A partir dessa representação, podemos determinar os valores de R_e , R_p , e C_{dc} , desde que uma faixa de frequência suficiente tenha sido investigada, dada pela equação.

$$\omega_{m\acute{a}x} = 1 / C_{dc} R_p \quad (3.3)$$

- Representação de Bode

A representação de Bode consiste no diagrama de $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e de $-\phi$ versus $\log \omega$, resultando nas figuras 3.9 e 3.10, respectivamente.

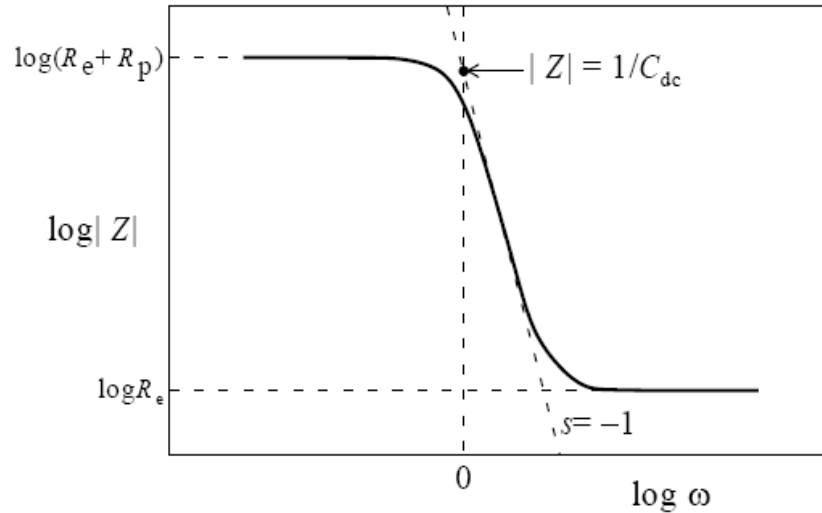


Figura 3.9: Representação de Bode de um processo corrosivo cujo circuito equivalente é o indicado na figura 3.7

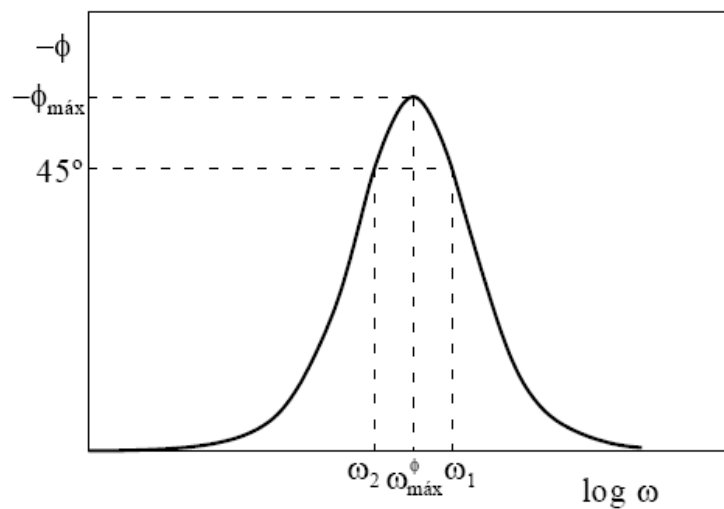


Figura 3.10: Representação de Bode, de um processo corrosivo, cujo circuito equivalente é o indicado na figura 3.7

Segundo Wolynec (2003) as definições de $|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2}$ e ângulo de fase $\phi = \tan^{-1} Z_i / Z_r$ da impedância complexa $Z = Z_r + jZ_i$, são as equações básicas dos dois diagramas acima.

Essa representação mostra, que tanto para baixas como para altas frequências o valor do $|Z|$ independe de ω . Logo, os valores de R_e e R_p podem ser determinados a partir de patamares horizontais da figura 3.9 Para frequências intermediárias, $|Z|$ é inversamente proporcional a ω e, assim, obtém-se, na região de transição entre os patamares horizontais da figura 3.9,

uma reta com declive $s = -1$. O valor de C_{dc} pode ser determinado por meio da extrapolação dessa reta para $\omega = 1$ (ou $\log \omega = 0$), pois pode-se provar que neste caso $|Z| = 1/C_{dc}$.

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um método de análise de superfície de alta resolução de imagem, que usa elétrons na formação da imagem, tal como o microscópio óptico usa a luz visível. A vantagem da MEV sobre a microscopia óptica inclui a alta magnificação (aumento superior a 100.000 vezes) e a profundidade de campo acima de 100 vezes. As informações quanto à análise química qualitativa e quantitativa são também obtidas usando-se o espectrofotômetro em energia dispersiva de raios-X (EDS) associada à MEV (Padilha e Ambrózio, 1985; Skoog e Leary, 1992; Hanke, 2000).

O microscópio eletrônico de varredura gera um feixe incidente de elétrons em uma coluna de elétrons acima da câmara da amostra, que são produzidos por uma fonte de emissão térmica, tal como um filamento de tungstênio ou por um campo de emissão em um cátodo. A energia dos elétrons incidentes pode estar contida na faixa de 25 eV a 100 eV, dependendo do objetivo da avaliação (Padilha e Ambrózio, 1985). Estes elétrons são ajustados em um pequeno feixe por uma série de lentes eletromagnéticas. Uma bobina em espiral percorre a coluna até a parte inferior e posiciona o feixe focado na superfície da amostra. O feixe de elétrons, então, varre a superfície formando a imagem, podendo também ser focado em um ponto simples ou varrer ao longo de uma linha para análise de raios-X. O feixe poderá ser ajustado para um diâmetro amostral final tal como acima de 10 Å (Padilha e Ambrózio, 1985; Hanke, 2000).

A varredura em um microscópio eletrônico é feito por dois pares de bobinas eletromagnéticas localizadas dentro da lente objetiva; um par deflete o feixe na direção x por sobre a amostra e o outro par o deflete na direção y. A varredura é controlada pela aplicação de um sinal elétrico a um par de bobinas,

de modo que o feixe de elétrons incida na amostra de um lado do eixo central do sistema de lentes. Variando-se o sinal elétrico desse par de bobinas (ou seja, as bobinas x) em função do tempo, o feixe de elétrons é deslocado em linha reta por sobre a amostra retornando depois à sua posição inicial. Após o término da varredura linear, o outro conjunto de bobinas (bobinas y) é usado para defletir ligeiramente o feixe e a deflexão do mesmo usando as bobinas x é repetida. Assim, movendo-se rapidamente o feixe, toda a superfície da amostra pode ser irradiada com o mesmo. Os sinais para as bobinas podem ser tanto analógicos como digitais. A varredura digital tem a vantagem de oferecer o movimento e localização do feixe de elétrons muito reproduzíveis. O sinal da amostra pode ser codificado e armazenado em forma digital, junto com representações digitais das posições x e y do feixe.

3.7 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As análises químicas de uma amostra podem ser obtidas medindo-se a distribuição de energia e a intensidade do sinal de raios-X gerado por um feixe de elétrons focado, colidindo com uma superfície. Daí o nome de espectroscopia de energia dispersiva.

Pela contagem dos raios-X característicos obtém-se a quantidade dos átomos específicos presentes na amostra. Na obtenção do espectro de EDS, um microscópio eletrônico de varredura é equipado com um sistema de detecção de raios-X, que é localizado no final do cilindro de nitrogênio líquido Dewar, como mostrado na figura 3.11.

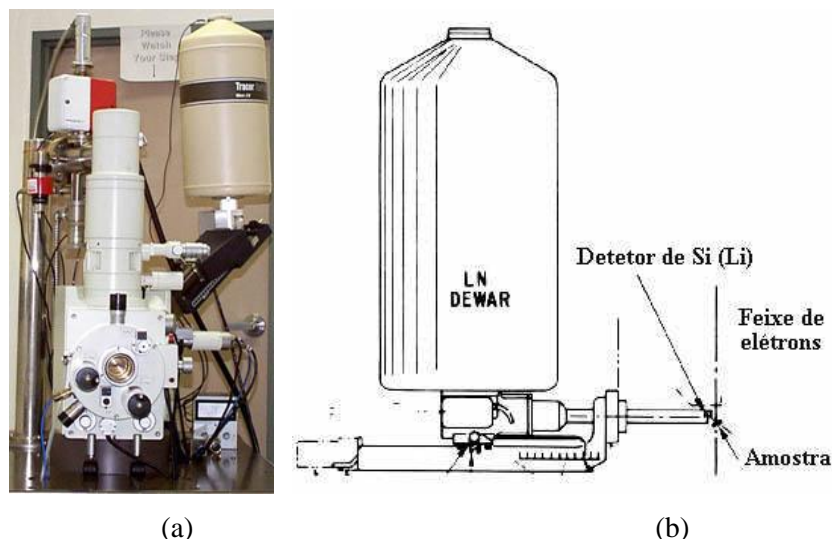


Figura 3.11: Microscópio eletrônico de varredura – (a) Porta amostra e (b) Detector de Si (Li) de raios-X

A Figura 3.12 apresenta, esquematicamente, o circuito de análise para um sistema de EDS.

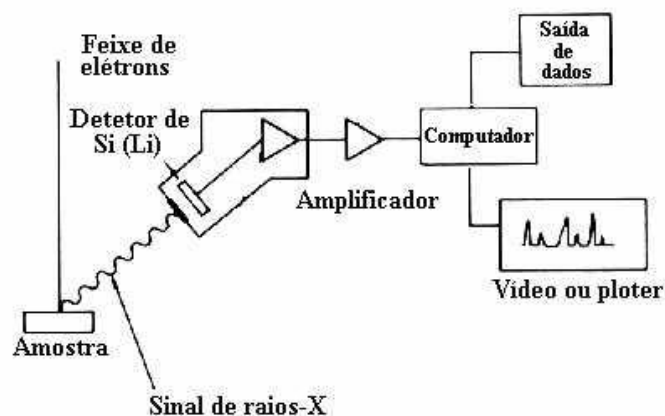


Figura 3.12: Sistema de análise de EDS

De acordo com a Figura 3.12, o sinal de raios-X da amostra é colhido por um detector de Si (Li), no estado sólido. Uma série de amplificadores, em combinação com o detector, é usada para converter os sinais de raios-X em sinais de voltagem, amplificando-os. O sinal resultante é enviado para o computador para processar a identificação ou quantificação de cada pico e, então, apresentar os dados na forma de um espectro de intensidade em função da energia emitida, que é característico de cada elemento específico.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia experimental, descrita a seguir, apresenta o procedimento utilizado na preparação dos corpos-de-prova e na avaliação de sua resistência à corrosão, utilizando-se ensaios de impedância.

4.1 Preparação dos corpos-de-prova

4.1.1 Identificação das amostras

As amostras utilizadas neste estudo foram fornecidas pela Usiminas, na forma de chapas. A identificação adotada para cada tipo de amostra encontra-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Identificação das amostras.

Aços	Nomenclatura
C	Aço carbono-manganês pintado
EG	Aço carbono-manganês eletrogalvanizado, fosfatizado e pintado
HDG GI	Aço carbono-manganês galvanizado a quente, fosfatizado e pintado
HDG GA	Aço carbono-manganês galvanizado a quente, fosfatizado com tratamento térmico de camada metálica e pintado

4.2 Caracterização dos corpos-de-prova fosfatizados e pintados

Determinou-se a composição química do substrato metálico, a massa e a composição química das camadas de fosfato e de zinco e a análise da película de tinta.

4.2.1 Caracterização do substrato metálico

A composição química do substrato metálico de cada um dos aços deste estudo foi determinada por análise química via espectroscopia de plasma, utilizando-se espectrômetro de emissão ótica por plasma de acoplamento indutivo (ICPOES) Spectroflame Modula da Spectro GMBH, e métodos de combustão, utilizando-se o analisador LECO 444 LS para a análise de carbono e enxofre e o analisador LECO TC 436 para análise de nitrogênio e oxigênio.

4.2.2 Caracterização da camada de zinco

Para a determinação da massa da camada de zinco, foram utilizados três corpos-de-prova para cada um dos aços em estudo, nas dimensões 70 mm x 50 mm. Esses corpos-de-prova foram inicialmente pesados, depois imersos em uma solução, para a remoção da camada de zinco, constituída de HCl 1:1 com adição de inibidor de corrosão hexametilenotetramina (3,5 g/L). As amostras ficavam imersas até que cessasse a evolução de hidrogênio, caracterizada pela geração de bolhas. As amostras sem a camada de zinco foram lavadas com água destilada, secadas com nitrogênio e pesadas novamente para se calcular a massa de zinco. A solução de remoção foi submetida à análise química via espectrometria de plasma para a determinação dos elementos presentes na camada de zinco.

