

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

SARA MATTE MANHABOSCO

**Avaliação do comportamento corrosivo de aços galvanizados
utilizando microssondas eletroquímicas**

**Porto Alegre
2017**

SARA MATTE MANHABOSCO

**Avaliação do comportamento corrosivo de aços galvanizados
utilizando microssondas eletroquímicas**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia, modalidade acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Vice-Coordenador: Afonso Reguly

CIP - Catalogação na Publicação

Matte Manhabosco, SARA

Avaliação do comportamento corrosivo de aços galvanizados utilizando microsondas eletroquímicas / SARA Matte Manhabosco. -- 2017.

92 f.

Orientador: Luís Frederico Pinheiro Dick.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. Galvanização . 2. Microsondas eletroquímicas.
I. Pinheiro Dick, Luís Frederico , orient. II. Título.

SARA MATTE MANHABOSCO

**Avaliação do comportamento corrosivo de aços galvanizados
utilizando microssondas eletroquímicas**

Esta tese foi analisada e julgado adequado para a obtenção do título de doutor em Engenharia, na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Aprovado em: 07/04/2017

BANCA EXAMINADORA

Gerhard Hans Knörnschild (Doutor) – UFRGS

Célia Regina Tomachuk dos Santos Catuogno (Doutor) – USP

Roberto Moreira Schroeder (Doutor) – PUCRS

Dedico esta tese aos meus pais, Delamir e Leni, por todo suporte, educação e carinho em todos os momentos da minha vida. Ao meu grande amigo e namorado João Carlos Brancher Bertoncello, por estar sempre ao meu lado, meu maior incentivador.

AGRADECIMENTOS

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para que esse trabalho fosse realizado, o meu eterno agradecimento.

Ao meu orientador prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pelos ensinamentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

À minha irmã Taíse Matte Manhabosco que sempre foi uma segunda mãe. Muito obrigada pela motivação de sempre e por ter contribuído diretamente na execução deste trabalho.

Ao meu irmão Maicon Luís Matte Manhabosco por me cuidar e proteger tão bem desde que nasci.

À minha amiga de infância Pollyana Pizzutti pela amizade verdadeira.

À Engenheira Metalúrgica Corolina Boufleur Buboltz pela amizade, companheirismo e incentivo.

Aos colegas do Eletrocorr/UFRGS pelo apoio e descontração. Em especial à Andressa Mauss, Jhon Alexander Peñafiel Castro, Daniel Gerchman e Renato de Castro Valente, o meu agradecimento.

À CAPES pela provisão da bolsa de doutorado.

Viva como se fosse morrer amanhã.
Aprenda como se fosse viver para sempre.

Mahatma Gandhi

RESUMO

Revestimentos de zinco obtidos por imersão a quente têm sido amplamente utilizados em estruturas expostas em solos, águas naturais e atmosféricamente, devido a excelente resistência em meios de baixa agressividade. Nessas aplicações, as arestas de corte ficam expostas e estão mais susceptíveis à corrosão. Objetivando relacionar a microestrutura dos revestimentos com técnicas de microsondas eletroquímicas, para melhor entender os processos corrosivos de aços galvanizados, buscou-se uma nova metodologia para ampliar as fases e obter uma estrutura em camadas. Para a caracterização da morfologia dos revestimentos obtidos pelo processo de galvanização por imersão a quente (*galvanized*, *galvannealed* e *galvalume*) utilizou-se microscopia óptica e eletrônica de varredura com microanálise. Para verificar e analisar os mecanismos de corrosão das fases presentes nos revestimentos de zinco de forma localizada empregou-se a técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET) e microcélula capilar (MEC), e de forma complementar, para identificar os produtos de corrosão formados utilizou-se micro difração de raios X (μ -DRX). Os resultados demonstraram que a metodologia empregada neste estudo é adequada para avaliar as fases de forma individual ou conectadas galvanicamente, e assim identificar as fases mais ativas durante os processos corrosivos. Os resultados obtidos por microcélula complementam os mapeamentos de densidade de corrente obtidos por eletrodo vibratório, mostrando que os intermetálicos permanecem estáveis após os ensaios e a região mais ativa é o revestimento não intemperizado (polido) próximo à interface aço/revestimento. O revestimento que apresentou melhor resistência à corrosão em soluções contendo cloreto foi o Zn55Al. O espectro μ -XRD para o revestimento *galvanized*, indica a presença das fases zincita e Fe- α sobre o aço IF (*interstitial free*), mostrando que sob condições de OCP a superfície de aço IF foi protegida pelo revestimento apesar da sua grande área. Esta precipitação pode ainda proteger áreas de aço expostas aonde o revestimento foi danificado por arranhões ou na aresta de corte.

Palavras-chave: Microsondas eletroquímicas. Micro difração de raios X. Aços galvanizados.

ABSTRACT

Hot-dip zinc coatings have been widely used in structures exposed to soils, natural water and atmosphere due to their excellent resistance in low aggressive media. In such applications, the cutting edges are exposed and more susceptible to corrosion. In order to correlate the microstructure of the coating with electrochemical microprobe techniques, a new methodology was developed to amplify the size of the phases and to obtain a layered structure. Optical microscopy and scanning electron microscopy were used to characterize the morphology of the coatings obtained by the hot dip galvanization process (*galvanized, galvanized e galvalume*). Scanning vibrating electrode technique (SVET) and capillary microcell (MEC) were used to identify and study the corrosion mechanisms of the phases present in zinc coatings. The corrosion products were identified by X-ray micro-diffraction (μ -XRD). The results demonstrated that the methodology employed in this study is adequate to evaluate the phases individually or galvanically connected, thus identifying the most active phases during the corrosive processes. The results obtained by microcell complement the current density mappings obtained by vibrating electrode, showing that the intermetallics remain stable after the analysis and the most active region is the not wedged coating near the steel/coating interface. The coating that showed the best corrosion resistance in solutions containing chloride was the Zn55Al. The μ -XRD spectrum for the galvanized coating indicates the presence of zincite and Fe- α on the IF steel (interstitial free), showing that under OCP conditions the IF steel surface was protected by the coating despite its large area. This precipitation can further protect exposed steel areas where the coating has been damaged by scratches or at the cutting edge.

Keywords: Electrochemical microprobe. Micro-diffraction of X-rays. Galvanized steel.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Etapas básicas do processo de galvanização por imersão a quente..... | 17 |
| Figura 2 – Estrutura típica do revestimento GI..... | 20 |
| Figura 3 – Diagrama de equilíbrio Fe-Zn..... | 22 |
| Figura 4 – Estrutura típica do revestimento GA..... | 23 |
| Figura 5 – Diagrama de fases Al-Zn..... | 25 |
| Figura 6 – Estrutura típica do revestimento Zn55Al | 26 |
| Figura 7 – Estrutura típica do revestimento Zn5Al | 27 |
| Figura 8 – Esquema com linhas equipotenciais de uma região anódica e de uma região catódica em um material exposto a uma solução condutora | 35 |
| Figura 9 – (a) Seção transversal esquemática e (b) imagem obtida por microscopia óptica do revestimento de topo..... | 40 |
| Figura 10 – Célula eletroquímica microcapilar | 41 |
| Figura 11 – Aparato experimental utilizado no SVET..... | 42 |
| Figura 12 – Esquema representativo da região e sentido de varredura | 43 |
| Figura 13 – GI: (a) topo 80x, (b) topo 500x e (c) seção transversal | 45 |
| Figura 14 – GA: (a) topo 1500x, (b) topo 5000x e (c) seção transversal..... | 46 |
| Figura 15 – Zn-55Al: (a) topo 500x, (b) topo 1500x e (c) seção transversal | 47 |
| Figura 16 – MEV/EDS da superfície do revestimento GI | 48 |
| Figura 17 – MEV/EDS da seção transversal do revestimento GI..... | 49 |
| Figura 18 – MEV/EDS da superfície do revestimento GA | 51 |
| Figura 19 – MEV/EDS da seção transversal do revestimento GA..... | 52 |
| Figura 20 – MEV/EDS da superfície do revestimento Zn55Al..... | 53 |
| Figura 21 – MEV/EDS da seção transversal do revestimento Zn55Al | 54 |

| | |
|---|----|
| Figura 22 Imagem obtida por microscopia óptica indicando as quatro regiões utilizadas nos ensaios com microssondas eletroquímicas..... | 55 |
| Figura 23 – Medidas de OCP utilizando microcélula capilar no aço IF (região 4) | 56 |
| Figura 24 – Transientes medidos nas regiões 1, 2, 3A e 3B em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl para o revestimento GI | 57 |
| Figura 25 – Transientes medidos nas regiões 1, 2, 3A e 3B em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl para o revestimento GA | 58 |
| Figura 26 – Imagem obtida por microscopia óptica para o revestimento GA mostrando a presença de trincas na fase delta | 59 |
| Figura 27 – Transientes medidos nas regiões 1, 2, 3A e 3B em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl para o revestimento Zn-55Al..... | 60 |
| Figura 28 – Curvas de polarização realizadas com a técnica de microcélula para as regiões 1, 3, 4 para o revestimento GI com velocidade de varredura: a) 10 mV/s e b) 1 mV/s em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl | 63 |
| Figura 29 – Curvas de polarização realizadas com a técnica de microcélula para as regiões 1 e 3 para o revestimento GA com velocidade de varredura: a) 10 mV/s e b) 1 mV/s em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl | 65 |
| Figura 30 – Curvas de polarização realizadas com a técnica de microcélula para as regiões 1 e 3 para o revestimento Zn55Al com velocidade de varredura: a) 10 mV/s e b) 1 mV/s em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl | 66 |
| Figura 31 – Espectros de μ -XRD em diferentes regiões da seção de baixo ângulo da amostra GI após 57h de imersão em NaCl 0,001 mol.L ⁻¹ : (a) Região 1 antes e (b) após imersão, (c) região 2, (d) região 3A, (e) região 3B e (f) região 4 após imersão..... | 71 |
| Figura 32 – Mapas de densidade de corrente para o revestimento GI em solução 0,01 mol.L ⁻¹ NaCl imediatamente após a imersão da amostra 0min-17min (a), 30min-47min (b), 1h-1h17min (c), 6h-6h17min (d), 12h-12h17min (e) e 24h-24h17min (f)..... | 73 |

- Figura 33 – Mapas de densidade de corrente para o revestimento GA em solução 0,01 mol.L⁻¹ NaCl imediatamente após a imersão da amostra 0min-16min (a), 30min-46min (b), 1h-1h16min (c), 6h-6h16min (d), 12h-12h16min (e) e 24h-24h16min (f).....74
- Figura 34 – Mapas de densidade de corrente para o revestimento Zn55Al em solução 0,01 mol.L⁻¹ NaCl imediatamente após a imersão da amostra 0min-13min (a), 30min-43min (b), 1h-1h13min (c), 6h-6h13min(d), 12h-12h13min (e) e 24h-24h13min (f).74
- Figura 35 - (a) Imagem de microscopia óptica da seção de baixo ângulo do revestimento GI em solução 0,01 mol.L⁻¹ NaCl e os mapas de densidade de corrente nos intervalos de tempo (b) 0min-15min, (c) 30min-45min, (d) 1h-1h15min, (e) 2h-2h15min, (f) 2h30min-2h45min e (g) 25h-25h15min.....76
- Figura 36 – Mapas de densidade de corrente na seção de baixo ângulo do revestimento GA em 0,01 mol.L⁻¹ NaCl nos intervalos de tempo (a) 0min-18min, (b) 30min-48min, (c) 1h-1h18min, (d) 6h-6h18min, (e) 12h-12h18min, (f) 24h-24h18min.....77
- Figura 37 – Mapas de densidade de corrente na seção de baixo ângulo do revestimento Zn55Al em 0,01 mol.L⁻¹ NaCl (a) 0min-17min, (b) 30min-47min, (c) 1h-1h17min, (d) 6h-6h17min, (e) 12h-12h17min, (f) 24h-24h17min.78

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Características e propriedades do sistema Zn-Fe | 24 |
| Tabela 2 – Composição química dos aços IF (% em peso) | 38 |
| Tabela 3 – Espessura das chapas (em milímetro) | 38 |
| Tabela 4 – Composição química da superfície do revestimento GI (% at.) | 49 |
| Tabela 5 – Composição química da seção transversal do revestimento GI (% at.) .. | 50 |
| Tabela 6 – Composição química da superfície do revestimento GA (% at.) | 51 |
| Tabela 7 – Composição química da seção transversal do revestimento GA (% at.) .. | 52 |
| Tabela 8 – Composição química da superfície do revestimento Zn55Al (% at.) | 53 |
| Tabela 9 – Composição química da seção transversal do revestimento Zn55Al (% at.) | 54 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ζ – fase zeta

δ – fase delta (FeZn_7)

Γ – fase gama ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$)

η – fase eta (zinco puro)

E – potencial

E_{pit} – potencial de pite

EDS – microanálise por espectroscopia de raios X por dispersão de energia

GA – *galvannealed*

GI – *galvanized iron* ou aço galvanizado comum ou Zn-0,2%Al

HD-Zn – galvanização por imersão a quente (*hot-dip zinc coatings*)

i – densidade de corrente

IF – aço livre de elementos intersticiais (*interstitial free*)

LCC – Custos do ciclo de vida (*life cycle cost*)

MEC – célula eletroquímica microcapilar

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MO – microscopia óptica

OCP – potencial de circuito aberto

T – temperatura

t – tempo

SCE – eletrodo saturado de calomelano (*saturated calomel electrode*)

SECM – microscópio eletroquímico de varredura (*scanning electrochemical microscopy*)

SHE – eletrodo padrão de hidrogênio (*standard hydrogen electrode*)

SVET – técnica de varredura por eletrodo vibratório (*scanning vibrating electrode technique*)

VC – voltametria cíclica

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 15 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1. Revestimentos de zinco obtidos por galvanização a quente..... | 17 |
| 2.1.1. Revestimento Zn-0,2Al (GI – <i>galvanized iron</i>) | 19 |
| 2.1.2. Revestimento GA (<i>galvannealed</i>) | 20 |
| 2.1.3. Revestimento Zn-55Al (<i>galvalume®</i>) | 24 |
| 2.1.4. Outros revestimentos a base de zinco..... | 26 |
| 2.2. Mecanismos de proteção dos revestimentos de zinco | 28 |
| 2.2.1. Corrosão do zinco puro | 29 |
| 2.2.2. Corrosão das ligas de zinco..... | 30 |
| 2.3. Aço IF..... | 31 |
| 2.4. Microsondas eletroquímicas..... | 32 |
| 2.4.1. Célula eletroquímica microcapilar (MEC) | 33 |
| 2.4.2. Técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET) | 33 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 38 |
| 3.1. Materiais utilizados | 38 |
| 3.2. Preparação das amostras | 39 |
| 3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV - EDS)..... | 40 |
| 3.4. Célula eletroquímica microcapilar (MEC) | 40 |
| 3.5. Micro difração de raios X (μ-DRX) | 41 |
| 3.6. Técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET)..... | 42 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 44 |
| 4.1. Análise dos revestimentos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 44 |
| 4.2. Microanálise elementar por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV/EDS)..... | 48 |
| 4.3. Microcélula capilar..... | 54 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3.1. Potencial de circuito aberto (OCP) | 55 |
| 4.3.2. Voltametria cíclica (VC) | 61 |
| 4.4. Micro difração de raios X (μ-DRX) | 67 |
| 4.5. Técnica de varredura por eletrodo vibratório – SVET | 72 |
| 4.5.1. SVET na superfície dos revestimentos como recebido (TOPO) | 72 |
| 4.5.2. SVET das amostras lixadas em baixo ângulo | 75 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 80 |
| REFERÊNCIAS..... | 82 |

1. INTRODUÇÃO

A grande concorrência no mercado exige produtos de alta durabilidade e de alta qualidade, buscando-se para estruturas metálicas de alto valor a diminuição dos custos do ciclo de vida (LCC - *Life Cycle Cost*), principalmente minimizando problemas relacionados à corrosão e aumentando a durabilidade destas estruturas. Com este propósito, revestimentos de zinco são utilizados há bastante tempo para a proteção de ligas ferrosas, em especial aços de baixo carbono que apresentam altas taxas de corrosão em meios pouco agressivos, como no caso do solo, em águas naturais e na corrosão atmosférica [1-3].

Os revestimentos de zinco possuem ampla gama de aplicações, que se estendem por vários segmentos da indústria como a indústria de implementos agrícolas, petrolífera, energia, automobilística, estruturas metálicas para construção civil, entre outras. Nestas aplicações, as arestas de corte (*cut edge*) do aço revestido geralmente ficam expostas e sofrem corrosão localizada. Existem poucos estudos com o objetivo de compreender o comportamento único e combinado das diferentes regiões do revestimento, e geralmente estão relacionados à aresta de corte [4-11]. Em todos esses casos, apenas a seção transversal perpendicular do aço revestido foi exposta. Assim, a espessura característica de cada camada de revestimento estava abaixo da resolução lateral das técnicas de varredura por eletrodo vibratório (SVET) e microcélula capilar (MEC).

