

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE
AÇOS GALVANIZADOS UTILIZANDO A
TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

Autora: Kenia Barros Batista

Orientadora: Profa. Dra. Maria das Mercês Reis de Castro

Co- Orientadora: Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Fevereiro/2013

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

Kenia Barros Batista

**CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE
AÇOS GALVANIZADOS UTILIZANDO A
TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

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

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Maria das Mercês Reis de Castro

Co- Orientadora: Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Escola de Engenharia da UFMG

Belo Horizonte

Fevereiro/2013

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins pela orientação, confiança, incentivo e pela presença constante em todos os momentos da execução deste trabalho.

À professora Dra. Maria das Mercês Reis de Castro

À Capes - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro.

Aos doutores Eric e Cíntia pela disposição em colaborar sempre que foi necessário.

À USIMINAS/UNIGAL pelo fornecimento das amostras.

Aos amigos e colegas de trabalho do Laboratório de Corrosão.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	5
3.1 O AÇO	5
3.2 CORROSÃO	6
3.3 REVESTIMENTO DE ZINCO.....	8
3.4 GALVANIZAÇÃO.....	8
3.5 ELETROGALVANIZAÇÃO.....	9
3.6 GALVANIZAÇÃO POR IMERSÃO A QUENTE	10
3.7 AÇOS GALVANIZADOS NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA.....	12
3.8 AÇO “GALVANNEALED”	15
3.9 PROCESSO “GALVANNEALED”	20
3.10 TÉCNICAS DE ANÁLISE ELETROQUÍMICAS	22
3.10.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	25
5.2 . RESULTADOS ELETROQUÍMICOS.....	31
5.2.1 .ELETROLITO DE ÁCIDO CLORÍDRICO	31
5.2.2 .ELETROLITO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO	45
5.2.3 ELETROLITO DE CLORETO DE SÓDIO.....	57
5.2.4 ELETROLITO DE CLORETO DE SÓDIO/SULFATO DE ZINCO	69
5.3 DISCUSSÃO GERAL.....	82
6. CONCLUSÃO	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Representação esquemática de uma célula eletroquímica	7
Figura 3.2- Participação dos principais produtores de chapas revestidas com zinco no mercado brasileiro. (ALVARENGA, 2006).....	13
Figura 3.3 - Principais setores consumidores de chapas revestidas com zinco no mercado brasileiro. Fonte: Superintendência de Marketing do Sistema Usiminas, maio/2008.	13
Figura 3.4 - Produção de veículos no setor automotivo brasileiro. Fonte: ANFAVEA n. 260 (jan./2008).....	14
Figura 3.5 - Esquema das fases do revestimento "galvanneal" (BESSEYRIAS,1995). .	17
Figura 3.6 - Esquema do processo contínuo de galvanização por imersão a quente incluindo a etapa de recozimento para obtenção do revestimento "galvanneal".(MARDER ,2000).	21
Figura 5. 1. Morfologia da superfície do revestimento metálico do aço EG, observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	27
Figura 5.2. Morfologia da superfície do revestimento metálico do aço GI, observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	27
Figura 5. 3. Morfologia da superfície do revestimento metálico do aço GA, observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	28
Figura 5.4. Morfologia típica de fases presentes no revestimento metálico de aços GA antes da dissolução coulométrica.	29
Figura 5.5. Morfologia típica da fase zeta presente no revestimento metálico de aços GA após dissolução coulométrica.	29
Figura 5.6. Morfologia típica da fase delta presente no revestimento metálico de aços GA após dissolução coulométrica	30
Figura 5.7. Morfologia típica da fase gama presente no revestimento metálico de aços GA após dissolução coulométrica.	30
Figura 5. 8. Resistência a polarização para os aço GA, GI e EG em solução de HCl 0,1 mol/L.	32
Figura 5.9. Diagrama de Pourbaix - Zn em água a 25 °C.....	33
Figura 5.10. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço EG em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.....	34

Figura 5.11. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço GI em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.....	35
Figura 5.12. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do Aço GA em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.	36
Figura 5.13. Resistência à polarização para as fases zeta, delta e gama em solução de HCl 0,1 mol/L.	39
Figura 5.14. Diagrama de Pourbaix - Fe em água a 25°C.....	39
Figura 5.15. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase gama em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.	41
Figura 5. 16. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase delta em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.	42
Figura 5. 17. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase zeta em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.	43
Figura 5.18. Resistência a polarização para os aço GA,GI e EG em solução de NaOH 0,1 mol/L.	45
Figura 5.19. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do Aço EG em solução de NaOH 0,1 mol/L em temperatura ambiente.	47
Figura 5. 20. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do Aço GI em solução de NaOH 0,1 mol/L em temperatura ambiente.	48
Figura 5.21. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do Aço GA em solução de NaOH 0,1 mol/L em temperatura ambiente.	49
Figura 5.22. Resistência à polarização para as fases zeta, delta e gama em solução de NaOH 0,1 mol/L.....	51
Figura 5.23. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase gama em solução de NaH 0,1 mol/L em temperatura ambiente.....	53
Figura 5.24. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase delta em solução de NaOH 0,1 mol/L em temperatura ambiente.....	54
Figura 5.25. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase zeta em solução de NaOH 0,1 mol/L em temperatura ambiente.	55
Figura 5. 26. Resistência a polarização para os aço GA, GI e EG em solução de NaCl 0,35mol/L.	58
Figura 5.27. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço EG em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.....	59

Figura 5.28. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço GI em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.....	60
Figura 5. 29. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do Aço GA em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.	61
Figura 5.30. Resistência à polarização para as fases zeta, delta e gama em solução de NaCl 0,35 mol/L.....	64
Figura 5. 31. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase gama em solução de NaCl 0,35 mol/L.em temperatura ambiente.....	65
Figura 5. 32. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase delta em solução de NaCl 0,35 mol/L em temperatura ambiente.....	66
Figura 5.33. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase zeta em solução de NaCl 0,35 mol/L em temperatura ambiente.	67
Figura 5.34. Resistência à polarização para os aço GA, GI e EG em solução de solução NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L.	70
Figura 5.35. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço EG em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L, em temperatura ambiente.	71
Figura 5.36. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço GI em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L, em temperatura ambiente.	72
Figura 5. 37. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do Aço GA em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L, em temperatura ambiente.	73
Figura 5. 38. Resistência à polarização para as fases zeta, delta e gama em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L.....	75
Figura 5. 39. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase gama em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L, ensaiados à temperatura ambiente.....	77
Figura 5. 40. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase delta em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L, ensaiados à temperatura ambiente.....	78
Figura 5. 41. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase delta em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L, ensaiados à temperatura ambiente.....	79

Figura 5. 42. <i>Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase zeta em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L, ensaiados à temperatura ambiente.....</i>	80
--	-----------

LISTA DE TABELA

Tabela 3.1. Composição das fases do revestimento galvanizado por imersão	12
Tabela 3.2. Linhas modernas implantadas na siderurgia mundial que produzem	16
Tabela 3.3. Composição das fases intermetálicas Fe-Zn do revestimento "galvanneal"(GRANT, 1994).	17
Tabela 5. 1. Relação massa/área dos revestimentos de zinco.	25
Tabela 5.2. Resistência à polarização dos aços EG,GA e GI em solução HCl 0,1mol/L.	31
Tabela 5.3. Potencial de corrosão para os aços GA, EG e GI em solução de HCl pH=1.	33
Tabela 5.4. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do Aço GA em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.	38
Tabela 5.5. Potencial de corrosão para as amostras fases gama, delta e zeta em solução de HCl pH=1.	40
Tabela 5.6 Resistência à polarização para os aços EG, GA e GI em solução NaOH 0,1mol/L.	45
Tabela 5. 7. Potencial de corrosão para os aços GA, EG e GI em solução de NaOH pH=13.	46
Tabela 5. 8. Resistência da solução e resistência à polarização para das fases gama, delta e zeta em solução NaOH 0,1mol/L.	51
Tabela 5.9. Potencial de corrosão das fases gama, delta e zeta, em solução de NaOH pH=13.	52
Tabela 5.10. Resistência a polarização dos aços EG,GA e GI em solução NaCl 0,35 mol/L.	57
Tabela 5.11. Potencial de corrosão para os aços GA, EG e GI em solução de NaCl 0,35 mol/L.	58
Tabela 5. 12. Resistência a solução e resistência a polarização para das fases gama, delta e zeta em solução NaCl 0,35mol/L.	63
Tabela 5.13. Potencial de corrosão para as amostras fases gama, delta e zeta em solução de NaCl 0,35 mol/L.	64
Tabela 5.14. Resistência a polarização dos aços EG,GA e GI em solução NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L.	69

Tabela 5. 15. Potencial de corrosão para os aços GA, EG e GI em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L.	70
Tabela 5. 16. Resistência a solução e resistência a polarização para das fases gama, delta e zeta em solução NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L.....	75
Tabela 5. 17. Potencial de corrosão para as amostras fases gama, delta e zeta em solução NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L.....	76
Tabela 5.18. Resistência a polarização dos aços GA, GI, EG e Fases Gama, Delta e Zeta em solução de HCl 0,1 mol/L, NaOH 0,1 mol/L, NaCl 0,035 mol/L e de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L.	82

LISTA DE SÍMBOLOS

EG	= Aço eletrogalvanizado
GI	= Aço galvanizado a quente sem tratamento da camada de zinco – cristais de zinco minimizados;
GA	= Aço galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco – <i>galvannealed</i> ;
IF	= Aço livre de Intersticiais (<i>interstitial free</i>)
Me	= Metal
Anfavea	= Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
CGL	= Linha contínua de galvanização a quente;
CZn	= Concentração de zinco na camada inibidora (%);
HDG - <i>hot-dip galvanizing</i>	= Aço galvanizado por imersão a quente

RESUMO

Uma das maiores mudanças ocorridas nos últimos anos em relação à aplicação do aço como elemento estrutural foi a utilização de aços revestidos com zinco para situações que exigem maior resistência à corrosão. Uma ampla gama de produtos de aço galvanizados está disponível a partir de linhas de produção de tiras contínuas, tecnologicamente avançadas (eletrogalvanização e galvanização a quente) oferecendo especificações de revestimento com requisitos especiais da indústria automobilística (qualidade superficial, conformabilidade, soldabilidade e controle de espessura de camada, etc.). Tendo em vista esse cenário o objetivo deste trabalho foi, portanto, avaliar o comportamento frente à corrosão de fases Fe-Zn do aço galvanized comercial fabricado por indústria nacional. As fases foram obtidas por dissolução anódica da superfície do aço “galvanized”. Além disso, foi avaliado o comportamento frente à corrosão de três aços galvanizados produzidos pela mesma indústria nacional, os aços eletrogalvanizados (EG), galvanizados a quente sem tratamento térmico da camada de zinco (GI) e galvanizados a quente com tratamento térmico da camada de zinco (GA). A técnica eletroquímica usada foi a espectroscopia de impedância eletroquímica que fornece informações sobre a resistência à corrosão do aço num dado meio corrosivo e sobre o mecanismo do processo corrosivo. Os eletrólitos utilizados foram HCl 0,1 mol/L, NaOH 0,1 mol/L, NaCl 0,35 mol/L e NaCl 3,42 mol/L+ZnSO₄.7H₂O 0,35mol/L. Observou-se que o eletrólito mais agressivo para os aços galvanizados foi a solução de cloreto de sódio e sulfato de zinco heptahidratado. Observou-se ainda que a maior resistência à polarização da fase gama foi em meio alcalino, em relação às demais fases Fe-Zn. Esta fase contém o maior teor de ferro em relação ao zinco, e o ferro passiva em pH superior a 9. Também em meio alcalino o aço galvanized (GA) apresentou a maior resistência à polarização em relação aos aços eletrogalvanizado (EG) e galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco (GI). Em meio ácido, as fases zeta e delta, com maior teor de zinco, apresentaram maior resistência à polarização em relação à fase gama.

ABSTRACT

One of the biggest changes in recent years regarding the application of steel as a structural element was the use of steel coated with zinc for situations that require superior corrosion resistance. A wide range of galvanized steel products is available from production lines of continuous strips, technologically advanced (electroplating and hot dip galvanizing) coating specifications offering special requirements of the automotive industry (surface quality, formability, weldability and thickness control layer, etc.). Given this scenario the objective of this study was therefore to evaluate the performance against corrosion of Fe-Zn phases of commercial galvanized steel manufactured by the domestic industry. The phases were obtained by anodic dissolution of steel surface "galvanized". Besides this, we evaluated the corrosion behavior in three galvanized steels produced by the same domestic industry, the steel electrogalvanized (EG), hot-dip galvanized without thermal treatment of the zinc layer (GI) and galvanized hot with heat treatment layer zinc (GA). The technique used was electrochemical impedance spectroscopy which provides information on the corrosion resistance of steel in a corrosive medium and data on the mechanism of the corrosion process. The electrolytes used were 0.1 HCl mol/L NaOH 0.1 mol/L NaCl, 0.35 mol/L NaCl and 3.42 mol/L + ZnSO₄·7H₂O 0.35 mol/L. It was observed that the most aggressive electrolyte for galvanized steels were solution of sodium chloride and zinc sulfate heptahydrate. It was also observed that most of the resistance polarization phase was alkaline range, compared to other Fe-Zn do. This phase contains the higher iron content relative to zinc, and iron passive pH above 9. Also in alkaline steel galvanized (GA) had the highest polarization resistance compared to steel eletrogalvanizado (EG) and hot-dip galvanized without thermal treatment of the zinc layer (GI). In acidic medium, the zeta and delta phases, with higher zinc content showed higher polarization resistance for stage range.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a grande concorrência observada pelas indústrias no mercado globalizado exige cada vez mais produtos duráveis e de qualidade. No que se refere ao consumo de aço, a aplicação de revestimentos é crescente em diversos segmentos, com o objetivo principal de reduzir os problemas de corrosão e descarte (NEVISON, 1992).

Visando o aumento da resistência à corrosão atmosférica de seus produtos, a indústria automobilística tem utilizado extensivamente, em sua linha de produção, aços com revestimentos metálicos. Desta forma, esses revestimentos precisam ser fortemente resistentes frente à ação corrosiva do meio além de demonstrarem ser suficientemente impermeáveis, para dificultar a penetração de vapor de água e oxigênio e a chegada destes na superfície do metal. Entre os revestimentos utilizados para proteção do aço estão os de zinco metálico, que são também dos mais econômicos na prevenção contra corrosão (PARANHOS, 2010).

A excelente resistência à corrosão em diferentes ambientes, facilidade de ligação metalúrgica ao aço e a capacidade de proteger galvanicamente o aço em pequenas descontinuidades do revestimento tornaram o zinco um dos mais importantes revestimentos usados para proteger o aço da corrosão atmosférica.

O sucesso de sua aplicação reside no fato dele proteger o aço de maneira eficiente por proteção catódica, no baixo custo e na facilidade de aplicação. Para que sua proteção seja eficiente a camada de zinco deve ser espessa o suficiente para proteger o substrato metálico do ataque de agentes corrosivos presentes no ambiente externo. No entanto, materiais com camadas de zinco mais espessas possuem soldabilidade limitada e dificuldades para a obtenção de acabamento especular após pintura. Essa condição torna necessário o desenvolvimento de revestimentos com menores espessuras, melhores propriedades de dureza, ductibilidade e resistência à corrosão mais elevada (DIAS, 1998).

O revestimento com zinco prolonga a vida útil dos produtos que utilizam esta proteção, contribuindo para a conservação dos recursos naturais como minério de ferro e energia. Ao processo de revestimento do aço com camadas de zinco puro ou ligas de zinco, denomina-se galvanização.

Com o desenvolvimento tecnológico dos processos de galvanização, houve uma melhora considerável da qualidade dos produtos revestidos, aumentando sua utilização

em peças que sofrem maior conformação e/ou painéis expostos (OLIVEIRA, 1999). Normalmente, utilizam-se aços “Interstitial Free” (IF) para estas aplicações, mas recentemente tem crescido a participação de aços IF resfosforados (IF-P), visando à redução de peso dos automóveis, devido a maior resistência mecânica deste.

Uma das principais restrições ao emprego de aços revestidos com liga Zn-Fe em substituição ao aço não revestido foi a maior dificuldade de conformação, influenciada pelo teor de ferro no revestimento e a morfologia das fases geradas no processo de “galvannealing” (SHAFFER, 1989). No processo de conformação dos aços revestidos, verifica-se, em alguns casos, desprendimento de partículas de revestimento durante o processo de estampagem, defeitos conhecidos como “powdering” e “flaking”. Estes defeitos prejudicam a resistência à corrosão devido à perda localizada do revestimento, além de provocar acúmulo de partículas na ferramenta de estampagem, afetando o fluxo de material e marcando a superfície das peças, ocasionando baixa produtividade, refugos e/ou retrabalhos (KATO, 1993).

No Brasil, o consumo de zinco tem crescido em virtude da entrada de produtos importados que são revestidos e cerca de 55% do zinco consumido no Brasil destina-se a revestimentos (PENHA, 2001).

Nas últimas décadas, chapas revestidas com zinco por galvanização por imersão a quente e eletrogalvanizadas vêm sendo as mais utilizadas (USIMINAS, 2000).

Porém, devido ao alto custo empregado na produção dos eletrogalvanizados o processo de galvanização por imersão passou por um aprimoramento tecnológico conduzindo ao desenvolvimento do aço com revestimento “galvanneal” que atende às mesmas exigências do aço eletrogalvanizado.

O aço revestido com zinco pelo processo de galvanização por imersão a quente apresenta, quando o teor de alumínio no pote de zinco fundente for da ordem de 0,25% m/m, revestimento de zinco praticamente puro, com boas propriedades mecânicas e de conformabilidade e boa resistência à corrosão. Se o teor de alumínio no pote de zinco for da ordem de 0,10% m/m e o revestimento metálico receber tratamento térmico a camada galvanizada passa a apresentar fases de intermetálicos intermediários ferro-zinco, são elas: zeta (ζ), delta (δ) e gama (Γ), ao aço com essas características dá-se o nome comercial de aços “galvannealed” (COOK, 1998).

Estudos mostraram que a formação dessas fases na camada de zinco melhora a soldabilidade e a pintabilidade do aço, porém pode ocasionar o desprendimento de pós ou de lascas na estampagem. Assim, a composição e a morfologia dessas fases

intermetálicas são muito importantes na determinação das propriedades dos aços galvanizados por imersão a quente, principalmente os com tratamento térmico da camada de zinco (*galvannealed*) (PARANHOS, 2010).

As características de resistência à corrosão, ductibilidade, formabilidade, soldabilidade e pintabilidade do revestimento "galvanneal" dependem da morfologia, composição e estrutura das fases. Devido a esta interdependência entre as características do revestimento e as propriedades de interesse tecnológico do material, justifica-se uma caracterização detalhada do revestimento (PARANHOS, 2010).

O objetivo deste trabalho é, portanto, avaliar o comportamento frente à corrosão de fases Fe-Zn do aço galvannealed comercial fabricado por indústria nacional utilizando técnica eletroquímica. As fases foram obtidas por dissolução anódica da superfície do aço "galvannealed".

2. OBJETIVOS

- ✓ Avaliar o desempenho frente à corrosão dos aços galvanizados com tratamento térmico da camada de zinco (GA), aço eletrogalvanizado (EG) e aço galvanizado sem tratamento térmico da camada de zinco (GI), em meios contendo cloretos, em meios ácidos e alcalinos, usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

- ✓ Avaliar o desempenho frente à corrosão de fases intermetálicas Fe-Zn da camada de aço “galvannealed”, em meios selecionados, usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O AÇO

Aço é uma liga metálica constituída basicamente de ferro e carbono (de 0,002% m/m até 2,00% m/m, aproximadamente), obtida pelo refino de ferro-gusa em equipamentos apropriados, com propriedades específicas, sobretudo de resistência e ductibilidade (DIAS, 1998).

Os aços diferenciam-se entre si pela forma, tamanho e uniformidade dos grãos que o compõem e, é claro, por sua composição química. Em sua composição, o aço contém certos elementos residuais (enxofre, silício, fósforo, etc.) resultantes do processo de fabricação e também outros elementos de liga, como manganês, cromo, níquel, propositadamente adicionados à liga ferro-carbono para alcançar propriedades especiais (PARANHOS, 2010).

A adição de determinados elementos químicos produz aços com diferentes níveis de resistência mecânica, soldabilidade, ductilidade, resistência à corrosão, entre outros. De maneira geral, os aços possuem excelentes propriedades mecânicas: elevadas resistência à tração, à compressão, à flexão, podendo ser laminado, forjado, estampado, estriado e suas propriedades podem ainda ser modificadas por tratamentos térmicos ou químicos (DIAS, 1998).

Um importante resultado obtido nos aços existentes no mercado foi o desenvolvimento dos aços livres de elementos intersticiais (IF). Os aços IF notabilizam-se por apresentarem níveis ultrabaixos de elementos intersticiais como o carbono e o nitrogênio, o que é alcançado durante o processo de refino na aciaria e pela adição de elementos formadores de carbonetos e nitretos (elementos estabilizantes). A redução dos teores de carbono favorece a formação de uma textura de recristalização favorável à conformação de peças (PARANHOS, 2010; ASAMURA, 1998).

A principal característica dos aços IF é a sua excelente conformabilidade em relação aos aços acalmados ao alumínio comuns, proporcionando características fundamentais para fabricação de peças de difícil conformação para a indústria automobilística, como a resistência ao envelhecimento (PARANHOS, 2010).

Existem basicamente três tipos de aços IF, com características de estampagem extraprofunda, produzidos atualmente

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

Os mecanismos de estabilização dos três tipos de aço referidos acima diferem ligeiramente entre si. Nos aços IF-Nb+Ti, o titânio combina com o nitrogênio, formando TiN, e o nióbio combina com o carbono, formando NbC. Nos aços IF-Nb, o nióbio combina com o carbono, formando NbC, e o nitrogênio combina com o alumínio, formando AlN. Finalmente, nos aços IF-Ti é feita adição de titânio suficiente para a formação de TiN e TiC (ASAMURA, 1998).

3.2 CORROSÃO

Segundo Gentil, 1994, o processo corrosivo tem acarretado no cotidiano uma série de problemas, seja na construção civil, nas explosões de caldeiras, nos rompimentos de adutoras de água, nos derramamentos de petróleo, provocados por furos em tanques e oleodutos. Nas instalações de refino de petróleo e nas petroquímicas, cerca de 50% das falhas de materiais são creditadas à corrosão.

Estima-se que a cada 90 segundos, em todo o mundo, uma tonelada de aço é consumida pela corrosão; de cada duas toneladas de aço produzido, uma é para substituir o aço corroído. Ao proteger uma tonelada de aço contra a corrosão, através da galvanização por imersão a quente, economiza-se energia suficiente para atender às necessidades de uma família média por várias semanas (PONTE, 2003).

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos (GENTIL 1994).

Nos processos corrosivos, as reações são heterogêneas, pois a reação se dá entre uma fase sólida e ao menos uma fase líquida ou gasosa (meio agressivo). Essas fases constituem um sistema aberto, no curso da corrosão de qualquer material metálico (PONTE, 2003).

Uma reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo envolvendo a transferência de cargas para ou de um eletrodo, geralmente um metal ou semicondutor (PONTE, 2003).

Na Figura 3.1 está apresentada esquematicamente uma célula eletroquímica em que podem ser identificados o cátodo e o ânodo e o sentido real do fluxo de elétrons (PONTE, 2003).

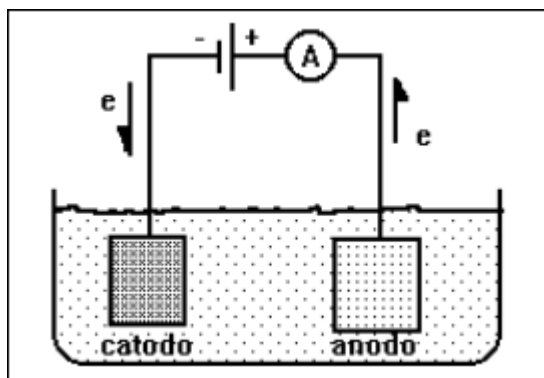
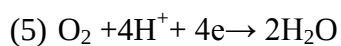
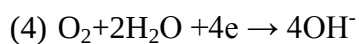
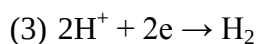
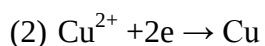
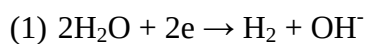
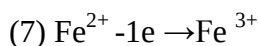
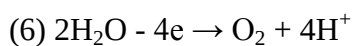


Figura 3.1 Representação esquemática de uma célula eletroquímica

No cátodo ocorre reação de redução. Exemplos de processos desse tipo de reação que ocorre num processo de corrosão incluem: (PONTE, 2003).



Já no ânodo a reação que ocorre é de oxidação (corrosão), exemplos deste caso são: (PONTE, 2003).



Um processo eletroquímico só é possível em um sistema que apresente ambas as reações catódicas e anódicas de forma a se manter um balanço de cargas, isto é, a quantidade de carga envolvida no processo de redução tem que ser a mesma que a envolvida no processo de oxidação (PONTE, 2003).

$$Q_a = Q_c$$

3.3 REVESTIMENTO DE ZINCO

Segundo NEVISON, 1992, o zinco oferece três formas de proteção:

- uma forte e dura camada de revestimento que protege o metal do contato com o ambiente corrosivo;
- proteção galvânica (metal de sacrifício), quando o revestimento é sujeito a danos mecânicos e o metal base, mais nobre que o zinco, fica exposto ao meio, e,
- ação protetora adicional às descontinuidades menores no revestimento, como resultado da formação de produtos de corrosão acumulados na área danificada, que tendem a formar uma barreira para proteção eletroquímica adicional.

De maneira geral os aços revestidos com zinco, chamados "galvanizados", vêm sendo utilizados há mais de cem anos, e por sua longa história de uso, têm sido estudados e expostos a uma série de meios e ambientes corrosivos (STRAVOS, 1987).

Vários processos utilizam a aplicação deste revestimento. Cada um atribui uma característica à camada protetora.

3.4 GALVANIZAÇÃO

A Galvanização consiste no processo de recobrimento de aços com uma camada de zinco hexagonal ou de suas ligas, principalmente de ferro-zinco (ROBERGE, 1999; USIMINAS, 1981). O recobrimento obtido por esse processo possui boa resistência à corrosão atmosférica e por isso é amplamente empregado no revestimento de aços, representando mais da metade do consumo mundial de zinco (USIMINAS, 1981).

Sabe-se que o zinco possui maior potencial de oxidação que o ferro. Desta forma, quando ambos forem colocados em contato em meio eletrolítico, o zinco atuará como ânodo e o ferro como cátodo. Essa característica é usada para prevenir a corrosão dos aços e nela baseia-se o método de proteção pelo uso do zinco. Se a camada de zinco se mantiver contínua, sem qualquer danificação, a mesma atua como uma barreira evitando que o oxigênio e a água entrem em contato com o aço, inibindo, assim, a sua oxidação. Caso a camada tenha qualquer descontinuidade que permita a entrada do ar atmosférico, com umidade, o zinco passa a atuar como ânodo, sofrendo corrosão (PARANHOS, 2010).

Quando pintados, os revestimentos galvanizados têm seu tempo de vida aumentado significativamente, pois a barreira de tinta retarda a reação do zinco com o meio (STRAVOS, 1987).

Além de boa resistência à corrosão, o aço galvanizado apresenta boa conformabilidade e pintabilidade. Tais propriedades variam nos produtos galvanizados de acordo com a composição química e a estrutura do revestimento de zinco (USIMINAS, 1981).

3.5 ELETROGALVANIZAÇÃO

O processo de eletrogalvanização é, praticamente, a frio. Durante a deposição do zinco, o aço laminado a frio é submetido à temperatura de aproximadamente 50°C, não alterando, portanto, as propriedades mecânicas do material base (PARANHOS, 2010).

O eletrogalvanizado é produzido pela eletrodeposição de um filme aderente de zinco sobre o substrato metálico. Estes revestimentos não são tão espessos quanto os produzidos por galvanização por imersão a quente e são principalmente utilizados como base para tinta. O zinco puro depositado é altamente dútil, e por sua excelente adesão, o revestimento permanece intacto após inúmeras deformações (NEVISON, 1992).