A massa de zinco foi calculada utilizando-se a equação (Alvarenga, 2007):

$$M_{Zn} = \frac{(M_1 - M_2)}{A} \quad (4.1)$$

Onde:

M_{Zn} = massa por área da camada de zinco (g/m²);

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

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

A = somatório das áreas das faces dos corpos-de-prova envolvidos na remoção do revestimento de zinco (m²).

4.2.3 Caracterização da camada de fosfato

Para a determinação da massa de camada de fosfato, foram utilizados três corpos-de-prova dos aços em estudo nas dimensões 50 mm x 70 mm. Esses corpos-de-prova foram inicialmente pesados e, em seguida, imersos em uma solução para a remoção da camada de fosfato, à base de CrO_3 0,5% p/v à 70°C , durante cinco minutos. Os corpos-de-prova foram lavados com água destilada, secos em nitrogênio e pesados novamente. A solução de remoção foi submetida à análise química via espectrometria de plasma para a determinação dos elementos presentes na camada de fosfato.

A massa da camada de fosfato foi calculada utilizando-se a equação a equação (Alvarenga, 2007):

$$M_P = \frac{(M_i - M_f)}{A} \quad (4.2)$$

Onde:

M_P = massa por área da camada de fosfato (g/m^2);

M_i = massa inicial do corpo de prova (g);

M_f = massa final do corpo de prova (g);

A = área do corpo-de-prova (m^2).

4.2.4 Fosfatização e pintura

Para a fosfatização e pintura, os aços mencionados na tabela 4.1 foram cortados em amostras com dimensões de 100 mm x 150 mm. Essas amostras foram então fosfatizadas e pintadas em uma indústria automobilística, sendo aplicado esquema de pintura completo: desengraxamento, fosfatização e pintura.

O desengraxamento e a fosfatização foram feitos de modo contínuo utilizando-se desengraxamento alcalino e fosfato tricatiônico.

A pintura consistiu na aplicação de quatro camadas de tinta:

- ✓ Primeira camada: pintura cataforética, também conhecida como *e-coat*, KTL e ELPO. Trata-se do primeiro revestimento orgânico, cuja função primordial é assegurar a resistência anticorrosiva da peça/produto. O processo consiste na deposição de um filme de tinta, à base de resina epóxi, por meio da aplicação de uma corrente elétrica contínua em peças metálicas imersas em um banho aquoso de tinta.
- ✓ Segunda camada: a camada subsequente ao revestimento catódico, estabelecida hoje como processo preferencial é a do *primer*, mais precisamente do *primer surface*. Suas principais funções são: nivelar e preparar a superfície para camadas subsequentes; dar resistência à peça quanto a batidas de pedra; proteger o revestimento catódico, que apresenta excelente resistência à corrosão, porém limitada à luz da degradação (calcinação), por radiação eletromagnética (luz), especialmente na região do ultravioleta (UV 290-380 nm).
- ✓ Terceira camada: é a tinta ou base mais conhecida como *basecoat*. É responsável pela coloração final desejada.
- ✓ Quarta camada: é a tinta ou topo (*clearcoat*) sendo a camada final do sistema de pintura e responsável pelo seu acabamento. É responsável pela aparência final e retenção de brilho.

As tintas cataforéticas, intermediária, de acabamento e de topo foram curadas em estufa com circulação de ar quente a uma temperatura entre 180^oC a 190^oC, durante 40 minutos a 50 minutos. A espessura média da película seca de tinta esperada era 110 µm.

4.3 Preparação dos corpos-de-prova para os ensaios eletroquímicos

Nesta etapa, os corpos-de-prova utilizados para a realização dos ensaios eletroquímicos foram cortados na guilhotina, na oficina do Departamento de Engenharia Química, com diâmetro de 2 cm cada amostra, a partir de amostras recebidas da USIMINAS, conforme mostra a figura 4.1. Esse processo prejudicou a integridade das amostras, que ficaram bastante arranhadas.



Figura 4.1: Aspecto das amostras utilizadas nos testes eletroquímicos.

4.4 Testes Eletroquímicos

4.4.1 Preparação da solução

Preparou-se uma solução aquosa de cloreto de sódio 0,05 mol/L que foi usada como solução eletrolítica tanto para a imersão das amostras quanto para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, em condições ambientes.

4.4.2 Imersão da Amostra

As amostras foram deixadas em imersão na solução aquosa de cloreto de sódio 0,05 mol/L durante 120 horas, conforme ilustra a figura 4.2.



Figura 4.2: Amostra em imersão na solução de cloreto de sódio 0,05 mol/L.

4.4.3 Potencial de Circuito aberto

Para determinação do potencial de circuito aberto (E_{corr}) e realização do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica, foi montado o sistema mostrado na figura 4.3.



Figura 4.3: Montagem experimental da célula eletroquímica.

Como mostrado na figura 4.3, a célula eletroquímica utilizada nos testes é composta de três eletrodos: um eletrodo auxiliar ou contra eletrodo (eletrodo de platina), um eletrodo de trabalho (amostra com 1 cm^2 de área exposta), um eletrodo de referência (eletrodo de prata-cloreto de prata, $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$) e um béquer, onde é colocada a solução de cloreto de sódio. A corrente flui entre o eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho. O potencial de corrosão da célula é medido usando-se o eletrodo de referência em relação ao eletrodo de trabalho.

O equipamento utilizado para realização dos experimentos eletroquímicos foi um potenciostato da marca AUTOLAB modelo PG 128N, acoplado a um microcomputador, conforme ilustrado na figura 4.4.



Figura 4.4: Potenciostato utilizado para os ensaios eletroquímicos

No levantamento das curvas de estabilização de potencial de circuito aberto (potencial de corrosão, E_{corr}) estipulou-se o tempo de 7200 segundos. Nos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada a faixa de frequência 0,0001 Hz a 10000 Hz, com amplitude de 0,01 V.

Todos os testes foram conduzidos à temperatura ambiente do laboratório, que esteve na faixa de 23°C a 25°C.

4.5 Análises da Superfície

4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

As análises de MEV/EDS foram realizadas com a finalidade de se obter uma análise semi-quantitativa de composição da superfície da amostra e a sua morfologia. Utilizou-se um microscópio eletrônico da marca Jeol, modelo JSM 6390^a, acoplado ao espectrômetro de raios-x de energia dispersiva – EDS, marca Noram, modelo TN – M3050.

A análise foi efetuada nas amostras antes de imersão na solução de NaCl e depois dos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do substrato metálico

Os resultados de caracterização do substrato metálico, determinada pela técnica de absorção atômica e os resultados encontram-se na tabela 5.1, fornecidos pela USIMINAS.

Tabela 5.1: Caracterização do substrato metálico

Aços	Espessura (mm)	Massa da camada de Zn (g/m ²)	Composição química do substrato (% p/p)								
			C	Mn	P	Si	Ni	S	Cr	Nb	Ti
C	0,80	53 ± 1	0,043	0,25	0,008	0,008	0,017	0,007	0,031	<0,005	<0,005
EG	1,05	53 ± 1	0,036	0,24	0,014	0,017	0,016	0,008	0,032	<0,005	<0,005
HDG GI	0,69	52 ± 1	0,002	0,28	0,034	0,008	0,023	0,014	0,012	0,0073	<0,005
HDG GA	0,69	53 ± 4	0,002	0,10	0,008	0,005	0,017	0,010	0,012	0,017	0,024

5.2 Caracterização dos corpos-de-prova

5.2.1 Resultados da fosfatização

- Análise via microscopia eletrônica de varredura

Observa-se que as camadas de fosfato dos aços, tinham o aspecto típico desses tipos de revestimentos, como mostrado na figura 5.1.

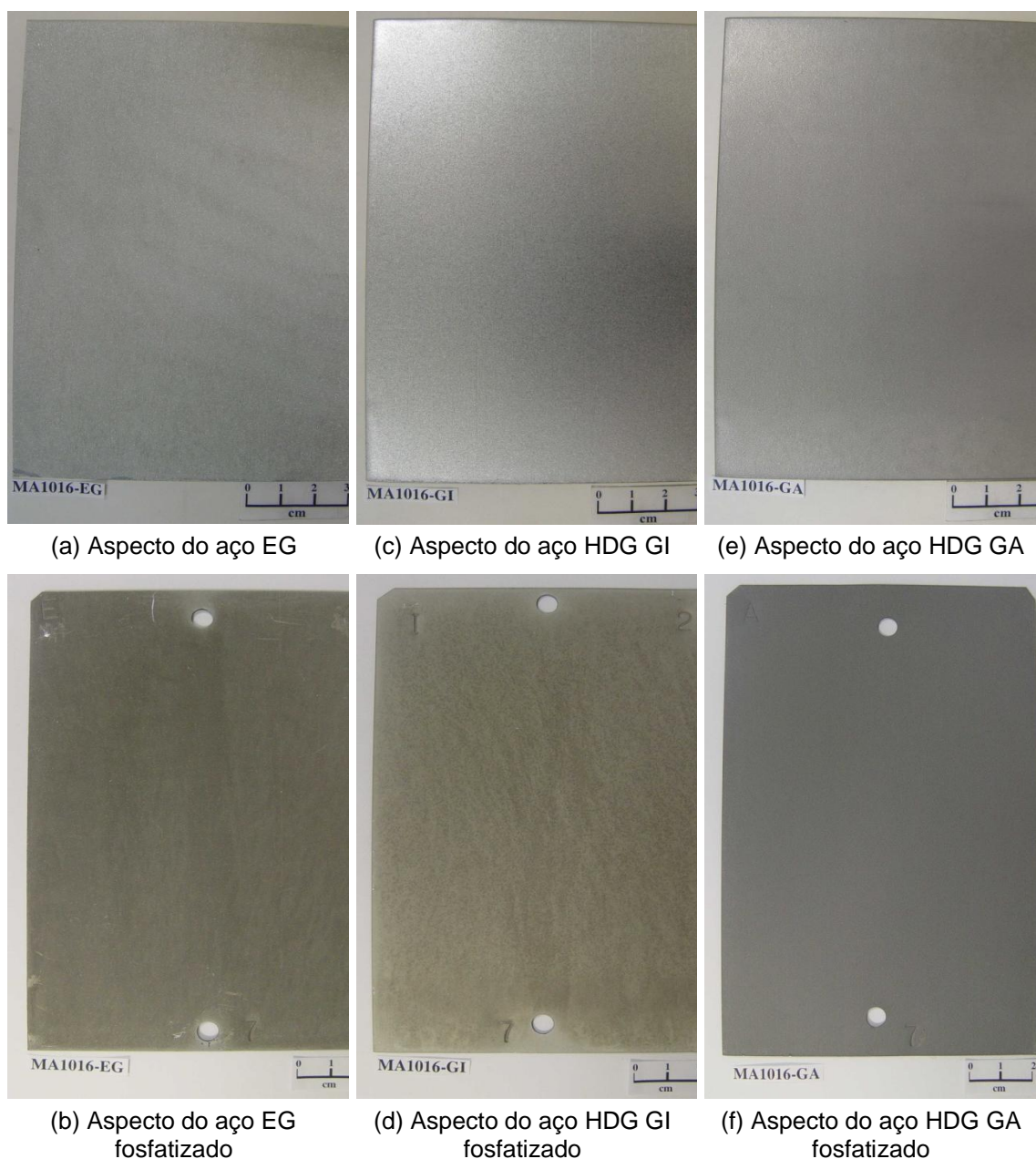


Figura 5.1: Aspecto dos aços, antes e após a fosfatização.

5.2.2 Caracterização da camada de zinco

A massa e a composição química da camada de zinco dos aços eletro galvanizados e galvanizadas a quente, utilizadas nesse estudo, são apresentadas nas tabelas 5.2 e 5.3, respectivamente.