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar a morfologia de revestimentos galvanizados utilizando microscopia óptica e eletrônica de varredura com microanálise. Serão analisados alguns dos principais revestimentos utilizados na indústria automobilística: Zn-0,2Al (*galvanized*), Zn-Fe (*galvannealed*) e Zn-55Al (*galvalume*) obtidos pelo processo de imersão a quente. Utilizou-se técnicas de microsondas eletroquímicas (SVET e MEC) para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos em solução contendo cloreto, e de forma complementar a técnica de micro difração de raios X (μ -DRX), utilizada para identificar os produtos de corrosão. Para analisar os mecanismos de corrosão das fases presentes nos revestimentos de zinco de forma localizada e conectadas galvanicamente, lixou-se

amostras em seção de baixo ângulo para aumentar as fases e estudar a corrosão em estruturas em camadas, empregando as técnicas citadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

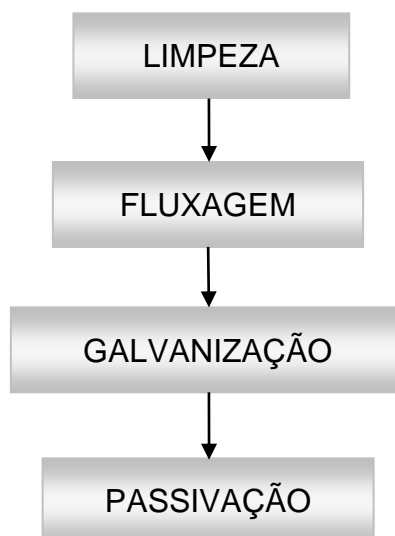
2.1. Revestimentos de zinco obtidos por galvanização a quente

O zinco é um dos metais mais utilizados para revestir ou galvanizar produtos metálicos devido a sua excelente proteção contra a corrosão em diversas condições atmosféricas e de proteger galvanicamente o aço [2,12]. Industrialmente, o zinco pode ser aplicado sobre o aço por eletrodeposição, aspersão térmica ou por imersão a quente (HD-Zn, *hot-dip zinc coating*), de forma contínua ou por batelada. Neste trabalho serão abordados somente revestimentos obtidos pelo processo de galvanização por imersão a quente.

Os principais elementos de liga do zinco nos processos de imersão a quente são o alumínio, o silício e mais recentemente o magnésio. Estes elementos dão origem aos revestimentos comerciais [13], destacando os revestimentos Zn-0,2Al (GI), *galvannealed* (GA), Zn-5Al (*galfan*), Zn-55Al (*galvalume*) e Zn-Al-Mg (*magnélis*).

A galvanização por imersão a quente é um processo de extrema versatilidade de aplicações (agrícola, automobilística, civil etc.). A Figura 1 mostra as quatro etapas básicas do processo de galvanização por imersão a quente.

Figura 1 – Etapas básicas do processo de galvanização por imersão a quente



Etapa de limpeza

O material a ser galvanizado deve ser cuidadosamente limpo, a fim de eliminar óxidos e sujidades da superfície que possam interferir na qualidade do revestimento. A etapa de limpeza é subdividida em desengraxe e decapagem. No desengraxe as peças são imersas em uma solução alcalina contendo carbonatos, fosfatos, detergentes, etc. para remover substâncias orgânicas, como óleos e graxas [14]. A temperatura normalmente utilizada é próxima a 80 °C e o tempo de imersão varia entre 1 min e 20 min, dependendo do tipo e grau de contaminação do material. A decapagem tem como objetivo remover óxidos presentes na superfície do material. As peças são imersas em banhos de soluções ácidas, geralmente utilizando solução de ácido clorídrico entre 15% e 17%, em temperatura ambiente, contendo inibidores da corrosão e do desprendimento de hidrogênio no ferro, evitando sua fragilização [15].

Etapa de fluxagem

O processo de fluxagem consiste na imersão do material em uma solução de sal de fluxo fundido (cloreto de zinco e cloreto de amônio) por um período de 1 min a 2 min e temperatura entre 65 °C a 80 °C, formando uma fina película que dissolve os traços de sais e de óxidos de ferro presente na superfície do aço após a etapa de limpeza [16] e que também permite uma interação metalúrgica entre o zinco fundido e o aço.

Etapa de galvanização

A galvanização por imersão a quente consiste na imersão do metal em um banho de zinco, com temperatura e composição química específicas, dependendo do produto final. O ferro do substrato reage com o zinco fundido, formando as camadas que compõem o revestimento [13,16]. A espessura dos revestimentos galvanizados por imersão a quente pode variar de 7 µm a 125 µm, dependendo da aplicação final do produto [17-19].

Etapa de passivação

Passivação é um tratamento bastante utilizado para aumentar a vida útil dos revestimentos. É aplicado aos revestimentos de zinco devido às altas taxas de corrosão [20].

Este tratamento é realizado através da imersão do material zincado em um eletrólito contendo íons oxidantes, usualmente cromatos, para a formação da camada de conversão sobre o mesmo. O revestimento de zinco ao entrar em contato com o banho de cromatização forma uma camada gelatinosa que desidrata durante a secagem [21].

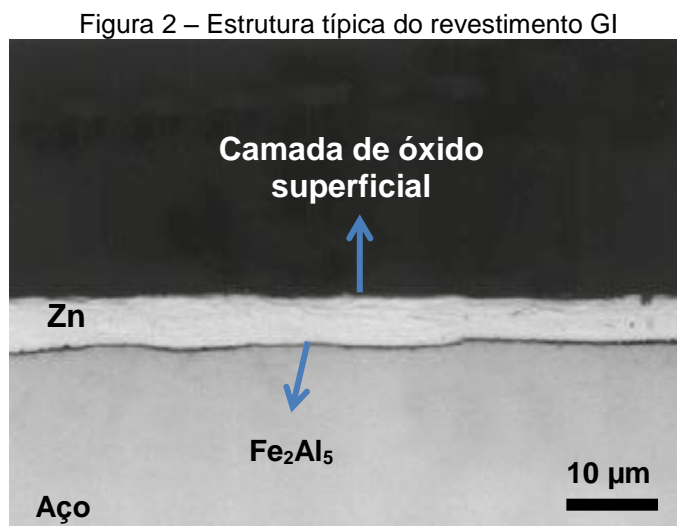
2.1.1. Revestimento Zn-0,2Al (GI – *galvanized iron*)

O aço galvanizado comum possui espessura de camada que varia de 5 a 20 μm [4] quando fabricado de forma contínua em chapas, chegando até 200 μm para peças e estruturas montadas (imersão em uma única etapa). É o revestimento de maior uso em dutos e chapas comuns.

Para obtenção do revestimento GI para indústria automobilística, a chapa de aço é imersa em um banho de zinco fundido durante 2 s a 4 s, na temperatura de 445 °C e 460 °C. As principais características deste revestimento são a alta qualidade superficial e relativa ductilidade.

É comum a adição de pequenas quantidades de alumínio para melhorar o brilho, reduzir a oxidação do banho de zinco e inibir a formação de compostos intermetálicos Fe-Zn (geralmente entre 0,15% e 0,3% em peso de Al). A presença deste elemento no banho promove a formação de compostos de ferro e alumínio (o alumínio é mais reativo com o ferro, quando comparado ao zinco). Ao final do processo de galvanização, obtém-se um revestimento que consiste basicamente em zinco puro (fase η), uma fina camada de óxido superficial e na interface

aço/revestimento uma fina camada intermetálica ferro-alumínio (Fe_2Al_5) que promove maior aderência do revestimento, ilustrado na Figura 2 [13].



Fonte: Adaptado de ArcelorMittal (2017)

2.1.2. Revestimento GA (*galvannealed*)

O processo de obtenção do revestimento GA é similar ao processo para obtenção do revestimento GI. As principais diferenças são o baixo nível de alumínio utilizado no banho de zinco fundido (normalmente entre 0,11% e 0,14%) e após a passagem da chapa de aço pela cuba de zinco, a chapa é submetida a um tratamento térmico de recozimento com temperatura controlada de 490 °C por aproximadamente 45 s [1]. Este processo tem como objetivo promover a difusão do ferro proveniente do substrato e o zinco do revestimento, formando fases intermetálicas do tipo Fe-Zn. É possível converter o revestimento de zinco em quatro fases de liga Fe-Zn distintas, conferindo ao produto melhores propriedades do que o material revestido apenas com zinco puro [22,23].

Entre as principais propriedades podemos citar [23,24]:

- ✓ O revestimento GA apresenta um desempenho superior aos demais revestimentos em casos de estampagem devido ao baixo coeficiente de fricção;

- ✓ A diferença de potencial entre o revestimento e o aço é menor, protegendo catodicamente com menor consumo do revestimento;
- ✓ A soldabilidade (solda ponto) do revestimento GA é semelhante à de uma chapa não revestida, devido à dureza e o ponto de fusão do revestimento (maior vida útil dos eletrodos).

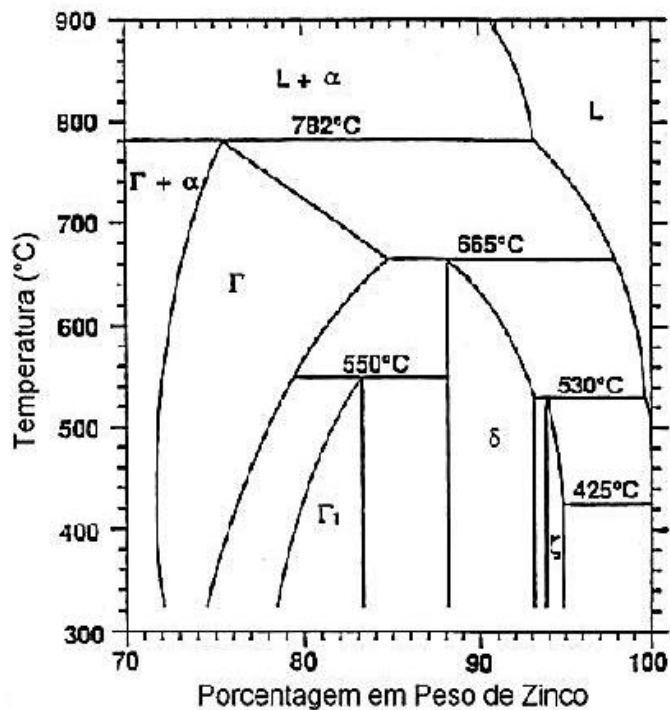
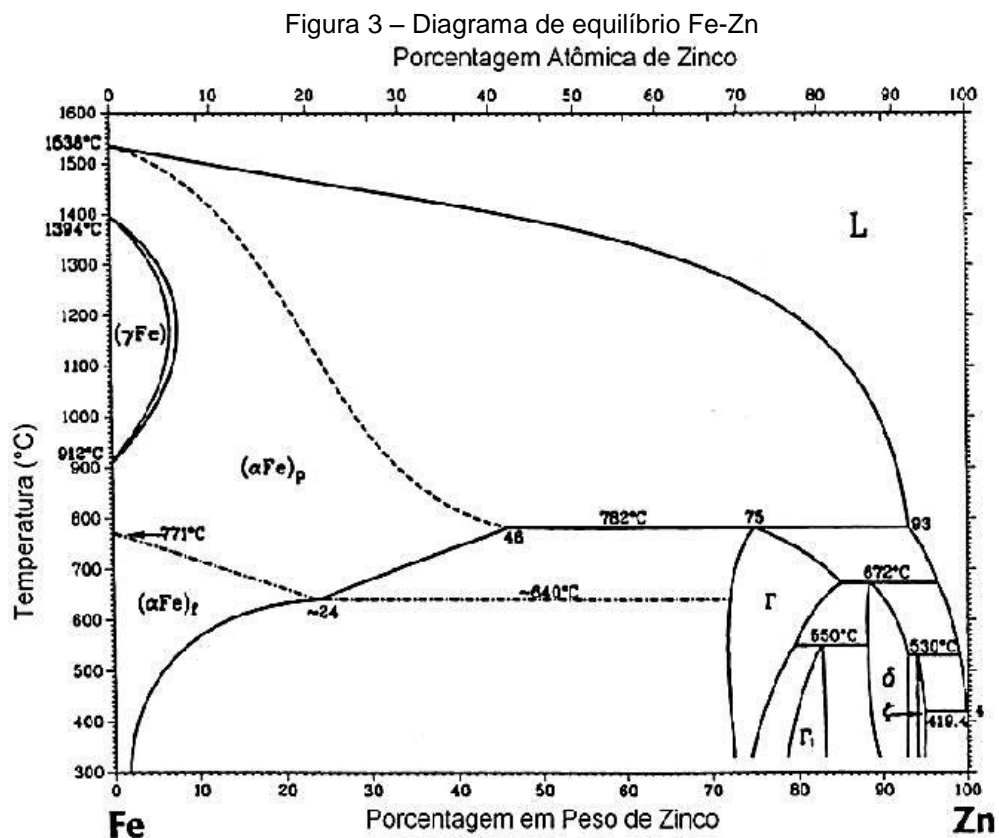
Para controlar e prever a microestrutura das camadas galvanizadas é necessário entender as transformações de fase que ocorrem na interface entre o aço e o zinco líquido. Torna-se difícil este entendimento devido a diversos fatores que envolvem o processo de formação do revestimento. Os principais fatores estão listados abaixo [13]:

- ✓ Diversas reações acontecem ao mesmo tempo, incluindo dissolução do aço pelo zinco, solidificação da liga de zinco líquido, transformações de fase por difusão em estado sólido, solidificação isotérmica dos componentes intermetálicos;
- ✓ Muitas vezes a frente de transformação se torna instável e não é mais controlada pelo equilíbrio termodinâmico;
- ✓ A velocidade das reações é muito rápida.

As transformações são governadas pela difusão do zinco no substrato de ferro, mas o ferro também se difunde (com menor taxa de difusão) através das camadas de compostos intermetálicos Zn-Fe. A presença e distribuição destes compostos no revestimento é o que caracteriza o GA. A formação do revestimento e a espessura são atribuídas a diversos fatores como composição química do banho e do substrato de aço, tempo de imersão, temperatura, taxa de resfriamento e rugosidade do substrato [13,25].

Ao imergir o aço no zinco fundido na típica temperatura de galvanização (entre 450 °C e 490 °C), de acordo com o diagrama de equilíbrio Zn-Fe, formam-se

as seguintes fases: gama (Γ), gama1 (Γ_1), delta (δ), zeta (ζ) e eta (η) [13]. O diagrama mais amplamente aceito é o de *Kubachewski* (Figura 3) [25].



Fonte: KUBACHEWSKI (1985)

A seguir estão descritas as fases intermetálicas de Fe-Zn encontradas em camadas galvanizadas por imersão a quente:

A fase gama (Γ) forma-se a partir de uma reação peritética a 782 °C entre a fase Fe- α e o líquido, apresentando uma solubilidade entre 23% e 28% em peso de ferro na temperatura de 450 °C [13].

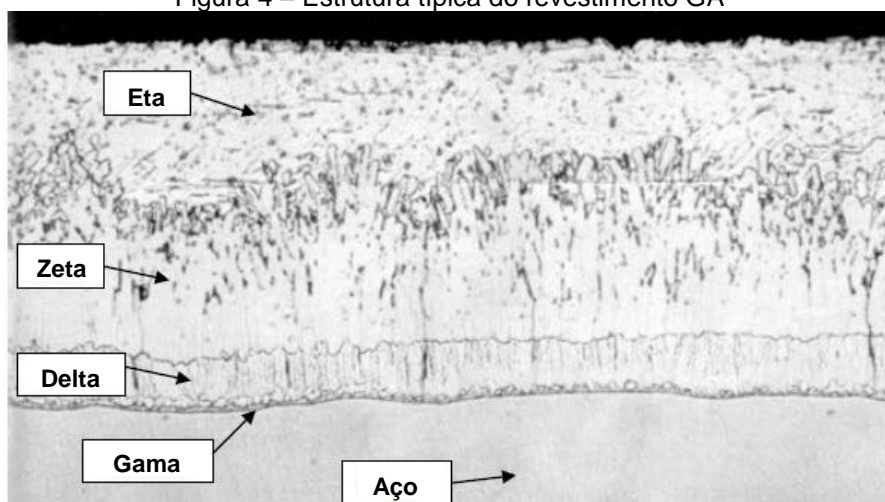
A fase gama 1 (Γ_1) forma-se a partir da reação peritetóide entre a fase gama e a fase delta, em uma temperatura aproximada de 550 °C [27]. Aparece na forma de uma camada ininterrupta entre as camadas gama e delta. Esta, normalmente ausente em revestimentos comerciais, pode ser formada após um tratamento térmico em baixas temperaturas por períodos longos [13].

A fase delta (δ) apresenta morfologia colunar, resultante do crescimento preferencial perpendicular ao plano basal da sua estrutura hexagonal, por ataque peritético da fase gama pelo zinco líquido. Depois de certo tempo surgem trincas ao longo deste plano basal na fase delta que podem se estender pela fase zeta [26].

A fase zeta (ζ) é formada a partir da reação peritética entre a fase delta (δ) e o zinco líquido a aproximadamente 530 °C. Contém em sua composição entre 5% e 6% em peso de ferro [13].

A estrutura típica de um revestimento *galvannealed* está indicada na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura típica do revestimento GA



Fonte: Adaptado de IZA India (2017)

A formação das fases ocorre na interface Zn-Fe imediatamente após a imersão do aço no banho de zinco líquido. Inicialmente com a fase zeta, seguida pela fase delta e por último a nucleação da fase gama. A nucleação e o crescimento preferencial da fase zeta estão relacionados com sua estrutura cristalográfica, mais simples que as demais fases intermetálicas [13,29]. As características e propriedades das fases do sistema Zn-Fe estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características e propriedades do sistema Zn-Fe

| Fase | Sistema Cristalino | Teor de Ferro (% massa) | Fórmula Química Aproximada | Dureza (HV) |
|---------------------|--------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------|
| η (eta) | Hexagonal | < 0,03 | Zn | 37 |
| ζ (zeta) | Monoclínico | 5 – 6 | FeZn ₁₃ | 270 |
| δ_1 (delta) | Hexagonal | 7 – 12 | FeZn ₇ | 450 – 470 |
| Γ_1 (gama 1) | CFC | 17 – 19 | FeZn ₄ | 500 – 550 |
| Γ (gama) | CCC | 23 – 28 | Fe ₃ Zn ₁₀ | 450 |
| Fe- α | CCC | 95 | Fe | 150 |

Fonte: GUTTMANN (1994)

Para a indústria automobilística, o revestimento *galvannealed*, é constituído principalmente da fase intermetálica delta e as melhores propriedades do revestimento são conseguidas com teores de ferro entre 10% e 11% [22].