A estrutura do revestimento eletrogalvanizado é mais homogênea e simples por ser composta de zinco puro. Sua aparência pode variar de acordo com aditivos e tratamentos especiais quando um fino acabamento for necessário. Geralmente são tratados com cromato para melhorar a aparência, reduzir manchamento e retardar a formação de corrosão branca, que ocorre sob condições de alta umidade. Já o tratamento com fosfato, melhora a aderência de acabamentos orgânicos, além de aumentar a resistência à corrosão atmosférica do aço (NEVISON, 1992).

Essas características são essenciais para se produzir uma boa camada de fosfato durante a etapa de pré-tratamento antes da aplicação da pintura. A falta de uniformidade na camada de zinco, (principalmente em aplicações que demandam estampagem), prejudica o desempenho do material durante as etapas de produção do produto principal (QUEIROZ, 2003).

Em peças que não podem ser galvanizadas por imersão a quente, especialmente onde uma alta temperatura traria danos, a eletrodeposição pode ser aplicada, permitindo um processo contínuo de revestimento com zinco (QUEIROZ, 2003).

O aço eletrogalvanizado apresenta bom desempenho durante as operações de estiramento, estampagem e processos mistos de conformação, possui excelente desempenho com relação à proteção contra a corrosão do metal base (PARANHOS, 2010).

3.6 GALVANIZAÇÃO POR IMERSÃO A QUENTE

A galvanização por imersão a quente é o processo de revestimento com zinco, realizado em torno de 450 °C, podendo ser aplicado em qualquer tipo de aço. A imersão em zinco fundente pode modificar as propriedades mecânicas do metal base, sendo necessário, em alguns casos, o emprego de aços com propriedades mecânicas selecionadas (PARANHOS, 2002).

A porcentagem de ferro diminui nas camadas do revestimento, do substrato até a superfície, onde se tem zinco quase puro. Quando o material é retirado da caldeira e resfriado rapidamente ao ar ou a água, dependendo do tamanho, uma fina camada de zinco permanece sobre as ligas, atribuindo as características de brilho e luminosidade do acabamento galvanizado. A espessura da camada de zinco varia com a velocidade de retirada do banho. (NEVISON, 1992; STRAVOS, 1987)

A maioria dos materiais galvanizados é resfriada ao ar. Quando resfriados com água, as reações de formação de liga são desfavorecidas pela diminuição do calor contido na peça. A continuação desta reação pode converter também a camada de zinco em liga ferro-zinco.

Todos os tipos e formas de ferro podem ser galvanizados com as seguintes vantagens: formação de uma camada espessa de zinco e Fe-Zn ligada ao metal base; obtenção da espessura do revestimento uniforme em toda a superfície plana; penetração do zinco fundido em todos os cantos, bordas, o que propicia uma completa proteção; formação de um revestimento resistente; e proteção de sacrifício para o aço o que contribui para evitar a corrosão do metal base (PARANHOS, 2010).

No processo de galvanização por imersão a quente a formação da camada de zinco ocorre quando a chapa de aço entra em contato com o zinco fundente. Com isso são formados compostos intermetálicos de Fe-Zn em contato com a superfície do metal base e a camada externa de zinco puro. Se esse material sofre um tratamento térmico, a camada de revestimento passa a apresentar apenas compostos intermetálicos Fe-Zn (PARANHOS, 2010).

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

Em 1936, um processo revolucionário para revestimento contínuo por imersão a quente, de bobinas de aço, foi introduzido nos Estados Unidos. Conhecido como Sendzimir, utilizava uma pequena quantidade de alumínio (0,1% a 0,2%) no banho de zinco, diminuindo a formação de ligas ferro-zinco, com ductibilidade suficiente para permitir trabalhar sem danificar o revestimento. Outros processos contínuos foram mais tarde desenvolvidos e incorporados ao Sendzimir. Atualmente, quase toda chapa de aço galvanizado por imersão a quente é produzida pelo processo contínuo (NEVISON, 1992).

Neste processo, o aço, após rigorosa limpeza, entra no banho por uma esteira sem fim, e permanece tempo suficiente para que haja o molhamento da superfície e reação com o zinco fundido, permitindo a interdifusão do ferro e zinco, formando as camadas de liga do revestimento. (NEVISON, 1992 ;STRAVOS, 1987)

Os banhos têm controle de temperatura e, como no processo por imersão em banho, operam entre 445°C e 460°C. Para manutenção desta faixa de temperatura, utilizam-se gases quentes circulando em volta do banho, ou gás direto, ou ainda, sistemas elétricos de aquecimento (NEVISON, 1992).

Os desenvolvimentos em galvanização resultaram em melhora da qualidade dos revestimentos através de melhorias nos fluxos de processo, controles de temperatura, técnicas de limpeza, caldeiras maiores e fabricadas com materiais melhores, possibilitando galvanizar peças grandes (NEVISON, 1992).

O processo de galvanização por imersão a quente apresenta a vantagem de reunir em uma única linha industrial as etapas de recozimento (tratamento térmico do substrato metálico) e de revestimento da chapa de aço. A idéia é aproveitar o calor remanescente na chapa de aço após o recozimento como pré-aquecimento da chapa antes de imergi-la no pote de zinco fundente. Praticamente a temperatura de imersão da tira de aço é igual a do banho de zinco fundente e as perdas de calor que porventura houver são compensadas por indutores elétricos instalados junto ao pote de zinco fundente. A adição de pequenas quantidades de alumínio ao banho de zinco fundente permite controlar as reações fortemente exotérmicas entre o zinco e o ferro (PARANHOS, 2010).

As fases formadas, do substrato à superfície do revestimento, tanto no processo de imersão em banhos quanto no processo contínuo, e sua composição em ferro, são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Composição das fases do revestimento galvanizado por imersão a quente (BANDYOPADHYAY, 2006).

Fase	η (Eta)	ζ (Zeta)	δ (Delta)	Γ (Gama)
Fe % (peso)	< 0,03	5 a 6	7 a 12	21 a 28

Não existe uma linha de demarcação entre as fases, há sim, uma transição gradual através das fases intermetálicas ferro-zinco, que fornece uma poderosa ligação entre o substrato metálico e o revestimento.

A estrutura do revestimento e sua espessura dependem da composição do aço e de inúmeros fatores controlados pelo galvanizador, como por exemplo, tempo e velocidade de retirada do banho e taxa de resfriamento (NEVISON, 1992).

3.7 AÇOS GALVANIZADOS NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA

Na indústria automobilística, o aço tem sido o principal material utilizado para fabricação de carrocerias. Além de ser um material facilmente reciclável, o aço apresenta elevada conformabilidade, boa resistência estrutural e custo razoável. Nos últimos anos, a exigência do mercado consumidor por uma chapa de aço de melhor resistência à corrosão, tornou-se uma constante fonte de preocupação por parte das montadoras. O uso de chapas de aço galvanizado no setor automotivo brasileiro aumentou nos últimos anos, passando de uma média de 20% em 1996 para 65% em 2007, devido à necessidade de aumentar a durabilidade dos veículos, tornando-os ainda mais resistentes à corrosão (MARQUES, 2008).

A capacidade brasileira de produção de aços revestidos com zinco é de 2.740 mil t/ano, dividida praticamente entre três grandes produtores, conforme apresentado na figura 3.2.

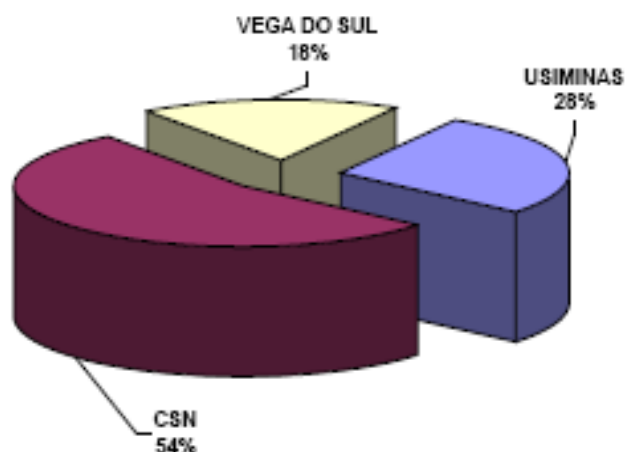


Figura 3.2- Participação dos principais produtores de chapas revestidas com zinco no mercado brasileiro. (ALVARENGA, 2006)

No Brasil o setor automotivo também é o grande responsável pela demanda de chapas revestidas, consumindo em 2005: 785 mil t, em 2006: 894 mil t e em 2007: 1.069 t. A participação no mercado interno dos principais usuários nacionais de chapas revestidas com zinco pode ser vista na figura 3.3 (ALVARENGA, 2006). A expectativa é de um aumento de demanda uma vez que a produção de veículos é também crescente, conforme figura 3.4.

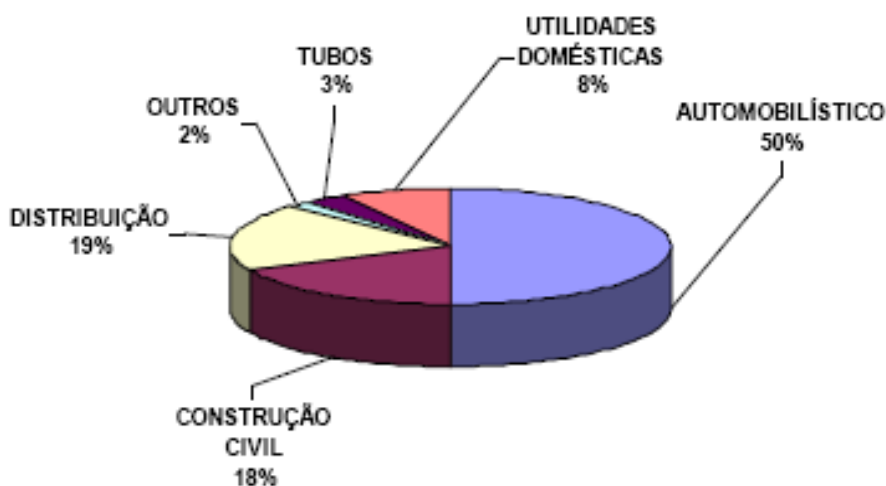


Figura 3.3 - Principais setores consumidores de chapas revestidas com zinco no mercado brasileiro. Fonte: Superintendência de Marketing do Sistema Usiminas, maio/2008.

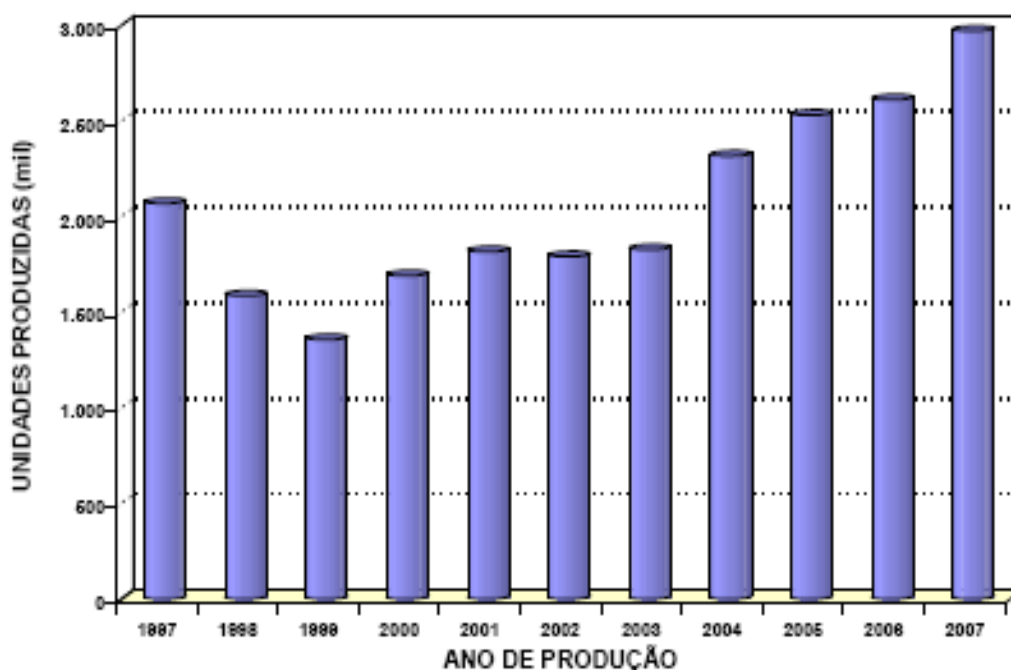


Figura 3.4 - Produção de veículos no setor automotivo brasileiro. Fonte: ANFAVEA n. 260 (jan./2008).

A excelente resistência à corrosão em diferentes ambientes, a facilidade que se liga quimicamente ao ferro e a capacidade de protegê-lo galvanicamente em pequenas descontinuidades do revestimento tornaram o zinco um dos mais importantes revestimentos usados para proteger o aço da corrosão atmosférica. De acordo com Zhang et alli (2001), mundialmente, a utilização de zinco para galvanização de aços resulta num consumo anual de mais de três milhões de toneladas, o que representa de 65% a 70% da produção mundial desse metal, incluindo a reciclagem. Com o desenvolvimento tecnológico dos processos de galvanização, houve uma melhora considerável na qualidade dos produtos revestidos, aumentando sua utilização em peças que sofrem maior conformação e/ou painéis expostos. Normalmente utilizam-se aços IF (*interstitial free*) como substrato metálico para essas aplicações.

Sejam por questões legislativas e/ou como ferramenta para conquistar o mercado, as indústrias buscam cada vez mais a garantia de desempenho dos produtos por um determinado tempo. Dentro dessa dinâmica, a resistência à corrosão dos materiais é uma característica importante, pois a corrosão é um processo que pode

provocar falhas, assim como, denegrir a imagem dos produtos. Muitos setores industriais como o automobilístico, o de construção civil e o de eletrodomésticos estão melhorando a resistência à corrosão de seus produtos utilizando aços com revestimento metálico (MARQUES, 2008).

Historicamente, sob a ótica dos proprietários de veículos, especificamente os de veículos particulares, o período compreendido entre os anos 60 e 80 representou a pior fase para a indústria automobilística da América do Norte. O fator mais importante que contribuiu para essa percepção foi a reduzida durabilidade dos componentes dos veículos em termos de corrosão, em particular, a carroceria. O rápido crescimento da indústria automobilística se traduziu em mudanças nos processos produtivos, bem como nos materiais e especificações de produtos, que parece ter sido as maiores contribuições para o aumento da expectativa de durabilidade dos veículos (SHAFFER, 2000).

Os testes de corrosão constituem-se numa parte importante do desenvolvimento, seleção, qualificação e validação de materiais resistentes à corrosão para fabricação de automóveis. Embora os dados de corrosão mais confiáveis se originem do monitoramento de longo prazo do desempenho de veículos nas vias de rodagem, os requisitos de tempo e custo para esse teste são elevados. Por outro lado, os testes de corrosão acelerados de laboratório são relativamente rápidos e de baixo custo, mas freqüentemente são de confiabilidade questionável. Vários tipos de testes de corrosão cíclicos foram desenvolvidos e os resultados entre eles variavam significativamente. (MARQUES, 2008). Por outro lado, os efeitos dos vários parâmetros dos testes de corrosão cíclicos como o tempo, a temperatura, a umidade relativa e a concentração salina não são ainda bem compreendidos.

3.8 AÇO “GALVANNEAL”

Na retomada da utilização de aços galvanizados por imersão a quente, o revestimento "galvanneal" desempenha papel importante. Em busca de garantias cada vez maiores da resistência à corrosão para as carrocerias dos automóveis, tornou-se necessário o aumento do peso do revestimento eletrogalvanizado ou sua utilização nos dois lados da chapa, elevando o custo de produção. Neste momento, o "galvanneal", produzido por imersão a quente, atraiu a atenção das indústrias siderúrgicas e montadoras. Algumas das linhas mais modernas da siderurgia mundial já produzem o revestimento "galvanneal" para diversos mercados, como mostra a Tabela 3.2 (USIMINAS, 2000).

Tabela 3.2 - Linhas modernas implantadas na siderurgia mundial que produzem "galvanneal" (USIMINAS, 2000),

Empresa	Capacidade (mil t/ano)	Partida	Mercados
I/N Kote	450	1991	Automotivo, utilidades domésticas
DNN	400	1993	Automotivo
USS-POSCO	-	-	Automotivo
PRO-TEC	600	1993	Automotivo
Bregal	400	1993	Automotivo
NKK	480	1993	Automotivo
NSC	480	1995	Automotivo

Imersão a quente de aço galvanizado com tratamento térmico, ou aço galvannealed, são usados na indústria automotiva devido às suas propriedades de soldabilidade, funcionabilidade e resistência à corrosão (BANDYOPADHYAY, 2006; YADAV, 2007). A qualidade da camada de zinco está relacionada com a composição química, microestrutura, e condições da superfície do aço, e com a composição química e temperatura do banho de zinco, tempo de imersão e tratamento térmico do aço galvanizado.

O produto resulta do recozimento da chapa revestida de zinco, onde ocorre uma interdifusão do ferro e do zinco, convertendo o revestimento de zinco em quatro fases de liga Fe-Zn distintas. Da morfologia, composição e estrutura das fases, dependem as características de resistência à corrosão, ductibilidade, formabilidade, soldabilidade e pintabilidade do “galvanneal” (COOK, 1998; LEE, 1989).

Segundo a literatura (GRANT, 1994; BESSEYRIAS, 1995), as fases obtidas desde a superfície externa do revestimento até o substrato são as apresentadas na Tabela 3.3 e ilustradas na Figura 3.5.

Tabela 3.3. Composição das fases intermetálicas Fe-Zn do revestimento "galvanneal"(GRANT, 1994).

Fase	ζ (Zeta)	δ (Delta)	Γ_1 (Gama)	Γ (Gama)
Fe %(peso)	6 a 7	8 a 13	19 a 24	18 a 31

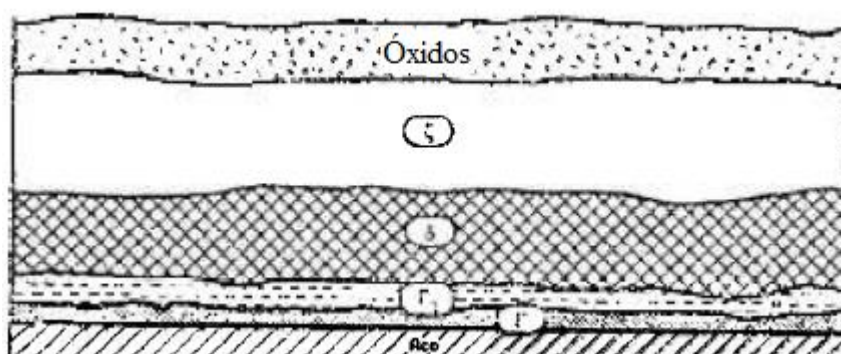


Figura 3.5 - Esquema das fases do revestimento "galvanneal" (BESSEYRIAS,1995).

A presença de cada fase ferro-zinco no revestimento controla o desempenho do material revestido de diferentes modos. A fase gama é geralmente uma fina camada dura e tem a maior concentração de ferro de todas as quatro fases. É, portanto, a mais fácil de soldar, mas, a mais dura para conformar, e sua resistência à corrosão é baixa. Aumentando a espessura da fase gama, tem-se um revestimento mais duro, mas, acredita-se que isto promova trincamento, esfarelamento e lascamento do "galvanneal".

A resistência à corrosão e conformabilidade melhora para as fases com mais zinco. Alguns autores citam como ideal o revestimento "galvanneal" com uma grande espessura de fase zeta (GOEL, 1995). No entanto, outros atribuem os problemas de adesão, conformabilidade e soldabilidade ao aumento da espessura desta fase (COOK, 1998), (LIN, 1995). A fase delta é a mais dúctil e resistente à corrosão. Para garantir a boa formabilidade do "galvanneal" é necessário reduzir tanto quanto possível as fases zeta e gama, tendo como predominante a fase delta (KANAMARU, 1995). Desta forma, o revestimento "galvanneal" comercial, satisfatório para a indústria automobilística, é constituído principalmente da fase intermetálica delta e as melhores propriedades do revestimento são conseguidas com teores de ferro entre 10 e 11 % no mesmo (COOK, 1998 ;RIOS, 1999).

Uma forma de controlar o crescimento de algumas fases é através da adição de alumínio. A presença de alumínio no banho de zinco forma compostos de ferro e alumínio e retardam o crescimento das fases ferro-zinco. (KANAMARU, 1995)

Estudo utilizando curvas de dissolução coulométrica (CHANG, 1993) indicou "patamares" menores para a fase gama nas amostras onde o banho continha maior concentração de alumínio. Também concluiu que o ferro contido no "galvanneal" diminui com o aumento do alumínio no banho (CHANG, 1993).

Cook (1996) e Coddington (1998) citam em seus trabalhos a possibilidade de supressão das fases zeta e gama devido à adição de alumínio nos banhos de zinco no processo comercial dos revestimentos "galvanneal". Na prática, entre 0,1 e 0,3% de Al é adicionado ao banho de galvanização para inibir tais fases (MARDER, 2000). Esta inibição ocorre devido à seletividade da reação entre o ferro e o alumínio, retardando a reação entre Fe-Zn (CODDINGTON, 1996).

Outro fator referente ao controle na formação das fases zeta e gama foi observado por Kanamura e Nakayama (1995). Estes autores sugeriram que a taxa de aquecimento durante o processo "galvannealing" deve ser tão alta quanto possível para limitar o crescimento de tais fases, indesejadas no revestimento.

Um grande salto foi dado por vários setores industriais ao substituírem os revestimentos de Zn por ligas de zinco, entre elas o Fe-Zn, principalmente no setor automobilístico. As vantagens destes revestimentos são os mecanismos de proteção por barreira associados à proteção catódica.

Estes revestimentos conferem boa ductilidade, maleabilidade, resistência à corrosão, além de melhora na soldabilidade, que era um dos problemas da utilização dos eletro galvanizados (LIMA NETO, 2002).

No que se refere à pintabilidade, uma maior resistência pode ser conseguida quando uma boa adesão da tinta é alcançada (KANAMARU, 1995). A soldabilidade do aço e sua resistência à corrosão depois de pintado aumentam significativamente quando são utilizadas ligas Fe-Zn (CHANG, 1990).

O aumento do uso do "galvanneal" se deu principalmente por suas características de resistência à corrosão e soldabilidade. Este revestimento apresentou um aumento no tempo de vida dos eletrodos de solda. Estudos mostraram que os intermetálicos formados permanecem na ponta do eletrodo sem difundirem-se para a superfície soldada (ALMEIDA, 2000). Além disto, é mais difícil para os intermetálicos ferro-

zinco ligarem-se ao cobre do eletrodo de solda, aumentando assim o tempo de vida do mesmo (MARDER, 2000).

Na indústria automotiva, a pintabilidade do "galvanneal" apresentou-se superior à do galvanizado comum, auxiliando na resistência à corrosão (MARDER, 2000).

O aço eletrogalvanizado é um revestimento de zinco tradicional que vem sendo utilizado por muitas décadas. Já o uso do "galvanneal" é mais recente. No início o revestimento "galvanneal" era aplicado em regiões não expostas e atualmente está sendo desenvolvido para partes externas, particularmente nas carrocerias dos automóveis, tanto pelos benefícios tecnológicos quanto por razões econômicas (ALMEIDA, 2000). Além do interesse pelas características de soldabilidade, pintabilidade e resistência à corrosão, o aço "galvanneal" possui baixo custo de produção (KANAMARU, 1995).

O mercado do revestimento "galvanneal" cresceu continuamente nos anos 90. Tomando como exemplo uma das siderúrgicas que fabricam o tal aço, foi observado que mais de 60% das vendas do produto até 1996 destinaram-se ao setor automotivo e estas continuaram crescendo até 2000 (USIMINAS, 2000).

De um modo geral, os aços revestidos com Fe-Zn vêm sendo utilizados já há algum tempo, principalmente por montadoras japonesas, como Honda, Toyota e Mitsubishi, que só utilizam este tipo de aço revestido (RENDAHL, 2001). As montadoras europeias ainda têm algumas restrições no que se refere à estampagem, pelo fato de ocorrer maior desprendimento de zinco na prensa que o eletrogalvanizado, e também quanto à pintura devido ao efeito "casca de laranja", que estas montadoras atribuem ao "galvanneal". Tanto o desprendimento de zinco quanto o problema da pintura podem ser contornados. Na estampagem, a redução do peso do revestimento evita o desprendimento de zinco, e os efeitos "casca de laranja" podem ser melhorados na pintura. Este último efeito também é atribuído pela siderúrgica à qualidade do aço substrato, que uma vez sendo boa, não acarretará problemas com o revestimento e, conseqüentemente, com a pintura.

Quanto a outras montadoras, como FORD e General Motors, estas estão migrando para a utilização de "galvanneal", e a FIAT encontra-se em fase final de testes.

A partir do interesse em sua aplicação, diversos estudos vêm sendo realizados com o revestimento "galvanneal" visando avaliar seu desempenho e resistência à corrosão. Um estudo realizado com materiais revestidos com zinco em juntas

sobrepostas para automóveis, concluiu que a corrosão, quando o revestimento é o "galvanneal", é mais moderada (ALMEIDA, 2000).

Quando testado por ensaio de névoa salina (ASTM B117), as amostras pintadas revelaram bom desempenho. Isto pode ser explicado em termos de melhor adesão da tinta, em combinação com o mais nobre potencial de corrosão do "galvanneal" em relação ao do zinco puro (LEE, 1989). As ligas ferro-zinco corroem a uma taxa menor que o zinco puro. A menor taxa de corrosão e a boa adesão da tinta são os dois fatores principais que tornam o aço com revestimento "galvanneal" mais resistente que o galvanizado comum e que o eletrogalvanizado (LEE, 1989).

As propriedades do revestimento "galvanneal" estão fortemente relacionadas às fases presentes no revestimento, que variam de acordo com a composição e a textura superficial do substrato, com a composição do banho de Zn e as condições de operação. Desta forma, torna-se muito importante ter ferramentas para controle do processo durante a formação das fases.

3.9 PROCESSO “GALVANNEALED”

O processo "galvannealing" ocorre em três estágios. No primeiro, a tira passa por um forno de pré-aquecimento, em seguida por um forno de aquecimento direto, com tubos radiantes, então por uma zona de resfriamento a jato de gás, e finalmente uma zona de resfriamento controlado. No segundo estágio, a tira é submetida a um banho de zinco e secagem do revestimento, com regulação automática de peso do revestimento, com total controle de espessura dos dois lados da chapa. A tira segue então para o recozimento e resfriamento controlado. Finalmente, a tira passa por uma laminação de encruamento e de desempenamento sob tensão, que vão conferir propriedades mecânicas, qualidade superficial adequada e a forma da tira. Um processo opcional de eletrodeposição de camada superior, para melhorar a aparência e conformabilidade do "galvanneal", pode também ser empregado. (MATERA, 1998 ;USIMINAS, 2000)

Diversos fatores metalúrgicos são importantes na cinética do enriquecimento de ferro do revestimento, dentre estes fatores estão:

- teor de Al do banho,
- substrato,
- massa do revestimento,
- temperatura do banho,
- temperatura de entrada da chapa no banho de zinco,

- velocidade da chapa,
- ciclo térmico no forno de "galvannealing"(MARDER, 2000).

Marder (2000), em sua revisão sobre revestimentos de zinco, apresenta um esquema do processo de galvanização por imersão a quente, incluindo o forno de recozimento para produção do revestimento "galvanneal", como mostra a Figura 3.6.

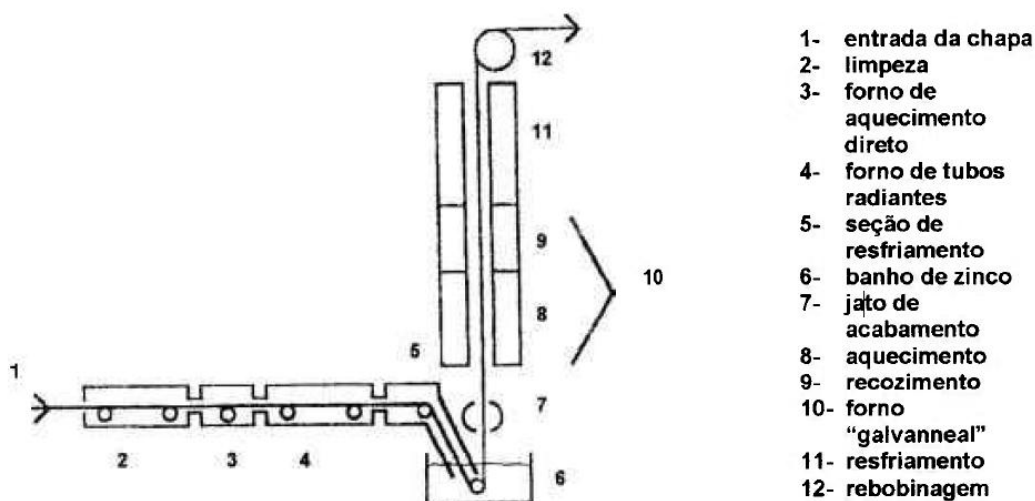


Figura 3.6 - Esquema do processo contínuo de galvanização por imersão a quente incluindo a etapa de recozimento para obtenção do revestimento "galvanneal".(MARDER, 2000).