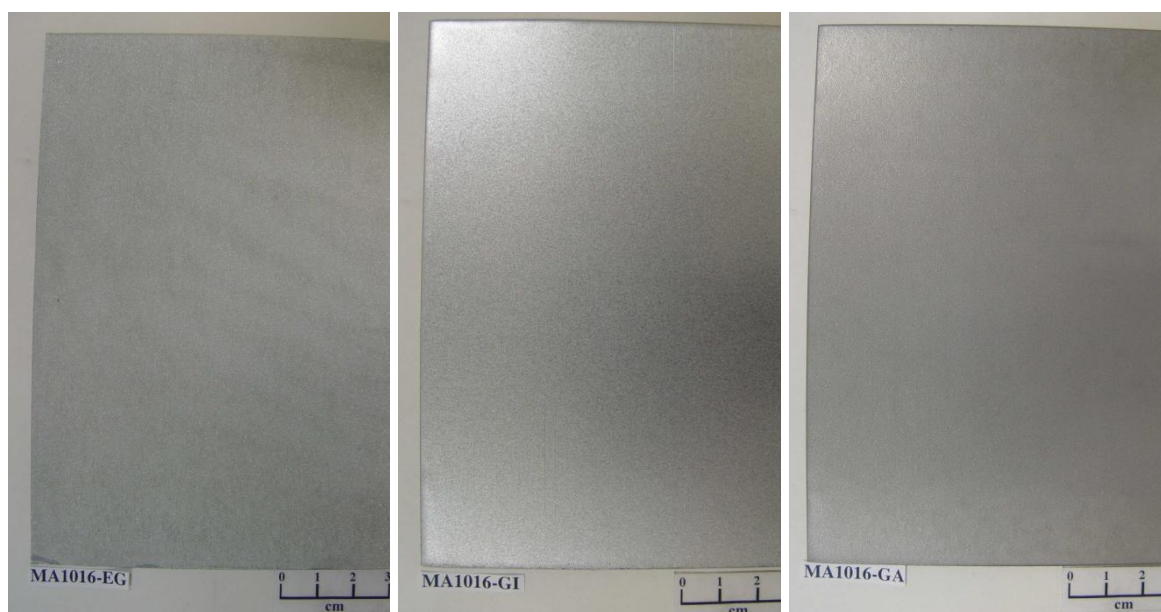
Tabela 5.2: Massas das camadas de zinco.

Aços	Espessura (mm)	Massa da camada de Zn (g/m ²)
EG	1,05	53 ± 1
HDG GI	0,69	52 ± 1
HDG GA	0,69	53 ± 4

Tabela 5.3: Resultados das análises químicas das camadas de zinco dos aços

Aços	Percentagem dos elementos químicos (% p/p)		
	Al	Fe	Zn
EG	-	-	100%
HDG GI	0,7%	0,5%	98,8%
HDG GA	0,1%	7%	92,9%

A figura 5.2 apresenta os resultados fotográficos obtidos quanto ao aspecto das camadas de zinco.



(a) Aspecto inicial do aço EG (b) Aspecto inicial do aço HDG GI (c) Aspecto inicial do aço HDG GA

Figura 5.2: Aspecto inicial da camada de zinco dos aços.

- Análises via microscopia eletrônica de varredura

A figura 5.3 mostra o aspecto típico das camadas de zinco dos aços e os espectros de microanálises de EDS dos revestimentos de zinco eletrolítico EG e galvanizados a quente HDG GI e HDG GA.

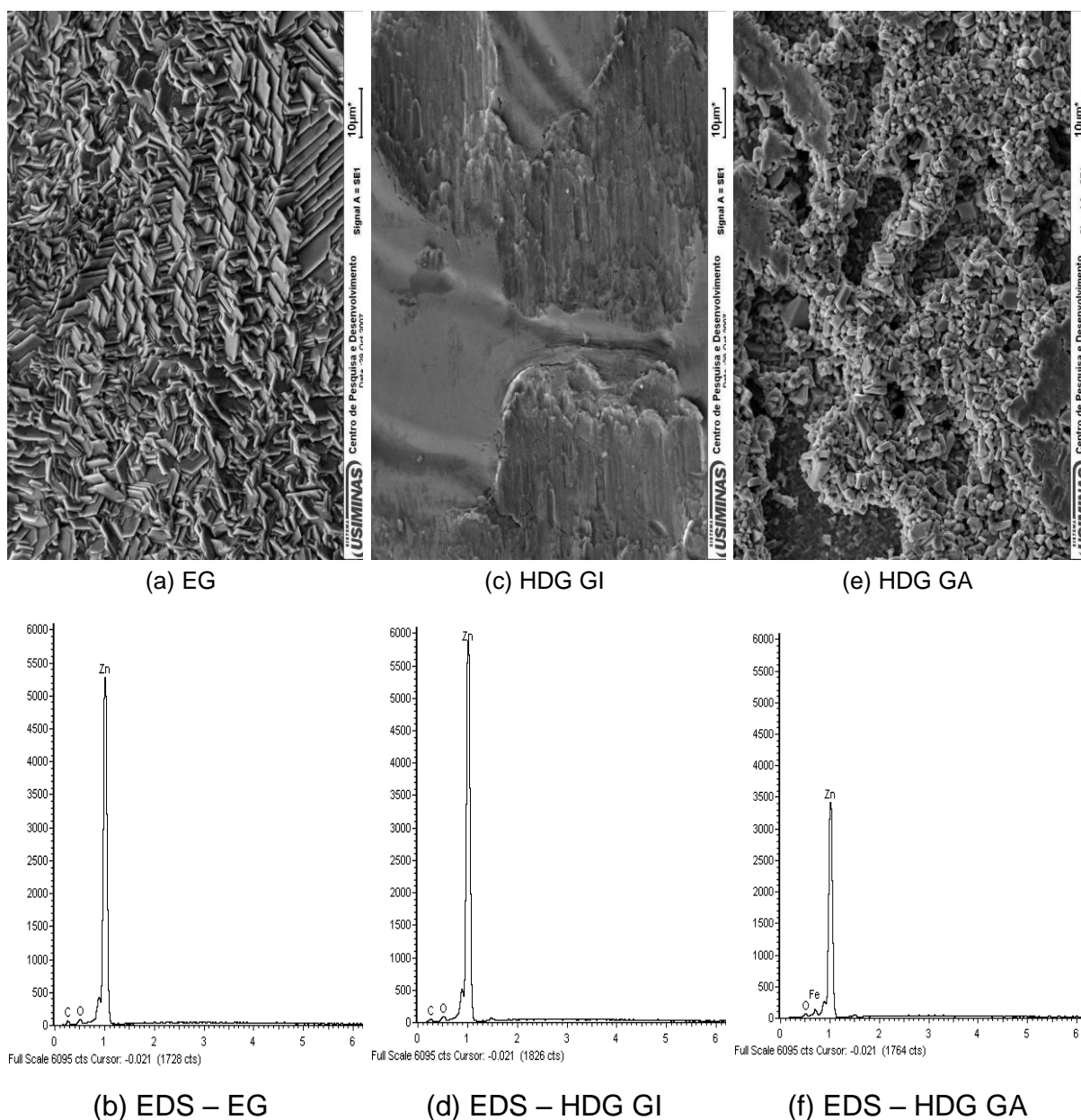


Figura 5.3: Aspectos típicos via microscopia eletrônica de varredura da camada de zinco dos aços, bem como os respectivos espectros de microanálises por EDS. Ampliação original: 3000X.

5.2.3 Caracterização da Camada de Fosfato

5.2.3.1 Resultado da determinação das massas das camadas de fosfato

Na tabela 5.4 apresenta-se o resultado da determinação da massa da camada de fosfato dos aços. Não foram observadas diferenças significativas na massa da camada de fosfato dos aços EG e GI sendo obtidos valores em torno de 3 g/m². Comumente, a indústria automobilística trabalha com massa de fosfato variando de 1,5 g/m² a 4,0 g/m², independente do tipo de aço. Valores muito abaixo dessa faixa causam problemas de porosidade e muito acima podem causar perda de aderência da camada de fosfato. O aço GA, nas condições normais, apresentou massas de fosfato um pouco acima dos valores recomendados.

Tabela 5.4: Resultado da determinação da massa de camada de fosfato por área.

Massas das Camadas de Fosfato (g/m²)		
EG	HDG GI	HDG GA
3,2 ± 0,1	2,9 ± 0,1	5,5 ± 0,1

5.2.3.2 Resultado das análises químicas das camadas de fosfato

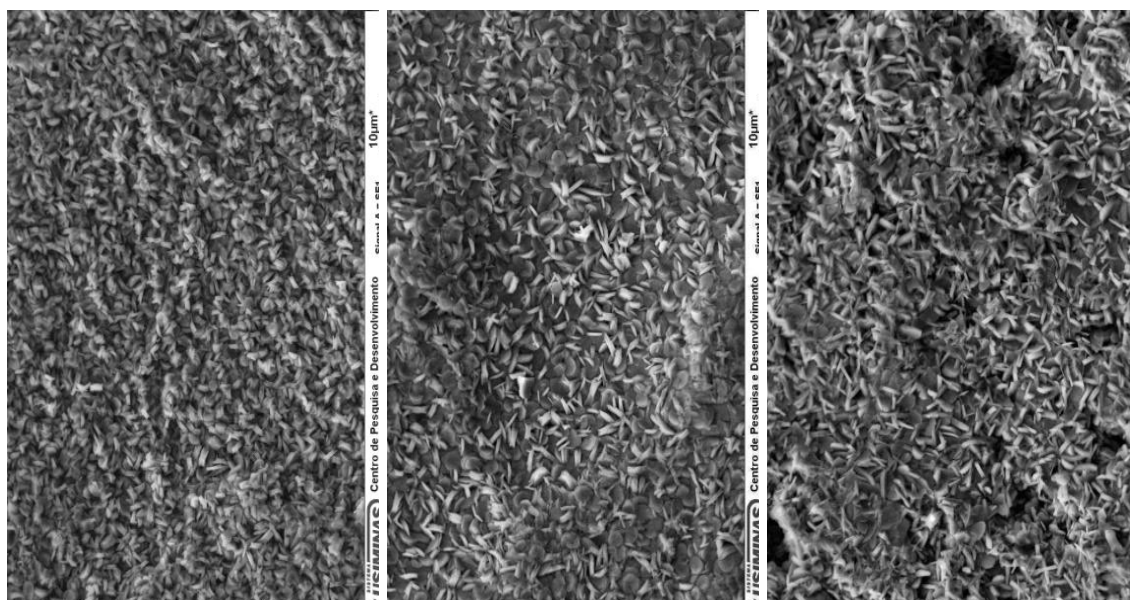
Os teores dos elementos químicos Zn, P, Mn, Fe e Ni das camadas de fosfato estão apresentados na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Resultados das análises químicas das camadas de fosfato dos aços.

Aços	Porcentagem dos elementos químicos (% p/p)				
	Zn	P	Mn	Fe	Ni
EG	42	11	2,8	0,08	1,9
HDG GI					
HDG GA					

5.2.3.3 Análises via microscopia eletrônica de varredura

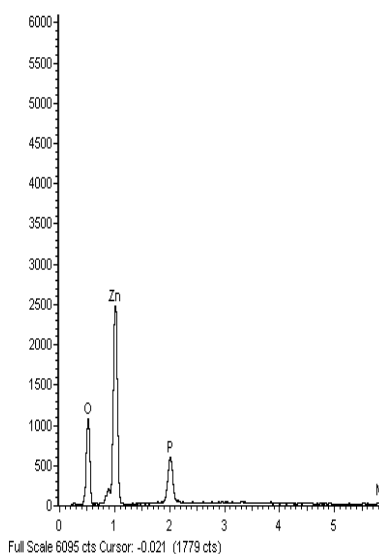
Observa-se na figura 5.4 que a camada de fosfato dos aços era composta por cristais no formato de agulhas e de pétalas. Os espectros das microanálises por EDS obtidos são os normalmente obtidos para esse tipo de revestimento.



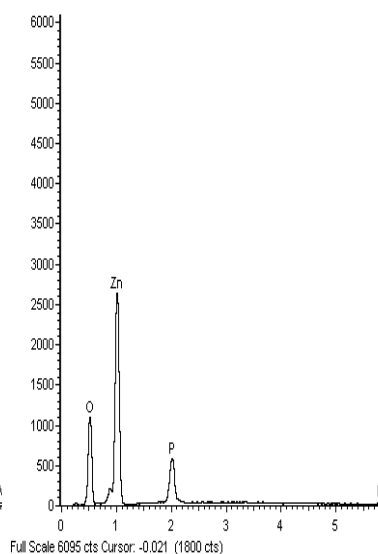
(a) Aspecto do aço EG

(c) Aspecto do aço HDG GI

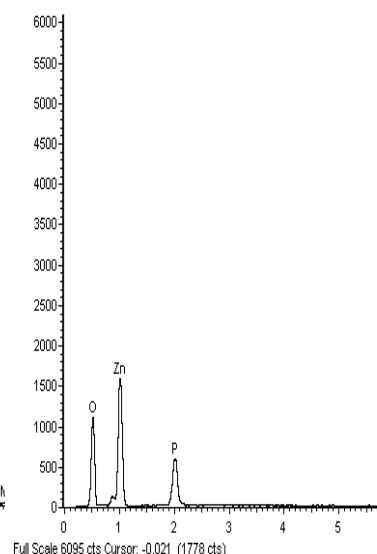
(e) Aspecto do aço HDG GA



(b) EDS - Camada de fosfato do aço EG



(d) EDS - Camada de fosfato do aço HDG GI



(f) EDS - Camada de fosfato do aço HDG GA

Figura 5.4: Aspecto via microscopia eletrônica de varredura das camadas de fosfato dos aços EG, HDG GI e HDG GA e os respectivos espectros de microanálises por EDS.