Se comparado ao revestimento *galvanized* (GI), o GA possui melhor desempenho em casos de estampagem devido ao menor coeficiente de fricção (menor ductilidade dos intermetálicos Γ , Γ_1 , δ e ζ facilitando o escoamento do metal entre a matriz e o punção [24].

2.1.3. Revestimento Zn-55Al (*galvalume*®)

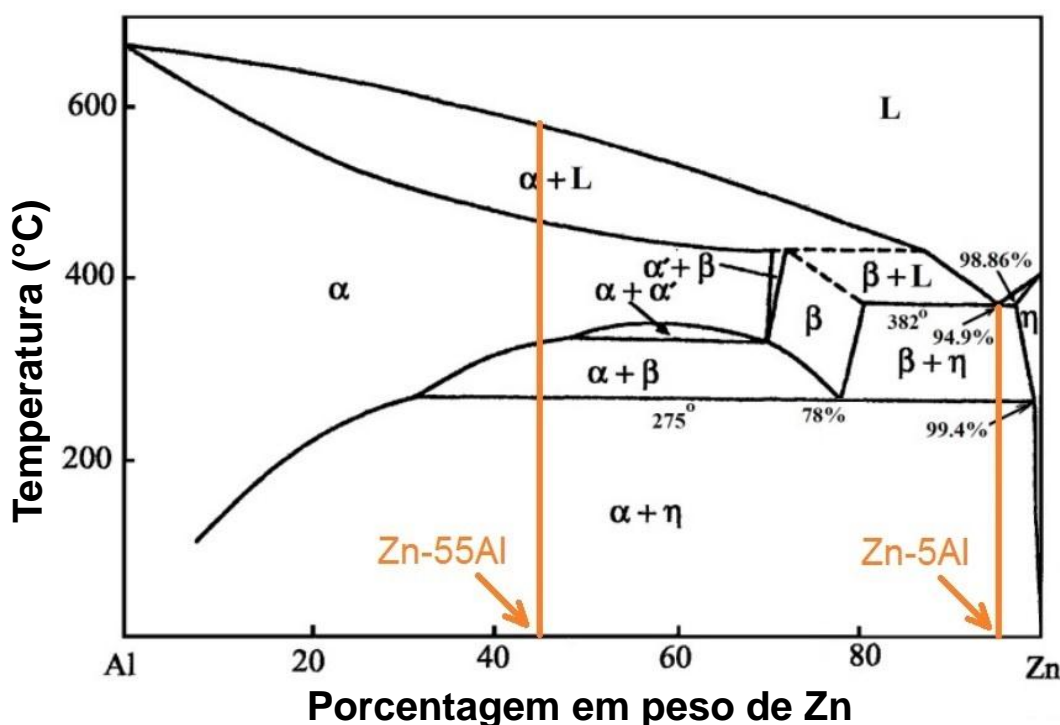
É um revestimento a base de zinco e alumínio produzido comercialmente pela primeira vez em 1972, nos Estados Unidos, com a marca registrada *galvalume*®.

Existem diferentes nomes comerciais incluindo *zincalume*, *aluzink*, *aluzinc*, *zalutite*, *algafort* e *alugalva* [13,26].

O revestimento Zn-55Al é obtido a partir de um banho de metais fundidos composto por 55% de alumínio, 43,4% de zinco e 1,6% de silício [19,30]. A temperatura do banho é mantida a uma temperatura aproximada de 600 °C [31], consideravelmente maior que a temperatura do zinco fundido para produção dos revestimentos GA e GI.

A partir do diagrama de fases Al-Zn (Figura 5) [32], pode-se observar que o revestimento Zn-55Al possui uma fase rica em alumínio (α), que é a primeira fase a solidificar e representa cerca de 80% do volume da camada. O restante da camada é formado por uma fase interdendrítica rica em zinco (β) e precipitados de silício, na maioria das vezes, na região interdendrítica.

Figura 5 – Diagrama de fases Al-Zn

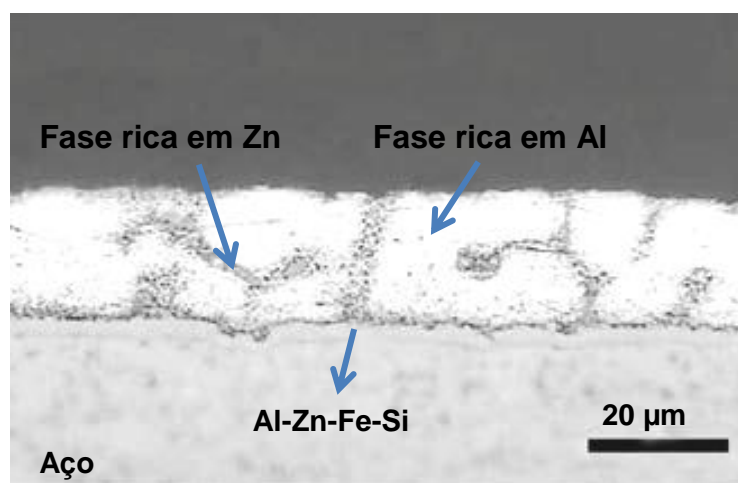


Fonte: Adaptado de Guttman (1994)

O silício tem a função de controlar a reação entre o alumínio e ferro e evitar o crescimento da camada de intermetálicos frágeis (Al-Fe). Na interface entre o

substrato de aço e o revestimento uma camada intermetálica quaternária constituída de Al-Zn-Fe-Si é formada. Essa camada proporciona excelente aderência entre a camada de revestimento e o aço-base [26,33]. A estrutura típica deste revestimento está apresentada na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura típica do revestimento Zn55Al



Fonte: Adaptado de ArcelorMittal (2017)

Entre diversas aplicações, o Zn-55Al é utilizado na construção civil (telhas, coberturas), agricultura (silos, galpões), linha branca (lavadoras, refrigeradores) e indústria automobilística (escapamentos, suportes de assento, bandejas de assoalho e devido a alta refletividade térmica é utilizado como defletores de calor, tampas protetoras de freios) [35].

2.1.4. Outros revestimentos a base de zinco

Revestimento Zn-5Al (*galfan*®)

O revestimento *galfan* é obtido por um processo contínuo de imersão a quente num banho de metal fundido constituído por cerca de 5% de alumínio e 95% de zinco. De acordo com o diagrama de fases Al-Zn, tem-se uma liga eutética de baixo ponto de fusão [36].

A microestrutura é caracterizada por uma matriz eutética de alumínio, regiões espalhadas de zinco primário e uma fina camada de intermetálico na interface revestimento-aço que proporciona excelente aderência (Figura 7). A camada de liga intermetálica que se forma entre o revestimento e o substrato de aço é um composto ternário muito fino de Al-Fe-Zn.



Fonte: Adaptado de ArcelorMittal (2017)

A presença do alumínio no revestimento faz com que o *galfan* seja significativamente mais resistente à corrosão do que aço galvanizado. Em espessuras de 10 μm a 25 μm , mais usado na Europa, tem resistência à corrosão superior ao GI e a ductilidade necessária para processos de conformação profunda sem rompimento da camada. Por isto se pode empregá-lo sem pintura em exposições atmosféricas e no solo, da mesma forma que o *galvalume* [36].

Devido à sua estrutura eutética e a camada intermetálica, é um revestimento dúctil apropriado para operações de estampagem profunda, sem o risco de rachaduras ou delaminação do revestimento. A proteção galvânica é similar ao galvanizado, mas possui resistência à corrosão melhorada na maioria dos ambientes [37]. Este revestimento possui diversas aplicações, entre elas, construção civil, eletrodomésticos e indústria automobilística [36].

Revestimentos Zn-Al-Mg

Ainda pouco conhecido, o *magnelis*® é um revestimento metálico composto por zinco (93,5%), alumínio (3,5%) e magnésio (3%), obtido pelo processo de imersão a quente. Comparado com outros processos de galvanização é capaz de aumentar em até 10 vezes a proteção do aço. O magnésio cria uma camada estável e durável ao longo de toda a superfície e confere ao revestimento melhor resistência à corrosão em ambientes severos (presença de cloretos e amoníaco) e também a capacidade de auto regeneração (*self-healing*) nas bordas expostas (forma uma fina película de Zn-Mg) [38].

Os revestimentos *magnelis* podem ser utilizados em diversas aplicações, tais como, construção (perfis, elementos estruturais, fachadas, bandejas de cabos, elementos de aço expandido, moldes para elementos de concreto), obras engenharia civil (plataformas para estacionamentos, painéis para tapumes com isolamento acústico), setor agrícola e celeiro (armazenamento de grãos, estruturas para estufas), aplicações para estradas e ferrovias (equipamentos de proteção e segurança) [38].

2.2. Mecanismos de proteção dos revestimentos de zinco

A proteção conferida ao aço pelos revestimentos a base de Zn e suas ligas envolvem basicamente os três mecanismos [39]:

- ✓ Efeito barreira devido à camada de revestimento que protege o metal do contato com o ambiente corrosivo;
- ✓ Proteção galvânica ou por ânodo de sacrifício. Quando o revestimento sofre algum dano mecânico expondo o substrato que é mais nobre que o zinco, então o zinco se corrói para proteger o substrato exposto;
- ✓ Ação protetora adicional devido à formação de produtos de corrosão que se acumulam na área danificada [40].

2.2.1. Corrosão do zinco puro

A corrosão específica do Zn em meios contendo haletos (Cl^- , Br^- , F^- , I^-) se dá por corrosão localizada. Logo, a proteção do aço eventualmente exposto em condições atmosféricas úmidas e em águas naturais, ou mesmo no solo, se dá pela corrosão por pites do revestimento. Miao *et al.* [41] verificaram em $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl que o potencial de pite (E_{pit}), dos revestimentos GI, Zn5Al e Zn55Al tem um valor mínimo constante de $\approx -0,92 \text{ V}$ (SCE, *saturated calomel electrode*) em pH's de 4 a 10. Para pH's mais ácidos ou mais básicos do que neste intervalo, E_{pit} assume valores mais altos, chegando a $+0,15 \text{ V}$ (SCE).

Nos valores de pH de maior susceptibilidade ao pite (em torno do pH 7) E_{pit} diminui quase que linearmente com o aumento da concentração de íon cloreto no intervalo de $0,1 \text{ M}$ a $0,9 \text{ M Cl}^-$. Isto foi atribuído à adsorção competitiva do Cl^- com outros ânions protetores como o nitrato e o carbonato, que evitam a penetração do cloreto até a superfície do Zn [41]. Outros ânions que provocam corrosão por pites do Zn puro são o Br^- , I^- , F^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} e CH_3COO^- e, para todos estes ânions agressivos foi observada uma diminuição de E_{pit} com o aumento da temperatura do meio [41-43].

Dependendo da composição do meio corrosivo envolvendo a presença de cloretos e de CO_2 dissolvido, diferentes produtos de corrosão têm sido propostos para explicar a passivação da superfície do Zn puro. Sob condições atmosféricas, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ amorfo é formado, e em seguida, transforma-se a $\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$ que, finalmente, desidrata para zincita, ZnO [44-46], enquanto que em soluções de cloreto, a superfície é passivada por um hidroxicloreto $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou simonkolleita [41,47]. Chapas de aço eletro galvanizadas ou galvanizadas por imersão a quente (GI) também apresentam a formação de hidroxicloreto, $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ e ZnO , que, após exposições prolongadas formam adicionalmente hidroxicarbonatos de Zn, como a hidrozincita $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ [46,48].

2.2.2. Corrosão das ligas de zinco

Devido ao comportamento eletroquímico do par ferro-zinco, o revestimento GA proporciona excelente proteção contra a corrosão, mas, uma vez danificado, a dissolução do revestimento é acelerada, e uma taxa de corrosão do revestimento multicamadas é continuamente alterada [1].

A resistência à corrosão do *galvannealed* depende da composição e da estrutura das camadas intermetálicas de Fe-Zn [13,23]. A taxa de corrosão do revestimento é determinada pelas propriedades eletroquímicas das respectivas camadas intermetálicas no revestimento e, portanto, a caracterização do comportamento eletroquímico do revestimento multicamadas é necessária para uma compreensão do processo de corrosão do revestimento. Cada camada de intermetálicos no revestimento GA exibe diferente potencial eletroquímico [49,50]. Essas camadas são normalmente caracterizadas por uma variação do potencial de corrosão durante a dissolução do revestimento de zinco [1,49].

O *galvannealed* em contato com solução contendo íons cloreto acelera a corrosão do zinco, pois estes íons modificam a composição e a natureza do revestimento com a formação de cloretos de zinco que são mais solúveis e menos protetores. O cloreto é capaz de romper localmente o revestimento, dependendo da sua concentração e do pH da solução, surgindo a corrosão por pite [51].

McMurray [52] comparou o comportamento dos revestimentos *galfan* e Zn55Al em meio contendo cloretos com o revestimento GI, mais estudado. Observou que, de forma semelhante ao GI, no *galfan* o ataque ocorre principalmente por pites, enquanto que o Zn55Al é corroído pela dissolução seletiva do Zn. Palma *et al.* [53] também observaram a dissolução seletiva da fase β rica em Zn na corrosão atmosférica do Zn55Al, estendendo-se após períodos de exposição prolongados para as dendritas de Al- α . Por outro lado, Moreira e colaboradores [33] observaram a ocorrência de fases ricas em Al e Zn nos espaços interdendríticos, sendo a fase rica em Al preferencialmente atacada.

Revestimentos Zn55Al possuem resistência à corrosão atmosférica superior aos revestimentos galvanizados comuns, devido à ação combinada do alumínio e do zinco. O alumínio promove um efeito barreira (formação de uma camada protetora de óxido sobre o revestimento) e o zinco proteção galvânica (protege descontinuidades no revestimento e bordas expostas) [26].

O zinco, presente em menor volume no revestimento, corrói preferencialmente, até que a formação dos produtos de corrosão do zinco se acumulam nas regiões interdendríticas, formando uma barreira que bloqueia o acesso do eletrólito. Com o término do processo de corrosão da fase rica em zinco, a taxa de corrosão é comandada pela fase rica em alumínio, que compreende a maior parte do revestimento, resultando numa menor taxa de corrosão, típica do alumínio [54].

Comparado ao revestimento de zinco puro, estes revestimentos têm apresentado melhor comportamento de proteção contra corrosão atmosférica, [54], mais precisamente na presença de íons cloreto [55]. Estudos realizados em atmosfera industrial e rural concluem que a durabilidade e resistência à corrosão são melhoradas de duas a quatro vezes em comparação com os revestimentos de aço galvanizado convencional [53]. Mas em determinados meios alcalinos o *galvalume* apresenta menor resistência à corrosão e proteção catódica restrita [56].

2.3. Aço IF

O aço livre de elementos intersticiais (IF do inglês “*interstitial-free*”) foi projetado para obter uma excelente combinação entre estampabilidade e resistência mecânica. Tais propriedades são possibilitadas pelo controle de elementos intersticiais, como o carbono e nitrogênio, com a adição de elementos estabilizadores como o titânio, nióbio ou Ti-Nb, formando carbonetos, nitretos, sulfetos, carbonitretos e carbo-sulfetos.

Este aço é amplamente utilizado na indústria automobilística devido à sua ductilidade, isso reduz a fissuração e mantém a aderência do revestimento ao substrato de aço [57].

A excelente conformabilidade do aço IF fornece características importantes na fabricação de peças de difícil conformação para indústria automobilística. Esta classe apresenta: baixo limite de escoamento, alto valor do coeficiente de anisotropia e resistência ao fenômeno de envelhecimento [58].

Além da ampla utilização na indústria automobilística, esses aços são empregados na construção civil, tubos e perfis e linha branca.

2.4. Microssondas eletroquímicas

Métodos microeletroquímicos têm sido desenvolvidos para caracterizar de forma mais precisa os processos corrosivos locais. Técnicas baseadas em microssondas realizam o mapeamento de reações de oxirredução (SVET) [59-62], determinam as concentrações de espécies (SECM) em zonas ativas em uma microrregião e utilizaram a técnica de microcélula capilar (MEC) para investigar os fenômenos de corrosão [8].

As técnicas de varredura eletroquímica com alta resolução consistem basicamente de um microeletrodo sobre uma superfície metálica imersa, podendo estar no modo estático (*scanning reference electrode technique* - SRET) ou vibratório (*scanning vibrating electrode technique* - SVET), fornecendo mapas de corrente ou potencial na solução. Estas técnicas têm sido efetivas no monitoramento de muitos processos corrosivos [59-62]. Por SVET pode-se conhecer o fluxo iônico correspondente às reações catódicas e anódicas envolvidas no processo, isto é, a densidade de corrente local, permitindo a sua localização espacial e evolução com o tempo [61].

2.4.1. Célula eletroquímica microcapilar (MEC)

Muitos estudos utilizam técnicas eletroquímicas convencionais para estudar corrosão localizada, permitindo apenas um comportamento eletroquímico geral de um sistema. Para obter informações eletroquímicas locais, importante para compreender os fenômenos de corrosão, sistemas de microcélulas eletroquímicas têm sido empregados [8,63,64].

A microcélula eletroquímica, nada mais é do que um microcapilar que será preenchido com a solução de interesse. A técnica utiliza uma célula de três eletrodos, eletrodo de referência, eletrodo de trabalho e contra eletrodo, sendo que a área exposta de análise é delimitada pelo diâmetro interno do capilar, considerando ainda o silicone de vedação utilizado para evitar o vazamento de solução [8].