A maior parte da espessura da camada forma-se no período inicial e depois se torna lenta. A velocidade de imersão e remoção também afeta a espessura e uniformidade da camada, assim, a imersão deve ser rápida e a remoção lenta e constante. Quanto ao resfriamento, se a velocidade for baixa a reação das fases gama, delta e zeta continuam (MARDER, 2000; PENHA JR, 2001).

Este processo é contínuo e a imersão à quente da chapa é feita a cerca de 465°C. O recozimento se dá entre 475°C e 600°C, por um período de tempo que varia de acordo com o fabricante. Isto permite a interdifusão do ferro e do zinco, e forma um revestimento de 6 a 11 micrometros, contendo as quatro fases mencionadas anteriormente. A qualidade e as características do revestimento "galvanneal" são principalmente influenciadas pelo total de ferro e respectiva quantidade deste elemento em cada fase. Isto é controlado por vários fatores, incluindo temperatura e tempo de recozimento, a química do banho de zinco e o tipo de aço utilizado. (COOK, 1998)

As características do revestimento "galvanneal" são afetadas pela quantidade de ferro contida no mesmo, que por sua vez é afetada pela quantidade de alumínio no banho e pelo tipo de substrato utilizado. Alumínio é colocado no banho para suprimir o desenvolvimento da fase gama e zeta, conforme já citado.

Além da composição do banho de zinco e condições de operação, a camada de liga varia de acordo com a composição e a textura superficial do substrato (PENHA JR, 2001). Dentre os aços que recebem o revestimento "galvanneal" estão os "intersticial free" (IF), que formam um dos maiores grupos de aços conformáveis para a indústria automotiva (MARDER, 2000). Estes aços podem conter como elementos de liga apenas Nb, Ti ou Ti-Nb (MARDER, 2000). A mistura dos dois elementos fornece ao aço IF uma combinação das melhores propriedades de cada um deles, tornando-o o substrato ideal para operações de imersão a quente e para o processo "galvannealing" (MARDER, 2000).

Chang et al (1999) citam que nestes substratos (IF), a difusão do ferro ocorre mais rapidamente, formando camadas de fase gama mais espessas. Assim, indicam temperaturas menores para o recozimento do revestimento quando são utilizados substratos IF (Ti/Nb ou Ti). Também citam que o processo de difusão do ferro é controlado por temperatura e tempo de recozimento.

Outro estudo (LIN, 1995) constatou que em um aço IF, um revestimento com uma estrutura de três fases é obtido, sendo gama na interface com o aço, gama 1 e delta juntas como uma segunda camada e, finalmente uma fase delta espessa, na parte mais externa. A fase zeta foi ocasionalmente observada na superfície.

3.10 TÉCNICAS DE ANÁLISE ELETROQUÍMICAS

3.10.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy) é uma técnica amplamente utilizada nos estudos de corrosão, principalmente aqueles que envolvem a avaliação de filmes formados na superfície do eletrodo. Como exemplo, a técnica de EIS foi utilizada na avaliação de filmes formados na superfície de metais e ligas metálicas em solução de borato de sódio, onde ocorre a passivação da superfície (MARTINI, 2001). A impedância foi usada para avaliar a resistência à corrosão do ferro em solução de cloreto de ferroso (GRIMM, 1992), e do zinco em solução de NaCl 3,5 % (ABREU, 1996). Foi também utilizada na avaliação de

inibidores de corrosão em solução (SZAUER, 1983) e no estudo da formação e a destruição de filmes protetores de imidazol (inibidor de corrosão) na presença de CO_2 ; neste caso, os espectros de impedância indicaram os processos de formação e destruição do filme do inibidor, mostrando que esta técnica pode ser usada para avaliar o período de proteção do filme inibidor e monitorar o desempenho deste filme (SZAUER, 1983).

A técnica de EIS consiste na aplicação de um potencial senoidal de pequena amplitude e a resposta é dada na forma senoidal de corrente elétrica. A partir da medida da corrente alternada obtém-se a impedância (Z): $Z = E / I$. Os dados de EIS podem ser ajustados a um circuito elétrico na forma de resistores, capacitores e indutores onde cada um desses elementos representam diferentes fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula eletroquímica. Assim é possível, por exemplo, determinar a resistência do eletrólito ou a capacitância de dupla camada de um eletrodo de trabalho. (BOCKRIS, 1923)

Quando é utilizado um modelo de circuito elétrico equivalente cada componente do circuito representa uma etapa de um mecanismo específico: condutividade iônica, capacitância da dupla camada, resistência de transferência de carga. Como exemplo, o resistor é usado na representação da resistência ôhmica da solução (R_s) e da resistência de polarização (R_p), nos casos simples, R_p pode estar associado com a resistência de transferência de carga (RTC) na interface eletrodo/solução. O capacitor pode representar a capacitância da dupla-camada elétrica (C_{dl}) na interface eletrodo/solução (ROSA, 2009).

O indutor (I) pode ser associado às reações intermediárias de adsorção seguidas de rápida dessorção. Mesmo com uma pequena perturbação, as respostas desses processos dependem de como os elementos do circuito estão interconectados. Se as características do tempo de relaxação desses elementos estão bem definidas e separadas, então a contribuição individual para a resposta elétrica é dependente da frequência. (MAGNANI, 2008) Alguns circuitos são comumente utilizados em EIS (Figura 3.9):

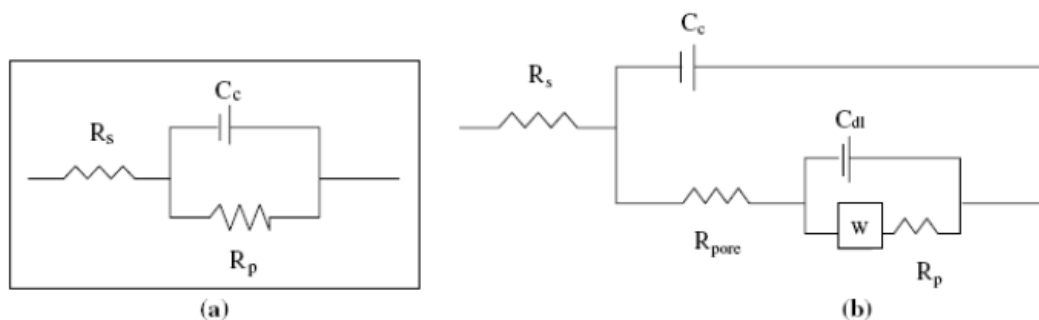


Figura 3.7 Circuitos equivalentes usados na modelação de EIS: (a) processo com transferência de carga simples, (b) processo com controle difusional (ROUT, 2005).

Em certos casos, um circuito equivalente incorreto pode até ajustar os dados, mas fornece resultados incoerentes com o processo de eletrodo. Portanto, no ajuste do circuito equivalente devem-se respeitar duas condições: (a) todos os elementos do circuito proposto devem ter um significado físico e estar associados com propriedades físicas do sistema que podem gerar este tipo de resposta elétrica; (b) o circuito elétrico equivalente deve gerar um espectro onde os valores dos elementos sejam próximos aos dados experimentais; assim, o circuito elétrico deve ser o mais simples possível (ROSA, 2009).

Portanto, se eliminar um elemento do circuito, este ainda continua válido, então o circuito deve ser simplificado. A eficácia dos modelos obtidos por circuitos elétricos equivalentes é dependente destas duas condições. Se a condição (b) não é satisfeita, então o modelo não é consistente com os resultados experimentais. Também, se a condição (a) não é satisfeita, o modelo não tem significado físico real e, portanto, não é aplicável (BONORA, 1996).

Assim, circuitos elétricos equivalentes são utilizados no tratamento e interpretação de dados de impedância eletroquímica obtidos com sistemas de interfaces complexas como: ligas metálicas/solução, revestimentos de distintas naturezas/solução, materiais/produtos de corrosão atmosférica, polímeros/solução e degradação da interface eletrodo/solução, e no estudo de processos de corrosão em geral. (LEE, 1993) Rout *et al.* (2008) observaram que no Galvannealed em solução de NaCl 3,5% a capacitância do revestimento (C_c) diminuiu e a resistência de polarização (R_p) aumenta com o tempo de exposição ao eletrólito, indicando uma reação de transferência de carga contínua através do revestimento e da interface eletrolítica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram obtidas conforme descrito por PARANHOS, 2010.

4.1.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

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

O teste de impedância eletroquímica foi realizado após estabilização do potencial de circuito aberto em soluções de 3,42 mol/L NaCl + 0,35 mol/L ZnSO₄·7H₂O, NaCl 0,35 mol/L, NaOH 0,1 mol/L e HCl 0,1 mol/L. A amplitude de potencial foi de ± 10 mV em torno do potencial de circuito aberto, a faixa de frequência variou de 10 kHz a 10⁻³ Hz e a taxa de leitura foi de aproximadamente 7 pontos por década. Para a realização do teste de impedância eletroquímica foi empregado o potenciostato PRINCETON VersaStat3.

Os testes foram realizados em triplicata e, quando necessário, em quintuplicata. O software utilizado para análise dos resultados foi o Zview.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados abaixo descrevem os resultados de caracterização dos aços galvanizados em relação à massa/área da camada de zinco e suas respectivas morfologias.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.

Na tabela 5.1 são mostrados os resultados de massa/ área dos revestimentos metálicos dos aços EG, GI e GA utilizados nessa pesquisa (PARANHOS, 2010).

Tabela 5. 1. Relação massa/área dos revestimentos de zinco.

Tipos de Aço	Massa (g/m ²)
EG	66,8
GI	57,2
GA	40,2

Fonte: (PARANHOS, 2010)

A Tabela 5.1 mostra que a relação massa/ área de zinco do aço eletrogalvanizado foi maior que a dos aços galvanizados a quente, sendo que a massa/ área do aço EG é 1,16 vezes maior que a do aço GI.

A morfologia dos aços analisados pode contribuir para a análise e possível proposta do comportamento do aço frente à corrosão. Percebe-se que, de modo geral, observa-se que o revestimento metálico dos aços em estudo é compacto e sua morfologia varia conforme seus processos de fabricação. Pela Figura 5.1 observa-se que a camada de zinco do aço EG é formada por cristais de zinco relativamente pequenos e orientados aleatoriamente.

No aço GI, Figura 5.2 os cristais de zinco não são identificados. Nesse tipo de aço um percentual de alumínio é verificado em sua camada de zinco. O alumínio é adicionado intencionalmente no processo de produção desses aços e quase toda a totalidade de alumínio está concentrada na interface aço/camada de zinco, formando a camada inibidora Fe_2Al_5 , responsável pela qualidade dos aços GI.

De acordo com PARANHOS, (2010) na Figura 5.3 nota-se que o revestimento metálico do aço GA é irregular, formado por bastonetes típicos de fase zeta (ζ) e de cristais colunares da fase delta (δ). A composição química do aço GA diferencia dos demais devido à presença de ferro. O alumínio neste caso, como no caso dos aços GI, também é propositalmente adicionado ao banho de zinco fundente durante o processo de produção de aços GA. Entretanto, neste caso sua finalidade é controlar o crescimento de fases intermetálicas intermediárias de Fe-Zn.

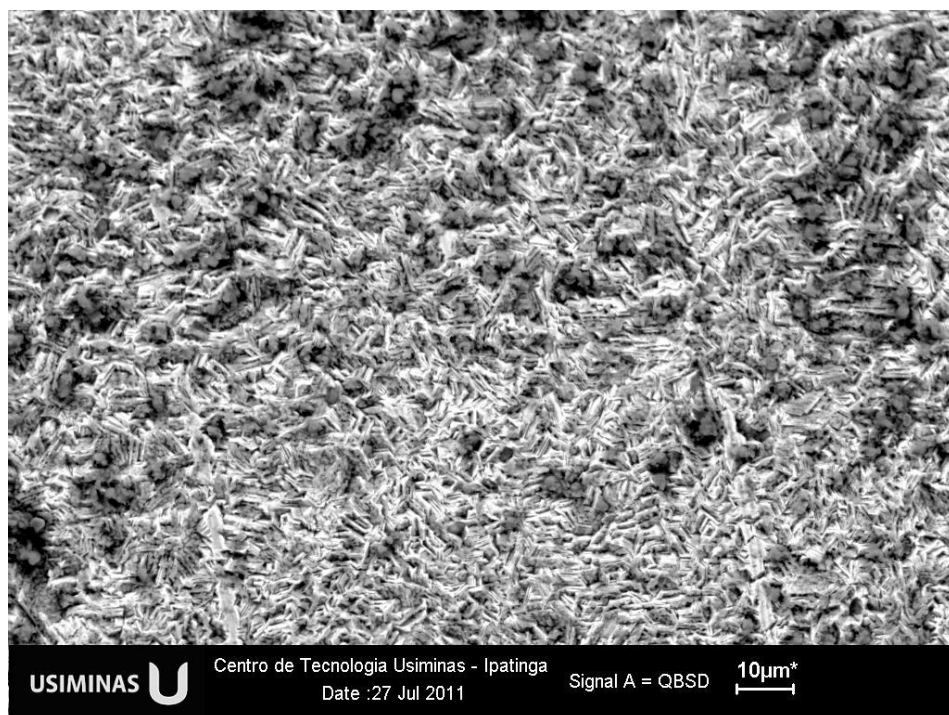


Figura 5. 1. Morfologia da superfície do revestimento metálico do aço EG, observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Fonte: (PARANHOS, 2010)

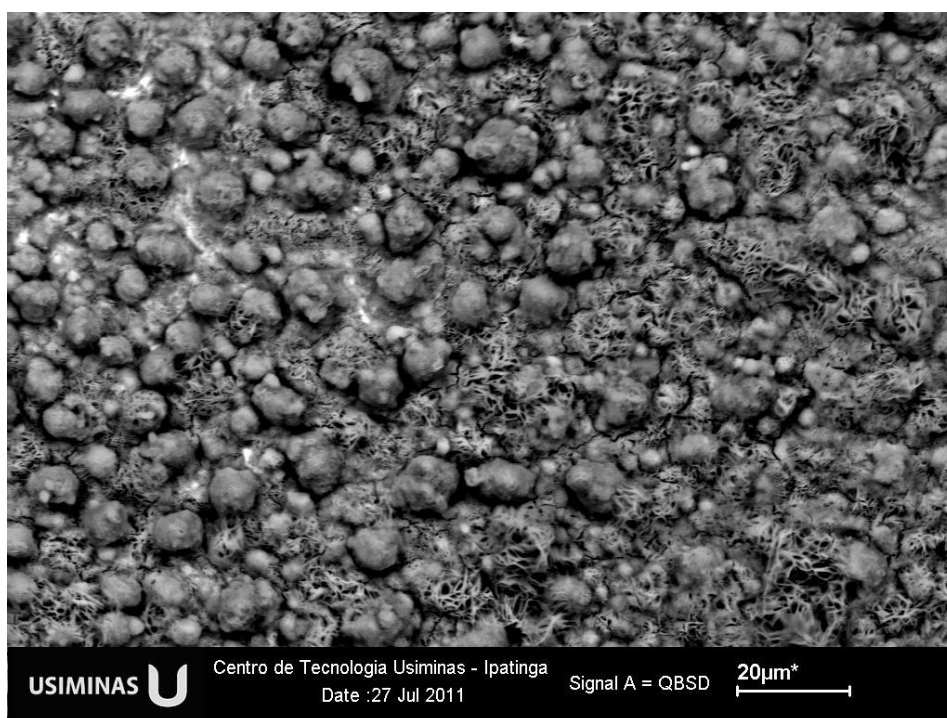


Figura 5.2. Morfologia da superfície do revestimento metálico do aço GI, observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Fonte: (PARANHOS, 2010)

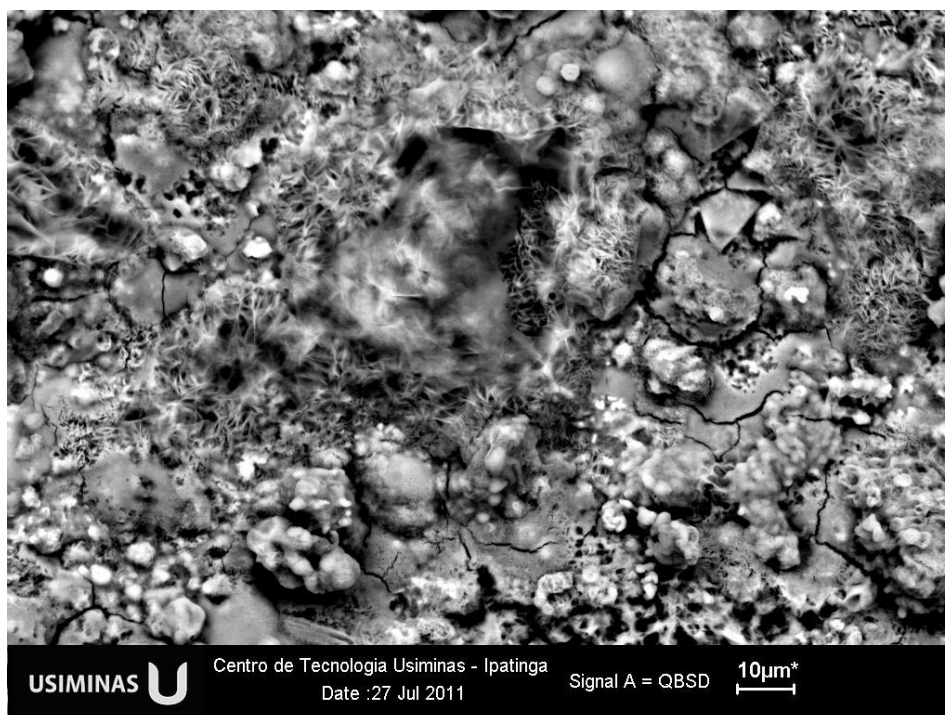


Figura 5. 3. Morfologia da superfície do revestimento metálico do aço GA, observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Fonte: (PARANHOS, 2010)

Em relação as fases do aço galvannealed a presença de cristais em forma de bastão característicos da fase zeta (ζ), e cristais colunares típicos da fase delta (δ), podem ser observados na Figura 5.4. A Figura 5.5 apresenta a superfície da fase zeta com cristais em forma de bastonetes. De acordo com os resultados da difração de raios X, a superfície associada a fase zeta na verdade apresenta ainda as fases delta e gama. A superfície representada na Figura 5.6 correspondente a fase delta contém também a mistura das fases zeta e gama. A mistura de cristais colunares e em forma de bastão pode ser identificada na Figura 5.5 e Figura 5.6. Na superfície associada a fase gama, não foram observados cristais definidos, mas uma superfície uniforme, Figura 5.7 (PARANHOS 2010).

Na Figura 5.8 é apresentada a superfície do aço GA após remoção da camada de Zn-Fe por dissolução coulométrica.

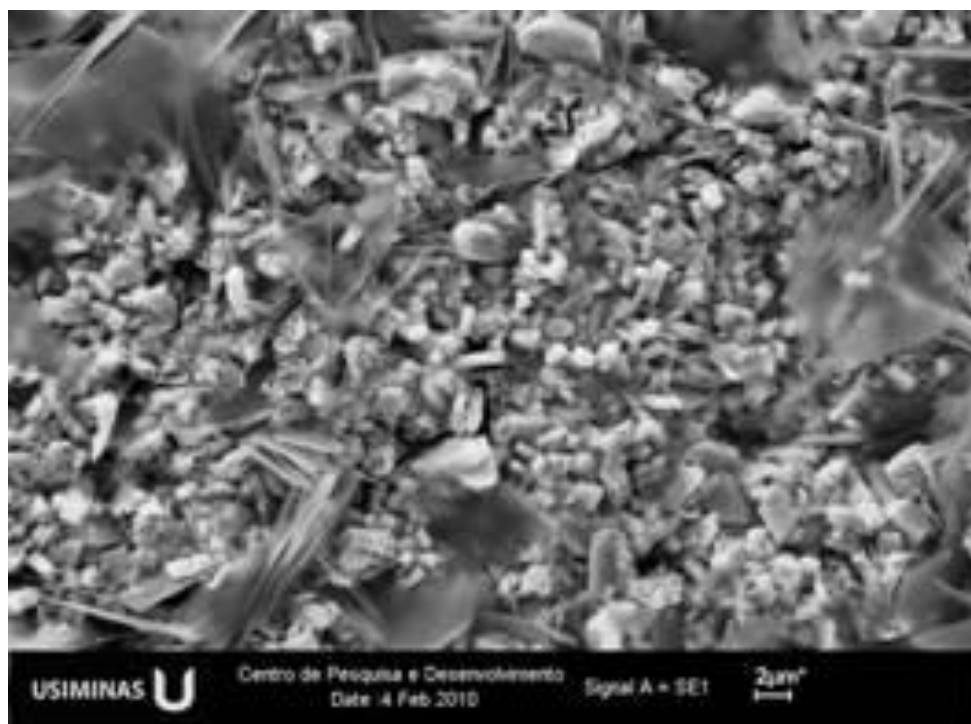


Figura 5.4. Morfologia típica de fases presentes no revestimento metálico de aços GA antes da dissolução coulométrica. Fonte: (PARANHOS, 2010)

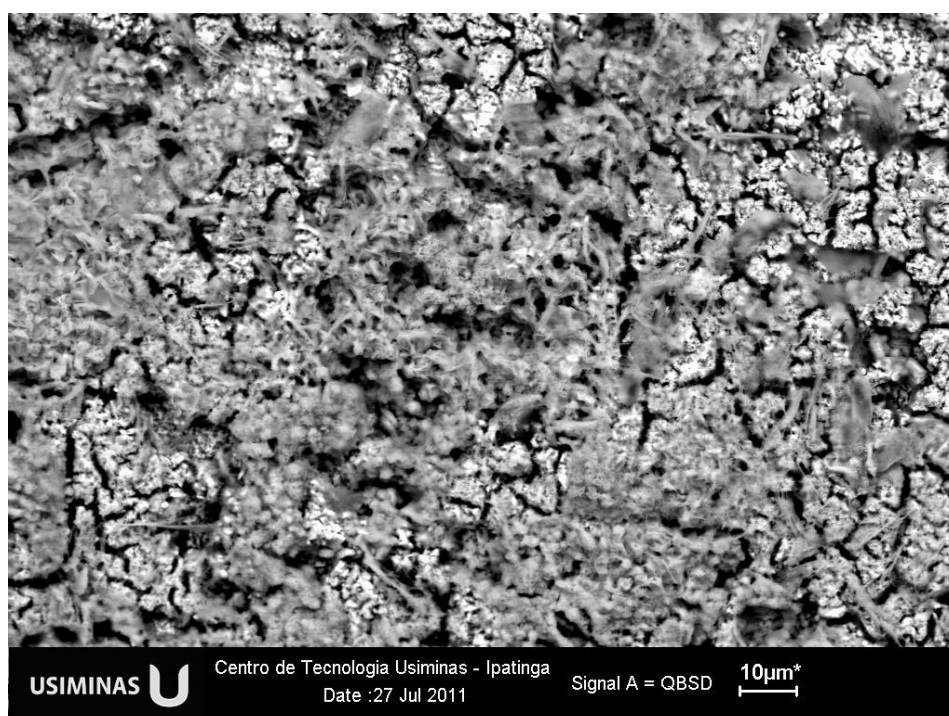


Figura 5.5. Morfologia típica da fase zeta presente no revestimento metálico de aços GA após dissolução coulométrica. Fonte: (PARANHOS, 2010)

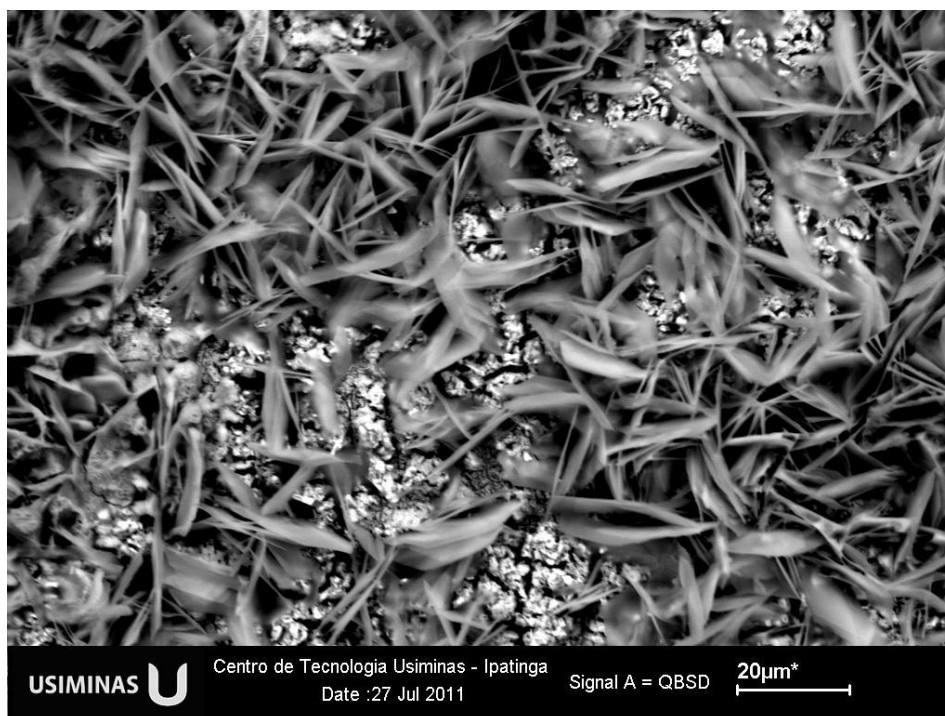


Figura 5.6. Morfologia típica da fase delta presente no revestimento metálico de aços GA após dissolução coulométrica. Fonte: (PARANHOS, 2010)

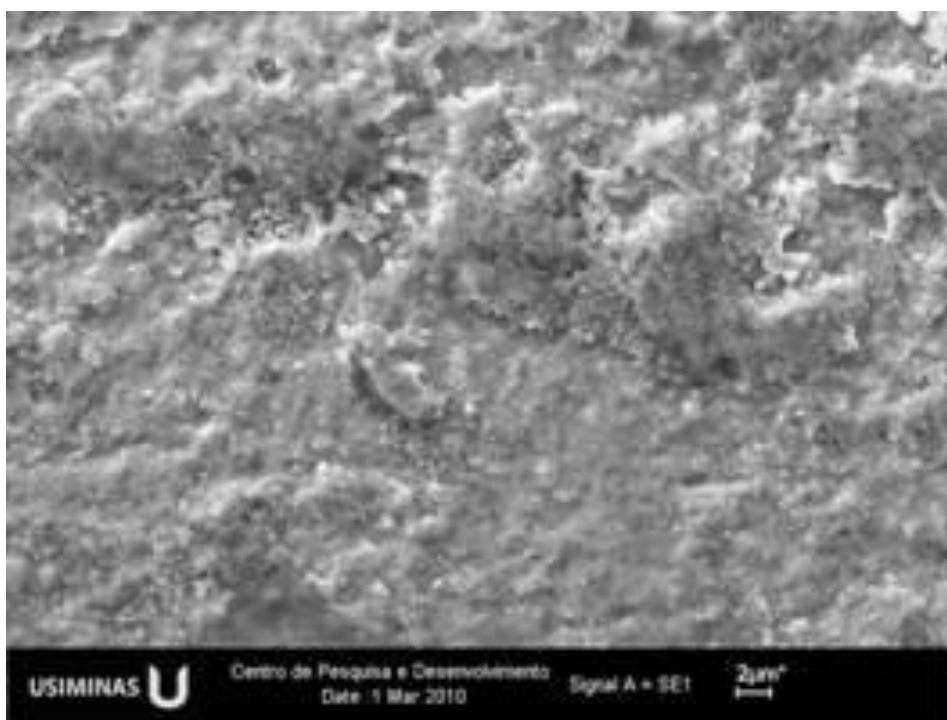


Figura 5.7. Morfologia típica da fase gama presente no revestimento metálico de aços GA após dissolução coulométrica. Fonte: (PARANHOS, 2010)

5.2 . RESULTADOS ELETROQUÍMICOS

Para todas as soluções o ensaio de impedância eletroquímica foi realizado logo após o teste de cronopotenciometria que mediu a variação do potencial com o tempo na interface metal/solução, em relação a um eletrodo de referência prata/cloreto de prata obtendo-se a curva de potencial versus tempo. Após a determinação do potencial de corrosão, foi feito o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

5.2.1 .ELETRÓLITO DE ÁCIDO CLORÍDRICO

A Tabela 5.2 mostra os resultados obtidos de resistência à polarização para as amostras de aços EG, GI e GA, em solução de HCl 0,1 mol/l.