5.3 Ensaio Eletroquímico

5.3.1 Estabilização do Potencial de Corrosão

Na figura 5.5 apresenta-se a curva representativa de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para as amostras de aço estudadas, ensaiadas em uma solução de NaCl 0,05 mol/L, à temperatura ambiente do laboratório.

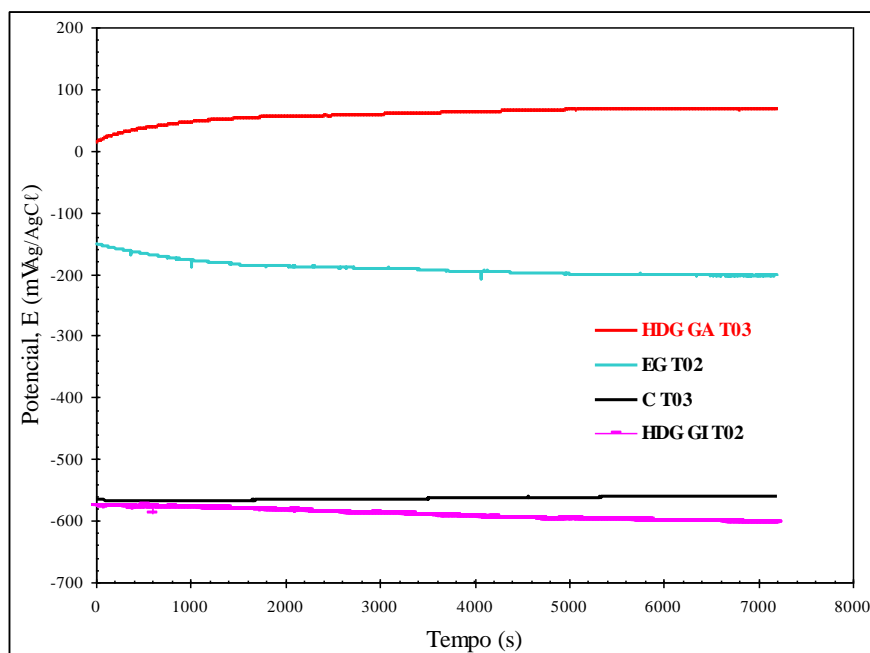


Figura 5.5: Curva representativa de estabilização de potencial de circuito aberto para as amostras de aço C, EG, HDG GI e HDG GA fosfatizadas e pintadas

Nota-se que, no aspecto termodinâmico, a amostra de aço HDG GA é a mais nobre. O potencial de estabilização dos outros materiais situam-se abaixo do potencial do aço HDG GA. Esse comportamento pode ser influenciado, possivelmente, pela composição química, microestrutura e tipo de tratamento.

Porém as amostras HDG GI e C encontram-se quase que coincidentes, apesar da amostra de aço HDG GI é galvanizada a quente e fosfatizada, o que tenderia a melhorar sua resistência à corrosão e consequentemente aumentar seu potencial de estabilização.

Ressalta-se que esse potencial é um fator termodinâmico e está relacionado com a tendência para que ocorra corrosão, isto é com a energia livre de Gibbs.

Durante a realização dos ensaios, o potencial apresentou uma dificuldade na estabilização, apesar do tempo de 7200s, assim como sua reprodutividade. Amostras do mesmo tipo de aço apresentaram potenciais de estabilização diferentes, o que dificultou a comparação dos resultados dos mesmos.

5.3.2 Diagramas EIE

Na figura 5.6 apresenta-se os diagramas EIE para a amostra de aço C, ensaiada em uma solução de NaCl 0,05 mol/L à temperatura ambiente do laboratório.

Nota-se que apesar da simulação computacional, visto na figura 5.6 (c), ter gerado dois arcos capacitivos, a observação do diagrama de Nyquist, na figura 5.6 (a), para esse circuito, sugere a existência da impedância de Warburg, o que caracteriza um processo controlado por difusão.

Essa observação pode ser comprovada pelos outros diagramas das amostras deste mesmo aço carbono e nas simulações dos circuitos elétricos ilustradas nos Anexo I e II.

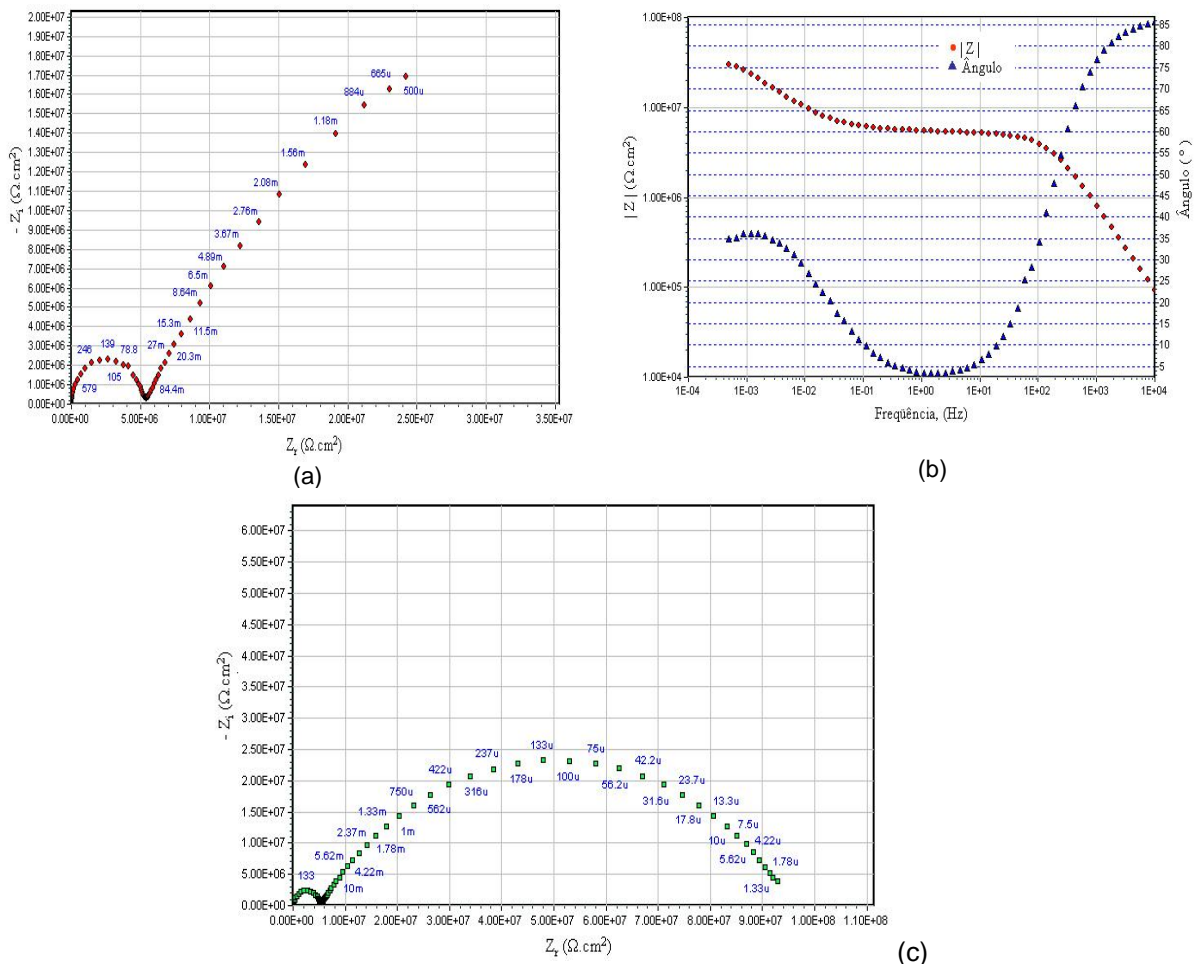
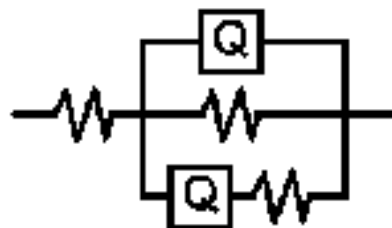


Figura 5.6: (a) Diagrama de Nyquist para a amostra, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional para a amostra CT02, à temperatura ambiente.



C T02: $R_p = 5,49 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$

Figura 5.7: Simulação computacional de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra C T02 à temperatura ambiente.

Na figura 5.8 apresenta-se os diagramas EIE para a amostra de aço EG, ensaiada em uma solução de NaCl 0,05 mol/L à temperatura ambiente do laboratório.

Na figura 5.8 (a) apresenta-se o diagrama de Nyquist correspondente à amostra do aço EG, onde revela a existência de dois arcos capacitivos. Um diagrama neste formato relaciona-se com um processo de corrosão que

realiza-se em duas etapas, sob o controle do mecanismo de transferência de carga na interface metal/solução. Tal comportamento é característico de superfícies com revestimentos orgânicos, tal como a pintura (PRUCKNER, 2001).

A figura 5.8 (b) mostra duas regiões características na curva $|Z|$ vs. frequência, com inclinações distintas: a primeira, referente ao primeiro arco capacitivo e, a segunda, referente ao segundo arco capacitivo.

Baseando-se nas informações das figura 5.8 (a) e (b) fez-se a simulação computacional para o sistema em corrosão de onde foram extraídos os parâmetros eletroquímicos. Como mostra a figura 5.8 (c), existe uma boa semelhança com o diagrama da figura 5.8 (a), indicando um ajuste adequado aos dados experimentais.

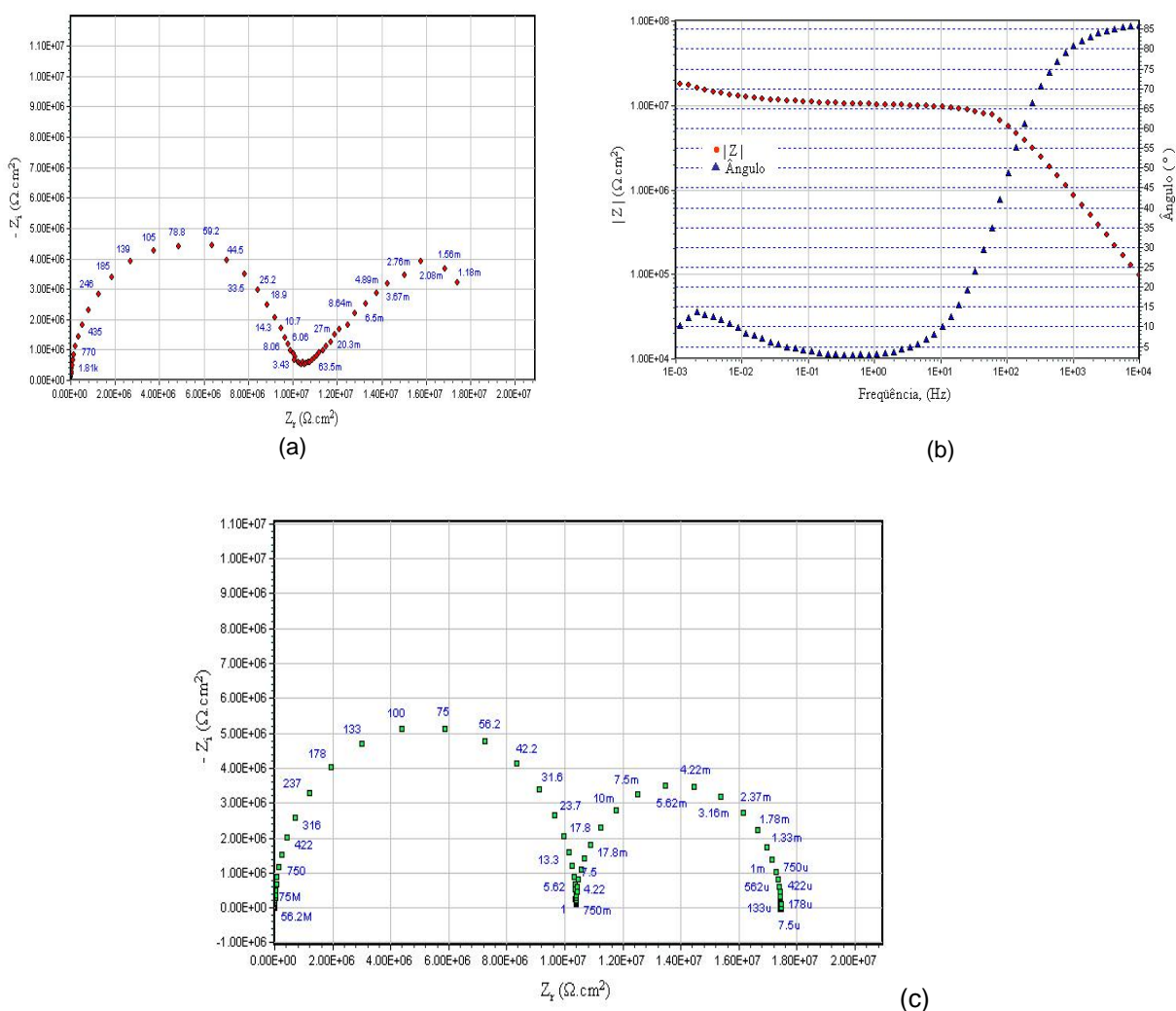


Figura 5.8: (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional para a amostra EG T02-A, à temperatura ambiente.