Andreatta e colaboradores [65] publicaram um estudo sobre as aplicações da técnica, falando sobre as vantagens e desvantagens de utilizar microcapilares. A microcélula é um método excelente para investigar os fenômenos de corrosão quando combinado com outras técnicas, por exemplo, relacionar a microestrutura e o comportamento eletroquímico em microrregiões. Por outro lado, a técnica exige potenciostatos com boa resolução e eletrólitos altamente condutores para evitar quedas ôhmicas dentro do capilar.

Thébault *et al.* [8] utilizaram a técnica de microcélula capilar para estudar os mecanismos de proteção que ocorrem em arestas de corte em aço galvanizado. Verificaram que o mecanismo de proteção envolve não apenas proteção galvânica, mas também efeitos químicos resultantes dos produtos de corrosão.

2.4.2. Técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET)

Com a técnica SVET é possível detectar variações de potencial extremamente pequenas existentes no eletrólito próximo à superfície de materiais eletroquimicamente ativos. Estas variações de potencial (quedas ôhmicas) ocorrem

devido aos fluxos de correntes iônicas provocadas por reações que ocorrem na superfície destes materiais [66].

Por meio da vibração do eletrodo é possível medir repetidamente diferenças de potencial que existem na solução entre dois pontos sobre a superfície do material e por meio da Lei de Ohm obtêm-se a componente da corrente entre estes dois pontos. Considerando um quadrado sobre a superfície equipotencial com área de 1 cm² pode-se considerar que $I = i$, temos:

$$\Delta E = R \cdot I$$

$$i = \frac{\Delta E}{R}$$

A resistência é dada por:

$$R = \frac{d}{A\sigma}$$

Considerando $A = 1 \text{ cm}^2$:

$$R = \frac{d}{\sigma}$$
$$i = \sigma \cdot \left(\frac{\Delta E}{d} \right)$$

Onde:

I = corrente

i = densidade de corrente

d = amplitude de vibração do eletrodo

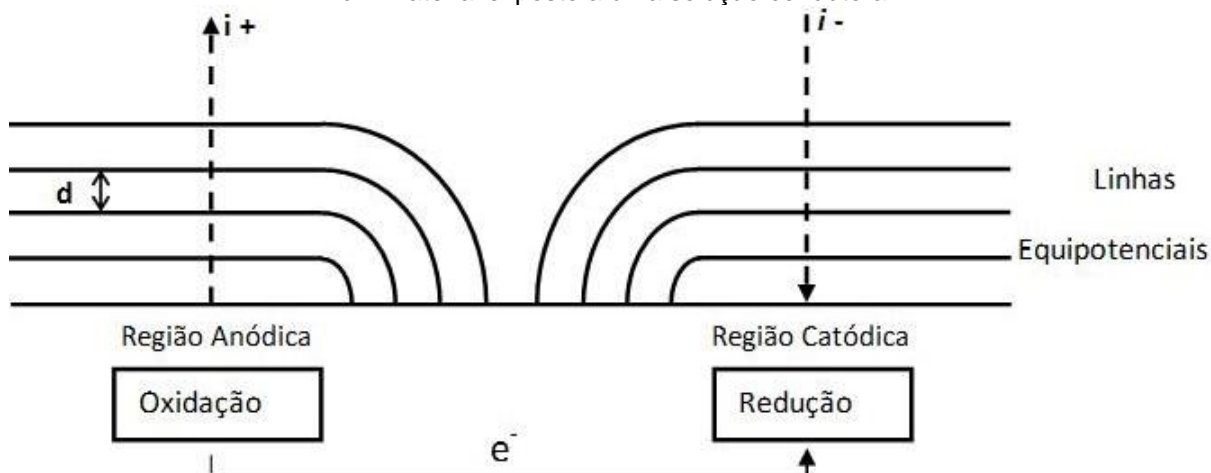
ΔE = diferença de potencial medida entre os pontos extremos de vibração

R = resistência

σ = condutividade local do eletrólito

Num processo corrosivo têm-se regiões catódicas sobre as quais ocorre redução e regiões anódicas onde ocorre a oxidação. A Figura 8 mostra as linhas equipotenciais destas regiões.

Figura 8 – Esquema com linhas equipotenciais de uma região anódica e de uma região catódica em um material exposto a uma solução condutora



Existem diversos estudos na literatura utilizando a técnica SVET. Para investigar corrosão localizada, corrosão galvânica, corrosão intergranular etc. [51]. Thébault *et al.* [6] investigaram os mecanismos de auto regeneração (*self-healing*) na aresta de corte de aços galvanizados por meio da técnica de varredura por eletrodo vibratório. Utilizando uma solução $0,03 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$, observaram que a corrente anódica estava localizada na região contendo zinco e a corrente catódica localizada na superfície do substrato de aço. Verificaram também, a formação de uma fina película de óxido formada sobre o aço nos estágios iniciais de corrosão, quando as densidades de correntes anódicas e catódicas estavam mais intensas.

Simões *et al.* [67] avaliaram o efeito de proteção de uma tinta rica em magnésio sobre a liga de alumínio AA2024-T3. Para esse estudo, utilizaram a técnica SVET para analisar a evolução de pites em função do tempo de imersão e SECM para detectar a reação de redução do oxigênio.

Marques *et al.* [9] estudaram a aresta de corte de aço galvanizado em função do pH. A técnica SECM foi utilizada para verificar as reações de oxirredução, enquanto que a técnica SVET permite identificar a atividade anódica do zinco

através do fluxo iônico. Os pesquisadores relataram que as duas técnicas apresentaram boa concordância dos resultados e são complementares, por outro lado eles descrevem que outras pesquisas são necessárias para elucidar os processos microscópicos que ocorrem no zinco.

Abaixo, algumas linhas de pesquisa do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (Eletrocorr/UFRGS) utilizando a técnica SVET:

1. Efeito da marcação a laser sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável ASTM F139. A técnica permitiu identificar zonas anódicas associadas a zonas afetadas pelo calor [68]. Um estudo similar avaliou o efeito da marcação a laser sobre a resistência à corrosão do aço martensítico M340. Verificou-se que a marcação a laser aumenta consideravelmente a dissolução da região afetada e diminui o potencial de pite devido ao empobrecimento de cromo por volatilização e oxidação na zona fundida pelo laser [69].
2. Avaliação do comportamento eletroquímico de junta dissimilar de alumínio soldada por fricção com mistura pela utilização da técnica SVET. Os autores verificaram nos mapas de correntes a nucleação preferencial de pites na região central da solda [70].
3. Para avaliar o comportamento corrosivo de chapas galvanizadas por imersão a quente associando SVET com deformação mecânica. Verificou-se haver uma deformação crítica, a partir da qual correntes catódicas e anódicas são medidas, caracterizando a ocorrência de fraturas no revestimento e início da proteção do aço pelo ânodo de sacrifício, isto é, o zinco. Estimou-se também as correntes envolvidas em função da deformação aplicada e do tipo de revestimento. Este ensaio mostrou-se decisivo para verificar a influência da deformação em processos corrosivos em chapas galvanizadas [71] e na corrosão sob tensão do aço API 5L X56 [72].
4. Corrosão do zinco puro em solos que contêm grandes quantidades de matéria orgânica (solos turfosos), em solução de cloreto de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com diferentes adições de ácidos húmicos [73].

5. Utilização da técnica SVET, de forma complementar, para avaliar a efetiva proteção conferida pelo zinco e suas ligas na proteção do substrato de aço. Para melhor avaliar, defeitos e descontinuidades nos revestimentos foram provocados através de riscos e solda ponto.

Muitas pesquisas utilizam microssondas eletroquímicas para obter informações sobre a atividade local e a evolução das reações eletroquímicas em um par ferro-zinco [74], para avaliar a aresta de corte de aços galvanizados [4-11], e também defeitos em aços galvanizados [75]. Porém, devido a espessura desses revestimentos, na ordem de poucos microns, essas técnicas mesmo que localizadas, não possuem resolução suficiente para obter informações precisas sobre as fases presentes nos aços galvanizados. Uma alternativa para estudar esses revestimentos é ampliando as fases, preparando a amostra em baixo ângulo ($\approx 1^\circ$) ao invés de preparar a 90° (seção transversal).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais utilizados

As chapas de aço revestidas por imersão a quente utilizadas neste estudo foram fabricadas pela ArcelorMittal Vega, localizada em São Francisco do Sul/SC. Os revestimentos utilizados são: Zn-0,2Al (GI), *galvannealed* (GA) e Zn-55Al. A composição química dos substratos (aço IF) foi fornecida pelo fabricante e está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química dos aços IF (% em peso)

| Amostra | C | Mn | P | S | Al | Si | N | Nb | Cu | Cr | Ni |
|---------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|
| GI | 0,0359 | 0,208 | 0,018 | 0,0063 | 0,040 | 0,007 | 0,0043 | 0,0007 | 0,005 | 0,016 | 0,004 |
| GA | 0,0372 | 0,216 | 0,015 | 0,008 | 0,029 | 0,004 | 0,004 | 0,0001 | 0,010 | 0,016 | 0,010 |
| Zn55Al | 0,0369 | 0,220 | 0,012 | 0,0049 | 0,033 | 0,005 | 0,0047 | 0,0016 | 0,007 | 0,014 | 0,007 |

As espessuras das chapas (substrato) foram medidas com um micrômetro externo de 0-25 mm com precisão de 0,001 mm da Mitutoyo. Os valores foram medidos em pelo menos 5 pontos para cada amostra e suas médias estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Espessura das chapas (em milímetro)

| Amostra | Espessura da chapa (mm) |
|---------|-------------------------|
| GI | 1,14 |
| GA | 0,77 |
| Zn-55Al | 0,49 |

3.2. Preparação das amostras

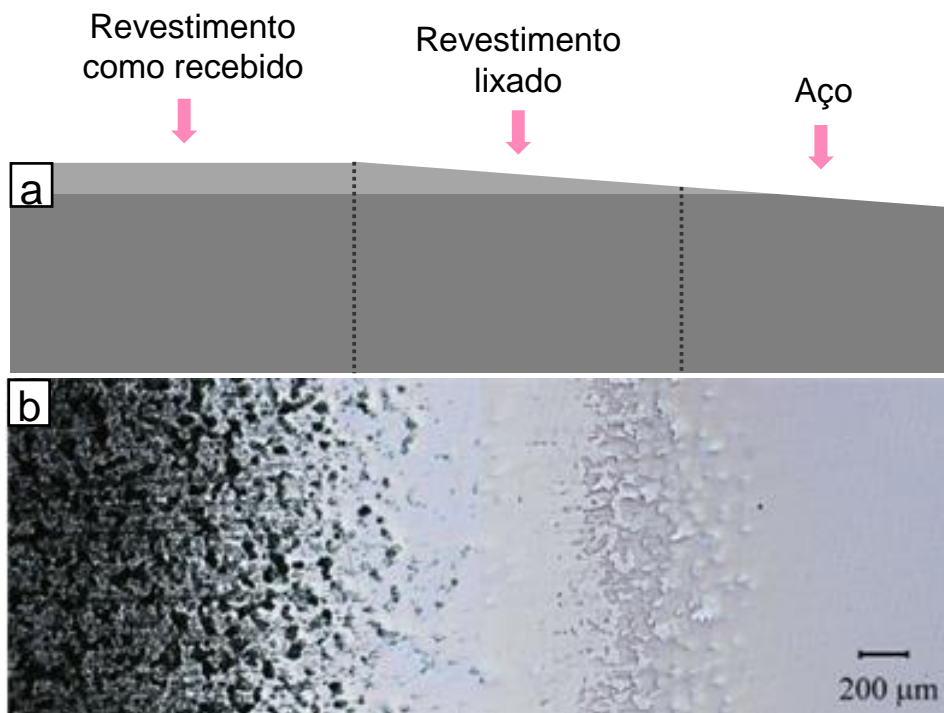
Para analisar as amostras em seção transversal, cortou-se os corpos de prova (aproximadamente 0,5 cm x 0,5 cm) com serra de ourives para reduzir tensões mecânicas e térmicas. O embutimento foi realizado com resina epóxi e curado em estufa a 60 °C durante 2 h. Após a cura total da resina, as amostras foram lixadas com lixas de carbetto de silício de granulometrias 400, 800, 1200, 2400 e 4000, polidas com pasta de diamante de 1 µm (JP-1, *Christensen Roder*), lavadas com água destilada, secas e armazenadas em dessecador sob vácuo.

Para os ensaios utilizando as técnicas SVET e MEC, as amostras foram cortadas com aproximadamente 1 cm² e lixadas em baixo ângulo para expor uma área maior das fases presentes nos revestimentos, ou seja, estrutura em camadas (já que os revestimentos variam de 7 µm a 20 µm de espessura) e assim, estudar as fases individualmente e em conjunto. Para este procedimento, aproximadamente um terço da amostra foi protegido com fita adesiva para preservar o revestimento e assim cuidadosamente lixadas na ordem de granulometria 1200, 2400 e 4000, polidas com pasta de diamante, limpas com água destilada e álcool, secas e armazenadas sob vácuo. Com esses cuidados, a seção transversal de baixo ângulo ($\approx 1^\circ$) permite a separação da maioria das fases, aumentando seu tamanho para dimensões que estão dentro da resolução lateral das técnicas empregadas SVET ($\approx 50 \mu\text{m}$) e MEC ($\approx 80 \mu\text{m}$).

Utilizando a metodologia descrita acima, obtêm-se um corpo de prova em camadas com as fases aumentadas (revestimento como recebido, revestimento lixado e aço), conforme ilustrado na Figura 9a.

É importante ressaltar que a espessura do revestimento diminui em direção a interface aço-revestimento lixado (seção transversal) de acordo com a Figura 9a. Por outro lado, tem-se um aumento significativo das camadas quando visualizado de topo, conforme mostrado na Figura 9b.

Figura 9 – (a) Seção transversal esquemática e (b) imagem obtida por microscopia óptica do revestimento de topo



3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV - EDS)

Os revestimentos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os equipamentos utilizados no Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul foram o microscópio *JEOL JSM 5800* acoplado a um equipamento de análise dispersiva de raios X (EDS) e o *JEOL JSM 6060*. Foram realizadas análises de topo e seção transversal.

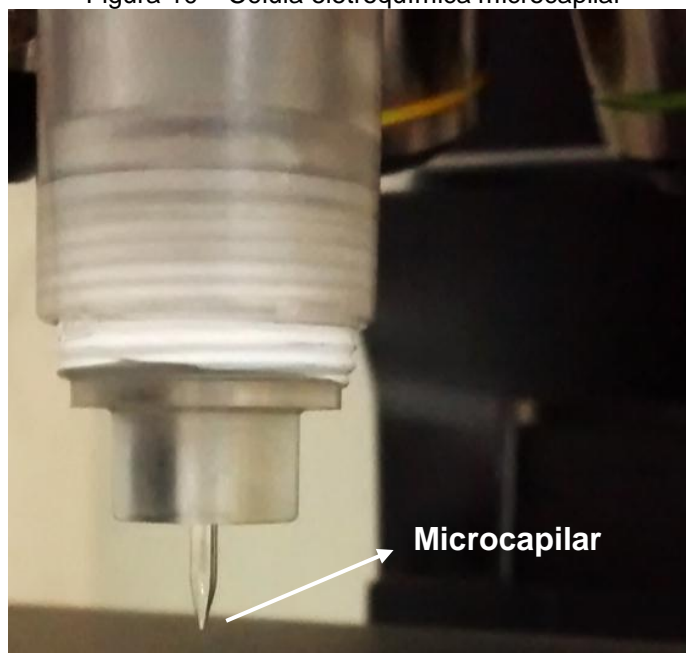
3.4. Célula eletroquímica microcapilar (MEC)

Avaliou-se o comportamento micro-eletroquímico de diferentes fases do aço galvanizado a quente com a da técnica de célula eletroquímica microcapilar. Esta consiste numa pequena ponta de vidro (microcapilar) acoplada a uma pequena célula de polimetil metacrilato com um volume $\approx 3,5$ mL (Figura 10) montado num

microscópio óptico. Um diâmetro de ponta capilar de 80 μm foi escolhido para avaliar de forma independente as camadas do revestimento. A célula e o microcapilar foram completamente cheios com o eletrólito para realizar os ensaios eletroquímicos utilizando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30.

Os ensaios foram realizados em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ utilizando um fio de platina como contra eletrodo e Ag/AgCl 3 mol.L⁻¹ em KCl ($E_{\text{Ag/AgCl}}$) como eletrodo de referência. As amostras tinham uma área total de aproximadamente 1 cm². A fim de aumentar o tamanho das regiões expostas do revestimento, as amostras foram cuidadosamente lixadas com lixas de carvão de silício num ângulo de cerca de 1° com a superfície original. As velocidades de varredura foram de 10 mV/s e 1 mV/s.