Tabela 5.2. Resistência à polarização dos aços EG,GA e GI em solução HCl 0,1mol/L.

Solução HCl 0,1 mol/l			
	EG	GA	GI
Resistência da solução - R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	224	232	221
Resistência a polarização - R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1414	12624	20856

Verificou-se que a resistência da solução média foi de $226 \Omega \cdot \text{cm}^2$. A Tabela 5.2 mostra que o aço galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco (GI) foi o que apresentou maior valor de $R_p = 20856 \Omega \cdot \text{cm}^2$, logo, em solução de HCl 0,1 mol/L, o aço GI apresentou a maior resistência à corrosão. O aço galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco (GA) apresentou a segunda maior resistência à corrosão, um valor de R_p de $12624 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Por último, o aço eletrogalvanizado (EG), que, apesar de ter a maior massa de zinco por área, apresentou a menor resistência à corrosão, $R_p = 1414 \Omega \cdot \text{cm}^2$, no meio ácido estudado.

A Figura 5.9 mostra os respectivos valores de R_p para os aços GA,GI e EG em solução de HCl 0,1 mol/L.

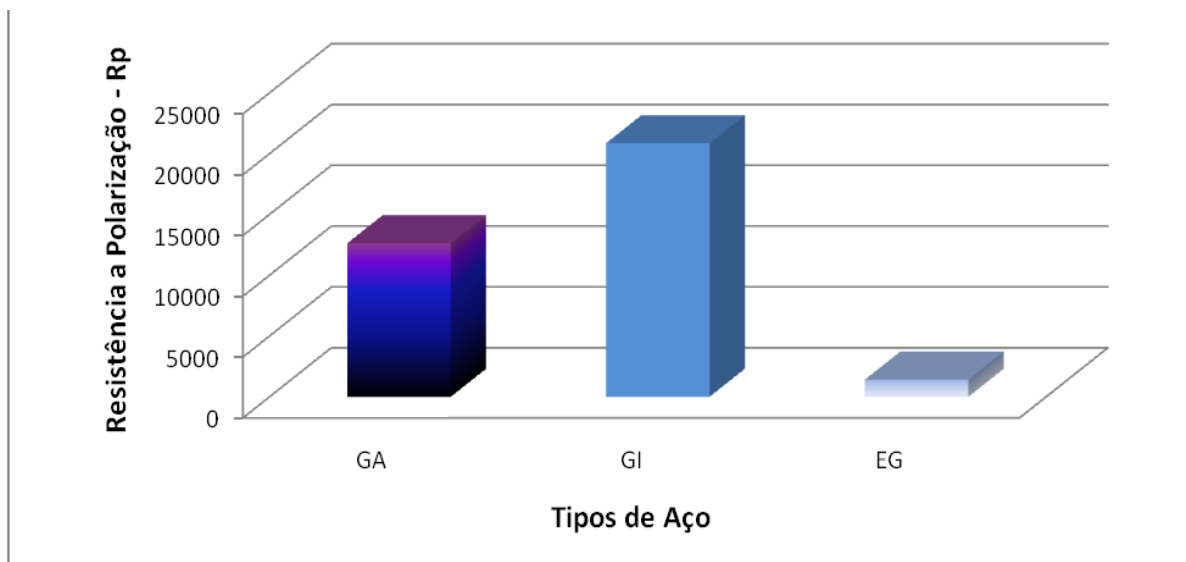


Figura 5. 8. Resistência a polarização para os aço GA, GI e EG em solução de HCl 0,1 mol/L.

A Figura 5.9 mostra que a resistência à corrosão do aço GA foi cerca de 1,6 vezes menor em relação ao aço GI no meio ácido estudado. E o aço eletrogalvanizado apresentou resistência à corrosão 4,8 vezes menor que a resistência à corrosão apresentada pelo aço GI. Nota-se, pela tabela 5.1, que apesar dos aços GA e GI apresentarem uma menor massa de zinco por área ambos apresentaram maior resistência à corrosão.

Os diferentes valores encontrados para a resistência à corrosão apresentada pelas amostras analisadas pode ser justificada pelo modo de fabricação de cada um deles já citado nos itens 3.5, 3.6 e 3.8 e pela microestrutura já apresentada no item 5.1

O maior desempenho frente à corrosão do aço galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco pode ser justificado pela presença de uma superfície mais homogênea, sem cristais individuais que pode favorecer a corrosão do metal. Já para o aço eletrogalvanizado, pode-se destacar que a presença de cristais hexagonais orientados aleatoriamente pode contribuir para a menor resistência à corrosão do material visto que a presença de cristais pequenos significa uma área superficial muito grande, e de alta energia. Assim este fato seria prejudicial á resistência à corrosão do material. Para o aço GA, onde a composição química difere da dos aços GI e EG devido à presença das fases gama, delta e zeta, observa-se a menor massa/área de zinco, mas a formação destas fases pode contribuir para um melhor desempenho frente à corrosão apresentado por este aço.

A Figura 5.10 mostra o diagrama de Pourbaix para o zinco em água a 25°C, os diagramas de Pourbaix são gráficos que levam em conta a variável potencial de eletrodo de um material – geralmente metal – e o pH do meio (potencial hidrogênico) num ambiente isotérmico e são calculados de acordo com a equação de Nernst. O diagrama de Pourbaix apresenta as regiões de imunidade, corrosão e passivação de um dado metal em meio aquoso.

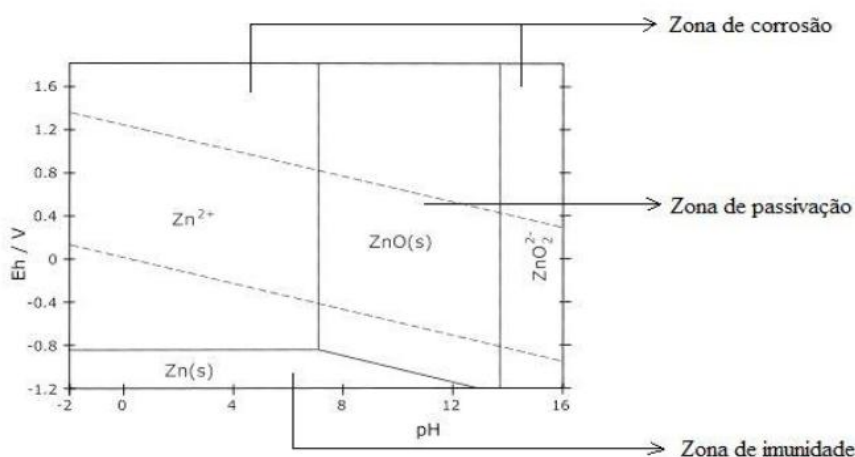


Figura 5. 9. Diagrama de Poubaix - Zn em água a 25 °C. FONTE: (CARVALHO,2011).

A solução de HCl utilizada tem pH igual a 1, e os valores do potencial de corrosão encontrados com o ensaio de cronopotenciometria para as amostras de aço GA, GI e EG estão apresentados na Tabela 5.3.

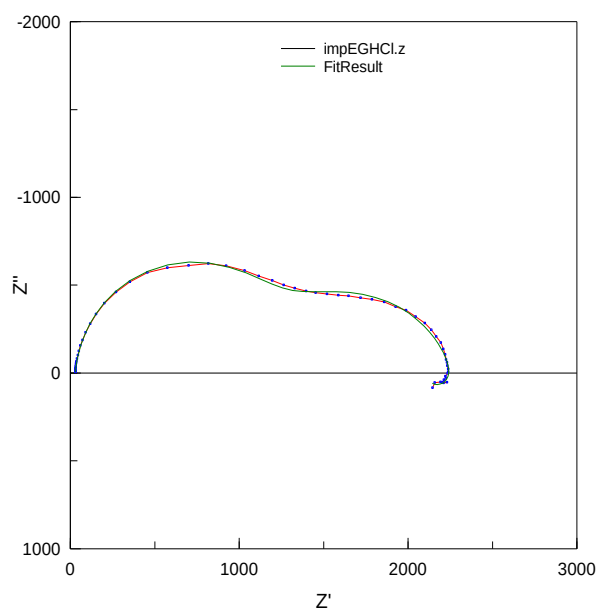
Tabela 5. 3. Potencial de corrosão para os aços GA, EG e GI em solução de HCl pH=1.

Tipo de Aço	Potencial de Corrosão (V)
GA	-0,776
EG	-0,890
GI	-0,915

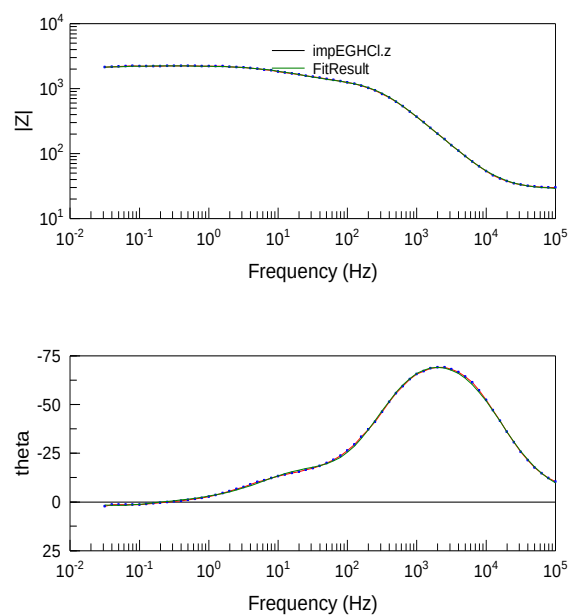
Analisando a Tabela 5.3 e a Figura 5.10 pode-se constatar que a amostra de aço GA se encontra mais próxima da zona de corrosão no Diagrama de Pourbaix para o sistema Zn-água. Para as amostras de aços EG e GI, nota-se que ambos se encontram mais próximos da região de imunidade.

Nas Figuras 5.11 à Figura 5.13 são apresentados os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist, Bode e circuito elétrico equivalente) para os

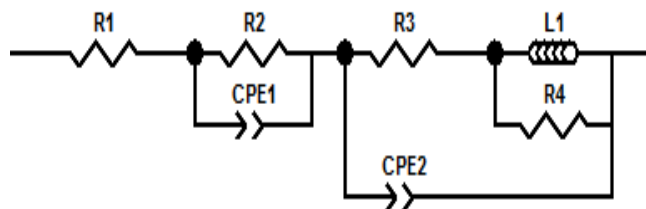
aços EG, GI e GA em solução eletrolítica 0,1 mol/L HCl, ensaiados à temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Aço Eletro galvanizado

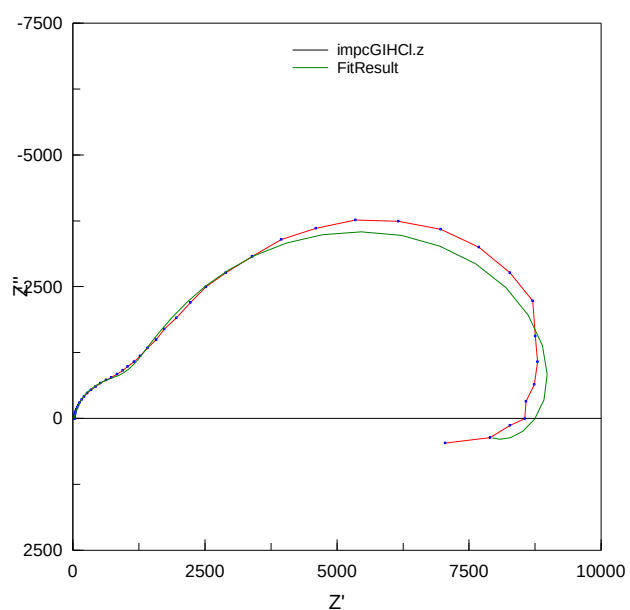


(b) Diagrama de Bode

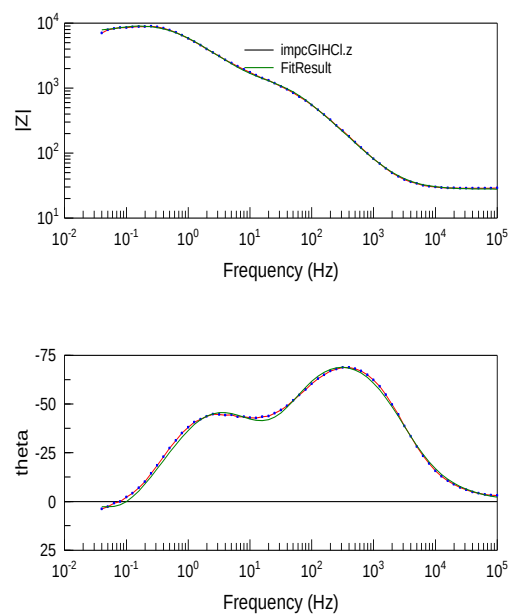


(c) Circuito elétrico equivalente

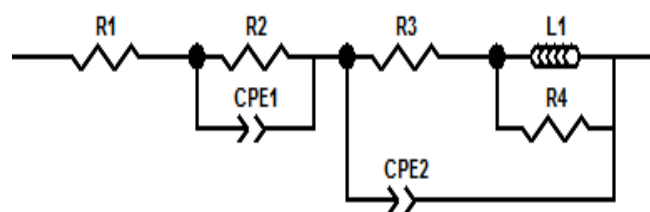
Figura 5.10. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço EG em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Aço GI

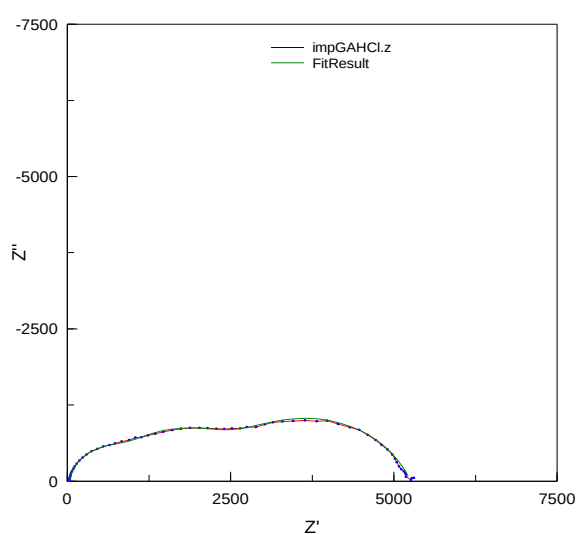


(b) Diagrama de Bode

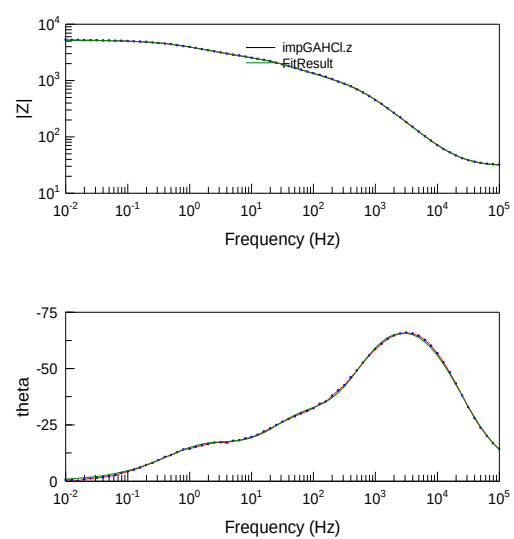


(c) Circuito elétrico equivalente

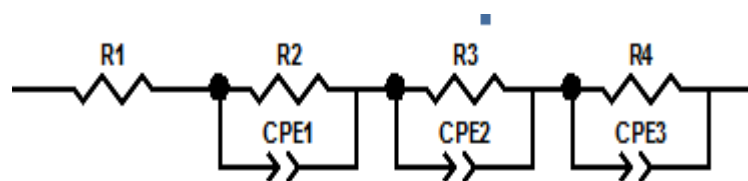
Figura 5.11. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço GI em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Aço GA (Galvannealed)



(b) Diagrama de Bode



(c) Circuito elétrico equivalente

Figura 5.12. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço GA em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.

Na Figura 5.11 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de dois semicírculos característicos de processo de cinética de reação por transferência de carga; o primeiro, em frequências mais elevadas, referente à resistência a transferência de carga na interface solução/eletrodo, o segundo, em regiões de frequências mais baixas, é referente à transferência de carga na interface revestimento/substrato. Nota-se também a presença de um arco indutivo, o que pode significar adsorção de espécies químicas na superfície do eletrodo.

O diagrama apresentado na Figura 5.11 (b) apresenta o diagrama de Bode que é usado como ferramenta auxiliar capaz de verificar se realmente existe mais de um semicírculo (mecanismos cinéticos múltiplos), definido pela inclinação da reta contínua, quando houver mais de um ponto de inflexão como mostrado na Figura 5.11 (b). Ainda nessa figura, o diagrama do ângulo de fase versus a frequência indica dois máximos, confirmando a existência de dois semicírculos no diagrama de Nyquist. Por fim a Figura 5.11 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.12 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de dois semicírculos característicos de processo de cinética de reação por transferência de carga: o primeiro, em frequências mais elevadas, referente à resistência à transferência de carga na interface solução/eletrodo, o segundo em regiões de frequências mais baixas é referente a transferência de carga na interface revestimento/substrato. O aço GI também apresentou um arco indutivo, o que pode significar adsorção de espécies químicas na superfície do eletrodo.

O diagrama apresentado na Figura 5.12 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de dois pontos máximos bem definidos no gráfico de ângulo de fase em função da frequência, o que confirma a existência de dois arcos capacitivos. Por fim a Figura 5.12 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.13 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de três semicírculos característicos de processo de cinética de reação por transferência de carga. Neste caso, deve-se destacar que a microestrutura do aço GA apresenta camadas de diferentes composições químicas o que pode contribuir para a presença de três arcos capacitivos. O primeiro arco em frequências mais elevadas é referente à resistência à transferência de carga na interface solução/eletrodo, o segundo arco é associado a uma fase mais interna e o terceiro arco em regiões de frequências

mais baixas, é referente à transferência de carga na interface fase Fe-Zn/ substrato. Não foi observado um arco indutivo para o aço GA.

O diagrama apresentado na Figura 5.13 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de três máximos na curva do ângulo de fase versus frequência, o que confirma a existência de três arcos capacitivos. Por fim a figura 5.13 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

A Tabela 5.4 mostra os resultados obtidos para as amostras de aço GA (fase gama, fase delta e fase delta), em solução de HCl 0,1 mol/L.

Tabela 5.4. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço GA em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.

Solução HCl 0,1 mol/l			
	Fase Gama	Fase Delta	Fase Zeta
Resistência da solução - R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	223	218	224
Resistência a polarização - R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	42	235	209

Analisando a Tabela 5.4 verificou-se que a resistência da solução média foi de $223 \Omega \cdot \text{cm}^2$, valor próximo do obtido anteriormente de $226 \Omega \cdot \text{cm}^2$. A Tabela 5.4 mostra que a fase delta foi a que apresentou o maior valor de $R_p = 235 \Omega \cdot \text{cm}^2$, logo, em solução de HCl 0,1 mol/L, a fase delta apresentou a maior resistência à corrosão. A fase zeta apresentou resistência à corrosão similar à fase delta, com valor de $R_p = 209 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$. Por ultimo a fase gama apresentou um valor de R_p de $42 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

A figura 5.14 mostra os respectivos valores de R_p para a fases zeta, delta e gama em solução de HCl 0,1 mol/L.

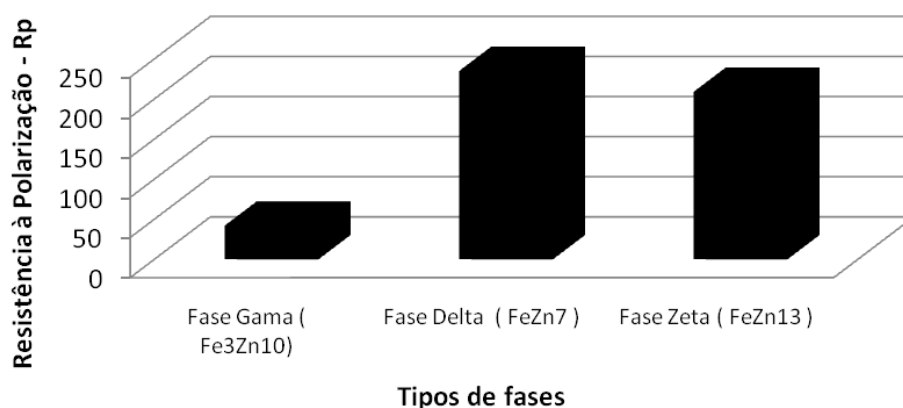
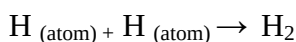
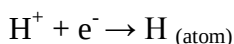


Figura 5.13. Resistência à polarização para as fases zeta, delta e gama em solução de HCl 0,1 mol/L.

A figura 5.14 mostra que a resistência à corrosão em meio ácido da fase delta foi similar à da fase zeta. Já a fase gama apresentou resistência à corrosão cerca de 5 vezes menor do que a resistência à corrosão da fase delta.

Em meio ácido a reação catódica é:



As fases zeta e delta são as fases mais ricas em zinco. O zinco adsorve os átomos de hidrogênio mais fortemente que o ferro, apresentando a polarização por ativação e alta sobretensão de hidrogênio. O hidrogênio atômico liberado e adsorvido na área catódica provoca uma sobretensão ou sobrevoltagem do hidrogênio capaz de reduzir sensivelmente a agressividade do meio. Assim, a corrosão do zinco é inibida em meio ácido, e as fases delta e zeta, mais ricas em zinco, apresentaram melhor comportamento frente à corrosão no meio ácido.

A Figura 5.15 mostra o diagrama de Pourbaix para o ferro em água a 25°C.

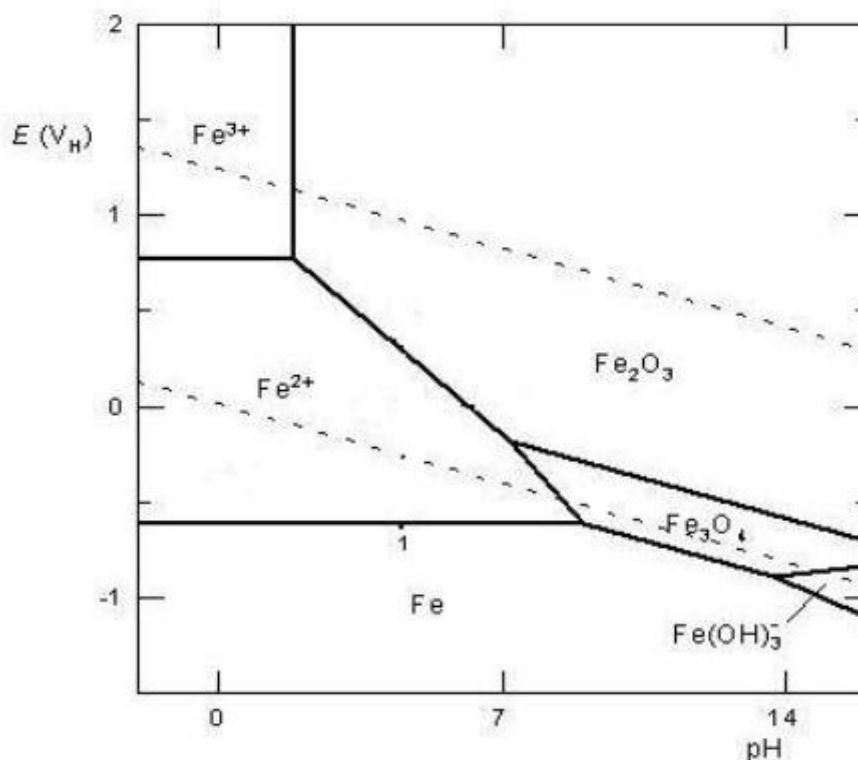


Figura 5.14. Diagrama de Poubaix - Fe em água a 25°C. FONTE: (CARVALHO,2011).

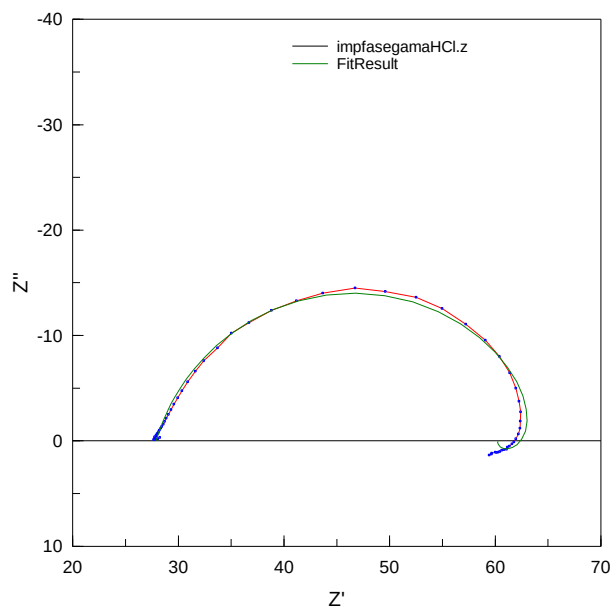
A solução de HCl utilizada tem pH igual a 1, e o potencial de corrosão para as amostras de fase gama, delta e zeta estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Potencial de corrosão para as amostras fases gama, delta e zeta em solução de HCl pH=1.

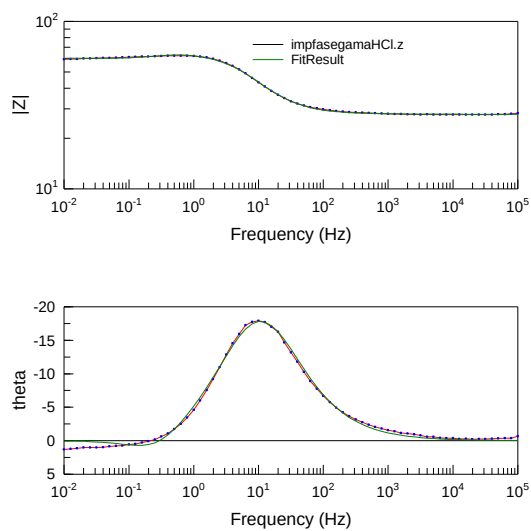
Superfície da fase	Potencial de Corrosão (V)
Gama	-0,504
Delta	-0,497
Zeta	-0,516

Analizando a Figura 5.10, diagrama de Pourbaix do zinco, a Figura 5.15, diagrama de Pourbaix do Ferro e a Tabela 5.5 observa-se que as fases delta e zeta, mais ricas em zinco se encontram na região de corrosão, onde a espécie estável é o íon Zn^{2+} . Para a fase gama, ao avaliar o diagrama de Pourbaix para o ferro, nota-se que a fase gama se encontra na região de corrosão, onde a espécie estável é o Fe^{2+} . Ao avaliar-se a fase gama pelo diagrama de Pourbaix do zinco observa-se que a mesma se encontra na região de corrosão. Ressalte-se que os diagramas de Pourbaix apresentados são para o sistema Fe-água e Zn-água.