EG T02: $R_p = 10,37 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$

Figura 5.9: Simulação computacional de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra EGT02 A, à temperatura ambiente.

Na figura 5.10 apresenta-se os diagramas EIE para a amostra de aço HDG GI, ensaiada em uma solução de NaCl 0,05 mol/L à temperatura ambiente do laboratório.

Na figura 5.10 (a) apresenta-se o diagrama de Nyquist correspondente à amostra HDG GI em processo de corrosão. Um diagrama neste formato relaciona-se com um processo de corrosão caracterizado pelo mecanismo de transferência de carga na interface metal/solução, representado pelo arco capacitivo.

Segundo Orazen & Tribollet (2008), quando a resposta eletroquímica é na forma de um arco capacitivo pode-se aproximar a interface metal/solução à um capacitor elétrico no processo de carga – descarga, onde a capacitância da dupla camada elétrica, C_{dc} , faz o papel de um capacitor elétrico, C.

Também é observado na figura 5.10 (a), uma grande quantidade de pontos na região de baixa frequência. Esse fato pode ser devido ao ruído eletrônico, comum nesse tipo de ensaio. Essa dispersão de pontos reflete algum ruído eletrônico e não o processo de adsorção superficial (GABRIELLI, 1998; LASIA, 2002). A adsorção superficial é o processo pelo qual as moléculas do meio oxidante necessitam, inicialmente, de se aderirem fisicamente à superfície metálica para, então, promoverem a reação de oxirredução do mesmo. Portanto, a simulação computacional, apresentada na figura 5.8 (c), representa muito bem o processo corrosivo.

Na figura 5.10 (b) apresenta-se o Diagrama de Bode para os dados experimentais obtidos. Segundo EG & G (1986), o número de arcos capacitivos (e, conseqüentemente, de interfaces eletroquímicas) é determinado pela

inclinação da reta no Diagrama de Bode. Assim, o gráfico dessa figura auxilia na interpretação do Diagrama de Nyquist.

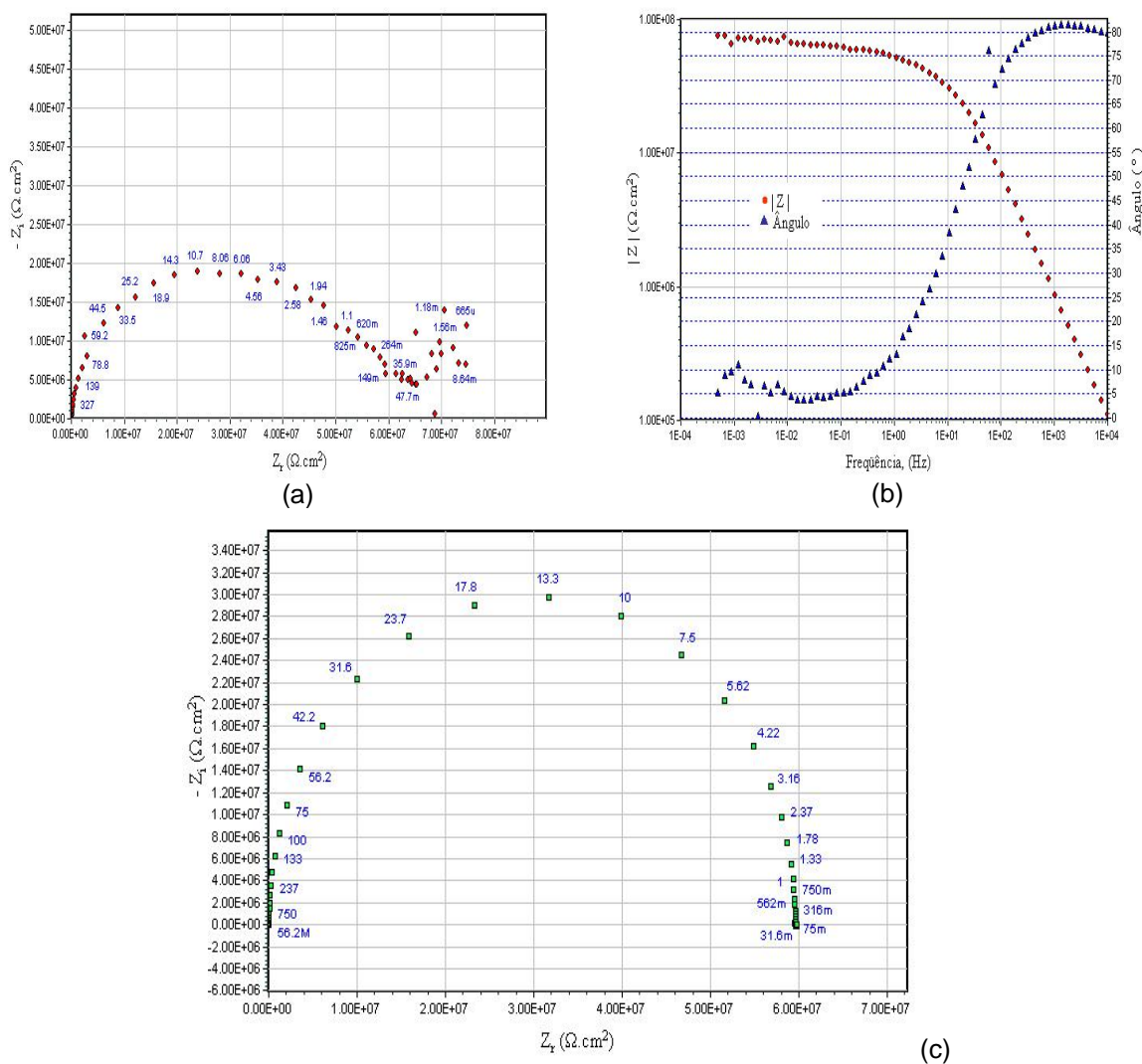
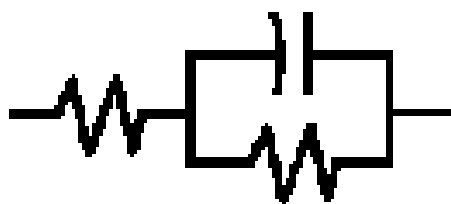


Figura 5.10: (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional para a amostra HDG GI T01-B à temperatura ambiente.



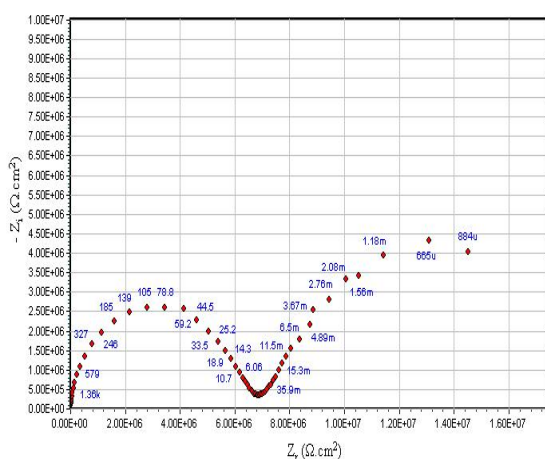
$$\text{HDG GI T01 - B: } R_p = 59,61 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$$

Figura 5.11: Simulação computacional de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra HDG GI T01 - B à temperatura ambiente.

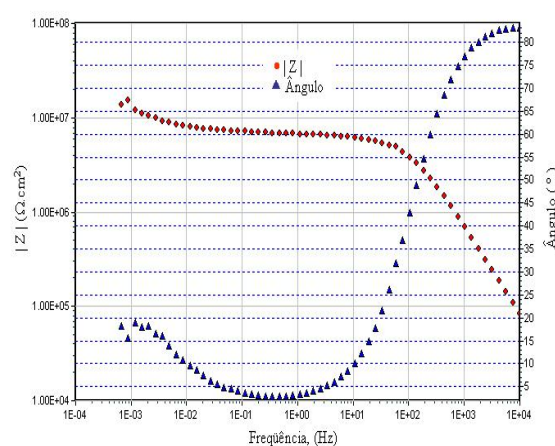
Na figura 5.12 apresenta-se os diagramas EIE para a amostra de aço HDG GA, ensaiada em uma solução de NaCl 0,05 mol/L à temperatura ambiente do laboratório.

A simulação computacional dos dados da amostra de aço HDG GA, apresentados na figura 5.12 (c), revela a existência de dois arcos capacitivos. Esse comportamento é característico de um processo controlado pelo mecanismo de transferência de carga.

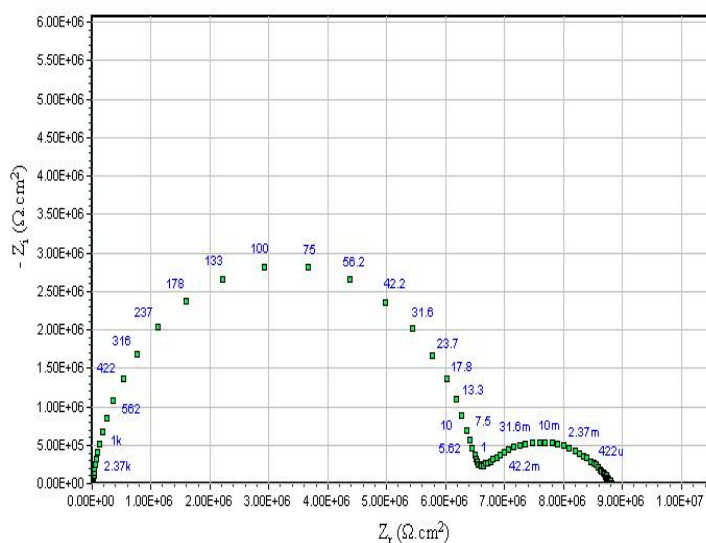
Observa-se na figura 5.12 (c), que o primeiro arco capacitivo é maior que o segundo arco. Segundo Wolynec (2003), quanto maior o arco capacitivo, maior a resistência à corrosão.



(a)

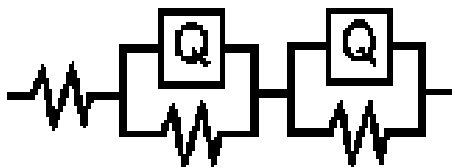


(b)



(c)

Figura 5.12: (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional para a amostra HDG GA T03, à temperatura ambiente.



HDG GA T03 - A: $R_p = 6,46 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$

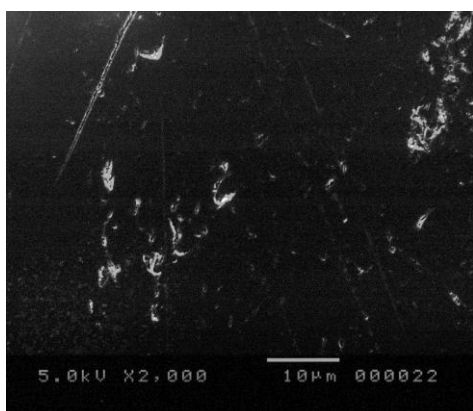
Figura 5.13: Simulação computacional de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra HDG GA T03 à temperatura ambiente.

Os valores obtidos da resistência a polarização (R_p) das amostras encontram-se no Anexo II. Porém não foi possível fazer uma correlação entre eles, uma vez que houve uma grande distorção com relação aos outros resultados encontrados.

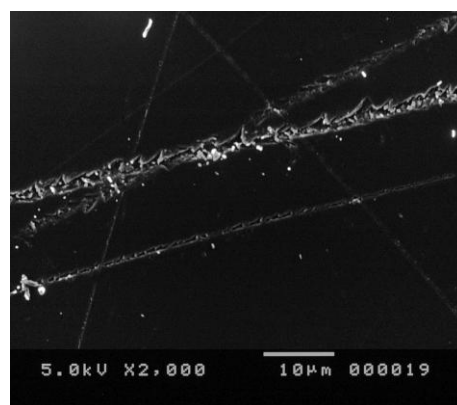
5.6 Análises via microscopia eletrônica de varredura

Por meio da técnica de microscopia eletrônica (MEV) e Espectroscopia em Energia Dispersiva (EDS), foi estudada a morfologia e composição química da superfície da amostra, conforme são apresentados nas figuras abaixo.