Figura 10 – Célula eletroquímica microcapilar



3.5. Micro difração de raios X ($\mu\text{-DRX}$)

A análise de superfície local foi realizada em cada região da amostra, ilustrada na Figura 9, em amostras lixadas antes e depois da imersão em solução de cloreto de sódio 0,001 mol.L⁻¹, durante 57 h. Para isso, foram utilizadas as seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV, *Zeiss EVO MA15*),

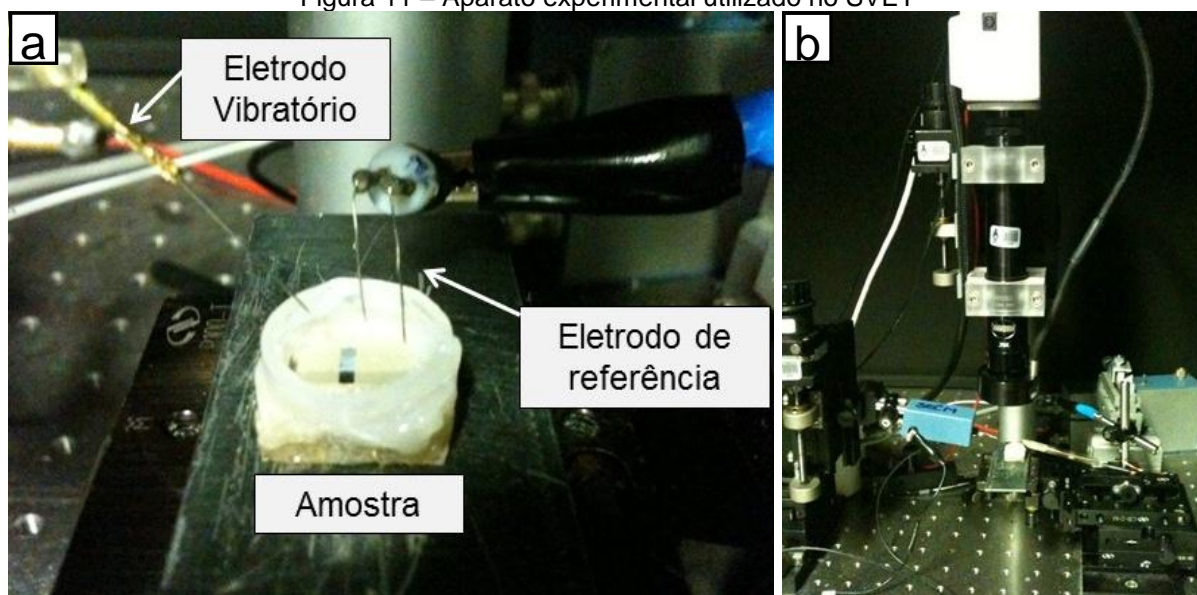
espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS, OXFORD, com energia de feixe de elétrons de 15 kV), micro difração de raios X (μ -XRD, *Bruker D8 Advance diffractometer*, radiação Cu-k, 0,03°/passo). Os padrões de μ -DRX foram analisados com a ajuda do software *Phillips X'Pert HighScore*.

3.6. Técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET)

Para avaliação do processo corrosivo foi utilizado um equipamento SVET da *Applicable Electronics Inc.* controlado pelo software ASET (*Science Wares Inc.*).

A Figura 11 mostra o aparato experimental utilizado para a realização das medidas, composto por célula, eletrodo vibratório (*MicroProbes for Life Science*), eletrodo de referência, eletrodo auxiliar (terra). Todos os eletrodos são fabricados com liga de platina-irídio (Pt-Ir) e a célula é de polipropileno com volume aproximado de 0,6 mL.

Figura 11 – Aparato experimental utilizado no SVET

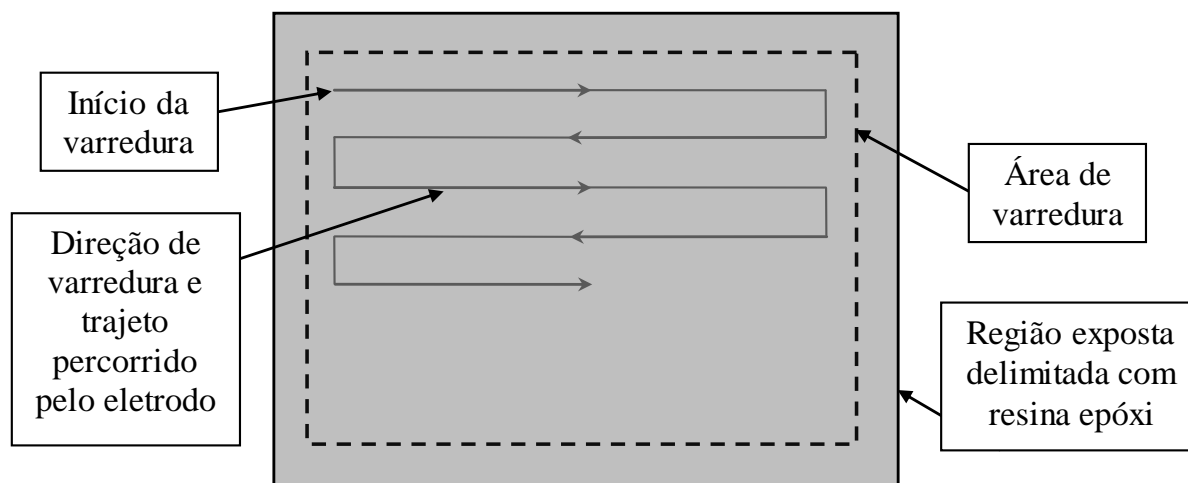


O eletrodo vibratório utilizado nos experimentos consiste de um fio de Pt-Ir isolado, com negro de platina depositado na ponta do eletrodo. O diâmetro

aproximado da ponta do eletrodo é $10\ \mu\text{m}$ e a amplitude de vibração do eletrodo foi ajustada em $2\ \mu\text{m}$, tanto paralela como normal à superfície descrevendo, portanto, um movimento em círculo. Para todos os experimentos realizados o eletrodo estava localizado a uma distância de $50\ \mu\text{m}$ acima da superfície da amostra.

A área exposta (aproximadamente $1\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$) foi delimitada com resina epóxi, conforme ilustrado na Figura 12, deixando a região exposta um pouco maior que a região de varredura para evitar o contato do eletrodo com a resina, já que o mesmo foi posicionado a $50\ \mu\text{m}$ acima da superfície. Todas as medidas foram realizadas em uma solução de $0,01\ \text{mol.L}^{-1}$ de NaCl.

Figura 12 – Esquema representativo da região e sentido de varredura



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise dos revestimentos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Analisaram-se os revestimentos de topo (superfície) e seção transversal por microscopia eletrônica de varredura e microanálise elementar por espectrometria dispersiva de raios X de forma pontual. A medida da espessura dos revestimentos foi realizada por meio das imagens de seção transversal com auxílio do *software ImageJ*[®].

A Figura 13 mostra a superfície do revestimento Zn-0,2Al (Figura 13a,b) e seção transversal (Figura 13c). Na superfície do revestimento, se observa porosidades (a) e na seção transversal uma camada compacta e também há porosidades próximo a superfície e na interface aço-revestimento (c). O revestimento possui espessura média de 7 μm .

A Figura 14 mostra o revestimento GA de topo (a e b) e seção transversal (c). Pode-se observar certa rugosidade superficial e a presença de trincas [26]. Essa rugosidade é devido à formação da fase ζ que possui cristais facetados alongados (bastonetes) [79] e da fase δ que possui cristais menores [80]. O revestimento possui espessura média de 7 μm .

As regiões planas ou regiões de alto relevo, observadas na superfície do revestimento, são formadas após a etapa de galvanização num processo chamado laminador de encruamento. Esta etapa promove o ajuste da rugosidade superficial, ajuste da planicidade e das propriedades mecânicas, provocando um encruamento localizado nas regiões de alto relevo.

O revestimento Zn55Al, ilustrado na Figura 15, apresenta estrutura dendrítica, composto por dendritas ricas em alumínio (fase α) com fase rica em zinco em seus interstícios (fase β) que pode se decompor em fases α e η [81], presença de precipitados ricos em silício e microporosidades nos espaços interdendríticos. Na seção transversal há a presença de uma camada intermetálica entre aço-revestimento. O revestimento possui espessura média de 20 μm .

Figura 13 – GI: (a) topo 80x, (b) topo 500x e (c) seção transversal

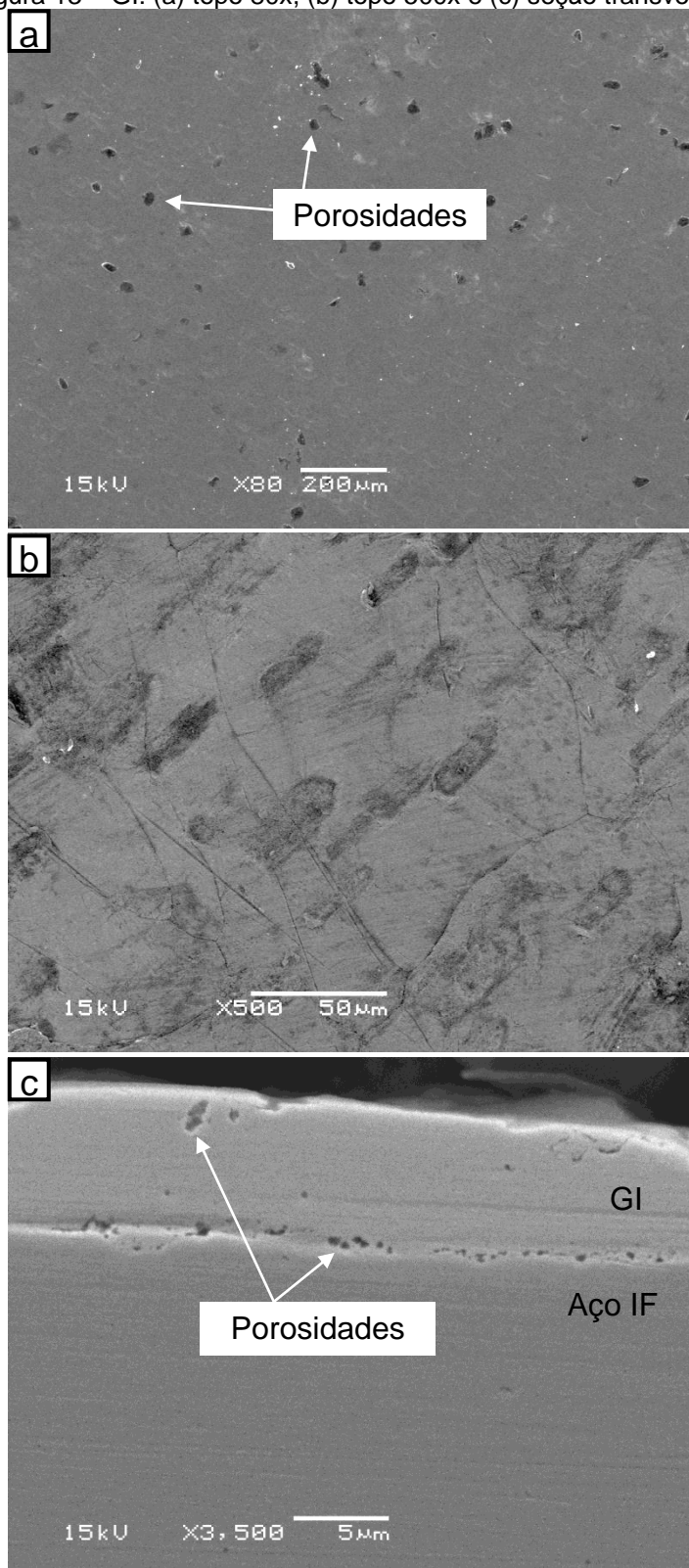


Figura 14 – GA: (a) topo 1500x, (b) topo 5000x e (c) seção transversal

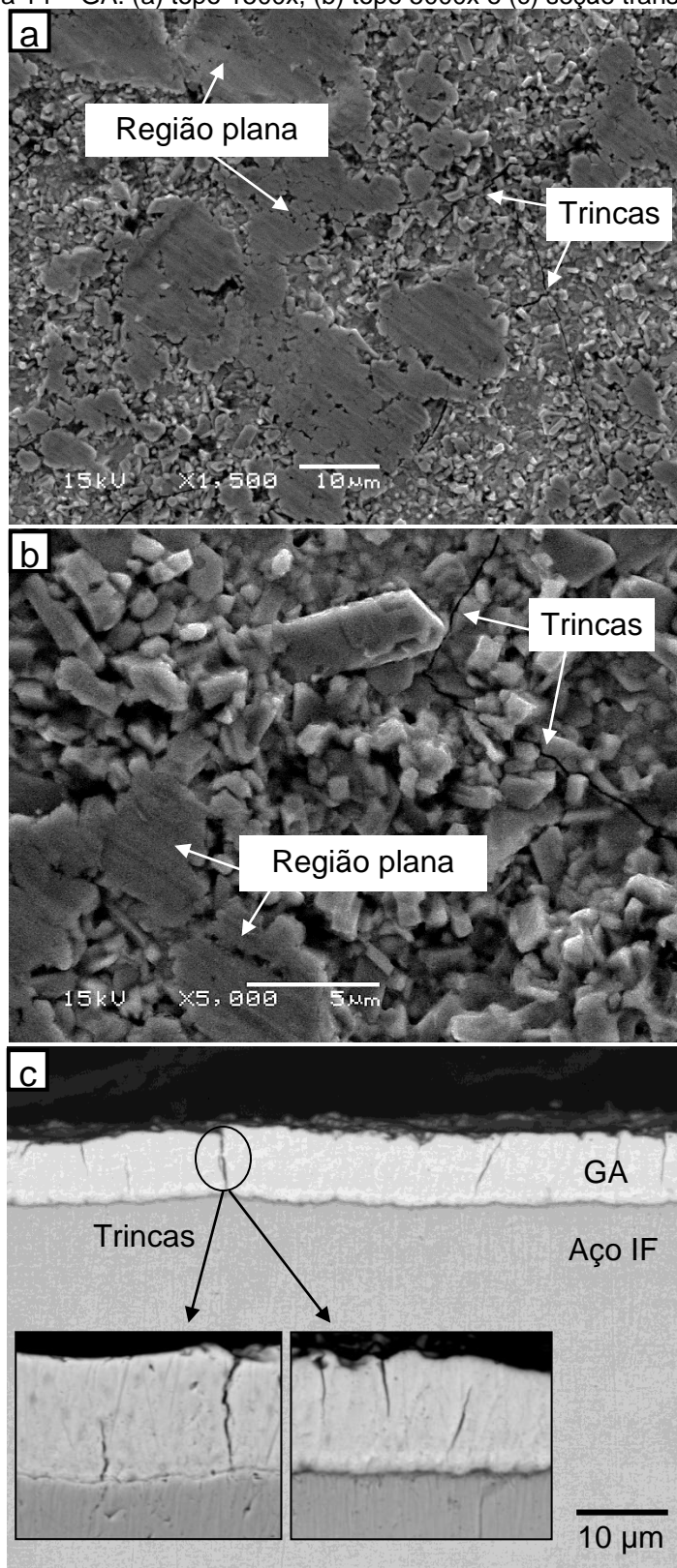
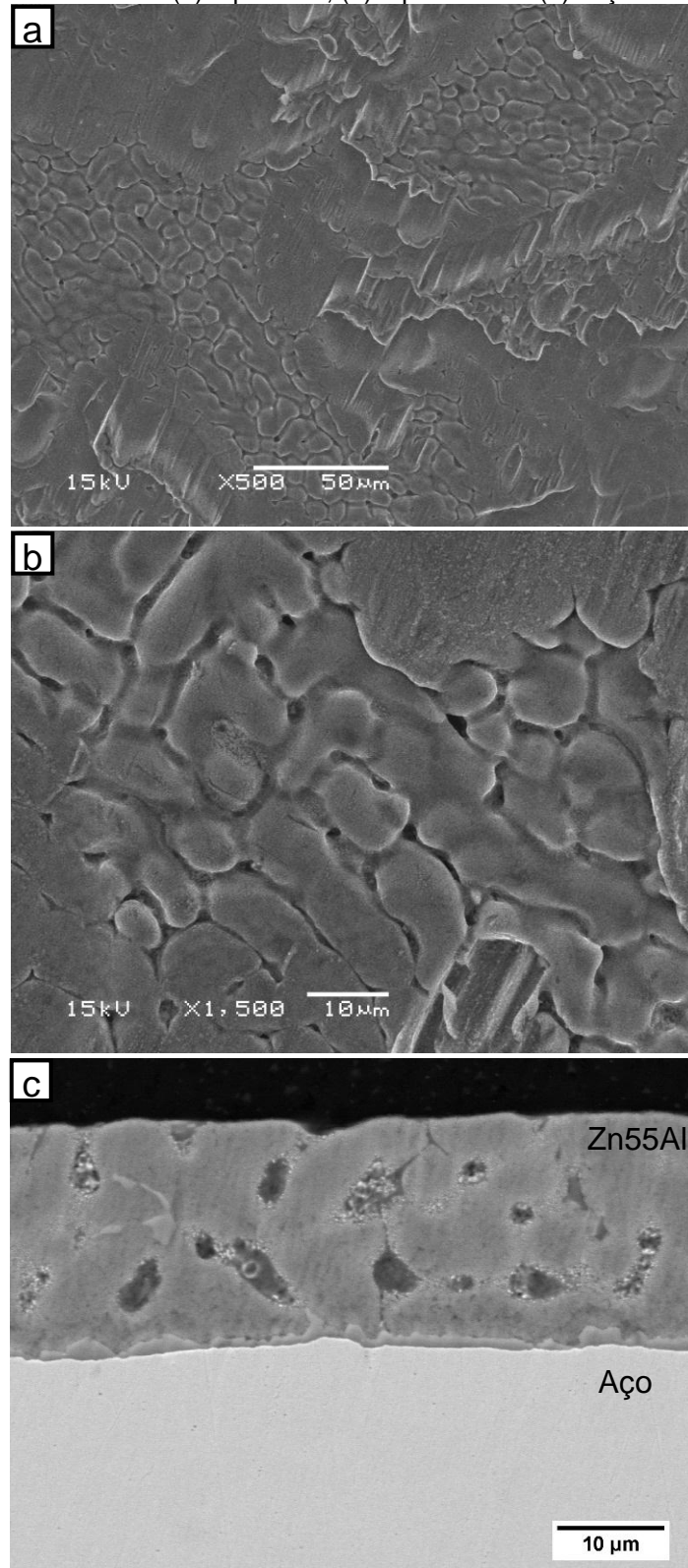


Figura 15 – Zn-55Al: (a) topo 500x, (b) topo 1500x e (c) seção transversal



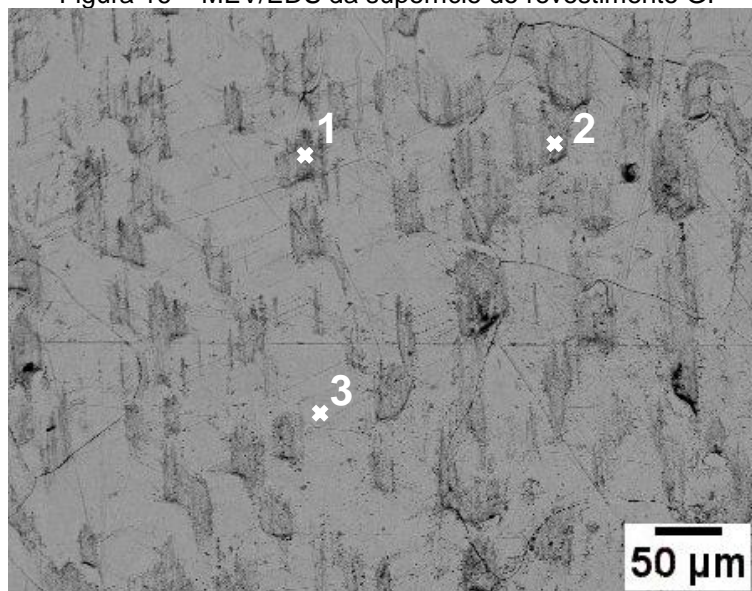
4.2. Microanálise elementar por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV/EDS)

As análises de composição química foram realizadas na superfície e na seção transversal dos revestimentos GA, GI e Zn-55Al. Todos os dados de composição estão apresentados em porcentagem atômica.