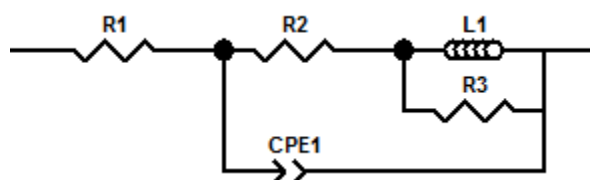
Nas Figuras 5.16 à Figura 5.18 são apresentados os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist, Bode e circuito elétrico equivalente) para as fases gama, delta e zeta em solução eletrolítica 0,1 mol/L HCl, ensaiados à temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Fase gama

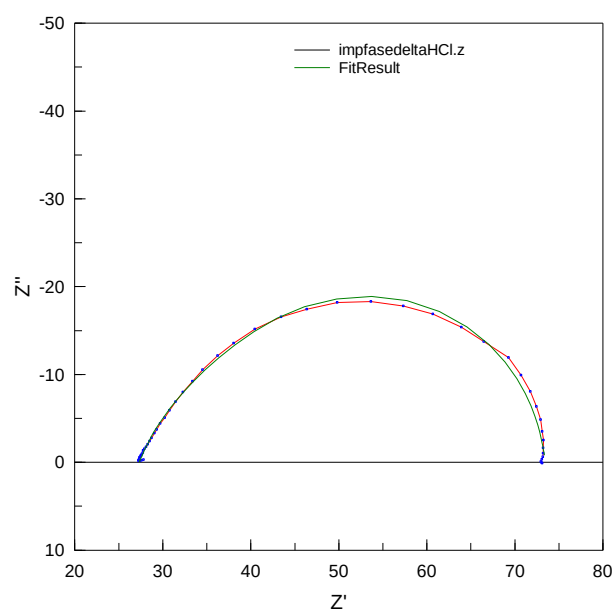


(b) Diagrama de Bode

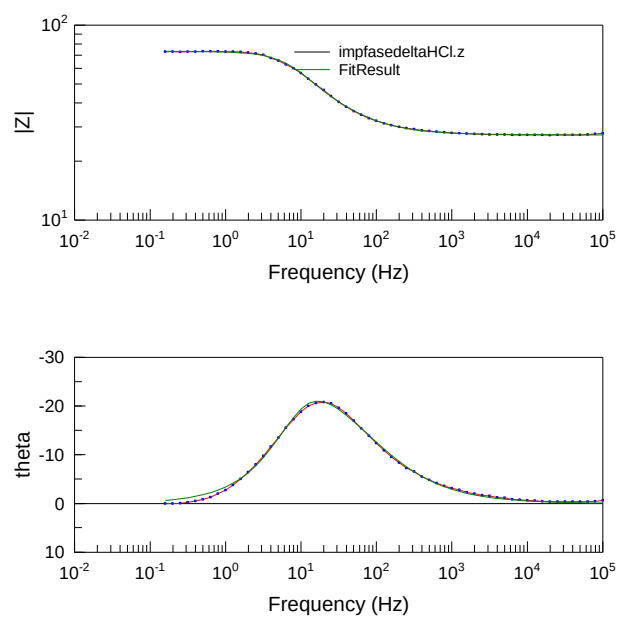


(c) Circuito elétrico equivalente

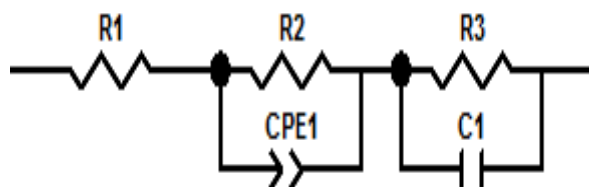
Figura 5.15. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase gama em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Fase Delta

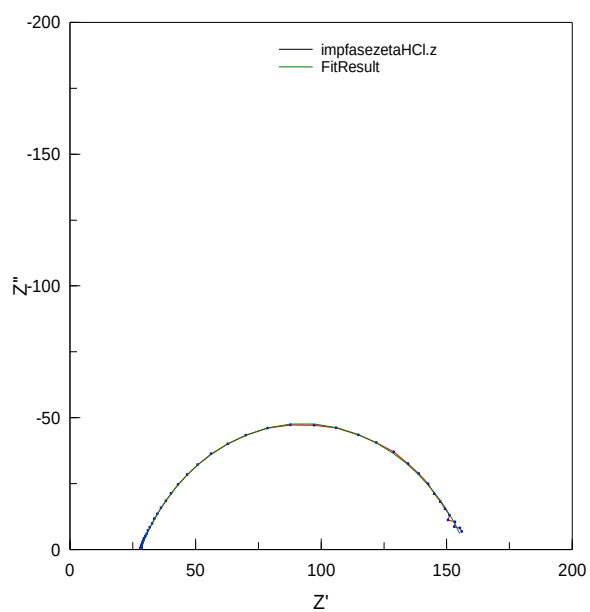


(b) Diagrama de Bode

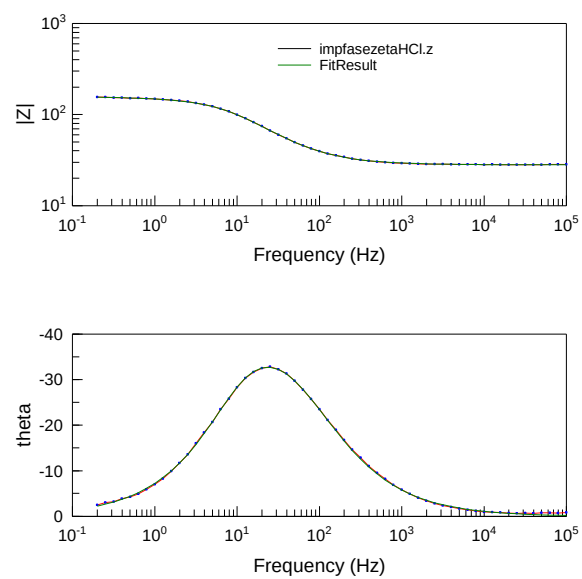


(c) Circuito elétrico equivalente

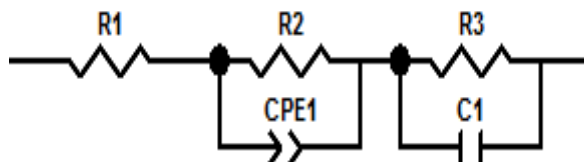
Figura 5. 16. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase delta em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Fase Zeta



(b) Diagrama de Bode



(c) Circuito elétrico equivalente

Figura 5. 17. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase zeta em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.

Na Figura 5.16 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica. Pode-se destacar também a presença de um arco indutivo, o que pode significar adsorção de espécies químicas na superfície do eletrodo, esta espécie química pode ser o hidrogênio como já descrito.

O diagrama apresentado na Figura 5.16 (b) apresenta o diagrama de Bode que apresenta apenas um ponto de inflexão no gráfico do módulo da impedância, e um máximo no gráfico do ângulo de fase versus a frequência, confirmando a existência de apenas um arco capacitivo. Por fim a Figura 5.16 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.17 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica.

O diagrama apresentado na Figura 5.17 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de um ponto de inflexão, no gráfico do módulo da impedância e um máximo no gráfico do ângulo de fase versus a frequência, o que confirma a existência de um arco capacitivo. Por fim a Figura 5.17 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.18 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica.

O diagrama apresentado na Figura 5.18 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de um ponto de inflexão o que confirma a existência de um arco capacitivo. Por fim a Figura 5.18 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

5.2.2 .ELETRÓLITO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Na Tabela 5.6 são mostrados os resultados obtidos de resistência à polarização dos aços EG, GA e GI em solução NaOH 0,1mol/L.

Tabela 5.6 Resistência à polarização para os aços EG, GA e GI em solução NaOH 0,1mol/L.

Solução NaOH 0,1 mol/l			
	EG	GA	GI
Resistência da solução - R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	146	176	138
Resistência a polarização - R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	10568	37304	2035

Verificou-se que a resistência da solução média foi de $154 \Omega \cdot \text{cm}^2$, sendo menos resistiva que a solução ácida. A Tabela 5.6 mostra que o aço GA foi o que apresentou maior valor de $R_p = 37304 \Omega \cdot \text{cm}^2$, logo em solução de NaOH 0,1 mol/L o aço galvanizado com tratamento termico da camada de zinco apresentou maior resistência à corrosão. Em seguida, a amostra que mostrou maior resistência à corrosão foi o aço EG com valor de $R_p = 10568 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e, por ultimo, o aço GI que apresentou valor de $R_p = 2035 \Omega \cdot \text{cm}^2$ em solução básica.

A Figura 5.19 mostra os respectivos valores de R_p para os aços GA,GI e EG em solução de NaOH 0,1 mol/L.

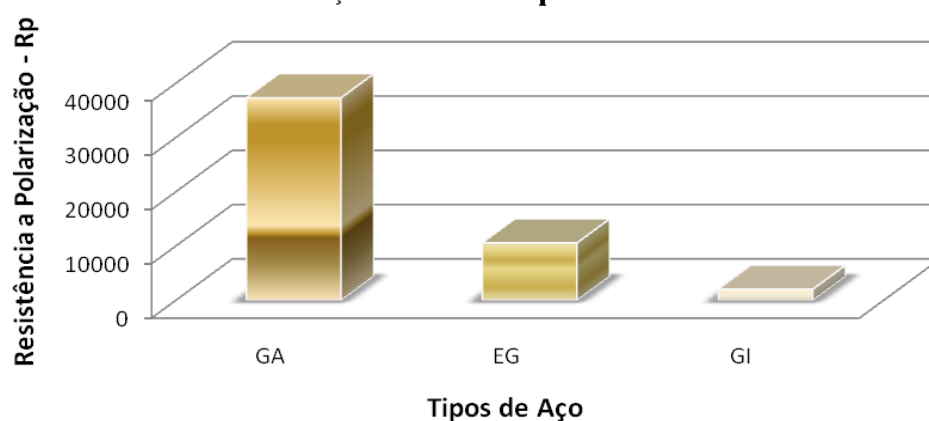


Figura 5.18. Resistência a polarização para os aço GA,GI e EG em solução de NaOH 0,1 mol/L.

Analisando a Figura 5.19, observou-se que a resistência à polarização do aço GA foi cerca de duas vezes maior em relação à resistência do aço EG e cerca de 18 vezes a resistência à polarização do aço GI.

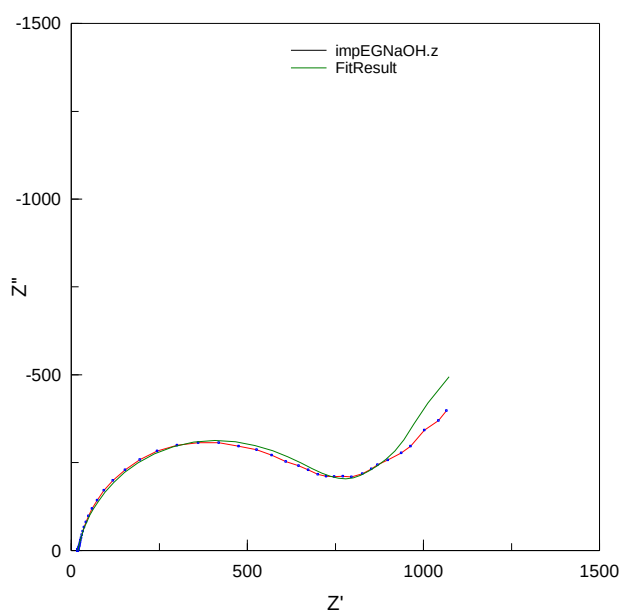
Outro fator que deve ser notado é o diagrama de Pourbaix para o zinco, Figura 5.10. A solução de NaOH utilizada tem pH igual a 13, e os valores do potencial de corrosão para as amostras de aços GA, GI e EG estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5. 7. Potencial de corrosão para os aços GA, EG e GI em solução de NaOH pH=13.

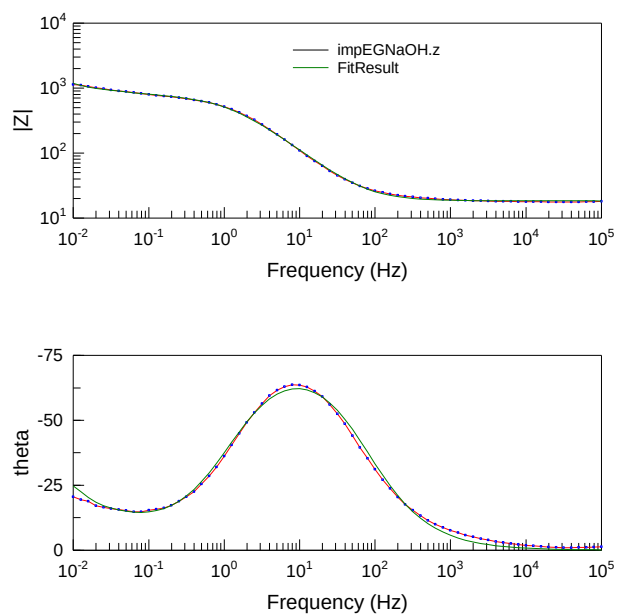
Tipo de Aço	Potencial de Corrosão (V)
GA	-0,670
EG	-0,928
GI	-1,010

Analizando a Figura 5.10 e a Tabela 5.7 pode-se constatar que as amostras de aços EG e GA se encontram na região de passivação onde a espécie estável é o óxido ZnO. Já para o aço GI nota-se que se encontra na região de passivação ou na interface com a região de imunidade, onde a espécie estável é o Zn_(s), ou seja, não ocorreria corrosão, o metal apresenta um comportamento inerte mantendo-se em sua forma metálica (no caso Zn).

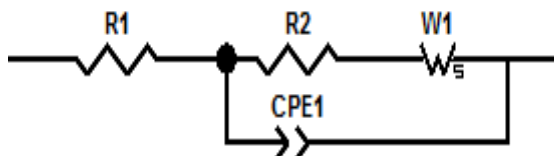
Nas Figuras 5.20 à Figura 5.22, são apresentados os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist, Bode e circuito elétrico equivalente) para os aços EG, GI e GA em solução eletrolítica 0,1 mol/L NaOH, ensaiados à temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Aço Eletrogalvanizado

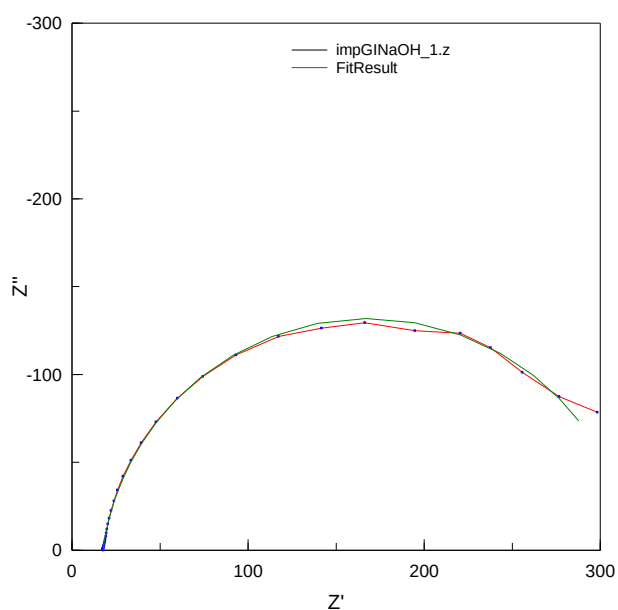


(b) Diagrama de Bode

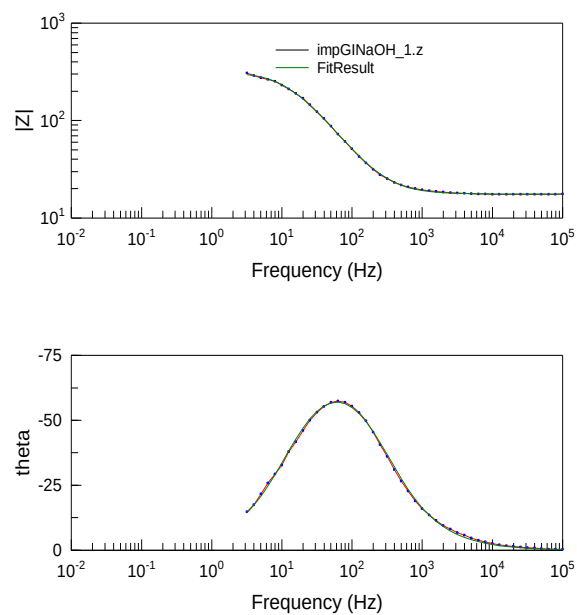


(c) Circuito elétrico equivalente

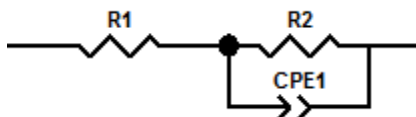
Figura 5.19. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do Aço EG em solução de NaOH 0,1 mol/L em temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Aço GI (Hop Dip)

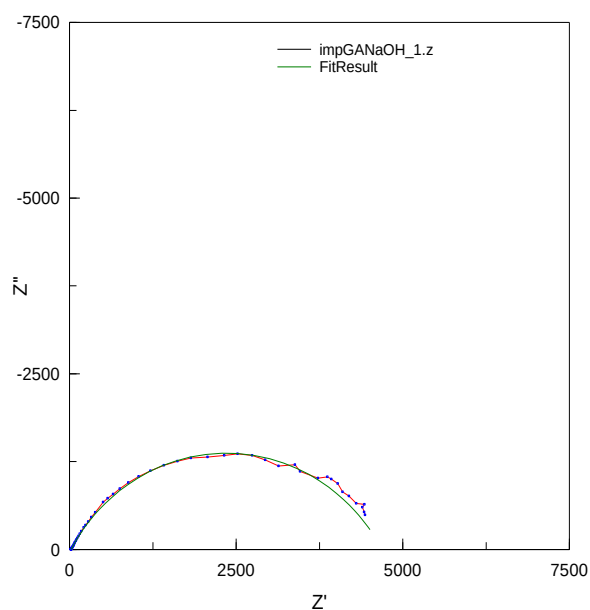


(b) Diagrama de Bode

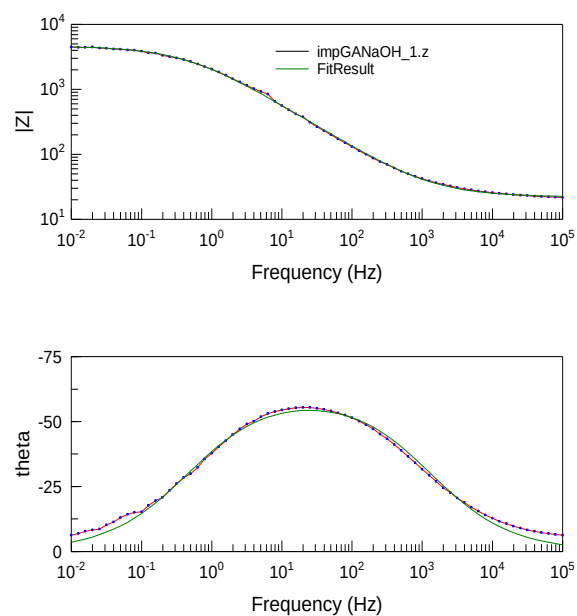


(c) Circuito elétrico equivalente

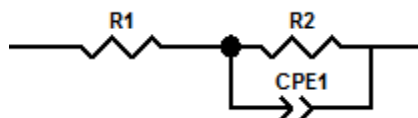
Figura 5. 20. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do Aço GI em solução de NaOH 0,1 mol/L em temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Aço GA (Galvannealed)



(b) Diagrama de Bode



(c) Circuito elétrico equivalente

Figura 5.21. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do Aço GA em solução de NaOH 0,1 mol/L em temperatura ambiente.

Na Figura 5.20 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental. Pode-se verificar a existência em alta frequência de um arco capacitivo, seguido de um comportamento característico de processos difusionais com características de saturação de carga. Esse tipo de comportamento caracteriza a formação de espécies na superfície do eletrodo, proporcionando um bloqueio do mesmo. Logo, pode-se afirmar, em primeiro momento, que o processo de corrosão da amostra de aço EG, à temperatura ambiente, apresenta mecanismo misto de reação: adsorção superficial associada à cinética de reação de transferência de carga na interface metal/solução.

O diagrama de Bode apresentado na Figura 5.20 (b) mostra as curvas de $|Z|$ quanto a do ângulo de fase em função da frequência angular. A curva $|Z|$ vs. $\text{Log}(\omega)$ mostra que existe apenas um ponto de inflexão na curva, na faixa de 10 a 1000 Hz, indicando a presença de apenas um semicírculo, como mencionado anteriormente. A curva do ângulo de fase apresenta um único máximo confirmando a existência de um arco capacitivo. Por fim, a Figura 5.20 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na figura 5.21 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica.

O diagrama apresentado na Figura 5.21 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de um ponto de inflexão na curva do módulo da impedância, na faixa de 10 a 1000 Hz, o que confirma a existência de um arco capacitivo. A curva do ângulo de fase apresenta um único máximo evidenciando a existência de um arco capacitivo. Por fim a Figura 5.21 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.22 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica.

O diagrama apresentado na Figura 5.22 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de um ponto de inflexão na curva do módulo da impedância, na faixa de 0,1 a 1000 Hz, o que confirma a existência de um arco capacitivo. O gráfico do ângulo de fase apresenta um único máximo confirmando a existência de um arco capacitivo. Por fim, a Figura 5.22 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

A Tabela 5.8 mostra os resultados obtidos para as amostras de aço GA (fase gama, fase delta e fase delta), em solução de NaOH 0,1 mol/L.

Tabela 5. 8. Resistência da solução e resistência à polarização para das fases gama, delta e zeta em solução NaOH 0,1mol/L.

Solução NaOH 0,1 mol/l			
	Fase Gama	Fase Delta	Fase Zeta
Resistência da solução - R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	146	142	142
Resistência a polarização - R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	220992	1864	4127

Pela Tabela 5.8 verificou-se que a resistência da solução média foi de $144 \Omega \cdot \text{cm}^2$, valor próximo do obtido anteriormente de $169 \Omega \cdot \text{cm}^2$, sendo mais condutora que o eletrólito ácido. A Tabela 5.8 mostra que a fase gama foi a que apresentou maior valor de $R_p = 220992 \Omega \cdot \text{cm}^2$, logo, em solução de NaOH 0,1 mol/L, a fase gama apresenta maior resistência à corrosão. Em seguida, a fase que apresentou maior resistência à corrosão foi a fase zeta com valor de $R_p = 4127 \Omega \cdot \text{cm}^2$. A fase delta mostrou o menor valor de resistência à polarização com $R_p = 1864 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

A Figura 5.23 mostra os respectivos valores de R_p para a fases zeta, delta e gama em solução de NaOH 0,1 mol/L.

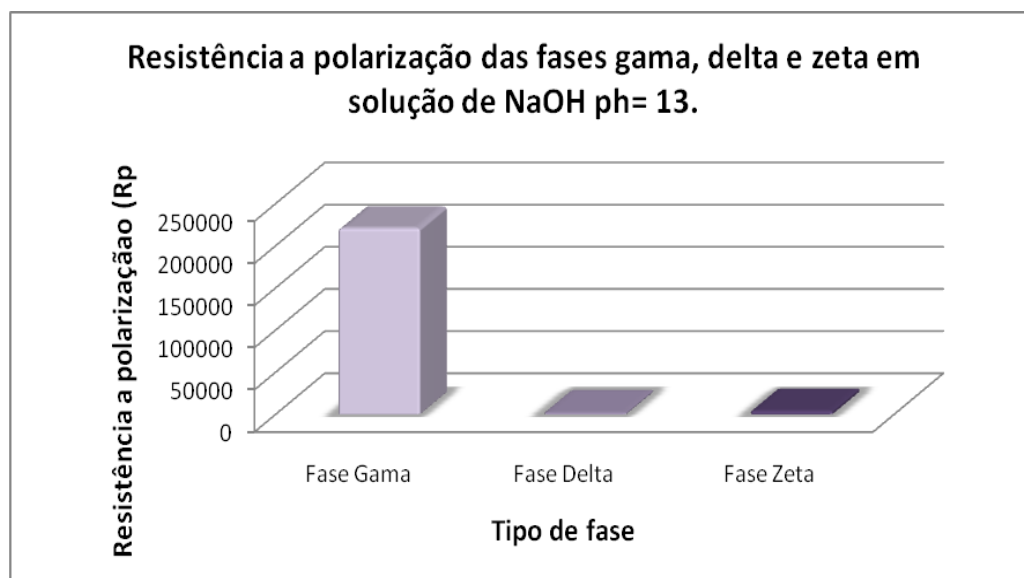


Figura 5.22. Resistência à polarização para as fases zeta, delta e gama em solução de NaOH 0,1 mol/L.

Observando a Figura 5.23 pode-se observar que a resistência à polarização da fase gama foi cerca de 53 vezes a resistência à polarização da fase delta e cerca de 118 vezes a resistência da fase zeta no meio básico estudado.

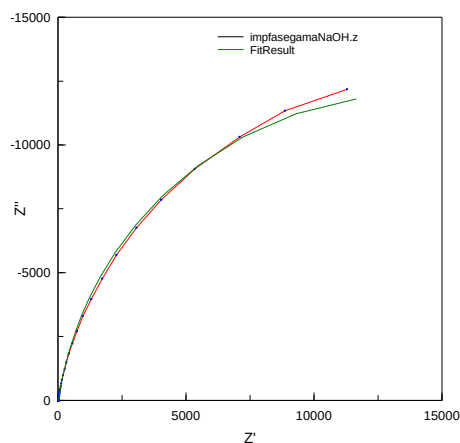
Outro fator importante que influencia a resistência à corrosão dos materiais analisados e devem ser notados é o diagrama de Pourbaix. A solução de NaOH utilizada tem pH igual a 13 e os valores do potencial de corrosão para as amostras de aços, fase gama, delta e zeta são mostrados na Tabela 5.9

Tabela 5.9. Potencial de corrosão das fases gama, delta e zeta, em solução de NaOH pH=13.

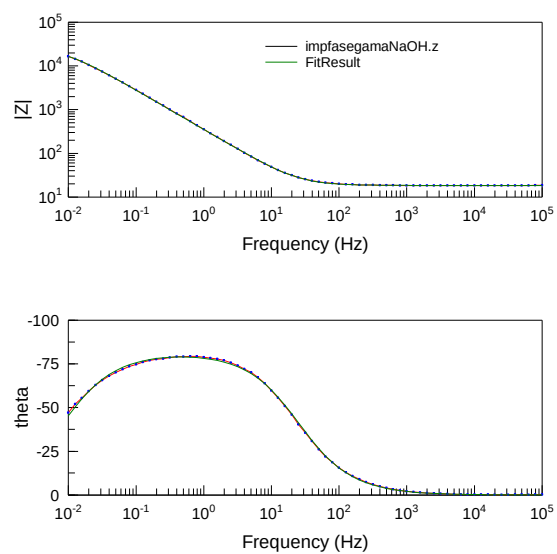
Tipo de Aço	Potencial de Corrosão (V)
Fase Gama	-0,400
Fase Delta	-0,608
Fase Zeta	-1,156

Analizando a Figura 5.10, diagrama de Pourbaix do zinco, figura 5.15, diagrama de Pourbaix do ferro e a Tabela 5.9, observa-se que, para a fase delta, pode-se verificar que no seu determinado potencial dado na Tabela 5.9 e seu correspondente valor de pH, o zinco está na região de passivação. Para a amostra de fase zeta, também verificou-se que o zinco está na região de passivação. Para a fase gama, analisando o diagrama de Pourbaix para o ferro, no pH da solução e no seu correspondente valor de potencial pode ser notado que o ferro passivou com a formação de óxidos, neste caso, o Fe_3O_4 formado é estável e protege o metal da corrosão, o que pode justificar o elevado valor de resistência a corrosão encontrado para a amostra.