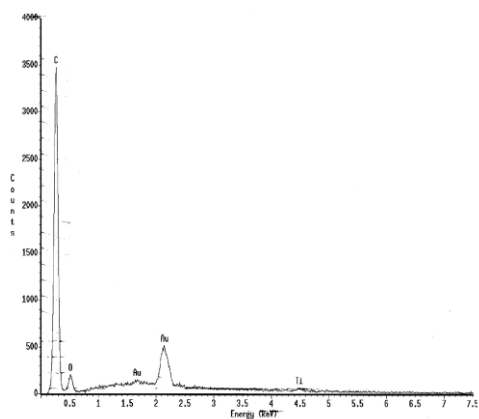
Na figura 5.14 apresenta-se as micrografias das amostras dos aços estudados, antes da sua imersão em solução de NaCl 0,05 mol/L, com ampliação de 2000 vezes. Nota-se nas micrografias que as amostras estavam, no geral, bastante arranhadas. Além disso, só foi possível observar a superfície pintada, devido à espessura da tinta. A análise de EDS da superfície identificou a presença de carbono, típico de um revestimento orgânico (tinta).



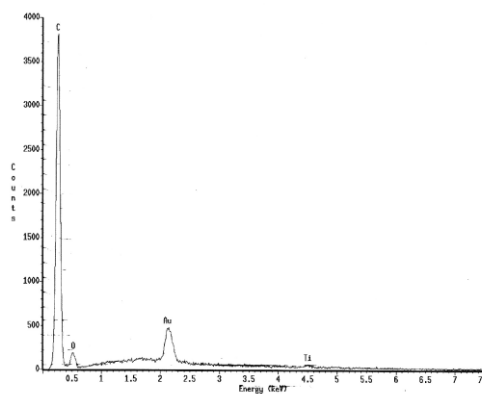
(a) Aspecto do aço C



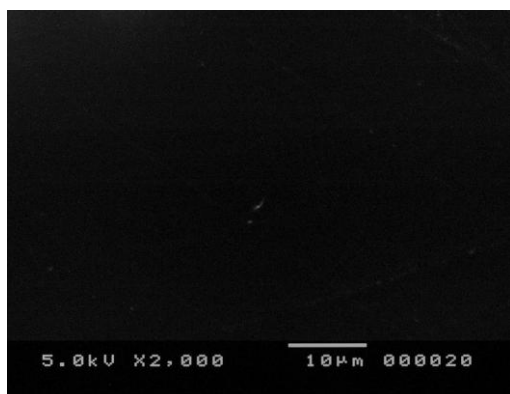
(c) Aspecto do aço EG



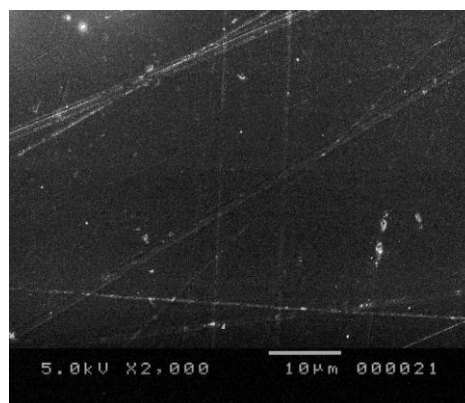
(b) EDS do aço C



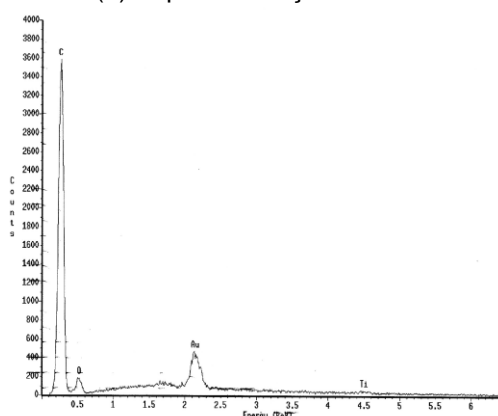
(d) EDS do aço EG



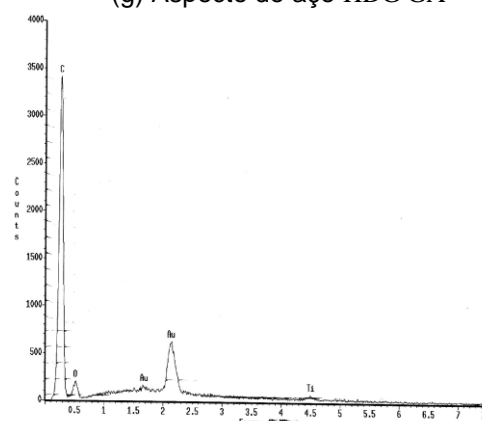
(e) Aspecto do aço HDG GI



(g) Aspecto do aço HDG GA



(f) EDS do aço GI



(h) EDS do aço HDG GA

Figura 5.14: Aspecto via microscopia eletrônica de varredura das camadas de tinta dos aços respectivos e seus espectros de microanálises por EDS.

Nas figuras 5.15 (a), (b), (c) e (d) são apresentadas as micrografias das amostras dos aços, após os ensaios eletroquímicos, com ampliação de 2000, 500 e 35 vezes, respectivamente.

Na figura 5.15 (a) notou-se a presença de uma mancha clara e pela análise por EDS identificou-se a presença de potássio na mancha (50,92% p/p)

(Tabela 5.6). A presença desse elemento se deve, provavelmente, ao manuseio da amostra.

Na figura 5.15 (b) foi observada, também, a presença de uma mancha clara, porém a análise por EDS revelou a presença de zinco (95,69% p/p) sugerindo defeitos na camada de tinta.

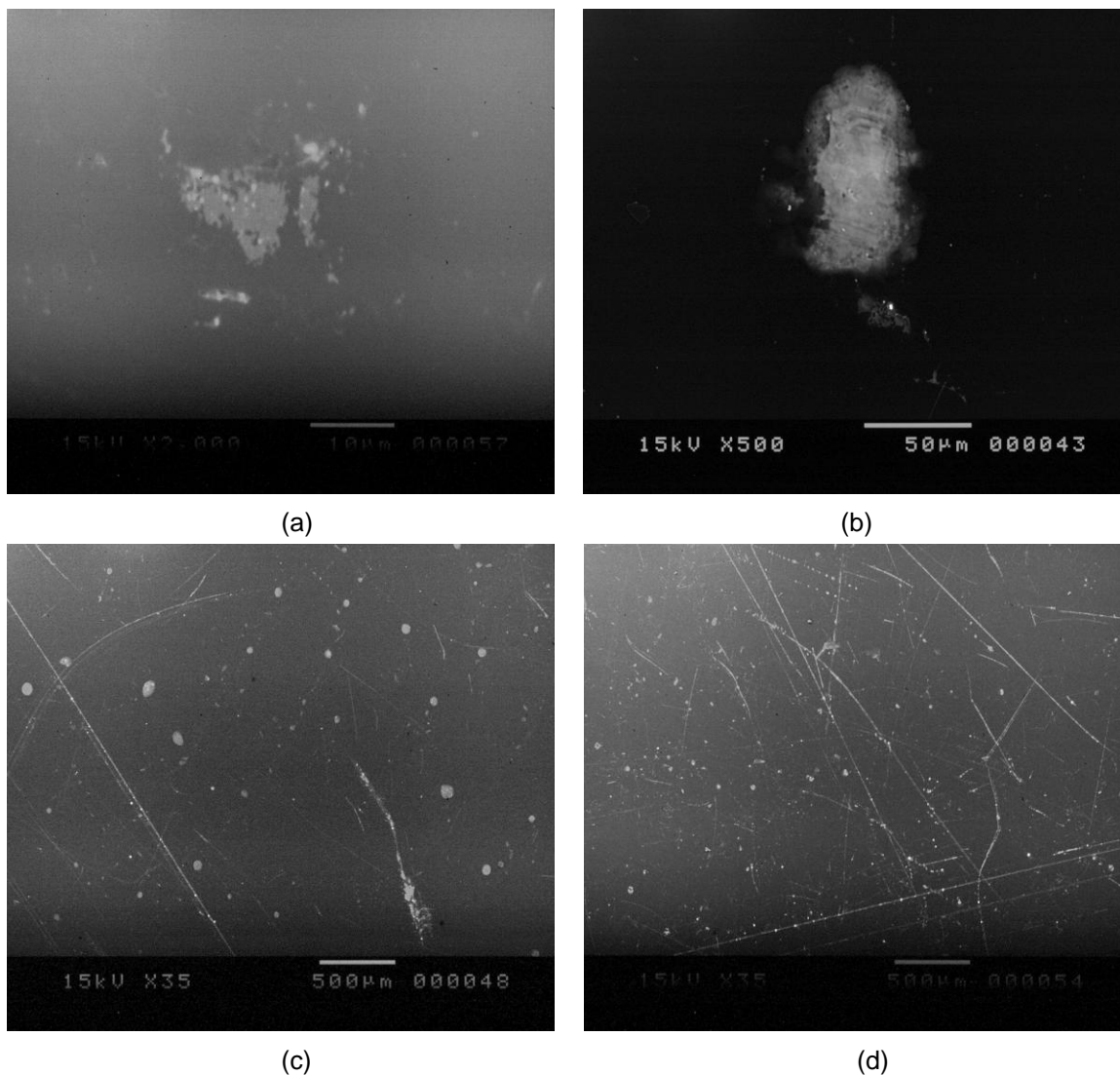


Figura 5.15: Micrografia dos aços estudados. (a) Aço C (aumento de 2000 X), (b) Aço EG (aumento de 500 X), (c) Aço HDG GI (aumento de 35 X) e (d) Aço HDG GA (aumento de 35 X).

Tabela 5.6: Composição química por EDS de manchas observadas na superfície dos aços C e EG, após ensaios eletroquímicos

Elemento Químico	Aço C	Aço EG
	% (p/p)	% (p/p)
Na	7,17	-
Cl	40,62	-
K	50,92	-
Si	-	6,42
Ti	-	1,88
Zn	-	91,70

6. CONCLUSÕES

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica fornece importantes informações no estudo e análise dos processos de corrosão de sistemas recobertos.

Foram detectados diferentes mecanismos controladores do processo de corrosão dos aços pintados. Para a amostra de aço carbono-manganês pintado, C, o mecanismo detectado foi o processo controlado por difusão. Para as amostras de aço EG, HDG GI e HDG GA, os processos identificados foram de transferência de carga. Nos aços EG e HDG GA, o processo identificado se realiza em duas etapas, já para a amostra HDG GI foi identificado apenas um arco capacitivo, o que nos leva a aproximar a interface metal/solução à um capacitor elétrico, onde a capacitância da dupla camada elétrica faz o papel de um capacitor elétrico.

A preparação da amostra é de importância fundamental para ensaios eletroquímicos. No trabalho apresentado, o processo de preparação das amostras, na etapa de corte, prejudicou sua integridade, o que foi observado nas análises de MEV e EDS, interferindo nos resultados. Os resultados da amostra HDG GI foram, provavelmente, comprometidos nessa etapa de preparação.

A amostra de aço carbono HDG GA, apresentou os melhores resultados tanto no aspecto termodinâmico (potencial de estabilização), quanto na corrosão eletroquímica no meio estudado.

A técnica de impedância eletroquímica foi capaz de diferenciar o comportamento das duas amostras de aço galvanizado a quente, fosfatizados e pintados, uma sem tratamento térmico (HDG GI) e outra com tratamento térmico (HDG GA). Assim como identificar o mecanismo de corrosão associado a cada uma delas.

Em relação às resistências à polarização não foi possível correlacionar os valores de R_p com os outros resultados obtidos para as amostras.

A análise por MEV não foi capaz de diferenciar a superfície das amostras, uma vez que, devido à espessura de tinta, a sonda só foi capaz de detectar este recobrimento polimérico (tinta).

Sugere-se, para complementação do trabalho, a utilização da mesma metodologia desenvolvida, utilizando-se agora um método de corte que mantenha uma melhor integridade das amostras.

Outra sugestão para trabalhos futuros seria utilizar a metodologia desenvolvida, para avaliar amostras dos mesmos substratos, porém sem recobrimento polimérico.

Os resultados de EIE deverão ser comparados com os resultados de outros ensaios de corrosão, tais como de campo e ciclados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, N. L.; PANOSSIAN, Z. – *Corrosão atmosférica: 17 anos* – São Paulo: IPT, 1999.

ALVARENGA, E. A. *Influência do substrato metálico e da camada de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados*. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas. Belo Horizonte, 2007.