A Figura 16 mostra os pontos analisados por EDS na superfície do revestimento GI e a Tabela 4 apresenta os resultados da composição química presente nos pontos analisados.

Como já esperado, o revestimento é composto basicamente por zinco puro (fase η - η), com presença de pequena quantidade de ferro. A solubilidade de ferro esperada para a fase η é praticamente zero (0,035% at.) [13]. O valor encontrado pode ser devido à presença de inclusões de compostos de ferro ou intermetálicos Fe-Zn provenientes do banho [79].

Figura 16 – MEV/EDS da superfície do revestimento GI



Encontrou-se, também, alumínio na superfície do revestimento que pode ser explicada pela formação de uma camada oxidada extremamente fina e enriquecida

com alumínio sobre o revestimento de zinco puro [82]. Na Figura 16, as regiões que possuem certo teor de alumínio, também podem ser observadas devido à diferença de densidade entre o zinco ($7,14 \text{ g/cm}^3$) e o alumínio ($2,7 \text{ g/cm}^3$), sendo que as regiões mais escuras indicam a presença de alumínio.

Tabela 4 – Composição química da superfície do revestimento GI (% at.)

| GI | Al | Fe | Zn |
|---------|-----|-----|------|
| Ponto 1 | 3,7 | - | 96,3 |
| Ponto 2 | 2,7 | - | 97,3 |
| Ponto 3 | - | 1,3 | 98,6 |

A Figura 17 apresenta os pontos analisados na seção transversal do GI e a Tabela 5 apresenta os resultados da composição química presente nos pontos analisados. Nos pontos 1 e 2, há em torno de 98% de zinco (fase η), confirmando as análises realizadas na superfície.

No ponto 3 observou-se a alta concentração de Fe e Al devido a presença da camada intermetálica entre o aço base e o revestimento. Essa camada Fe-Al é formada pois o Al é mais reativo com o Fe do que com o zinco [13].

Figura 17 – MEV/EDS da seção transversal do revestimento GI

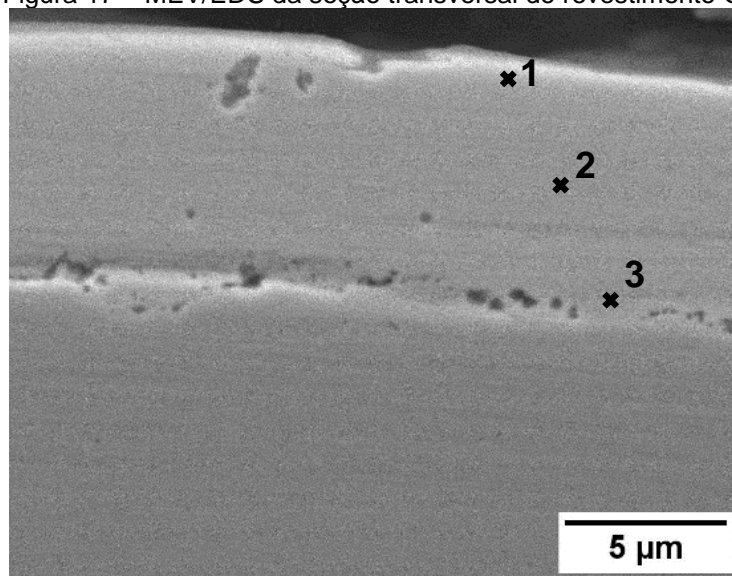


Tabela 5 – Composição química da seção transversal do revestimento GI (% at.)

| GI | Al | Fe | Zn |
|---------|------|------|------|
| Ponto 1 | - | 1,5 | 97,2 |
| Ponto 2 | - | 1,7 | 98,3 |
| Ponto 3 | 12,5 | 72,8 | 14,7 |

A Figura 18 mostra a superfície do revestimento GA com a identificação dos pontos analisados e a Tabela 6 os valores da composição química encontrada. Os teores de Fe encontrados estão entre 9% at. e 12% at. com exceção do ponto 1 descrito na Tabela 7 com teor de 20,3% at. Os valores são compatíveis com a fase delta e a fase gama.

A rugosidade superficial do revestimento GA é devido à presença das fases delta e zeta. Entretanto não se verificou a presença da fase zeta nas análises por EDS, o que corrobora com os resultados da literatura [1,80]. O mesmo foi relatado por Queiroz *et al.* [1] que fizeram medidas complementares de difratometria de raios X para detectar a fase zeta. As medidas indicaram a presença das fases zeta e delta na superfície, com predominância da fase zeta.

Mataigne [83] descreveu dois tipos de tratamento térmico de recozimento para obter o GA. O primeiro tratamento utiliza temperatura menor que 500°C, formando na superfície, grande quantidade de fase zeta na forma de bastonetes. A fase zeta proporciona boa resistência à formação de pós (*powdering*) nos processos de estampagem, porém aumenta o coeficiente de atrito. O outro tratamento utiliza temperatura maior que 500 °C, formando cristais de fase delta e pouquíssimos cristais de fase zeta (baixa resistência à formação de pós e baixo coeficiente de atrito). A predominância da fase zeta encontrada por Queiroz *et al.* [1] é explicada pela temperatura de 490 °C que foi empregada no tratamento térmico de recozimento.

Analisando a Figura 18, observa-se a presença predominante de cristais menores (fase delta). Silveira *et al.* [80] relataram que o revestimento GA possuía

quantidades de fase zeta (ζ) inferiores a 1,0%. Estes resultados podem estar relacionados à alta temperatura de recozimento.

Figura 18 – MEV/EDS da superfície do revestimento GA

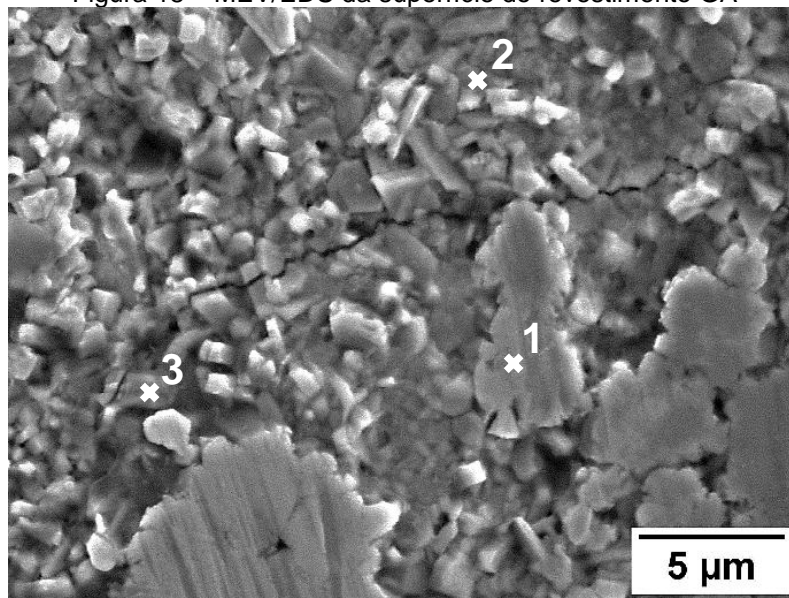


Tabela 6 – Composição química da superfície do revestimento GA (% at.)

| GA | Fe | Zn |
|---------|------|------|
| Ponto 1 | 12,5 | 87,5 |
| Ponto 2 | 11,9 | 88,0 |
| Ponto 3 | 12,2 | 87,8 |

A Figura 19 apresenta os pontos analisados na seção transversal do GA e a Tabela 7, os resultados da composição química presente nos pontos analisados. O ponto 1 indica alto teor de ferro, compatível com as fases Γ e Γ_1 [28,39]. Conforme relatado neste trabalho, a fase Γ_1 não é comum nos revestimentos comerciais e só irá formar, se logo após a galvanização, a chapa passar por um tratamento térmico com baixas temperaturas e longos tempos [13]. Portanto, acredita-se que a fase presente neste revestimento é a fase Γ . Os demais pontos analisados são compatíveis com a fase delta, que é predominante no revestimento.

Figura 19 – MEV/EDS da seção transversal do revestimento GA

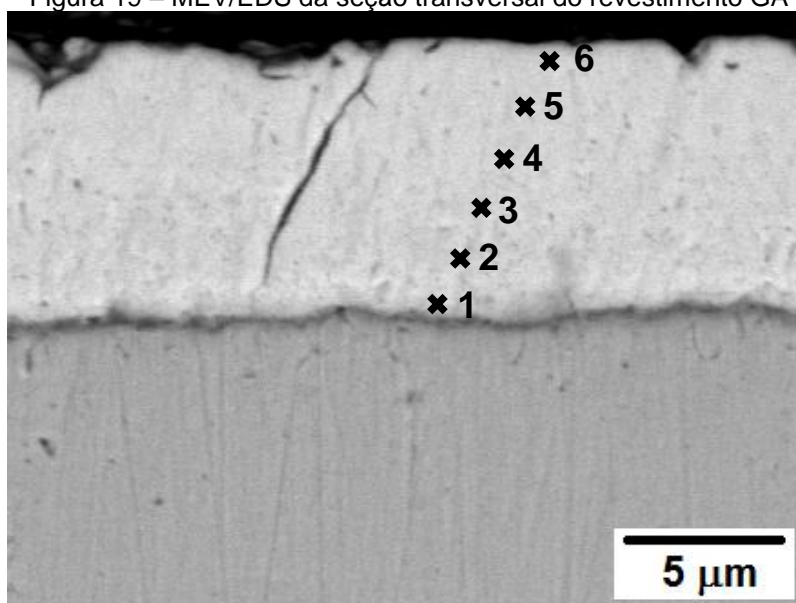
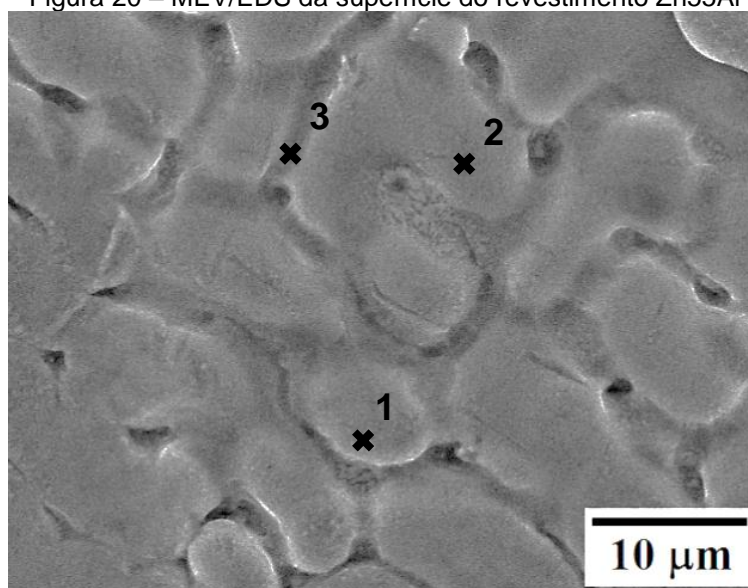


Tabela 7 – Composição química da seção transversal do revestimento GA (% at.)

| GA | Fe | Zn |
|---------|------|------|
| Ponto 1 | 20,3 | 79,7 |
| Ponto 2 | 12 | 88,0 |
| Ponto 3 | 11,3 | 88,7 |
| Ponto 4 | 10,9 | 89,0 |
| Ponto 5 | 9,6 | 90,4 |
| Ponto 6 | 9,2 | 90,7 |

As análises realizadas na superfície do revestimento Zn55Al (Figura 20) mostram regiões com altos teores de Al (pontos 1 e 2) e Zn (ponto 3) conforme valores apresentados na Tabela 8. Essa característica evidencia a presença de dendritas ricas em alumínio (fase α) e os espaços interdendríticos ricos em zinco (fase β) ou seus produtos de decomposição (fase alfa e fase eta).

Figura 20 – MEV/EDS da superfície do revestimento Zn55Al

Tabela 8 – Composição química da superfície do revestimento Zn55Al (% at.)

| Zn55Al | Al | Zn |
|---------|------|------|
| Ponto 1 | 77,1 | 22,9 |
| Ponto 2 | 78,6 | 21,2 |
| Ponto 3 | 26,4 | 73,6 |

Na seção transversal (Figura 21) é possível visualizar uma fina camada intermetálica constituída por quatro elementos (Zn, Al, Si e Fe), confirmada na análise por EDS (Tabela 9). Verifica-se, também, a fase α dendrítica (ponto 2) e o ponto 3 indica a presença de precipitado rico em silício. Os valores encontrados são compatíveis com os valores encontrados na literatura [84].

Figura 21 – MEV/EDS da seção transversal do revestimento Zn55Al

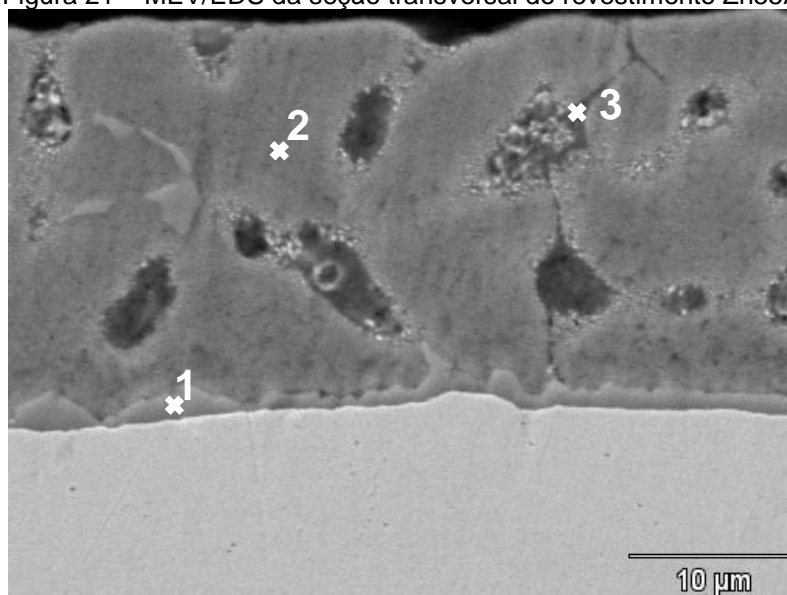


Tabela 9 – Composição química da seção transversal do revestimento Zn55Al (% at.)