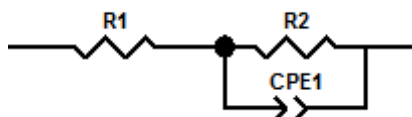
Nas Figuras 5.24 à Figura 5.26 são apresentados os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist, Bode e circuito elétrico equivalente) para as fases gama, delta e zeta em solução eletrolítica 0,1 mol/L NaOH, ensaiados à temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Fase gama

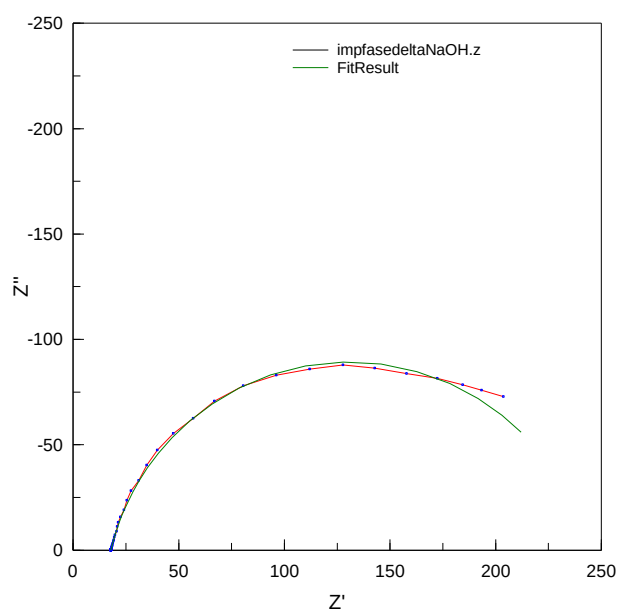


(b) Diagrama de Bode

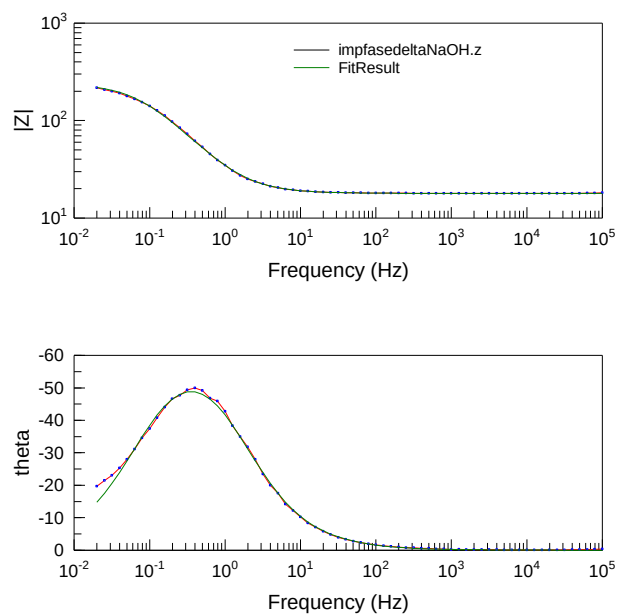


(c) Circuito elétrico equivalente

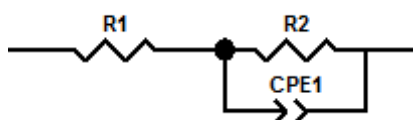
Figura 5.23. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase gama em solução de NaH 0,1 mol/L em temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Fase delta

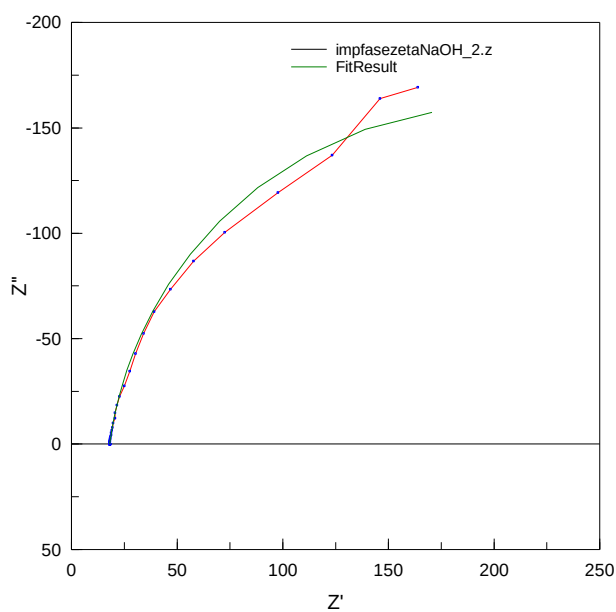


(b) Diagrama de Bode

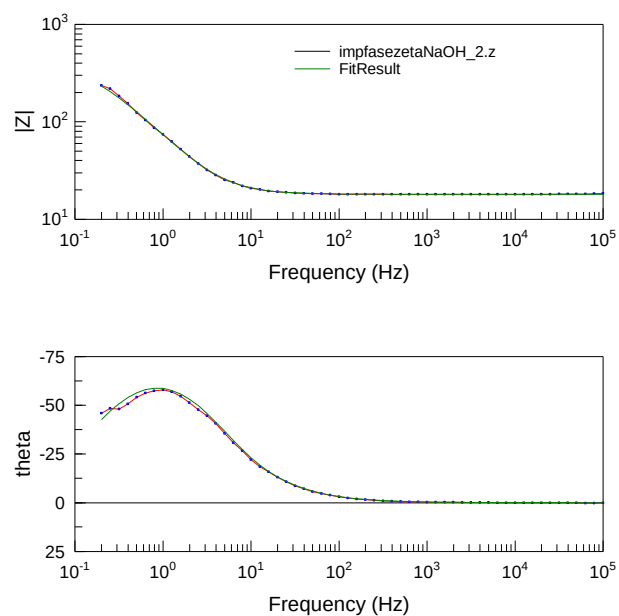


(c) Circuito elétrico equivalente

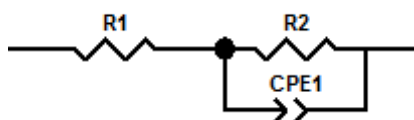
Figura 5.24. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase delta em solução de NaOH 0,1 mol/L em temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Fase Zeta



(b) Diagrama de Bode



(c) Circuito elétrico equivalente

Figura 5.25. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase zeta em solução de NaOH 0,1 mol/L em temperatura ambiente.

Na Figura 5.24 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica.

O diagrama apresentado na Figura 5.24 (b) apresenta o diagrama de Bode que apresenta apenas um ponto de inflexão da curva do módulo de impedância confirmando a existência de apenas um arco capacitivo. Por fim a Figura 5.24 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.25 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica.

O diagrama apresentado na Figura 5.25 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de um ponto de inflexão da curva do módulo de impedância o que confirma a existência de um arco capacitivo. Por fim a Figura 5.25 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.26 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica.

O diagrama apresentado na Figura 5.26 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de um ponto de inflexão da curva do módulo de impedância o que confirma a existência de um arco capacitivo. Por fim a Figura 5.26 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Nas figuras 5.24(b), 5.25(b) e 5.26(b) também se nota a existência de um máximo na curva do ângulo de fase em função da frequência, o que indica a existência de um único arco capacitivo.

5.2.3 ELETRÓLITO DE CLORETO DE SÓDIO.

A Tabela 5.10 mostra os resultados obtidos de resistência à polarização para as amostras de aço EG, GI e GA, em solução de NaCl 0,35 mol/L.

Tabela 5.10. Resistência à polarização dos aços EG,GA e GI em solução NaCl 0,35 mol/L.

Solução NaCl 0,35 mol/L.			
	EG	GA	GI
Resistência da solução - R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	423	481	455
Resistência a polarização - R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	347	656	15447

Verificou-se que a resistência da solução média foi de $453 \Omega \cdot \text{cm}^2$, sendo mais resistiva que o eletrólito ácido e básico. A Tabela 5.10 mostra que o aço GI foi o que apresentou maior valor de $R_p = 15447 \Omega \cdot \text{cm}^2$, logo em solução de NaCl 0,35 mol/L o aço galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco (GI) apresenta maior resistência à corrosão. O aço galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco (GA) apresentou a segunda maior resistência à corrosão apresentando um valor de $R_p = 656 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Por último, o aço eletrogalvanizado (EG) apresentou valor de R_p de $347 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

A figura 5.27 mostra os respectivos valores de R_p para os aços GA,GI e EG em solução de NaCl 0,35 mol/L.

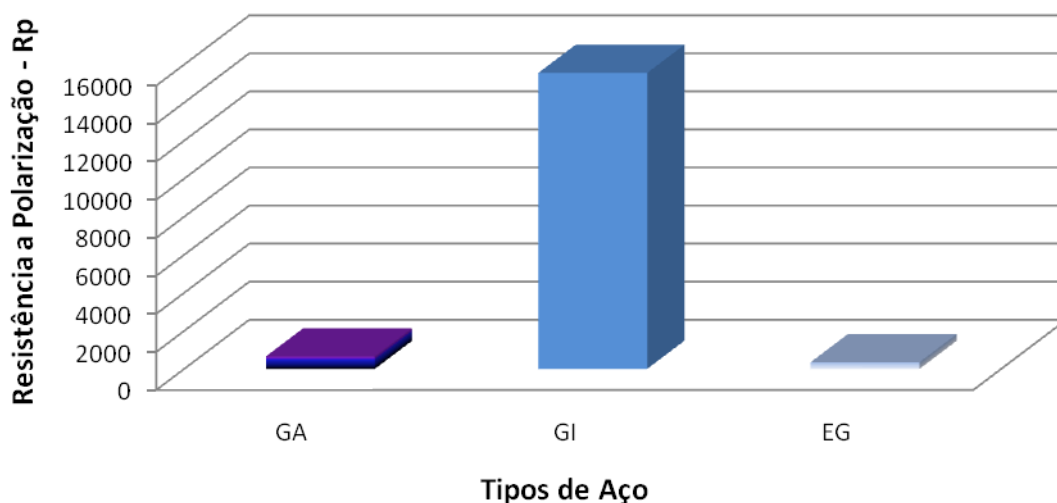


Figura 5. 26. Resistência a polarização para os aço GA, GI e EG em solução de NaCl 0,35mol/L.

A figura 5.27 mostra que a resistência à corrosão do aço GA foi cerca de 23 vezes menor em relação ao aço GI, que apresentou melhor desempenho frente a corrosão no meio estudado. Deve-se destacar, também, que o aço GA apresenta uma massa de revestimento (zinco)/ área inferior ao aço EG, já o aço GI e EG apresentaram uma massa de revestimento(zinco)/ área similares como mostrado na tabela 5.1.

O maior desempenho frente à corrosão do aço galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco pode ser justificado pela presença de uma superfície mais homogênea, sem cristais individuais que pode favorecer a resistência à corrosão do metal. Para o aço GA, onde a composição química difere da dos aços GI e EG devido à presença das fases gama, delta e zeta, deve-se destacar que este aço apresenta menor massa/área de zinco, mas sua resistência a corrosão foi comparável à do aço EG.

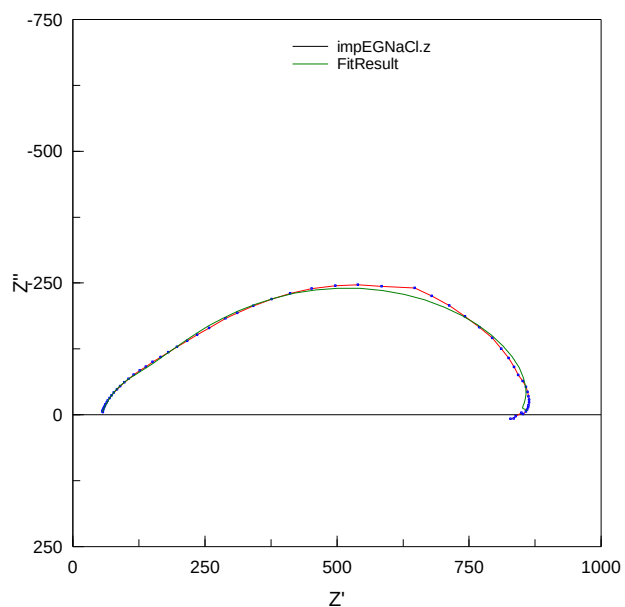
A solução de NaCl utilizada tem pH igual a 7 e os valores do potencial de corrosão encontrados com o ensaio de cronopotenciometria para a amostra de aço GA, GI e EG estão apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Potencial de corrosão para os aços GA, EG e GI em solução de NaCl 0,35 mol/L.

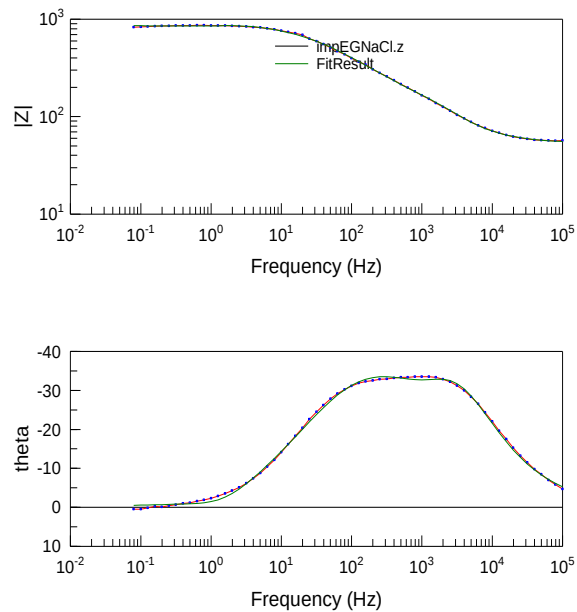
Tipo de Aço	Potencial de Corrosão (V)
GA	-0,908
EG	-0,912
GI	-0,886

Analisando a Tabela 5.11e a Figura 5.10 pode-se constatar que todas as amostras se encontram na região de imunidade.

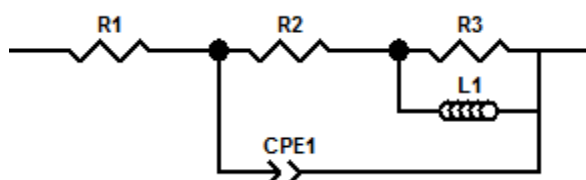
Nas figuras 5.28 à figura 5.30 são apresentados os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist, Bode e circuito elétrico equivalente) para os aços EG, GI e GA em solução eletrolítica de NaCl 0,35 mol/L, ensaiados à temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Aço Eletrogalvanizado

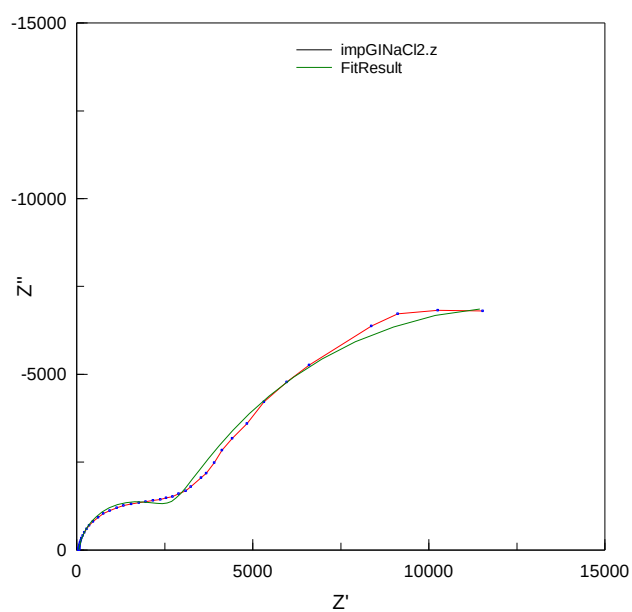


(b) Diagrama de Bode

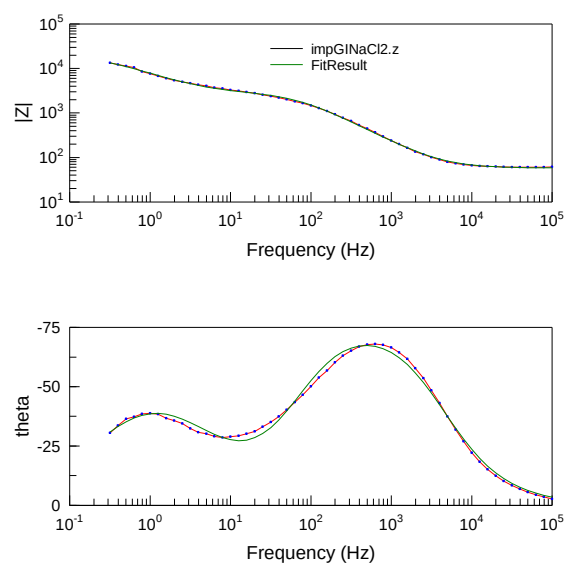


(c) Circuito elétrico equivalente

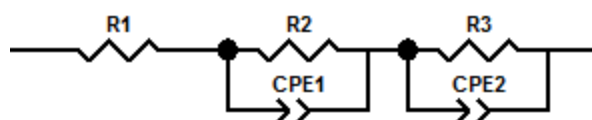
Figura 5.27. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço EG em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Aço GI (Hop Dip)

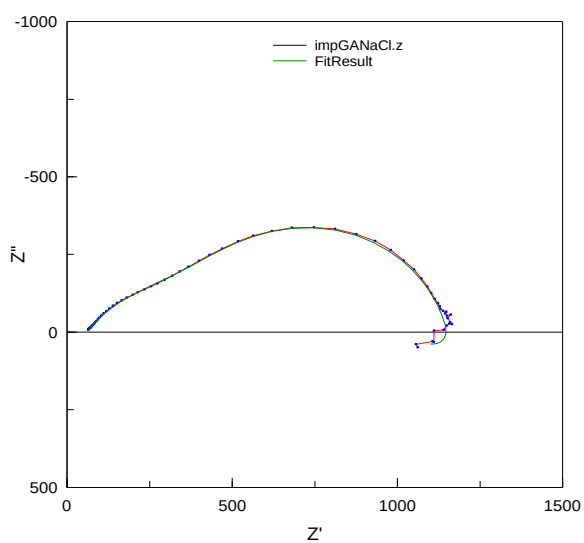


(b) Diagrama de Bode

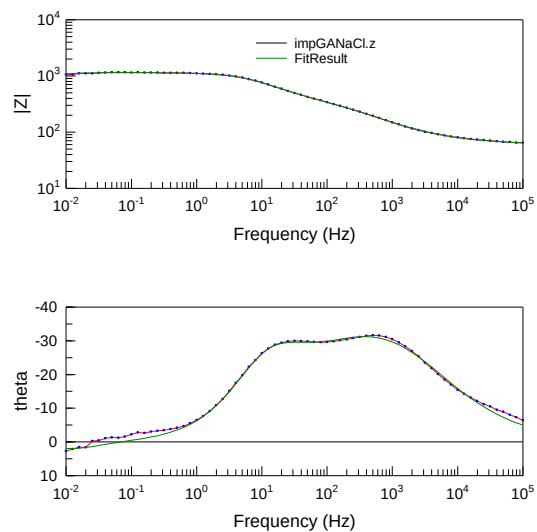


(c) Circuito elétrico equivalente

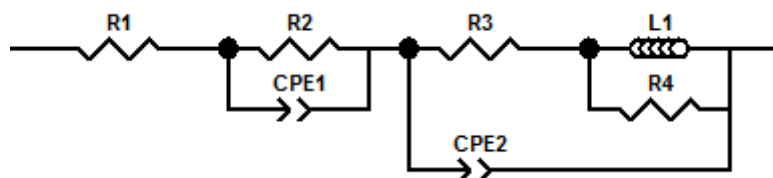
Figura 5.28. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço GI em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Aço GA (Galvannealed)



(b) Diagrama de Bode



(c) Circuito elétrico equivalente

Figura 5. 29. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do Aço GA em solução de HCl 0,1 mol/L em temperatura ambiente.

Na Figura 5.28 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de dois semicírculos característicos de processo de cinética de reação por transferência de carga. O primeiro arco em frequências mais elevadas é referente à resistência à transferência de carga na interface solução/eletrodo, o segundo em regiões de frequências mais baixas é referente à transferência de carga na interface revestimento/substrato.. Nota-se também a presença de um arco indutivo, o que pode significar adsorção de espécies químicas na superfície do eletrodo.

O diagrama apresentado na Figura 5.28 (b) apresenta o diagrama de Bode que é usado como ferramenta auxiliar capaz de verificar se realmente existe mais de um semicírculo (mecanismos cinéticos múltiplos), definido pela inclinação da reta contínua, quando houver mais de um ponto de inflexão. A Figura 5.28(b) mostra apenas um ponto de inflexão na curva do módulo de impedância e um máximo na curva do ângulo de fase. Por fim, a Figura 5.28 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.29 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de dois semicírculos característicos de processo de cinética de reação por transferência de carga. O primeiro arco em frequências mais elevadas é referente à resistência à transferência de carga na interface solução/eletrodo, o segundo em regiões de frequências mais baixas é referente à transferência de carga na interface revestimento/substrato.

O diagrama apresentado na Figura 5.29 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de dois pontos de inflexão na curva do módulo de impedância e dois máximos na curva do ângulo de fase em função da frequência o que confirma a existência de dois arcos capacitivos. Por fim a Figura 5.29 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.30 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de dois semicírculos característicos de processo de cinética de reação por transferência de carga. O primeiro arco em frequências mais elevadas é referente à resistência a transferência de carga na interface solução/eletrodo, o segundo arco em regiões de frequências mais baixas é referente à transferência de carga na interface revestimento/substrato. Nota-se também a presença de um arco indutivo, o que pode significar adsorção de espécies químicas na superfície do eletrodo.

O diagrama apresentado na Figura 5.30 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de dois pontos de inflexão na curva do módulo de impedância e dois máximos na curva do ângulo de fase em função da frequência, o que confirma a existência de dois arcos capacitivos. Por fim, a Figura 5.30 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

A Tabela 5.12 mostra os resultados obtidos para as amostras de aço GA (fase gama, fase delta e fase delta), em solução de NaCl 0,35mol/L

Tabela 5. 12. Resistência da solução e resistência à polarização para as fases gama, delta e zeta em solução NaCl 0,35mol/L.

Solução NaCl 0,35 mol/L			
	Fase Gama	Fase Delta	Fase Zeta
Resistência da solução - R_s ($\Omega.cm^2$)	467	495	480
Resistência à polarização - R_p ($\Omega.cm^2$)	673	925	1192

Analisando a Tabela 5.12 verificou-se que a resistência da solução média foi de $480 \Omega.cm^2$, sendo mais resistiva que o eletrólito ácido e básico. A Tabela 5.12 mostra que a fase zeta foi a que apresentou maior valor de $R_p = 1192\Omega.cm^2$, logo em solução de NaCl 0,35 mol/L a fase zeta apresentou maior resistência à corrosão. A fase delta apresentou a segunda maior resistência à corrosão apresentando valor de $R_p = 925 (\Omega.cm^2)$. Por ultimo, a fase gama que apresentou valor de R_p inferior de $673 \Omega.cm^2$.

Em solução de NaCl 0,35 mol/L, o resultado da resistência à corrosão foi similar ao encontrado para o eletrólito de HCl, este fato pode indicar que a presença dos íons Cl^- em solução afeta a resistência à corrosão das amostras analisadas.

A Figura 5.31 mostra os respectivos valores de R_p para a fases zeta, delta e gama em solução de NaCl 0,35 mol/L.

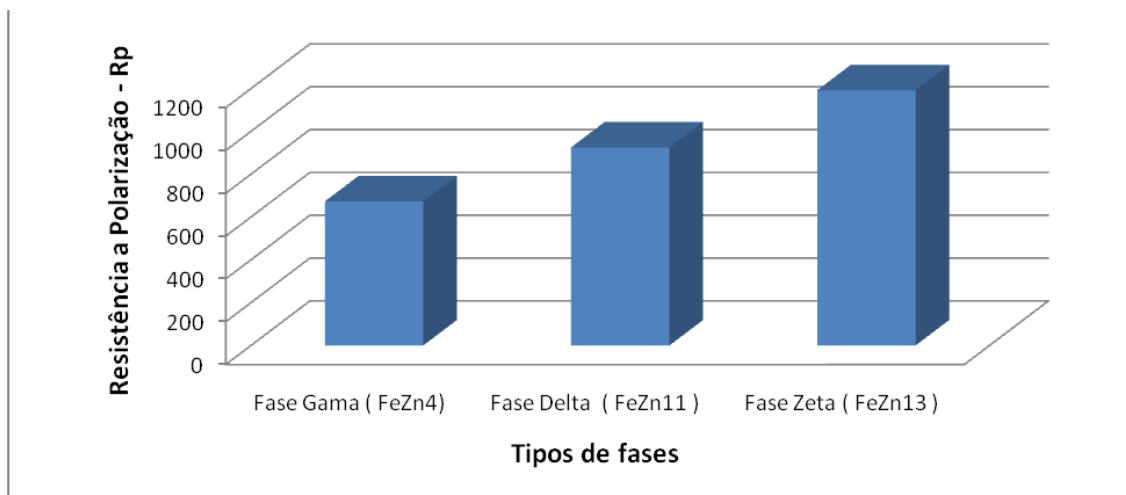


Figura 5.30. Resistência à polarização para as fases zeta, delta e gama em solução de NaCl 0,35 mol/L

A Figura 5.31 mostra que a resistência à corrosão da fase zeta foi cerca de 1,3 vezes maior em relação a fase delta. Já a fase gama apresentou um valor de resistência à corrosão cerca de 1,8 vezes menor que o valor de resistência a corrosão apresentado pela fase zeta.

A solução de NaCl utilizada tem pH igual a 7 e os valores do potencial de corrosão para as amostras de fase gama, delta e zeta estão apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13. Potencial de corrosão para as amostras das fases gama, delta e zeta em solução de NaCl 0,35 mol/L.

Superfície das fases	Potencial de Corrosão (V)
Gama	-0,736
Delta	-0,776
Zeta	-0,801

Analisando a Figura 5.15, diagrama de Pourbaix do ferro e a Tabela 5.13 observa-se que para tais valores de pH e potencial, a fase gama encontra-se na região de imunidade, onde a espécie estável é o $\text{Fe}_{(s)}$. Para a fase delta e zeta analisando a Figura 5.10, diagrama de Pourbaix do zinco, nota-se que a mesma se encontra na interface entre a região de corrosão, onde a espécie estável é o íon Zn^{2+} , e a região de imunidade, onde a espécie estável é o $\text{Zn}_{(s)}$.

Nas Figuras 5.32, 5.33 e 5.34 são apresentados os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist, Bode e circuito elétrico equivalente) para as

fases gama, delta e zeta em solução eletrolítica NaCl 0,35 mol/L, ensaiados à temperatura ambiente.