ANDRADE, M. L.; CUNHA, L. M.; VIEIRA, J. R.; OLIVEIRA, E. F. *Mercado do Zinco. Evolução e Perspectivas*, 1998.

ARAÚJO, C. e Villegas, E. A. *Aplicação da técnica de impedância eletroquímica no estudo dos mecanismos de corrosão*. Review: In XIII Simpósio Minero-Metalúrgico da UFMG, de 18 a 23 de Novembro de 2002, Belo Horizonte, MG.

BABOIAN, R. (ed.) *Corrosion Testing and Standards: Applications and Interpretations*. Fredericksburg, VA, ASTM Manual Series – American Society for Testing and Materials Publication, 1995, 764p.

BIESTEK, T.; WEBER, J. *Electrolytic and Chemical Conversion Coatings*. Portcullis Press Limited- Redhill, 1^a English Edition, 1976.

BOYD, W. K.. *Corrosion of metals in the atmosphere*. Ohio: MCIC, 1974. P. 18/55.

BRETHERTON, N.; THOMPSON, G. E.; Turgoose, S. – *An Electrochemical Investigation of the Development of Phosphate Conversion Coatings*. Corrosion Science, vol. 35, n. 5-8, PP. 1297 – 1303, Great Britain, 1993.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. – *Eletroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações*. Oxford University Press, 1996.

CÂNDIDO, L. C. *Corrosão sob tensão de aços inox duplex, em soluções aquosas contendo cloretos, na temperatura de ebulição, através de diferentes técnicas experimentais*. Belo Horizonte: UFMG, 1996. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais. 1996.

CASCUDO, O. *O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas*. São Paulo: Editora Pini Ltda.; Goiânia: Editora da Universidade Federal de Goiás. 1997.

CECCHINI, M. A. G. *Meios Corrosivos – Anais do II Simpósio Sul-Americano de Corrosão Metálica – ABRACO – IBP*, p. 318-327, Rio de Janeiro, 1971.

CHAWLA, S. K.; PAYER, J. H. Atmospheric corrosion: a comparison of indoor vs outdoor. *La Metallurgia Italiana*, v.84, n.2, p. 135-138, 1991.

DUCAN, J.R. Corrosion in the Atmosphere – Corrosion (Industrial problems, treatment and control techniques). *Proceedings of the 1st Arabian Conference on Corrosion*, Kuwait, 1984.

DUFOUR, Jim. *An Introduction to Metallurgy, 5th ed.* pp. IX 11-12.

FAZENDA, J. M. R. *Tintas & Vernizes – Ciência e Tecnologia, Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. 3 ed. São Paulo, 2006.*

GABRIELLI, C. *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*. Solartron Instrumentation Group. 1998.

GENTIL, V. *Corrosão*. 5 ed. – Rio de Janeiro: LTC, 2007.

KAJIMOTO, Z. P.; ALMEIDA, N. L.; SIQUEIRA, F. J. S. – Corrosão atmosférica de metais no Estado de São Paulo, São Paulo, IPT, 1991 p. 59 (IPT Boletim 37).

MATTOS, O. R. Caracterização dos processos de eletrodo com auxílio da técnica de impedância eletroquímica. In: 9º SENACOR – Seminário Nacional de Corrosão. Rio de Janeiro: ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão. Anais: p. 1-21, 1982.

MATTOS, O. R. Acompanhamento do processo de deterioração de revestimentos com o auxílio da técnica de impedância eletroquímica. Rev. Ibero. Corros. y Prot., Vol. XVIII, no. 1, pp. 43-48, 1987.

METALS HANDBOOK.; Volume13 - Corrosion. 9 ed. Metals Park, Ohio. ASM International, 1987, 1415p.

Norma NBR 11003 – *Tintas - Determinação da Aderência*. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, abril/1990.

NUNES, V. N., *Pintura industrial aplicada*, Boletim Técnico da Petrobrás, V. 10, nº 3 / 4, Jul. – dez. 1967. P.507.

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. – *Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva*. CORRÊA, Arnaldo; FERREIRA, J. D., Corrosão e Tratamento Superficiais dos Metais.

NUNES, Laerce de Paula. *Fundamentos de resistência à corrosão*. Rio de Janeiro. Interficiência: IBP: ABRACO, 2007.

ORAZEM & BERNARD TRIBOLLET. An Integrated Approach to Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Electrochimica Acta*. 2008.

PADILHA, A.F.; AMBROZIO FILHO, F. *Técnicas de Análise Microestrutural*, Hemus Editora Limitada, São Paulo. Capítulos de Livros Publicados

PANOSSIAN, Z. *Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*. 1 ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.

PANOSSIAN, Z. *Corrosão e proteção em equipamentos e estruturas metálicas*. São Paulo: IPT, 1993, VZ.

PIMENTA, G.S. – PETROBRAS, disponível em: www.iope.com.br. Acesso em 15/08/2009.

REICHE, Horst W. disponível em <http://www.abcem.org.br/galvanize/artigo.php>. Acesso em 13/09/2009

REIS, G. F. A. *Determinação da Porosidade das camadas de fosfato em substrato de aço carbono eletrogalvanizado por meio de técnicas eletroquímicas*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química

ROBERGE, P. *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, p. 788 (2000).

SILVA, Fernanda Cristina e Faldini, Sonia Braunstein. *Galvanização a Quente: Processo por Batelada*. Universidade Presbiteriana Mackenzie. Departamento de Engenharia. Belo Horizonte, 2005.

SKOOG & LEARY, "Principles of Instrumental Analysis", 4th Edition, Saunders College Publishing, 1992.

WOLYNEC, Stephan. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo, Ed. da Universidade de São Paulo, 2003.

ANEXOS:

ANEXO I

Figuras de espectroscopia de impedância eletroquímica

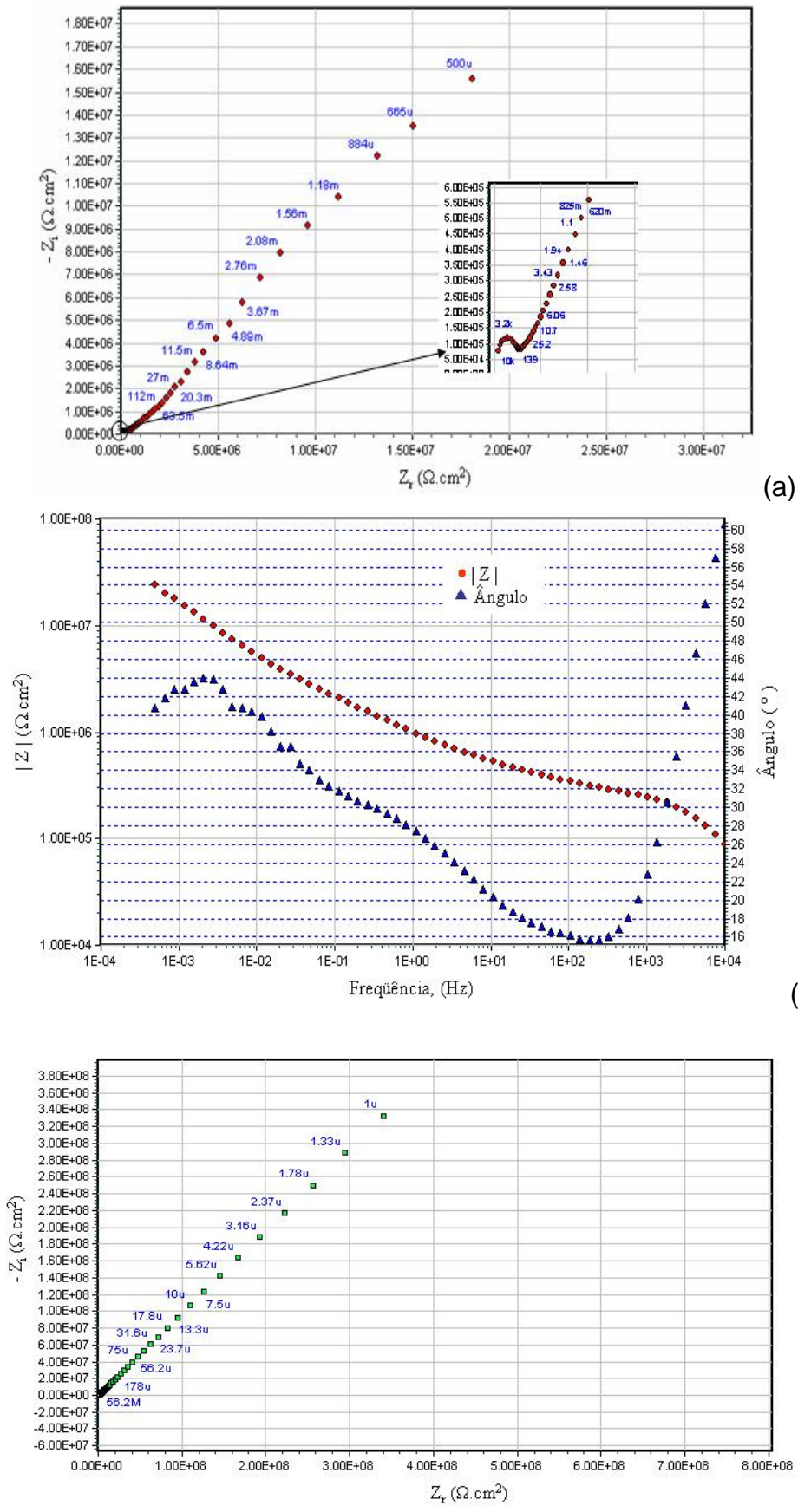


Figura II.1: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra CT01 à temperatura ambiente– (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

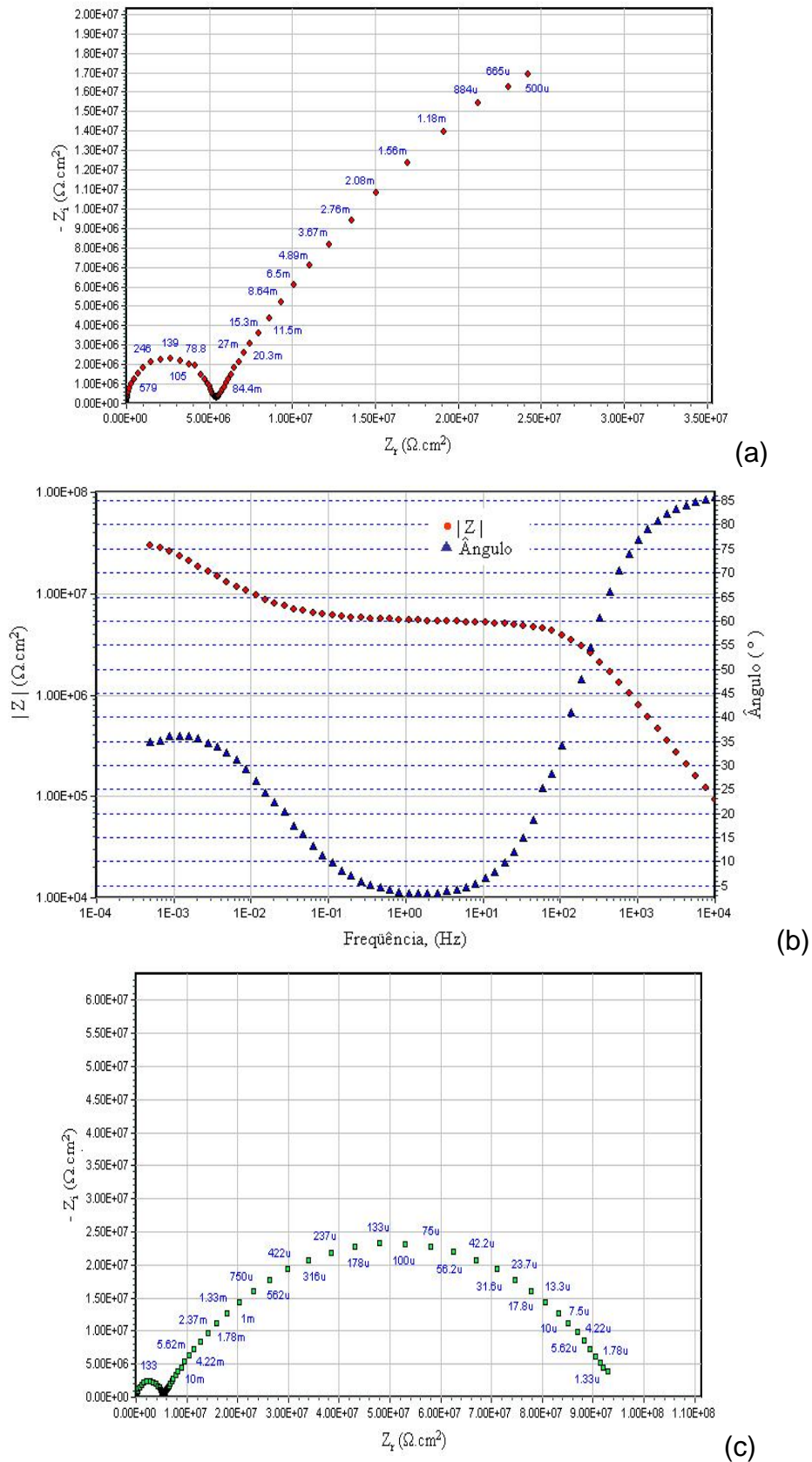


Figura II.2: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra C T02 à temperatura ambiente– (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