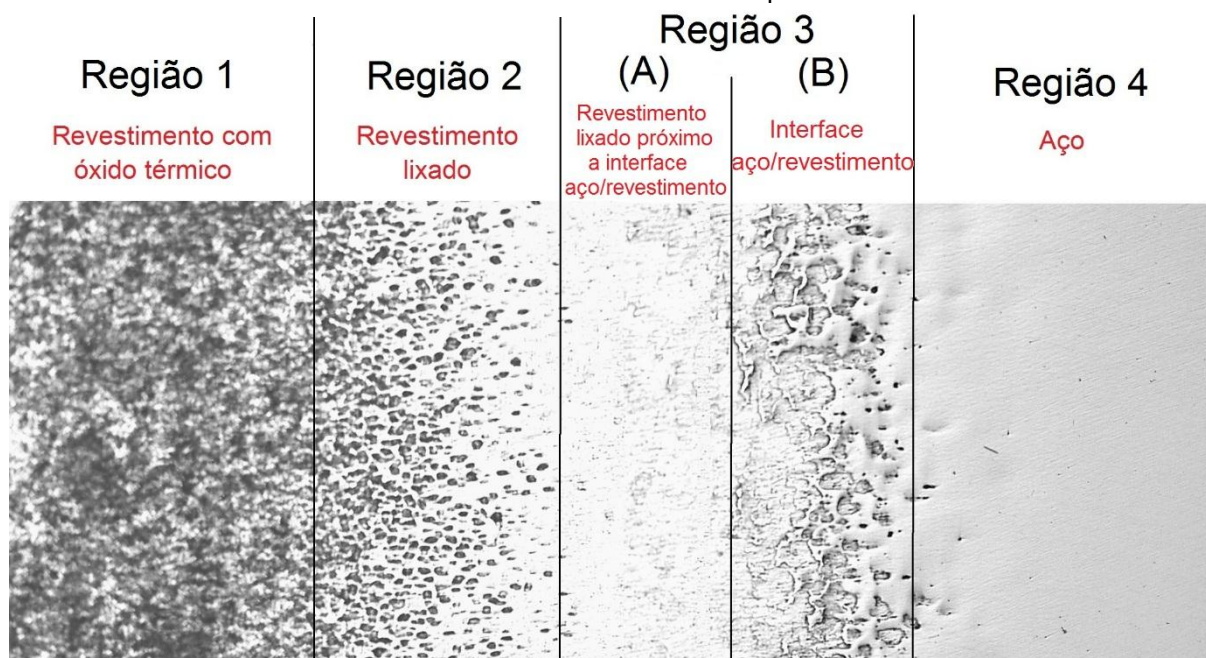
| Zn55Al | Al | Si | Fe | Zn |
|---------|------|------|------|------|
| Ponto 1 | 63,7 | 7,4 | 20,3 | 8,7 |
| Ponto 2 | 78,9 | - | - | 21,0 |
| Ponto 3 | 24,3 | 66,2 | - | 9,4 |

4.3. Microcélula capilar

Para os ensaios de microcélula capilar utilizou-se solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl, esse valor é o limite de concentração inferior desta técnica determinado por condutividade. A densidade de corrente é limitada a pequenas seções e para evitar quedas ôhmicas dentro do capilar a técnica requer eletrólitos altamente condutores ([Cl⁻] ≥ 0,1 mol.L⁻¹ NaCl). Para os ensaios de SVET utilizou-se 0,01 mol.L⁻¹ NaCl, uma menor agressividade da solução e taxa de corrosão, permitindo a aquisição de mapas de densidade de corrente de toda a seção transversal de baixo ângulo sem modificação significativa do estado de corrosão. Adicionalmente, a análise de superfície por difração de raios X em áreas microscópicas foi realizada antes e após

a exposição de amostras a soluções diluídas de cloreto. Além disso, a utilização de seções transversais de baixo ângulo permitiu (as dimensões das diferentes regiões do sistema revestimento/substrato foram ampliadas para se aproximarem da resolução lateral das técnicas utilizadas) avaliar o comportamento eletroquímico das diferentes regiões dos aços galvanizados (GI, GA, Zn55Al), utilizando a técnica de microcélula capilar, que permite analisar regiões localizadas. A região de análise depende do tamanho do capilar, que para este trabalho utilizou-se um capilar com 80 μm de diâmetro. As regiões analisadas (região 1, 2, 3A, 3B e 4) estão divididas conforme ilustrado na Figura 22.

Figura 22 Imagem obtida por microscopia óptica indicando as quatro regiões utilizadas nos ensaios com microsondas eletroquímicas



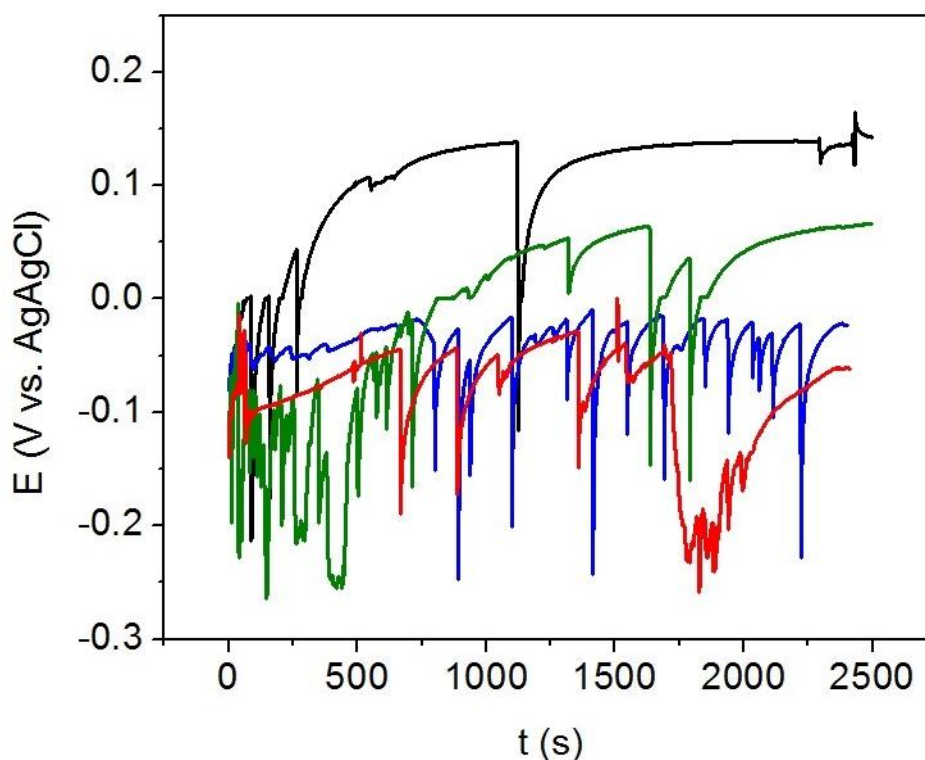
4.3.1. Potencial de circuito aberto (OCP)

As medidas dos transientes do potencial de circuito aberto em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ utilizando a técnica de microcélula capilar no aço IF (Figura 23) mostram um comportamento diferente em comparação ao medido nas diferentes regiões do revestimento. As quatro medidas realizadas no aço IF mostram um deslocamento lento no sentido positivo seguido de uma queda abrupta na direção

negativa, oscilando rapidamente entre -200 mV e +100 mV ($E_{Ag/AgCl}$). Isso evidencia a instabilidade da camada passiva do aço IF com eventos de degradação e repassivação, os quais podem ser observados devido à pequena área exposta sob o capilar.

Um processo de corrosão uniforme seria esperado para aços de baixo carbono na presença de íons cloreto, mas como observado anteriormente [79,85], os aços IF mostram certo grau de passividade devido ao teor de alumínio presente na composição química dos mesmos. A ocorrência deste fenômeno oscilatório de ativação e passivação, também poderia estar relacionada à modificação periódica na concentração de íons que se acumulam na superfície da amostra no fundo do capilar.

Figura 23 – Medidas de OCP utilizando microcélula capilar no aço IF (região 4)

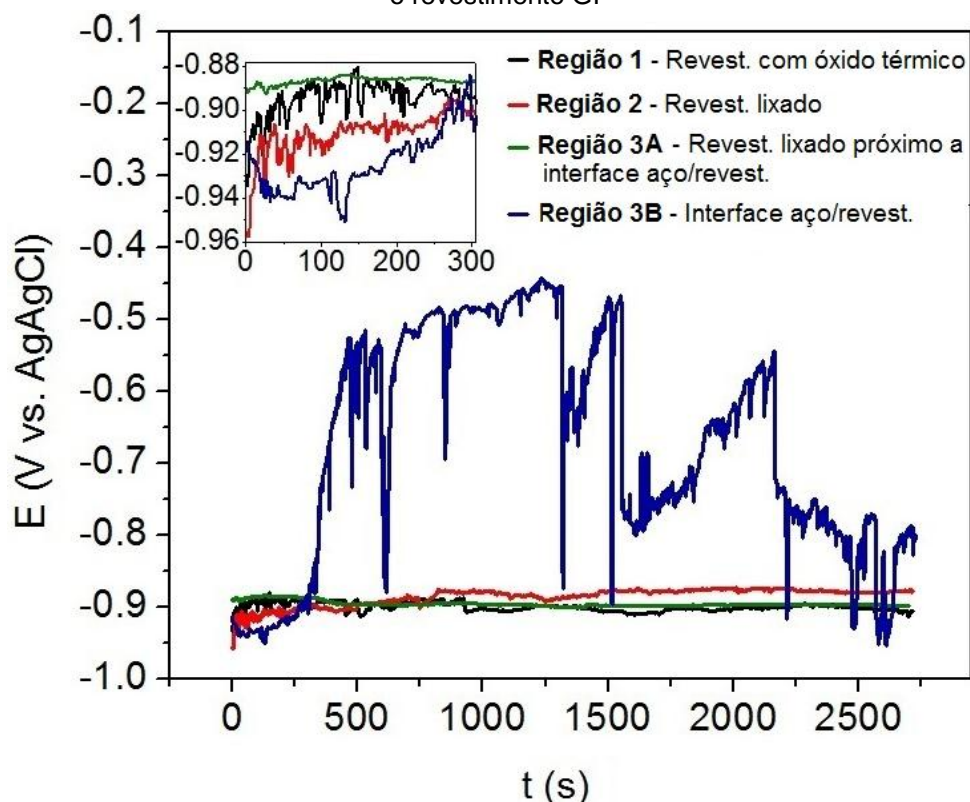


As oscilações periódicas de OCP com grande amplitude não são observadas nas regiões 1, 2 e 3A para o revestimento GI (Figura 24), pois são compostas praticamente de zinco puro, conforme relatado anteriormente nas análises de EDS. A intensidade das oscilações ficou limitada a ± 10 mV, estabilizando o potencial em

valores próximos ao potencial de redução do zinco. A região mais ativa nos primeiros 300 s é a que inclui a interface aço/revestimento (região 3B), seguida pela camada de revestimento externo ou também chamada neste trabalho de fase η externa (região 2), logo abaixo do óxido térmico (região 1).

O comportamento ativo inicial da região interfacial 3B possivelmente é explicado pela presença da fase η (Figura 24) já que o potencial é próximo ao potencial de redução do zinco. Além disso, nos primeiros 300 s os valores de potencial da região 3B são similares aos encontrados para as demais regiões contendo a fase η . Após os primeiros 300 s, o OCP desloca-se fortemente no sentido positivo para valores entre -800 mV e -500 mV ($E_{Ag/AgCl}$), não se aproximando dos valores de OCP observados para o aço IF, que variou entre -100 mV e +140 mV ($E_{Ag/AgCl}$). A instabilidade dos valores de OCP na interface aço/revestimento (região 3B) é mais compatível com a formação de pites no intermetálico Fe_2Al_5 , que foram identificados na interface aço/revestimento anteriormente.

Figura 24 – Transientes medidos nas regiões 1, 2, 3A e 3B em solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl para o revestimento GI



Para o revestimento GA (Figura 25) a intensidade das oscilações ficou entre -800 mV e -450 mV ($E_{Ag/AgCl}$) se considerarmos as diferentes regiões expostas. Nos primeiros 700 s a região 3A (fase delta) é a mais ativa, seguida pela região 2 (fase delta). Observou-se que a região 3A (fase delta), após a preparação da amostra lixada em baixo ângulo, apresentava trincas pequenas em toda sua extensão, como indicado na Figura 26. Isso pode ter influenciado no comportamento oscilatório de passivação e ativação, entre o potencial de redução do Fe^{2+}/Fe e do Zn^{2+}/Zn .

A região 3B (interface aço/revestimento) mostra um comportamento similar à região 1 nos primeiros 1200 s, representando o consumo da fase delta. Após esse tempo de imersão, o OCP desloca-se no sentido positivo, entre valores de potencial entre -600 mV e -450 mV ($E_{Ag/AgCl}$), possivelmente devido à corrosão da fase gama.

Figura 25 – Transientes medidos nas regiões 1, 2, 3A e 3B em solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl para o revestimento GA

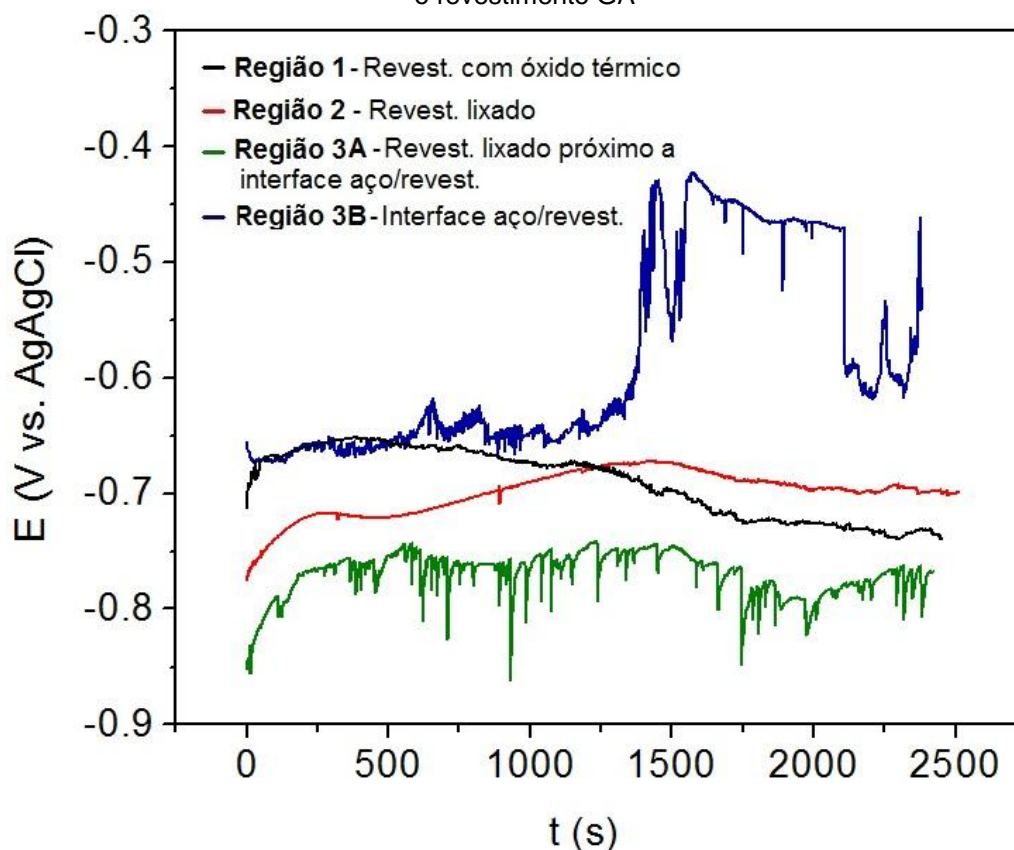
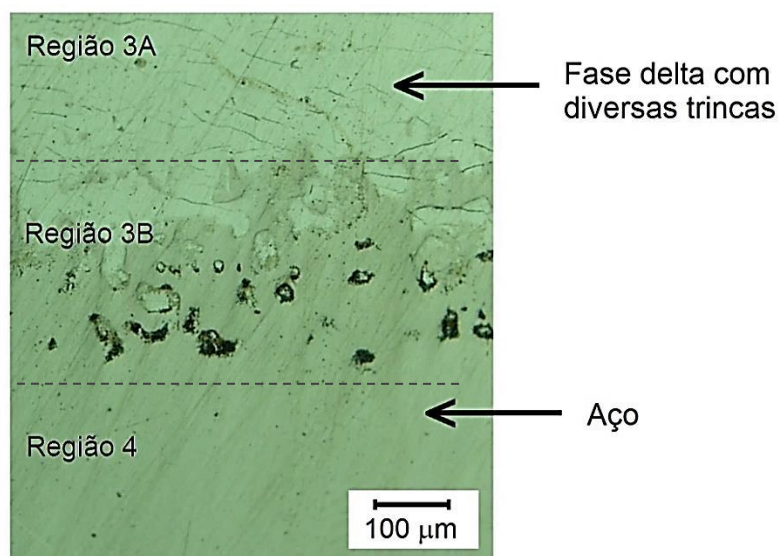


Figura 26 – Imagem obtida por microscopia óptica para o revestimento GA mostrando a presença de trincas na fase delta

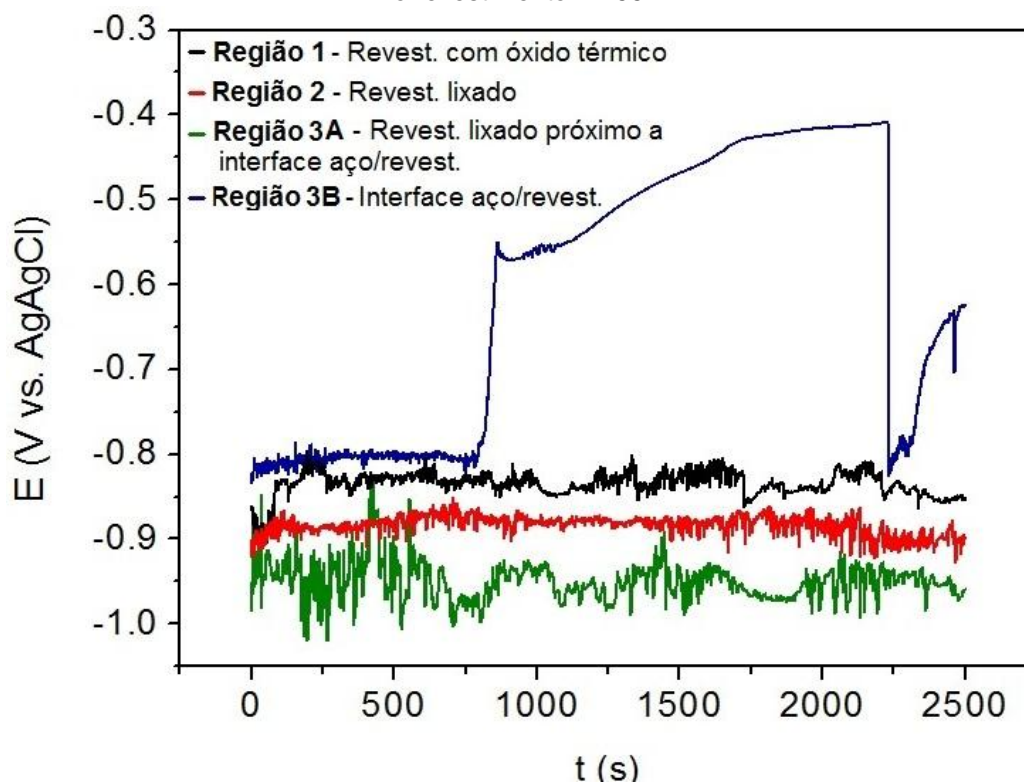


A Figura 27 mostra os transientes do potencial de circuito aberto utilizando a técnica de microcélula capilar para o revestimento *galvalume* (Figura 23). Os valores de potencial encontrados para a região 1, 2 e 3A (entre -840 mV e -950 mV ($E_{Ag/AgCl}$)) são bastante próximos ao potencial de redução do zinco, sendo que a região mais ativa é a 3A (revestimento lixado próximo a interface aço/revestimento), composta pela fase delta. Esse comportamento semelhante é explicado pelas fases semelhantes encontradas nessas regiões, ou seja, uma matriz dendrítica rica em alumínio com espaços interdendríticos ricos em zinco e precipitados de silício dispersos na matriz.