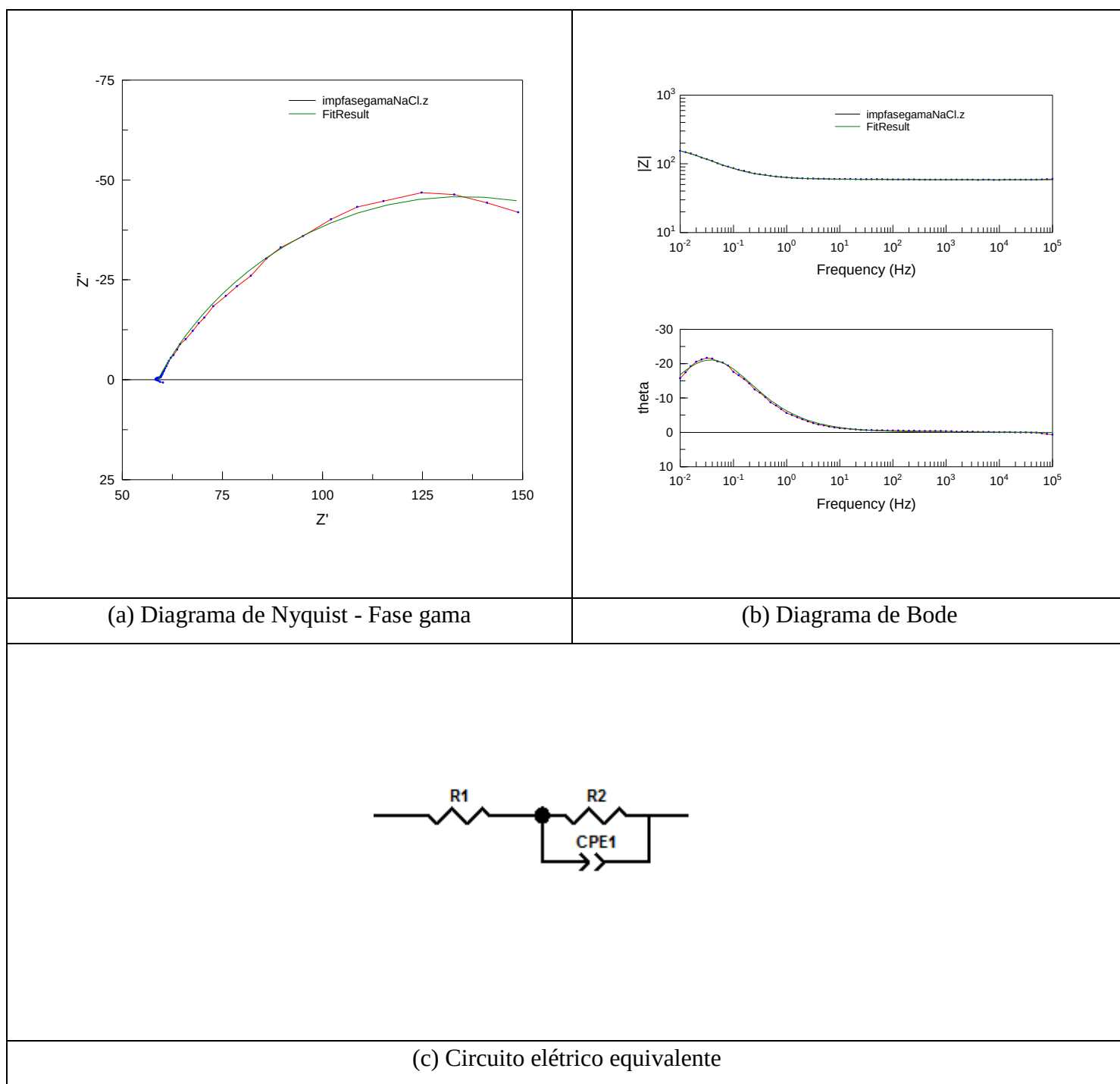
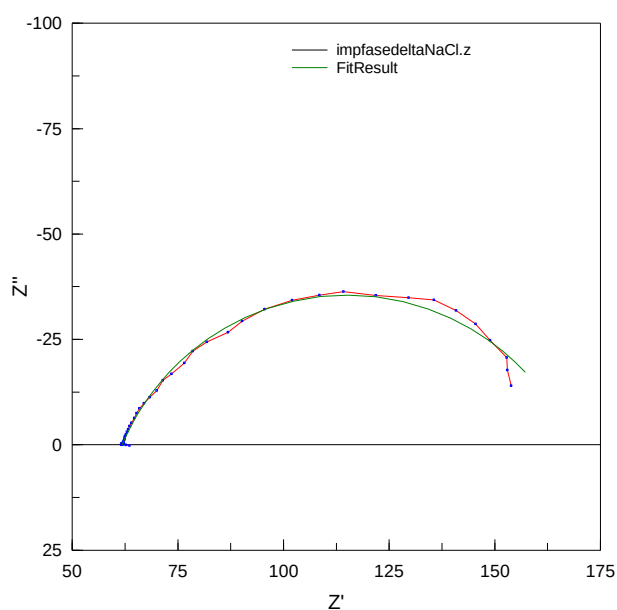
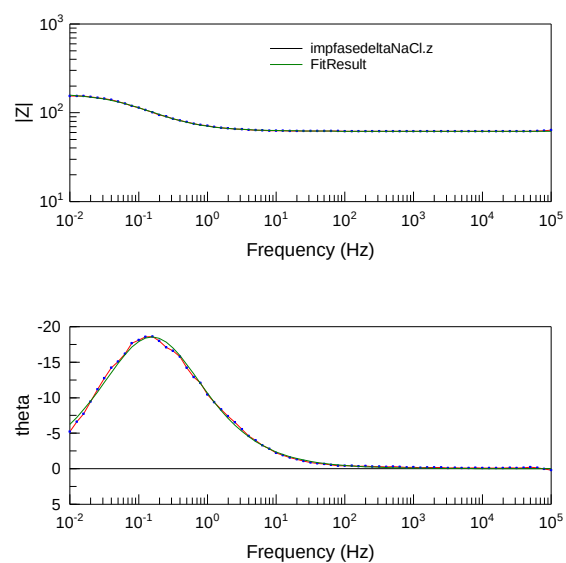


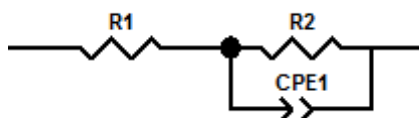
Figura 5. 31. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase gama em solução de NaCl 0,35 mol/L. em temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Fase delta

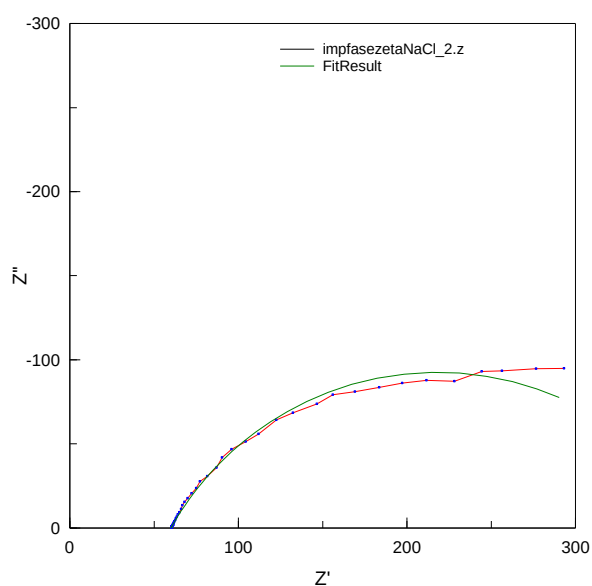


(b) Diagrama de Bode

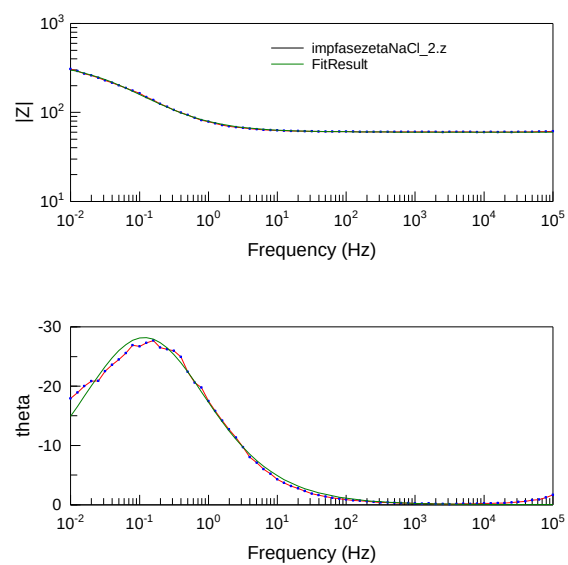


(c) Circuito elétrico equivalente

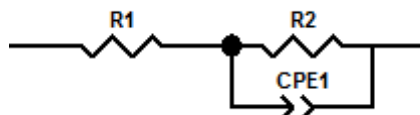
Figura 5. 32. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase delta em solução de NaCl 0,35 mol/L em temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Fase zeta



(b) Diagrama de Bode



(c) Circuito elétrico equivalente

Figura 5.33. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase zeta em solução de NaCl 0,35 mol/L em temperatura ambiente.

Na Figura 5.32 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica.

O diagrama apresentado na Figura 5.32 (b) apresenta o diagrama de Bode que apresenta apenas um ponto de inflexão na curva do módulo de impedância e um máximo na curva do ângulo de fase confirmando a existência de apenas um arco capacitivo. Por fim a Figura 5.32 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.33 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica.

O diagrama apresentado na Figura 5.33 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser nota a presença de um ponto de inflexão na curva do módulo de impedância e um máximo na curva do ângulo de fase, o que confirma a existência de um arco capacitivo. Por fim a Figura 5.33 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.34 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica.

O diagrama apresentado na Figura 5.34 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de um ponto de inflexão na curva do módulo de impedância e um máximo na curva do ângulo de fase, o que confirma a existência de um arco capacitivo. Por fim a Figura 5.34 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

5.2.4 ELETRÓLITO DE CLORETO DE SÓDIO/SULFATO DE ZINCO

A Tabela 5.14 mostra os resultados obtidos de resistência a polarização para as amostras de aço EG, GI e GA, em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L.

Tabela 5.14. Resistência à polarização dos aços EG, GA e GI em solução NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L.

Solução NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L			
	EG	GA	GI
Resistência da solução - Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	25.6	21.4	25.3
Resistência à polarização - Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	152	15032	7496

Verificou-se pela Tabela 5.15 que a resistência da solução média foi de 24.7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, portanto a solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L apresentou a condutividade mais alta entre as soluções estudadas.

A Tabela 5.15 mostra que o aço GA foi o que apresentou maior valor de Rp = 15032 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, logo em solução de solução NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L o aço galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco (GA) apresentou a maior resistência à corrosão. O aço galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco (GI) apresentou a segunda maior resistência à corrosão, apresentando um valor de Rp de 7496 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Por último, o aço eletrogalvanizado (EG) apresentou um valor de Rp de 152 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

A Figura 5.35 mostra os respectivos valores de Rp para os aços GA,GI e EG em solução de solução NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L.

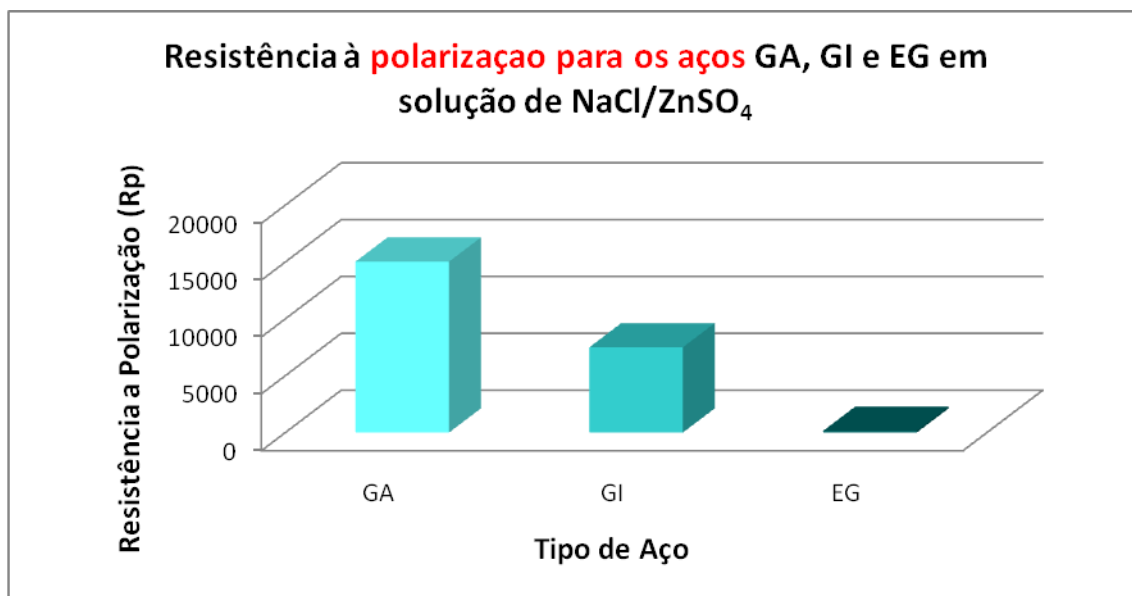


Figura 5.34. Resistência à polarização para os aços GA, GI e EG em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄·7H₂O 0,35 mol/L.

A Figura 5.35 mostra que a resistência à corrosão do aço GI foi cerca de 2 vezes menor em relação ao aço GA, que apresentou melhor desempenho frente a corrosão no meio estudado. Deve-se destacar também que o aço GA apresentou uma massa de revestimento de zinco/ área inferior à dos aços EG e GI. Apesar desse fato, o aço galvannealed, que apresenta várias fases intermetálicas Fe-Zn e várias interfaces na camada galvanizada, apresentou a maior resistência à corrosão no eletrólito mais agressivo de cloreto de sódio e sulfato de zinco..

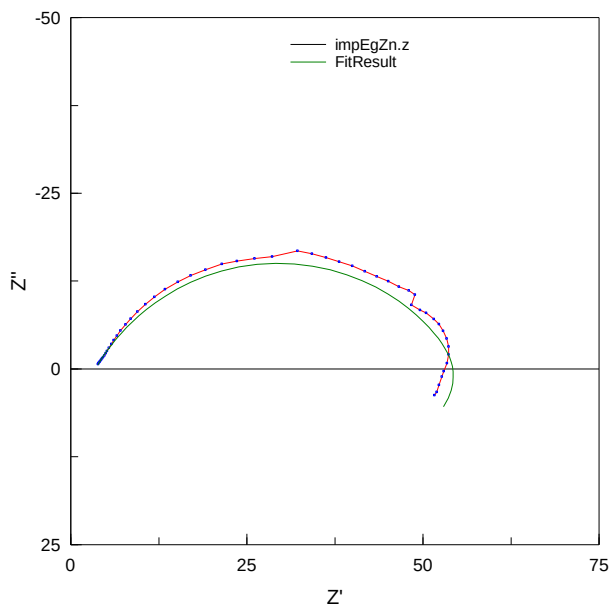
A solução de NaCl/ZnSO₄ utilizada tem pH igual a 7 e o potencial de corrosão encontrado com o ensaio de cronopotenciometria para a amostra de aço GA, GI e EG estão apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5. 15. Potencial de corrosão para os aços GA, EG e GI em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄·7H₂O 0,35 mol/L.

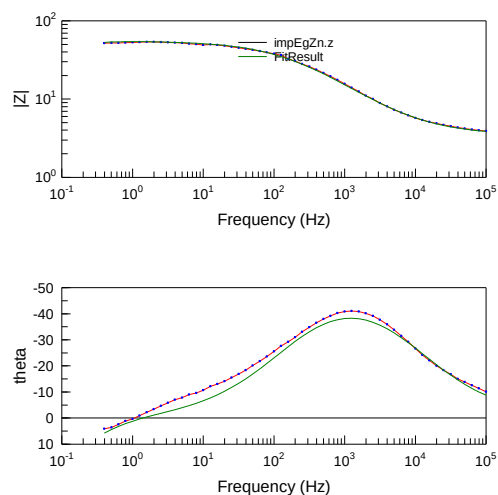
Tipo de Aço	Potencial de Corrosão (V)
GA	-0,858
EG	-0,988
GI	-0,997

Nas Figuras 5.36, 5.37 e 5.38 são apresentados os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist, Bode e circuito elétrico equivalente) para os

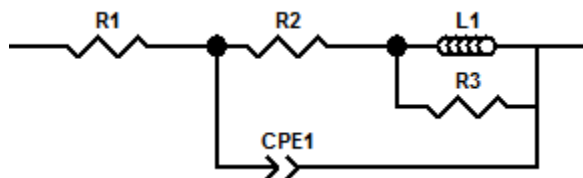
aços EG, GI e GA em solução eletrolítica NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄·7H₂O 0,35 mol/L, ensaiados à temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Aço eletrogalvanizado

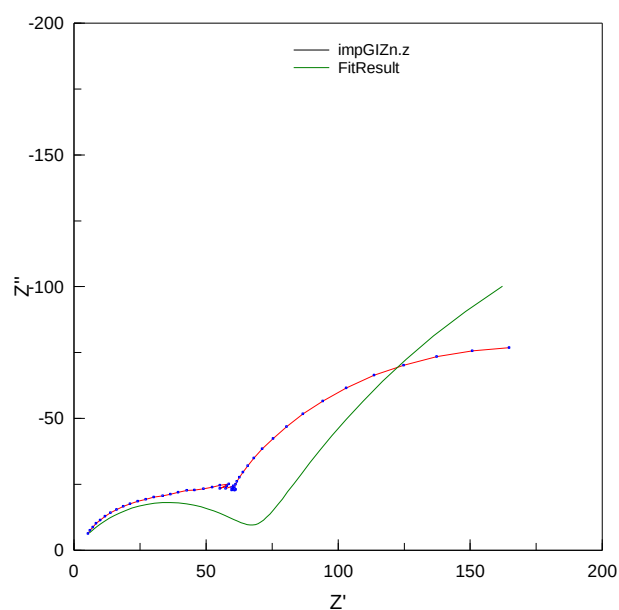


(b) Diagrama de Bode

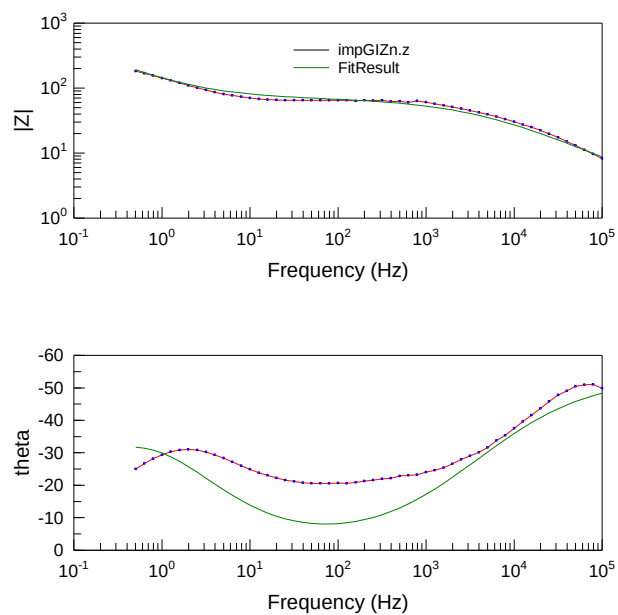


(c) Circuito elétrico equivalente

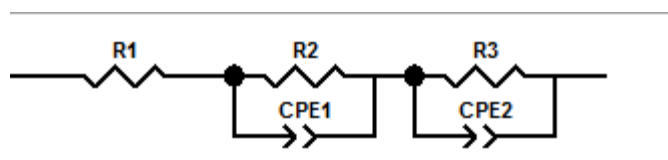
Figura 5.35. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço EG em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄·7H₂O 0,35 mol/L, em temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Aço GI

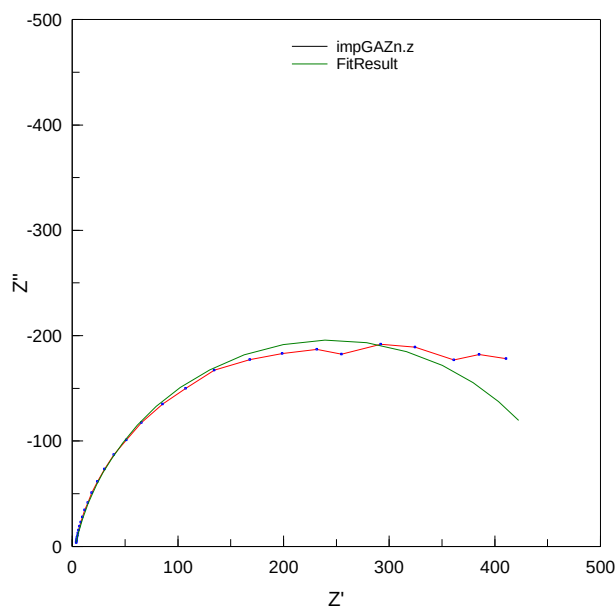


(b) Diagrama de Bode

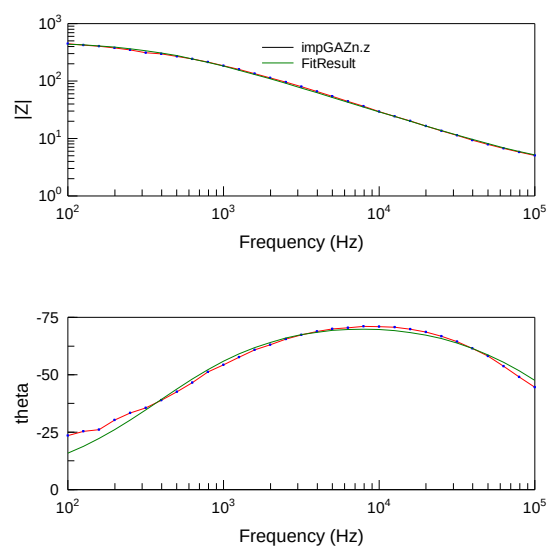


(c) Circuito elétrico equivalente

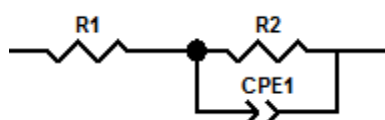
Figura 5.36. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do aço GI em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄·7H₂O 0,35 mol/L, em temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Aço GA (Galvannealed)



(b) Diagrama de Bode



(c) Circuito elétrico equivalente

Figura 5. 37. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato metálico do Aço GA em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄·7H₂O 0,35 mol/L, em temperatura ambiente.

Na Figura 5.37 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface solução/eletrodo. Nota-se também a presença de um arco indutivo, o que significa adsorção de espécies químicas na superfície do eletrodo.

O diagrama apresentado na Figura 5.37 (b) apresenta o diagrama de Bode que é usado como ferramenta auxiliar capaz de verificar se realmente existe mais de um semicírculo (mecanismos cinéticos múltiplos), definido pela inclinação da reta contínua, quando houver mais de um ponto de inflexão. A Figura 5.35(b) mostra apenas um ponto de inflexão na curva do módulo de impedância e de um máximo na curva do ângulo de fase. Por fim a Figura 5.37 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.38 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de dois semicírculos característicos de processo de cinética de reação por transferência de carga. O primeiro arco, em frequências mais elevadas, é referente à resistência à transferência de carga na interface solução/eletrodo, o segundo arco em regiões de frequências mais baixas, é referente à transferência de carga na interface revestimento/substrato.

O diagrama apresentado na Figura 5.38 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de dois pontos de inflexão na curva do módulo de impedância o que confirma a existência de dois arcos capacitivos. Por fim, a Figura 5.38 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.39 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface solução/eletrodo.

O diagrama apresentado na Figura 5.39 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de um ponto de inflexão na curva do módulo de impedância e de um máximo na curva do ângulo de fase em função da frequência, o que confirma a existência de um arco capacitivo. Por fim, a Figura 5.39 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

A Tabela 5.16 mostra os resultados obtidos para as amostras de aço GA (fase gama, fase delta e fase delta), em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L.

Tabela 5. 16. Resistência da solução e resistência à polarização para as fases gama, delta e zeta em solução NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L.

Solução NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .7H ₂ O 0,35 mol/L.			
	Fase Gama	Fase Delta	Fase Zeta
Resistência da solução - Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	23,4	22,7	21,5
Resistência a polarização - Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	867	1362	1428

Analisando a Tabela 5.16 verificou-se que a resistência da solução média foi de $22,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, próximo ao obtido anteriormente. A Tabela 5.16 mostra que a fase zeta apresentou comportamento frente à corrosão similar à fase delta. A fase delta apresentou valor de $R_p = 1362 \Omega \cdot \text{cm}^2$, e a fase zeta apresentou valor de $R_p = 1428 \Omega \cdot \text{cm}^2$ em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L. Por último, a fase gama apresentou valor de R_p de $867 \Omega \cdot \text{cm}^2$, apresentando a menor resistência à corrosão neste meio.

Em solução de NaCl 0,35 mol/L a sequência de resistência a corrosão foi a mesma que a observada na solução de NaCl/ZnSO₄, este fato pode indicar a que a presença dos íons Cl⁻ em solução deve afetar a resistência à corrosão das amostras analisadas.

A Figura 5.39 mostra os respectivos valores de R_p para as fases zeta, delta e gama em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L.

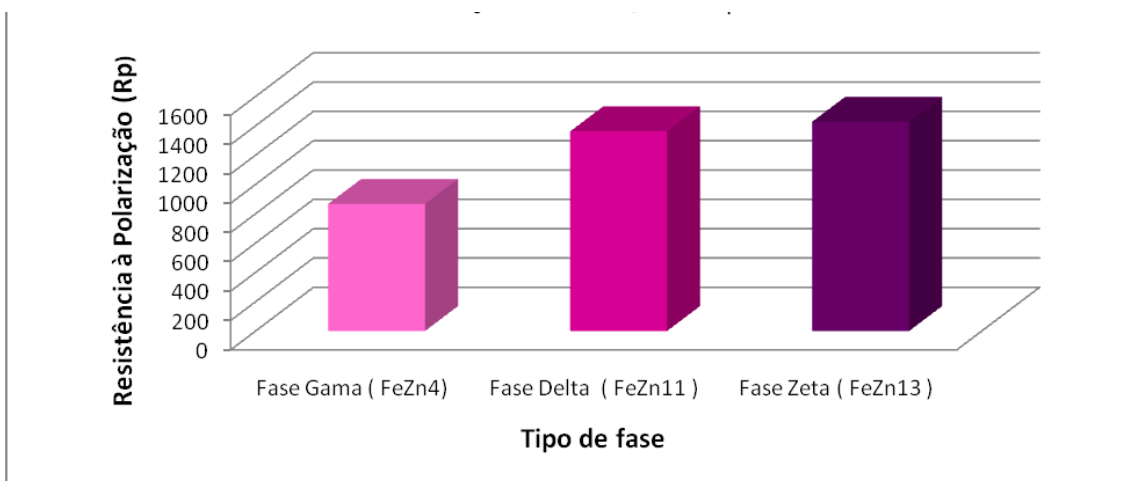


Figura 5. 38. Resistência à polarização para as fases zeta, delta e gama em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L.

A Figura 5.39 mostra que a resistência à corrosão da fase zeta foi similar a resistência à corrosão apresentada pela fase delta. Já a fase gama apresentou um valor

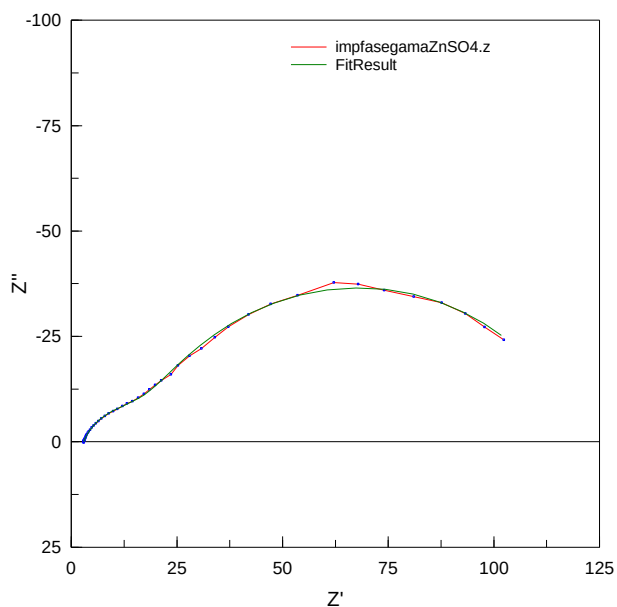
de resistência a corrosão cerca de 1,5 vezes menor que o valor da resistência à corrosão apresentado pela fase zeta.

A solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L utilizada tem pH igual a 7 e os valores do potencial de corrosão para as amostras de fase gama, delta e zeta estão apresentados na tabela 5.17.

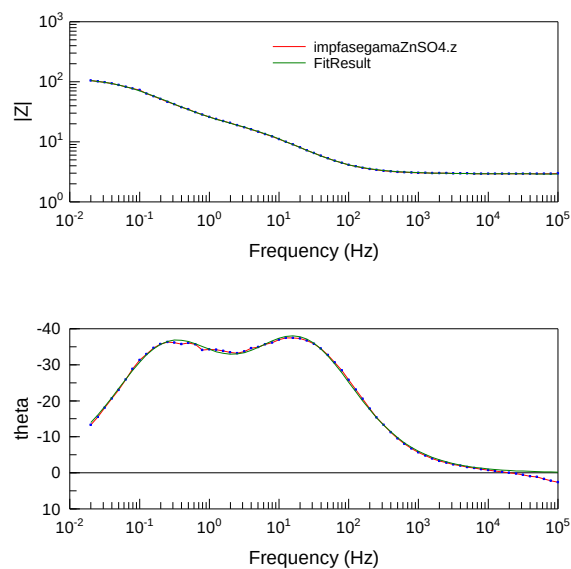
Tabela 5. 17. Potencial de corrosão para as amostras fases gama, delta e zeta em solução NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L.