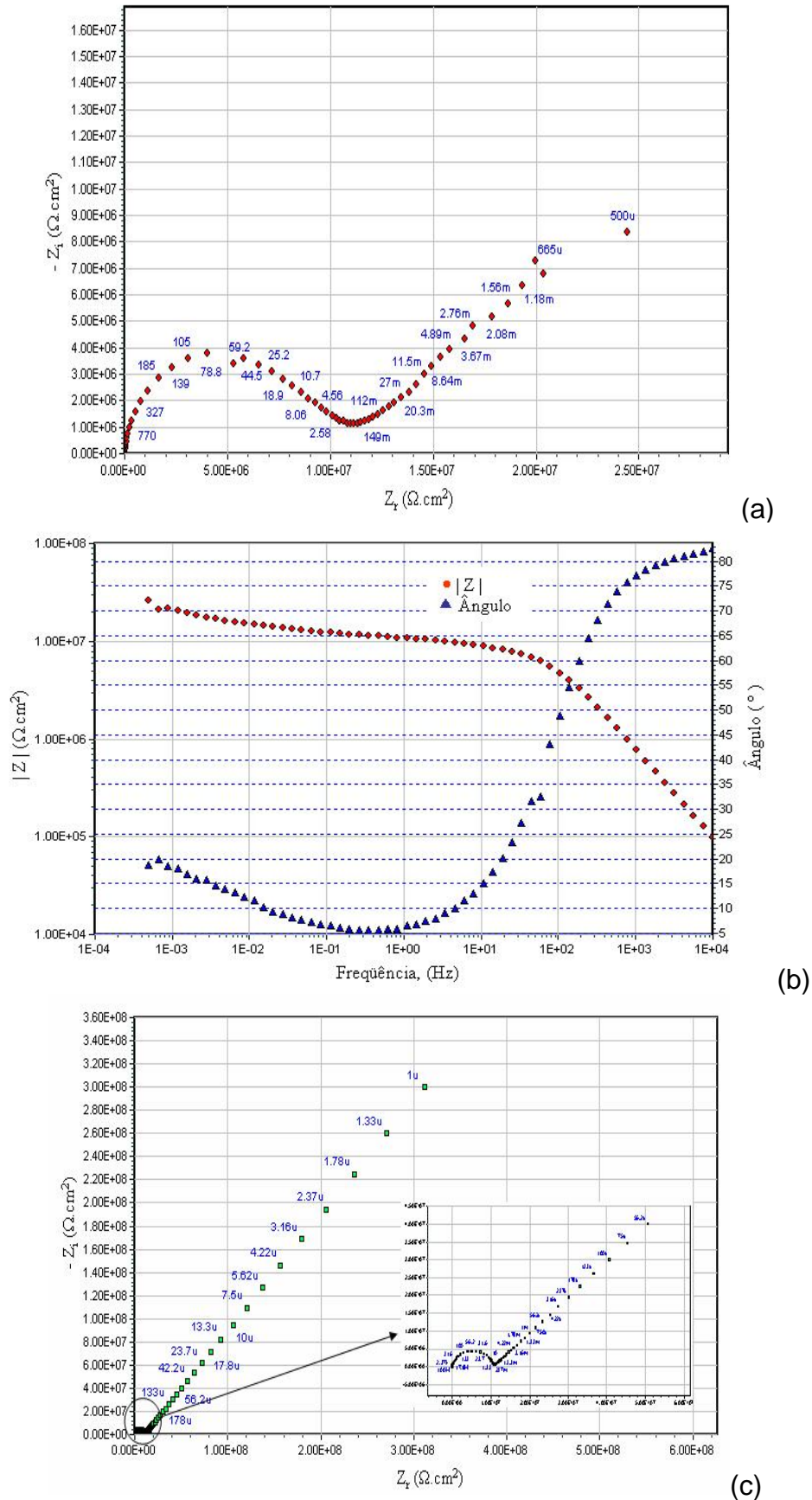


Figura III.3: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra C T03 à temperatura ambiente– (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

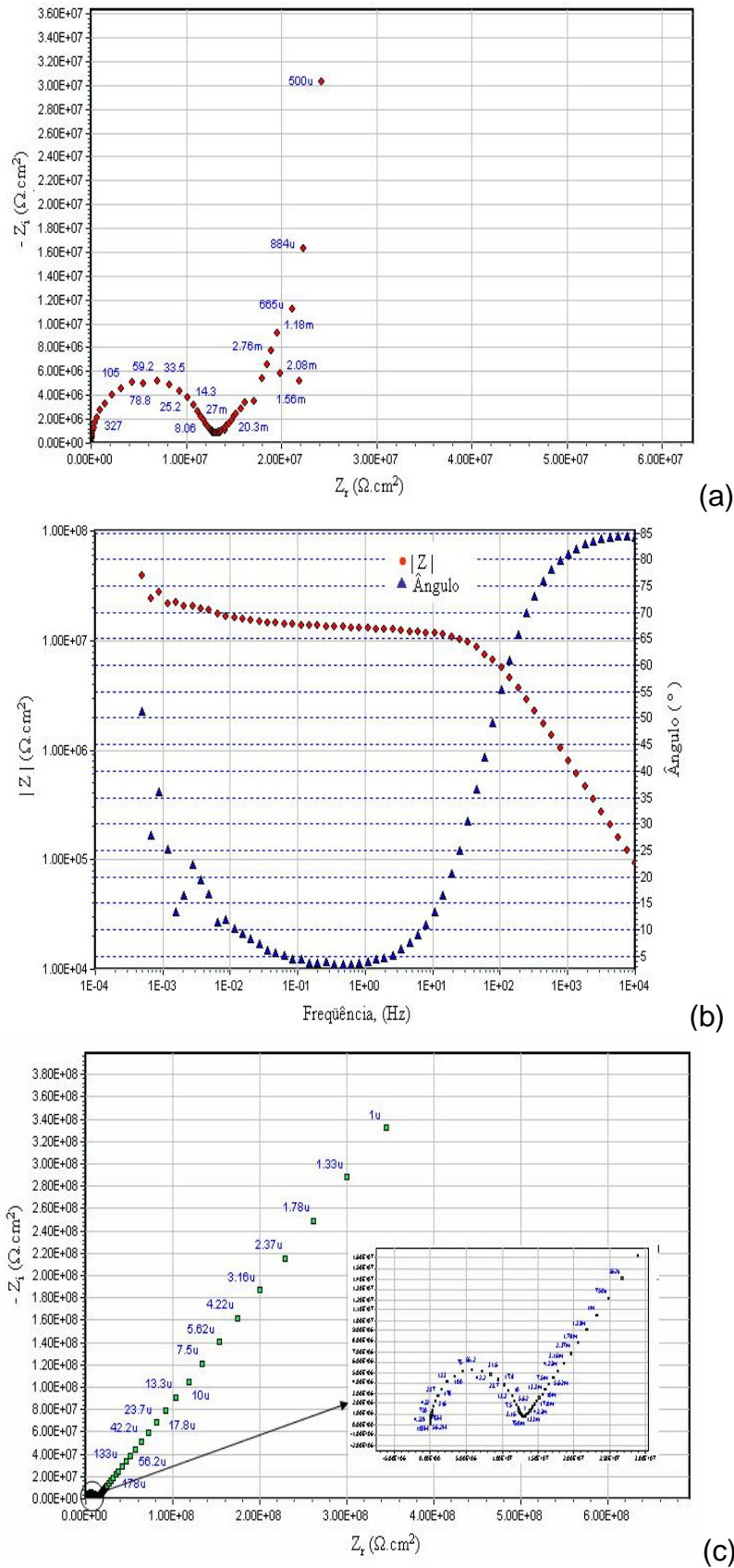


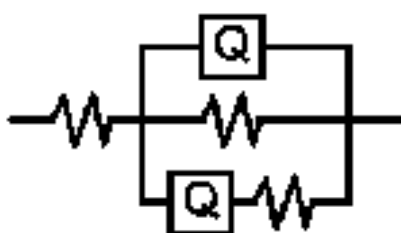
Figura IV.4: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra C T04 à temperatura ambiente– (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

ANEXO II

Simulação Computacional e parâmetros eletroquímicos da
espectroscopia de impedância eletroquímica

Simulação computacional de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra C T02 à temperatura ambiente.

Parameter	Fixed?	Neq?	Start	End	in percents	dir?
Resistance, [ohm]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0.01	6780	8.493	<input checked="" type="checkbox"/>
CPE, Y_0 [S-sec ⁿ]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	3.009E-10	3.009E-10	3.731	<input type="checkbox"/>
Freq power, n [0<n<1]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0.9491	0.9491	0.4392	<input type="checkbox"/>
Resistance, [ohm]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	9.581E7	9.579E7	9.703	<input checked="" type="checkbox"/>
CPE, Y_0 [S-sec ⁿ]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	7.782E-5	7.782E-7	2.652	<input type="checkbox"/>
Freq power, n [0<n<1]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0.6038	0.6039	1.577	<input type="checkbox"/>
Resistance, [ohm]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	5.493E6	5.493E6	1.051	<input type="checkbox"/>



$$\text{C T02: } R_p = 5,49 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$$

Simulação computacional de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra EGT02 à temperatura ambiente.

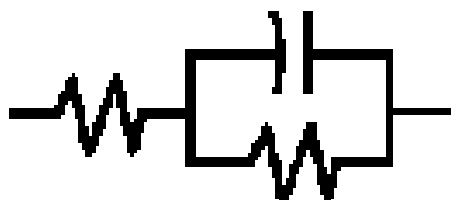
Parameter	Fixed?	Neq?	Start	End	in percents	dir?	Lhs-squared
Resistance, [ohm]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1.073E4	1.075E4	48.79	<input checked="" type="checkbox"/>	0.008008
Capacitance, [F]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	4.568E-6	4.566E-6	14.17	<input checked="" type="checkbox"/>	Meas. errors in Z < 8.949 pct.
Resistance, [ohm]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	7.051E6	7.052E6	10.32	<input type="checkbox"/>	Run Mode
Capacitance, [F]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1.801E-8	1.801E-10	2.163	<input type="checkbox"/>	<input type="radio"/> Batch
Resistance, [ohm]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1.037E7	1.037E7	1.614	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="radio"/> Iterate
							<input type="radio"/> Monitor



$$\text{EG T 02: } R_p = 10,37 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$$

Simulação computacional de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra HDG GI T01 - B à temperatura ambiente.

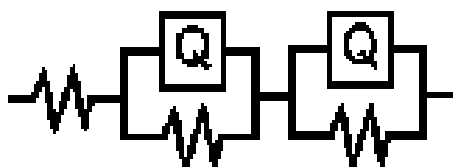
Parameter	Fixed?	Neq?	Start	End	in percents	dir?
Resistance, [ohm]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	3.094E4	3.094E4	41.7	<input checked="" type="checkbox"/>
Capacitance, [F]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1.879E-10	1.879E-10	4.608	<input checked="" type="checkbox"/>
Resistance, [ohm]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	5.961E7	5.961E7	4.022	<input checked="" type="checkbox"/>



HDG GI T01 - B: $R_p = 59,61 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$

Simulação computacional de espectroscopia de impedância eletroquímica para a amostra HDG GA T03 à temperatura ambiente.

Parameter	Fixed?	Neq?	Start	End	in percents	dir?
Resistance, [ohm]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0.01	9940	4.754	<input checked="" type="checkbox"/>
CPE, Y_0 [S-sec ⁿ]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1.818E-6	1.817E-6	14.65	<input type="checkbox"/>
Freq power, n [0<n<1]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0.5468	0.5467	7.815	<input type="checkbox"/>
Resistance, [ohm]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	2.337E8	2.339E6	32.66	<input checked="" type="checkbox"/>
CPE, Y_0 [S-sec ⁿ]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	4.799E-10	4.798E-10	5.566	<input type="checkbox"/>
Freq power, n [0<n<1]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0.9146	0.9146	0.7089	<input type="checkbox"/>
Resistance, [ohm]	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	6.463E6	6.463E6	1.271	<input type="checkbox"/>



HDG GA T03 - A: $R_p = 6,46 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$