Superfície das fases	Potencial de Corrosão (V)
Gama	-0,613
Delta	-0,615
Zeta	-0,626

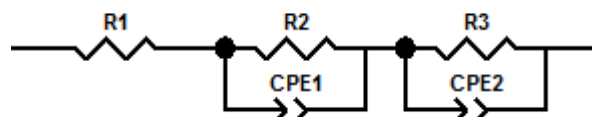
Nas figuras 5.40, 5.41 e 5.42 são apresentados os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist, Bode e circuito elétrico equivalente) para as fases gama, delta e zeta em solução eletrolítica NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L, ensaiados à temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Fase gama

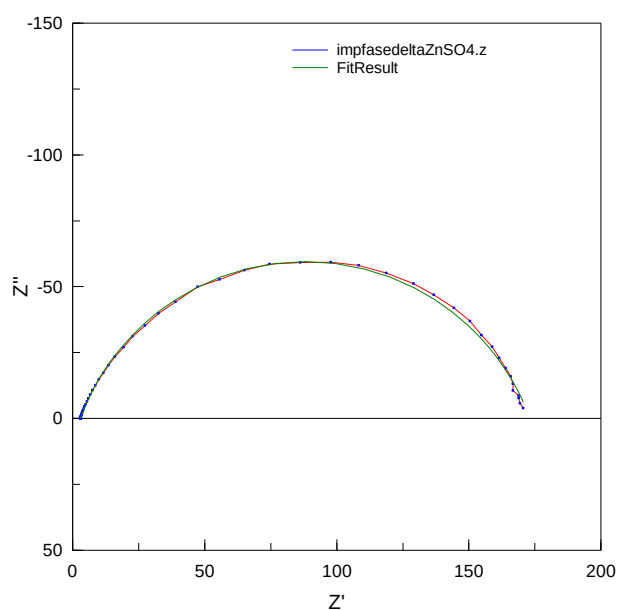


(b) Diagrama de Bode

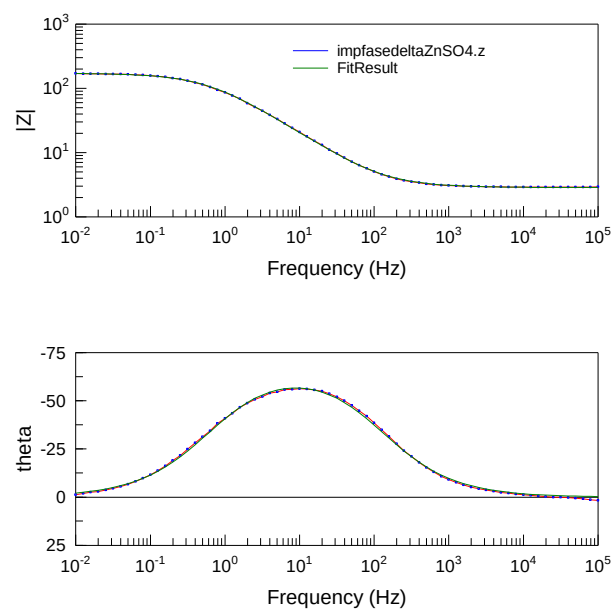


(c) Circuito elétrico equivalente

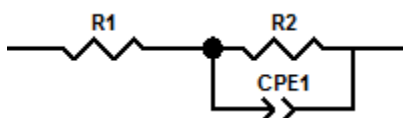
Figura 5. 39. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase gama em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L, ensaiados à temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Fase Delta

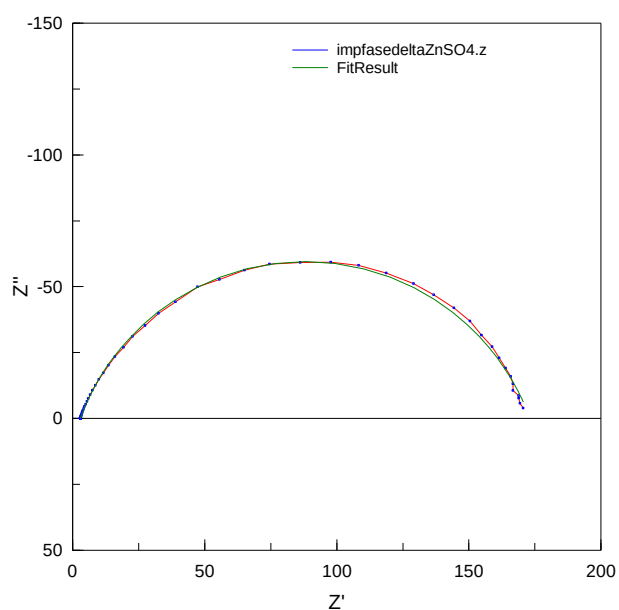


(b) Diagrama de Bode

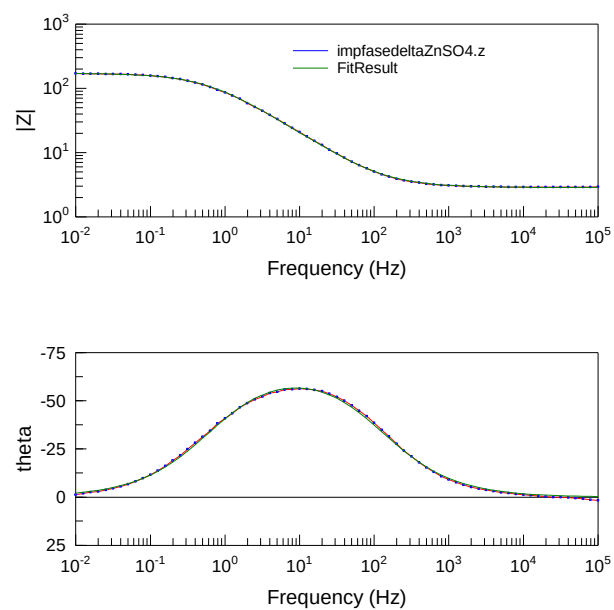


(c) Circuito elétrico equivalente

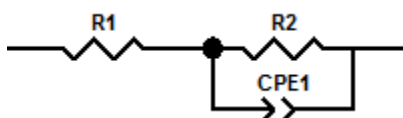
Figura 5. 40. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase delta em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L, ensaiados à temperatura ambiente.



(a) Diagrama de Nyquist - Fase Delta

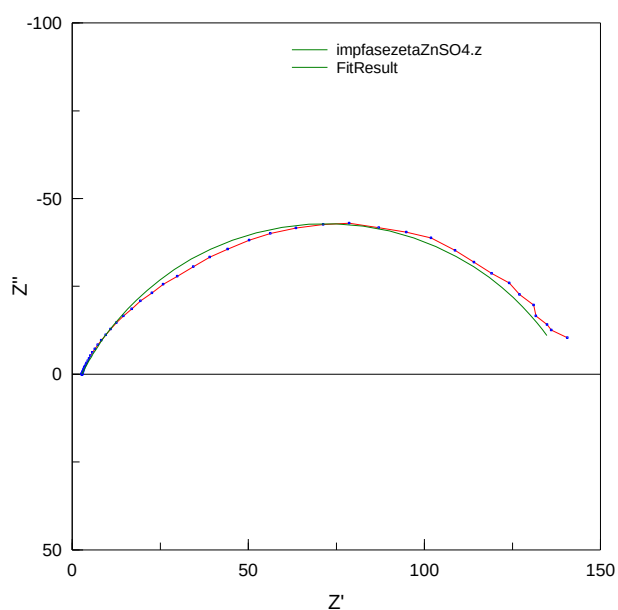


(b) Diagrama de Bode

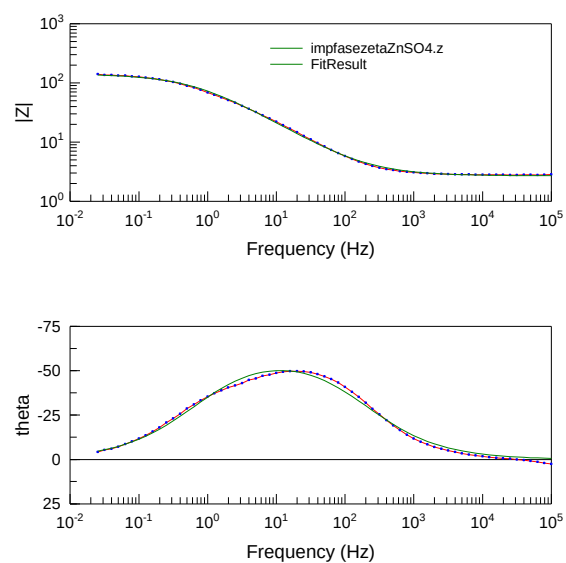


(c) Circuito elétrico equivalente

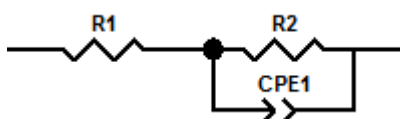
Figura 5. 41. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase delta em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L, ensaiados à temperatura ambiente



(a) Diagrama de Nyquist - Fase Zeta



(b) Diagrama de Bode



(c) Circuito elétrico equivalente

Figura 5. 42. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica da fase zeta em solução de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄·7H₂O 0,35 mol/L, ensaiados à temperatura ambiente.

Na Figura 5.40 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de dois semicírculos característicos de processo de cinética de reação por transferência de carga. O primeiro arco em frequências mais elevadas é referente à resistência à transferência de carga na interface solução/eletrodo; o segundo arco em regiões de frequências mais baixas, é referente à transferência de carga na interface revestimento/substrato.

O diagrama apresentado na Figura 5.40 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de dois máximos na curva no ângulo de fase em função da frequência, o que confirma a existência de dois arcos capacitivos. Por fim a Figura 5.40 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.41 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica.

O diagrama apresentado na Figura 5.41 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de um ponto de inflexão na curva do módulo de impedância, o que confirma a existência de um arco capacitivo. Por fim, a Figura 5.41 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

Na Figura 5.42 (a) é mostrado o diagrama de Nyquist experimental que indica a possibilidade de um semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica.

O diagrama apresentado na Figura 5.42 (b) apresenta o diagrama de Bode onde pode ser notada a presença de um ponto de inflexão na curva do módulo de impedância, o que confirma a existência de um arco capacitivo. Por fim a Figura 5.42 (c) mostra o circuito elétrico equivalente representativo do sistema em corrosão.

5.3 DISCUSSÃO GERAL

A Tabela 5.18 mostra a resistência de todas as soluções estudadas e a resistência à polarização dos aços GA, GI, EG e fases gama, delta e zeta em todas as soluções estudadas.

Tabela 5.18. Resistência à polarização dos aços GA, GI, EG e Fases Gama, Delta e Zeta em solução de HCl 0,1 mol/L, NaOH 0,1 mol/L, NaCl 0,035 mol/L e de NaCl 3,42 mol/L + ZnSO₄.7H₂O 0,35 mol/L.

Resistência da Solução ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Eletrólito	Resistencia à Polarização ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)					
		Fase Gama	Fase Delta	Fase Zeta	EG	GI	GA
224,5	HCl 0.1 mol/L	42	235	209	1414	20856	1264
156,5	NaOH 0,1 mol/L	220992	1864	4127	10568	2035	37304
466,5	NaCl 0,35 mol/L	673	925	1192	347	15447	656
23,5	NaCl 3,42 mol/L + ZnSO ₄ .H ₂ O 0,35 mol/L	867	1362	1428	152	7496	15032

Pode-se notar pela Tabela 5.18 que o eletrólito mais agressivo para os aços galvanizados foi a solução de cloreto de sódio e sulfato de zinco heptahidratado, este eletrólito foi selecionado a partir de dados da literatura para a dissolução coulométrica do aço galvennealed, que apresentou maior condutividade dentre os eletrólitos estudados. No caso das superfícies associadas às fases gama, delta e zeta, os eletrólitos que continham íons cloreto foram os mais agressivos.

Observou-se, ainda, que a maior resistência à polarização da fase gama foi em meio alcalino, em relação aos demais eletrólitos. Esta fase contém o maior teor de ferro em relação ao zinco, e o ferro passiva em pH superior a 9. O valor de R_p da fase gama foi três ordens de grandeza superior aos valores de R_p das fases delta e zeta na solução de hidróxido de sódio. Também em meio alcalino o aço galvannealed (GA) apresentou a maior resistência à polarização em relação aos aços estudados. O aço galvannealed é o único que apresenta ferro na camada galvanizada.

Em meio ácido, as fases zeta e delta apresentaram maior resistência à polarização em relação à fase gama. O zinco apresenta polarização por ativação em

meio ácido devido à alta sobretensão de hidrogênio. Assim, a fase zeta e delta, mais ricas em zinco, apresentaram maior resistência à corrosão. Além disso, o aço galvanizado a quente (GI) e o aço eletrogalvanizado (EG), com maior teor de zinco na camada galvanizada que o aço galvannealed (GA), apresentaram resistência à corrosão superior à do aço galvannealed em meio ácido.

Nos eletrólitos que continham íons cloreto, as fases mais ricas em zinco, delta e zeta, apresentaram melhor desempenho frente à corrosão. A fase gama apresentou melhor desempenho frente à corrosão apenas em meio básico onde ocorre a passivação do ferro.

Além disso, nota-se também que para os aços GA, GI e EG, o aço galvanizado com tratamento térmico apresentou melhor desempenho frente à corrosão nos eletrólitos de hidróxido de sódio e na solução de cloreto de sódio e sulfato de zinco. Este aço difere dos outros dois tipos de aço pela composição química, apresentando fases intermetálicas intermediárias de Fe-Zn. O aço galvanizado a quente sem tratamento térmico apresentou o melhor desempenho frente à corrosão no eletrólito de cloreto de sódio e no de ácido clorídrico. O aço eletrogalvanizado não apresentou o melhor desempenho frente à corrosão em nenhum dos eletrólitos estudados, destacando que este aço apresentou a maior massa de zinco por área.

6. CONCLUSÃO

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que, em solução ácida, o aço galvanizado sem tratamento térmico apresentou melhor desempenho frente à corrosão dentre os aços utilizados.

Dentre as fases, observou-se que as fases mais ricas em zinco apresentaram um melhor desempenho frente à corrosão em todos os meios estudados, com exceção do meio alcalino. Em meio básico, a fase gama, com maior teor de ferro, apresentou uma resistência à corrosão cerca de 53 vezes superior à resistência à corrosão das fases delta e zeta.

Em meio básico, o aço galvanizado com tratamento térmico da camada de zinco, que apresenta ferro em sua camada galvanizada, apresentou o melhor desempenho frente à corrosão em relação aos aços eletrogalvanizado e galvanizado sem tratamento térmico da camada de zinco.

Em solução de cloreto de sódio, o aço galvanizado sem tratamento térmico da camada de zinco (GI) apresentou a maior resistência à polarização, cerca de 23 vezes superior à resistência a polarização apresentada pelo aço GA.

A solução de sulfato de zinco e cloreto de sódio heptahidratado foi o eletrólito mais agressivo para os aços galvanizados.

.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. M.; IZQUIERDO, M.; KEDDAM, M.; NÓVOA, R. X.; TAKENOUTI, Aços galvanizados, posição no Brasil e no mundo. *Atualidades Siderúrgicas*. Minas Gerais: Usiminas, suplemento 15, fev. 2000.

ALMEIDA, E., MORCILLO, M., Lap-joint corrosion of automotive coated materials in chloride media. Part 2 - Galvannealed steel. *Surface and Coatings Technology*, v 124, p. 180-189, 2000.

ALMEIDA, E., MORCILLO, M. Lap-joint corrosion of automotive coated materials in chloride media. Part 3 - Eletrogalvanized steel/galvannealed interface. *Surface and Coatings Technology*, v. 124, p. 44-52, 2000.

ALVARENGA, E. A.; MOREIRA, J. G., BUONO, V. T. L. Influência da Massada Camada de Zinco na Resistência à Corrosão de Aços Eletrogalvanizados Fosfatizados e Pintados. In: 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, RJ, 24 a 27 de Julho de 2006.

ANGELI, J.; MAYR, M. Use of microarea and surface analysis for the characterization of zinc and zinc alloy coatings, 44th MWSP Conference Proceedings, v.40, p.57-65, 2002.

ANGERMAYER, P.; MAYR, M.; ANGELI, J.; FADERL, J. – Identification of Zn-Fe Phases on Galvannealed Steel Sheets by Low Incident Angle X-ray Diffraction in Combination with Electrochemical Preparation. *ZEITSCHRIFT FÜR METALLKUNDE*, v. 84, n. 10, pp. 716-720, 1993.

ASAMURA, T. *Recent Development of Modern LC and ULC Sheet Steels in Japan*. Modern LC and ULC Sheet Steels for Cold Forming: Processing and Properties: v.1, 1998, p.1-14.

ASTM International Handbook, Surface Engineering. Section: Testing and Characterization of Coatings and Thin Films - Surface and Interface Analysis of Coatings and Thin Films, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaft, v.5, Stuttgart, Germany, 1994.

BANDYOPAGHYAY, N, Jha G., Singh A. K., Rout T. K. e N. Rani, “ Corrosion behaviour of galvanized steel sheet”, Surface and Coatings Technology, Shannon, 200 4312-19 2006.

BARBOSA, A. H. A.; BOUÇAS, C. H. S.; ZACARIAS, J. J.; VIEIRA, R. R. Estudo da influência da temperatura no “induction heating” sobre a qualidade dos revestimentos galvanizados a quente, Relatório do Centro de Pesquisa da Usiminas, Março, 2007.

BARBOSA, A.H.A. *Efeito do Tratamento Térmico na Formação de Revestimento GA sobre Aços com Características de Bake Hardenability*. 2010. 198f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas)- Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais.

BAUDIN, H.; BEYSSERIAS, A.; DALARD, F.; RAMEAU, J. J. – Electrochemical Stripping of Galvanized Steel. PROCEEDING OF THE 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ZINC AND ZINC ALLOY COATED STEEL SHEET (GALVATECH'92), pp. 455-460. Amsterdam, The Netherlands, 8-10 Sept./1992.

BESSEYRIAS, A., DALARD, F., RAMEAU, J. J. AND BAUDIN, H., A study of galvanic corrosion during coulometric dissolution of galvanized steel. **Corrosion Science**, v. 37, n.4, p. 587-595, 1995.

BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. **Modern electrochemistry**: fundamentals of electrochemistry. 2nd ed. New York: Plenum, 1973. p. 1035-1400.

BONORA, P.L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 1073-1082, 1996.

CARVALHO, R.P; Curso técnico em Química, 2011.

CHANG, S., Characterization and development of Zn-Fe alloyed coatinglayer, Zinc-Based Steel Coating Systems: **Metallurgy and Performance**, p. 319-330, 1990.

CHANG, S., CHOI, Y.M., YOO, B.H, BAE.D.C, Behavior of galvanized coatings on various sheet steels. **Surface Modification Technologies VI**, the Minerals, Metals, & Materials Society, p. 429-445, 1993.

CODDINGTON, T.Q., COOK, D.C., Mössbauer spectroscopy of aluminum substituted galvanized steel. In: ICAME 95, Conference Proceedings, v. 50, Bologna, 1996.

CODDINGTON,T.Q., COOK,D.C., Modification of galvanized steel through aluminum addition, **Hyperfine Interactions**, n. 111, p. 205-209, 1998.

COOK, D.C, GRANT,R.G., Iron-zinc phase identification in commercial galvanized steel coatings. In: ICAME 95, Conference Proceedings, v.50, p.929-932, Bologna, 1996.

COOK, D.C, In-situ identification of iron-zinc intermetallics in galvanized steel coatings and iron oxides on exposed steel, **Hyperfine Interactions**, v.111, p. 71-82, 1998.

DEITS, S., MATLOCK, D. *Formability of Coated Sheet Steels: An Analysis of Surface Damage Mechanisms*. 2th Proceeding of Symposium Zinc-Based Coating Systems: Metallurgy and Performance. Detroit, 1990, p. 297-317.

DIAS, L. A. M. – Estruturas de Aço – Conceitos, Técnicas e Linguagem ZIGURATE EDITORA, São Paulo, 1998.

ELIAS, C.N., VELA, J.A., Microstructure characterization and electrochemical stripping of galvanized coatings, *Surface Modification Technologies XII*, p. 143-148, 1998.

EPELBOIN, I. et al. Proc of the ASTM Symp. Progress in Electrochemical Corrosion Testing. *ASTM STP 727*, 150, 1981. *Apud*: Analytical methods in corrosion science and technology, pp. 476-477. 1988.

FONSECA, F.A.V. *Efeito do Substrato dos Aços IF nas Propriedades do Revestimento Galvanized*. 2006.118f. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica)- Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais.

GABE, D. R. Coulometric Techniques for Surface Coatings. Transactions of the Institute of Metal Finishing, v. 77, n. 6, pp. 213-217, 1999.

GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 1994

GOEL, R., JAMES, H., On-line measurement of galvanized coatings. In: GALVATECH 95, Conference Proceedings, p. 87-105.

GOOK, D.C., TUSZYNSKI, R.S., TOWNSEND, H.E., Zinc-Iron phases formed on galvanized steel, *Hyperfine Interactions*, n. 54, p. 781-786, 1990.

GRANT, R.G., COOK, D.C., Mössbauer effect and XRD studies of iron-zinc binary alloys, *Hyperfine Interactions*, v.94, p.2309-2315, 1994.

GRIMM, R. D.; WEST, A. C.; LANDOLT, D. AC impedance study of anodically formed salt films on iron in chloride solution. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 139, n. 6, p. 1622-1629, 1992.

GUTH, J., MATAIGNE, J.M., Comparing spot-weldability of galvanized coated steel sheets: mechanisms & base metal influence. In: GALVATECH 95, Conference Proceedings, p. 709-715.1995.

KANAMARU, T., NAKAYMA, M., Alloying reaction control in production of galvanized steel. **Material Science Research International**, v. 1, n 3, p. 150-156, 1995.

KATO C., KOUMURA H., UESUGI Y., MOCHIZUKI K. *Influence of Phase Composition on Formability of Galvanized Steel Sheet*. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel. The Minerals, Metals & Materials Society: 1993, p.241-249.

KATO, T.; HONG, M. H.; NUNOME, K.; SASAKI, K.; KURODA, K.; SAKA, H. Cross-sectional TEM observation of multilayer structure of a galvanized steel, Elsevier Science S.A., Thin Solid Films, 319, p.132-139, 1998.

LEE, G. L.; SELMAN, J. R. AC-superimposed-on-DC characteristics of fuel cell electrode reactions - part I. Partially submerged smooth electrode. **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 2281-2290, 1993.

LEE, H.; JUN, C.-H.; SONG, J.; HONG, J-W. – Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 87 (2007) 81

LEE,H.H., HIAM,D., Corrosion resistance of galvanized steel. **Corrosion**, v. 45, n.10, p. 852-856, 1989.

LIMA NETO, P., SOUSA, A.O., NOGUEIRA, M.I.C., COLARES, R.P., Estudos da corrosão de eletrodepósitos de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co em meio de cloreto e de sulfato. In: 6º CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, Salvador Bahia, agosto de 2002.

LIN, C. S.; MESHII, M.; CHENG, C. C. Phase evolution in galvanneal coatings on steel sheets, ISIJ International, v.35, n.5, p.503-511, 1995a.

LIN,C.S., CHIOU,W.A., MESHII,M., Phase identification in galvanized coatings. In: 35° MWSP, Conference Proceedings, ISS-AIME, v. XXXI, p. 73-81, 1994.

LIN,C.S., MESHII,M., CHENG, C.C., Microstructural Characterization of galvanized coatings by transmission electron microscopy, **ISIJ International**, V. 35, n. 5, p. 494-502, 1995.

LIN,C.S., MESHII,M., Effect of steel chemistry on the microstructure and mechanical properties of commercial galvanized coatings. In: GALVATECH 95, Conference Proceedings, p. 477-484. 1995.

MAGNANI, M. Estudo da resistência ao desgaste e à corrosão de revestimentos metálico-cerâmicos aplicados na liga AA7050 mediante aspersão térmica oxidizável de alta velocidade (HVOF). 2008. 240 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

MARDER, A.R., The metallurgy of zinc-coated steel. **Progress in Material Science**, n. 45, p. 191-271, 2000.

MARQUES, R.J.A. *Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços IF revestidos Com Zinco e Ligas de Ferro-Zinco destinados à Indústria Automotiva*. 2008. 132f. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas)- Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais.

MARTINI, E. M. A.; MULLER, I. L. Characterization of the film formed on iron in borate solution by electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 42, p. 443-454, 2000.

MATERA, S., ZACCHETTI, N., Microstructural identification on Fe-Zn/steel interface of galvanized coatings, **Electroan. Microscopy**, ICEM 14, v. II, Cancun, México, aug-sep, 1998.

NAKAMORI, T., SHIBUYA, A. Effects of Galvanizing Conditions and Coating Weight on Powdering Resistance of Galvanized Steel Sheet. Corrosion-Resistant Automotive Sheet Steels: Chicago, Illinois, USA, v. 24-39, p. 139-148, 1988.

NEVISON.C.H., Corrosion of zinc, Metals Handbook, v. 13, ed.9, p.755-769.1992.

OLIVEIRA, C. R. *Caracterização Microestrutural de Revestimentos em Aços Galvanizados a Quente*. Belo Horizonte: Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia Metalúrgica e Minas da UFMG, 1999.

PARANHOS, Paranhos, R. M. V. - CARACTERIZAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS PRESENTES EM AÇO GALVANIZADO POR IMERSÃO A QUENTE COM TRATAMENTO METÁLICO DO REVESTIMENTO METÁLICO. Dissertação de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (2010).

PARANHOS, Paranhos, R. M. V. – AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO ATMOSFÉRICA DE AÇOS FOSFATIZADOS E PINTADOS PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO CIVIL. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (2002).

PENHA JR, F., Processos de aplicação de zinco. Palestra apresentada pela Companhia Mineira de Metais, maio, 2001.

PONTE, H. A. Fundamentos da Corrosão, Universidade Federal do Paraná , p.6, 2003.

QUEIROZ, F.M. *Caracterização Eletroquímica e Morfológica de Aço “Galvannealed” Comercial*. 2003. 126f. Tese (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.)- Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares.Autarquia associada à Universidade de São Paulo.

RENDAHL, B. O, Investigation of corrosion damage on cars of 1994-1997 year models, KI report 2001:8E, Korrosionsinstitutet Swedish Corrosion Institute, October, 2001.

ROBERGE, P. R. – Handbook of Corrosion Engineering. THE Mc-GRAW-HILL COMPANIES. New York, pp, 1139, 1999.

ROSA, P.C. *Estudo da eficiência de inibidores voláteis de corrosão para o aço Galvannealed*. 2009.113F. Tese (Mestrado em Química (Área de Concentração: Físico-Química)). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,

ROUT, T. K.; BANDYOPADHYAY, N.; VENUGOPALAN, T.; BHATTACHARJEE, D. Mechanistic interpretation of electrochemical behaviour of galvannealing coating in saline environment. *Corrosion Science*, v. 47, p. 2841-2854, 2005.

SHAFFER, J. S., PHILIP, A. M., MORRIS Jr., J.W. *The Micromechanisms of Surface Friction in Zinc Electrogalvanized Steel Sheets*. Proceeding of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), Tokyo: 1989, p.338-344.

SHAFFER, R. J., LUTZE, F. The New SAE Cyclic Corrosion Standard, J2334 – A Simulation in the Laboratory of Automotive Corrosive Environments” EUROCORR 2000.

STRAVOS, A. J., GAMBRELL, J.W., Hot dip coatings, *Metals Handbook*, v.13, ed.9, p.432-445, 1987

SUGIYAMA, M. Developments in steel characterization techniques, Nippon Steel Technical Report, n.69, p.1-6, April, 1996.

SZAUER, T. The corrosion inhibition of iron by amines and fatty acids placed in protective coatings. ***Corrosion Science***, v. 23, n. 5, p. 481-494, 1983.

TOWNSEND, H.E., JOHNSON, G.L., GRANT, R.G., COOK, D.C., Raman spectroscopy of the zeta phase Zinc-Iron intermetallic compound, ***Scripta Metallurgica et Materialia***, v. 31, n 11, p 1445-1447, 1994.

USIMINAS, suplemento 15, fev. 2000. Aços galvanizados, posição no Brasil e no mundo. ***Atualidades siderúrgicas***. Minas Gerais.

USIMINAS – Corrosão Atmosférica – Fascículo de Informação Técnica. 2ª Edição. Belo Horizonte, jan./1981.

VIEIRA, R. R. *Estudo sobre o desprendimento do revestimento de zinco em materiais galvanizados com liga de Fe-Zn*, Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós-Graduação da REDEMAT, UFOP, Maio, 2007.

YADAV, A.P., Katayama H., Noda K., Masuda H., Nishikata A.; Tsuru T., “ Effect of Fe-Zn alloy layer on the corrosion resistance of galvanized steel in chloride containing environments”, Corrosion Science, Shannon, 49 3716-31 2007.

ZHANG, X. G. A., GOODWIN, F. E. Software for Predicting Zinc Coating Life. International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, (GALVATECH), Brussels: 2001, p.311-316.

ZHANG, X. G.; BRAVO, I. C. – Electrochemical Stripping of Galvannealed Coatings on Steel. CORROSION, vol. 50, n. 4, pp. 308-327, March/1994.