A região 3B tem um comportamento mais ativo até 800 s possivelmente pela dissolução de zinco nos espaços interdendríticos, e após esse tempo o potencial se desloca buscamente no sentido positivo, próximo a -550 mV ($E_{Ag/AgCl}$). Possivelmente pelo acúmulo de produtos de corrosão menos ativo na superfície exposta no fundo do capilar. Em 2250 s se descola bruscamente no sentido negativo, retornando ao potencial inicial de -800 mV ($E_{Ag/AgCl}$). Essa queda brusca pode ser originada após o rompimento da camada de produtos de corrosão e posterior início da dissolução da fase rica em alumínio.

Durante o tempo de ensaio, provavelmente não houve corrosão da fase intermetálica Al-Zn-Fe-Si. Essa camada é muito resistente à corrosão e atua como barreira [27]. Vu [84] estudou a borda de corte do Zn55Al em solução contendo cloreto ($0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$). Após 24 h de imersão, verificou nitidamente a dissolução da fase rica em zinco. Realizou também, um ensaio de ciclo úmido-seco (*wet-dry cycle*), composto por 24 h de imersão, 24 h ao ar e novamente 24 h de imersão, e verificou que tanto a fase rica em zinco como a fase rica em alumínio são fortemente corroídas, enquanto que a fase intermetálica Al-Zn-Fe-Si permanece estável. Esse estudo concorda com o comportamento mais nobre do intermetálico em relação a fase rica em Zn e a fase rica em Al.

Figura 27 – Transientes medidos nas regiões 1, 2, 3A e 3B em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ para o revestimento Zn-55Al



Analisando os resultados obtidos para os três revestimentos, verifica-se um comportamento similar para todos os revestimentos, com pouca variação no potencial para as regiões 1, 2 e 3A e grande variação de potencial para a região de interface 3B (interface aço/revestimento). Essas oscilações ocorrem possivelmente

pela formação de um par galvânico entre o intermetálico Al-Zn-Fe-Si e o substrato de aço. Outro detalhe importante é o rápido consumo destes intermetálicos, que possuem espessuras extremamente finas na região de interface devido a preparação da amostra (conforme ilustrado anteriormente na Figura 9).

4.3.2. Voltametria cíclica (VC)

As voltametrias cíclicas reportadas na literatura utilizando a técnica de célula microcapilar estão normalmente limitadas a taxas de varredura ($\partial E/\partial t$) em valores intermediários, devido à possibilidade de acúmulo de produto de corrosão para menores taxas de varredura e a queda ôhmica para correntes mais altas medidas em valores $\partial E/\partial t$ mais elevados [86,87]. No presente trabalho, as voltametrias cíclicas foram realizadas em valores intermediários de 1 mV/s e 10 mV/s.

A voltametria realizada no substrato de aço com uma taxa de 10 mV/s, apresentada na Figura 28a, mostra um aumento de corrente anódica em aproximadamente +500 mV ($E_{Ag/AgCl}$) e, após a inversão do sentido de varredura, observa-se a histerese típica da corrosão por pite. A corrente decaiu para zero somente em valores de potenciais relativamente próximos ao potencial de redução do ferro, -500 mV (-290 mV vs. SHE – *standard hydrogen electrode* – eletrodo padrão de hidrogênio), indicando que após a nucleação do pite houve a ativação da dissolução em toda a superfície exposta sem que ocorresse repassivação em potenciais inferiores.

O estado passivo do aço IF seguido de pite é também confirmado para uma varredura mais lenta com taxa de 1 mV/s (Figura 28b). No entanto, o potencial de pite desloca-se para $E_{pit} = -50$ mV ($E_{Ag/AgCl}$), como normalmente são esperados para taxas de varredura mais baixas [88]. Em potenciais superiores ao E_{pit} , a corrente alcança um valor de aproximadamente 240 mA/cm² onde se observa uma rápida queda de corrente, devido ao acúmulo de produtos de corrosão no fundo do capilar para uma taxa de varredura menor. De modo semelhante ao comportamento observado a 10 mV/s, não ocorre repassivação até o valor de redução do ferro,

quando a corrente cai para zero, indicando que após a nucleação do pite a frente de dissolução ativa se espalha em toda a superfície exposta sob o capilar.

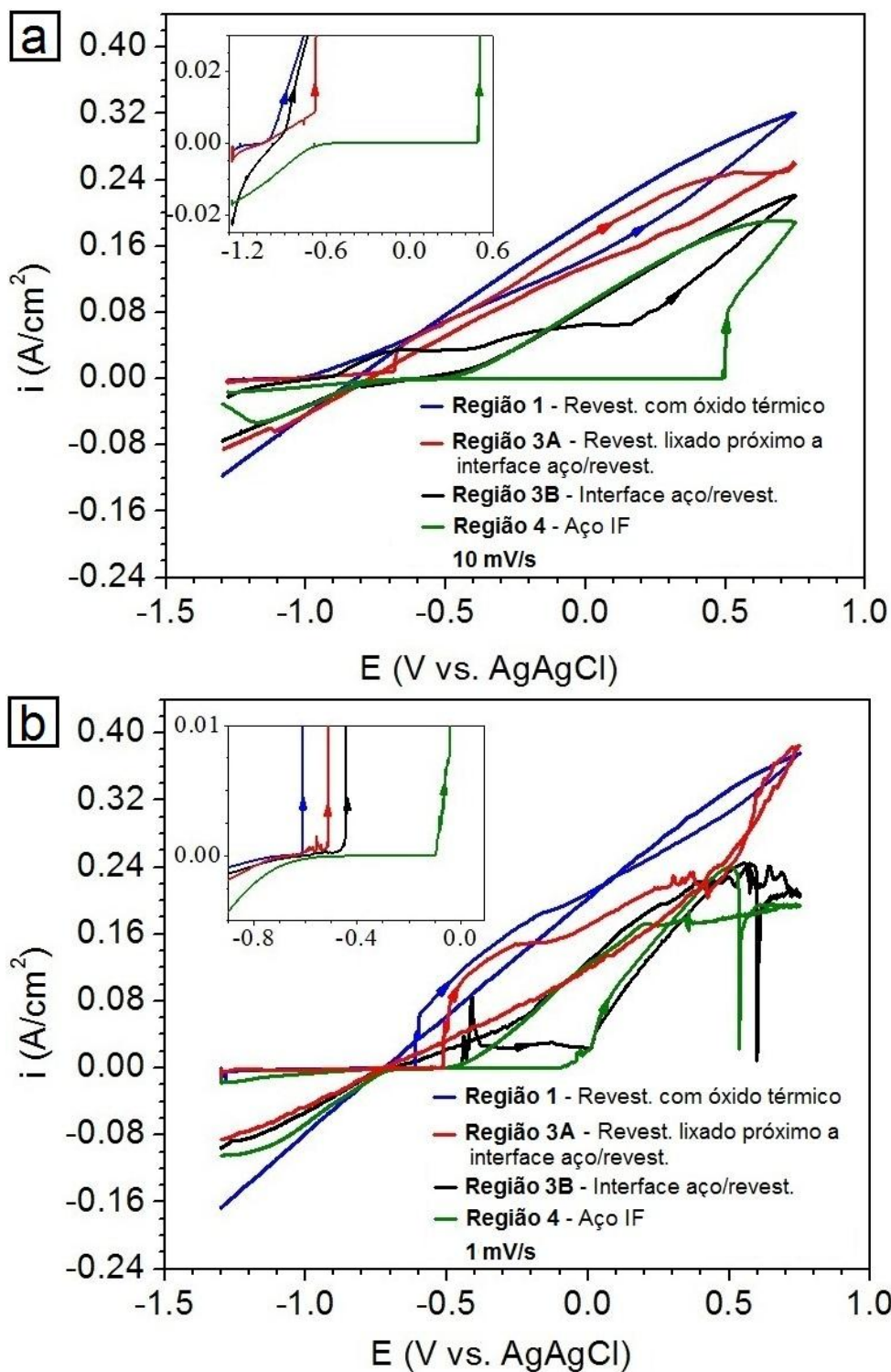
As regiões contendo η , com óxido de alta temperatura (região 1) ou que passaram inicialmente por lixamento (região 3A), apresentam voltamogramas semelhantes para o revestimento GI (Figura 28a,b). Para $\partial E/\partial t = 10$ mV/s, o aumento de corrente característico começa sempre em potenciais mais negativos em comparação com os voltamogramas para uma taxa de 1 mV/s, indicando um empobrecimento mais pronunciado da superfície de Zn antes do início da dissolução de Zn-Fe para velocidades menores. Para a taxa de 10 mV/s, o aumento da corrente para ambas as regiões começa em aproximadamente -1000 mV ($E_{Ag/AgCl}$), mais acentuadamente para a região 1. Na varredura mais lenta, para as regiões 1 e 3A a corrente cresce em -600 mV e em -500 mV ($E_{Ag/AgCl}$), respectivamente, confirmando que a fase η interna é menos ativa.

A região interfacial 3B exibe claramente um comportamento misto de pelo menos duas fases. A 10 mV/s, uma fase ligeiramente mais ativa inicialmente se dissolve em potenciais próximos a -900 mV ($E_{Ag/AgCl}$) (fase η interna), portanto mais nobre que a fase η externa, levando a um patamar de corrente. A 1 mV/s um pequeno pico é observado em -470 mV ($E_{Ag/AgCl}$), relacionado ao ataque de uma fase interfacial, provavelmente um intermetálico Fe-Al, como observado anteriormente. Para uma taxa de varredura mais baixa, o E_{pit} é deslocado para potenciais mais positivos, e o aumento da dissolução seletiva de Zn é deslocado para potenciais mais negativos, como observado para regiões contendo apenas a fase η . Em potenciais superiores ao E_{pit} , a corrente alcança um patamar de aproximadamente 240 mA/cm² onde se observa uma rápida queda de corrente, devido ao acúmulo de produtos de corrosão no fundo do capilar, como também observado anteriormente para o aço IF, para varreduras mais lentas (1 mV/s).

Esse comportamento misto descrito para a região 3B (interface aço/revestimento), nas duas taxas de varredura, confirma o comportamento obtido para a região 3B nas medidas de potencial de circuito aberto. As oscilações nos

valores de potencial, no sentido positivo ou negativo, estão relacionadas ao consumo de fases distintas.

Figura 28 – Curvas de polarização realizadas com a técnica de microcélula para as regiões 1, 3, 4 para o revestimento GI com velocidade de varredura: a) 10 mV/s e b) 1 mV/s em solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl



As análises por microcélula capilar para o revestimento GA, mostram voltamogramas semelhantes para o revestimento com óxido térmico (região 1) e o revestimento lixado próximo à interface aço/revestimento (região 3A) (Figura 29). Para $\partial E/\partial t = 10$ mV/s, o aumento de corrente característico começa sempre em potenciais mais negativos em comparação com os voltamogramas para uma taxa de 1 mV/s. Para a taxa de 10 mV/s, o aumento da corrente para ambas as regiões começam em aproximadamente -600 mV ($E_{Ag/AgCl}$), sendo que a região 1 (superfície com óxido de alta T) é um pouco mais ativa. Na varredura mais lenta, para as regiões 1 e 3A a corrente cresce em torno de -550 mV ($E_{Ag/AgCl}$), o comportamento similar da região 1 (composta pela fase delta e aproximadamente 1% da fase zeta) e da região 3A (fase delta) é devido a composição das fases serem parecidas.

A região interfacial 3B exibe claramente um comportamento misto de pelo menos duas fases, comportamento também observado anteriormente para a região 3B do revestimento GI. A 10 mV/s, a fase mais ativa, possivelmente gama, se dissolve em potenciais próximos a -310 mV ($E_{Ag/AgCl}$), portanto mais nobres que a região 1 e 3A. Em seguida ocorre a formação de um patamar de corrente, que inicia em -250 mV e vai até +200 mV ($E_{Ag/AgCl}$). A partir desse potencial ocorre a dissolução da fase menos ativa, possivelmente o substrato metálico. Após a reversão da curva, a corrente decaiu para zero em -450 mV ($E_{Ag/AgCl}$). A 1 mV/s, o aumento de corrente inicia para potenciais mais positivos (-100 mV), seguido da dissolução da fase mais nobre (substrato) que ocorre em potencial próximo ao potencial de pite do aço IF verificado anteriormente na Figura 28b.

As análises realizadas para o revestimento Zn55Al estão ilustradas na Figura 30a,b. Para a região 1 (revestimento com óxido térmico), tanto a 10 mV/s como a 1 mV/s, o aumento de corrente inicia em aproximadamente -900 mV (-690 mV vs. SHE), próximo ao potencial padrão de redução do zinco (-760 mV vs. SHE), indicando a dissolução ativa do zinco, ou seja, a dissolução da fase β dos espaços interdendríticos. O revestimento lixado próximo a interface aço/revestimento (região 3A) apresenta um comportamento semelhante, o aumento de corrente inicia em torno de -960 mV ($E_{Ag/AgCl}$). Isso ocorre porque as duas fases são praticamente as

mesmas, sendo que a única diferença é o óxido de alumínio na superfície do revestimento (região 1).

Figura 29 – Curvas de polarização realizadas com a técnica de microcélula para as regiões 1 e 3 para o revestimento GA com velocidade de varredura: a) 10 mV/s e b) 1 mV/s em solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl

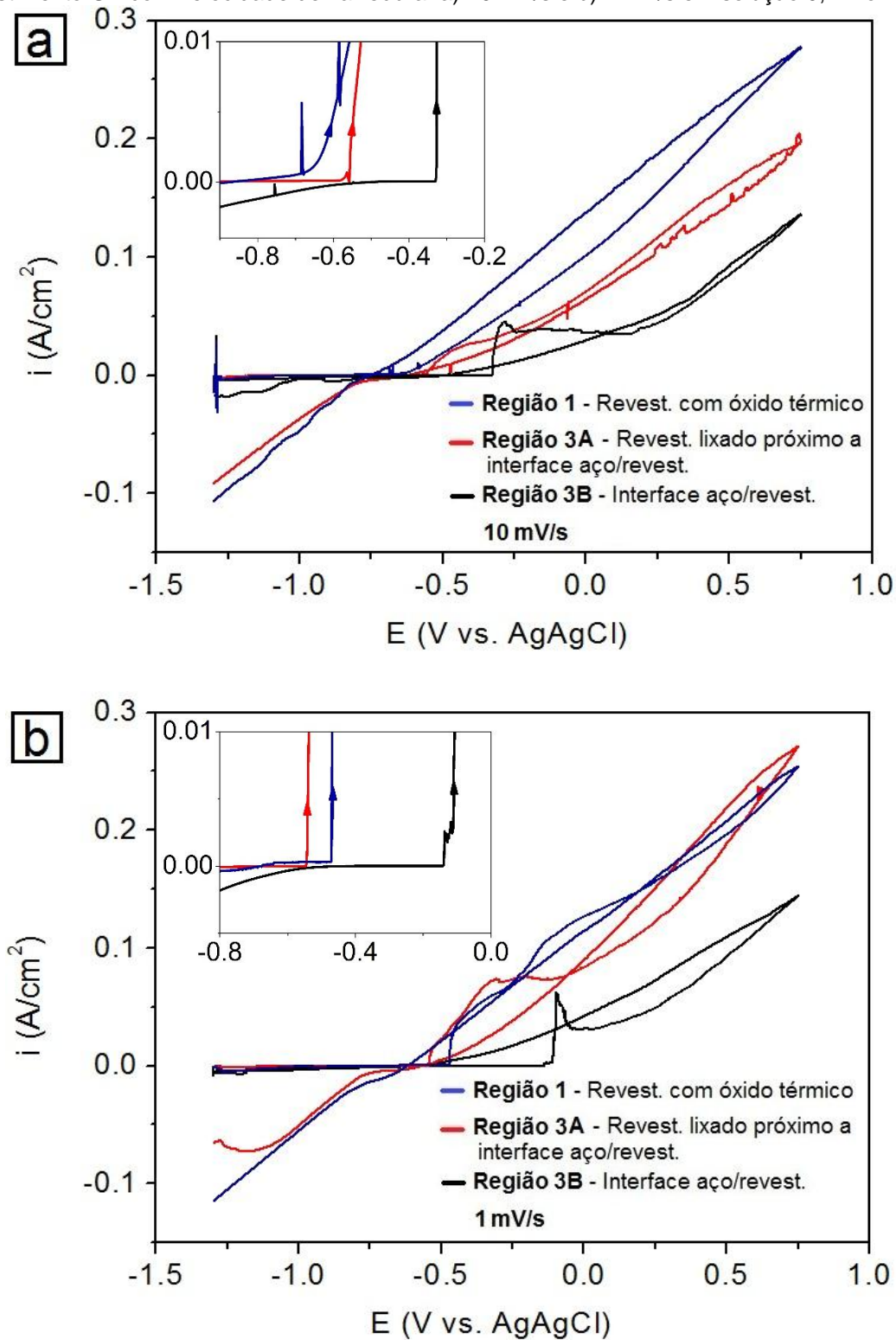
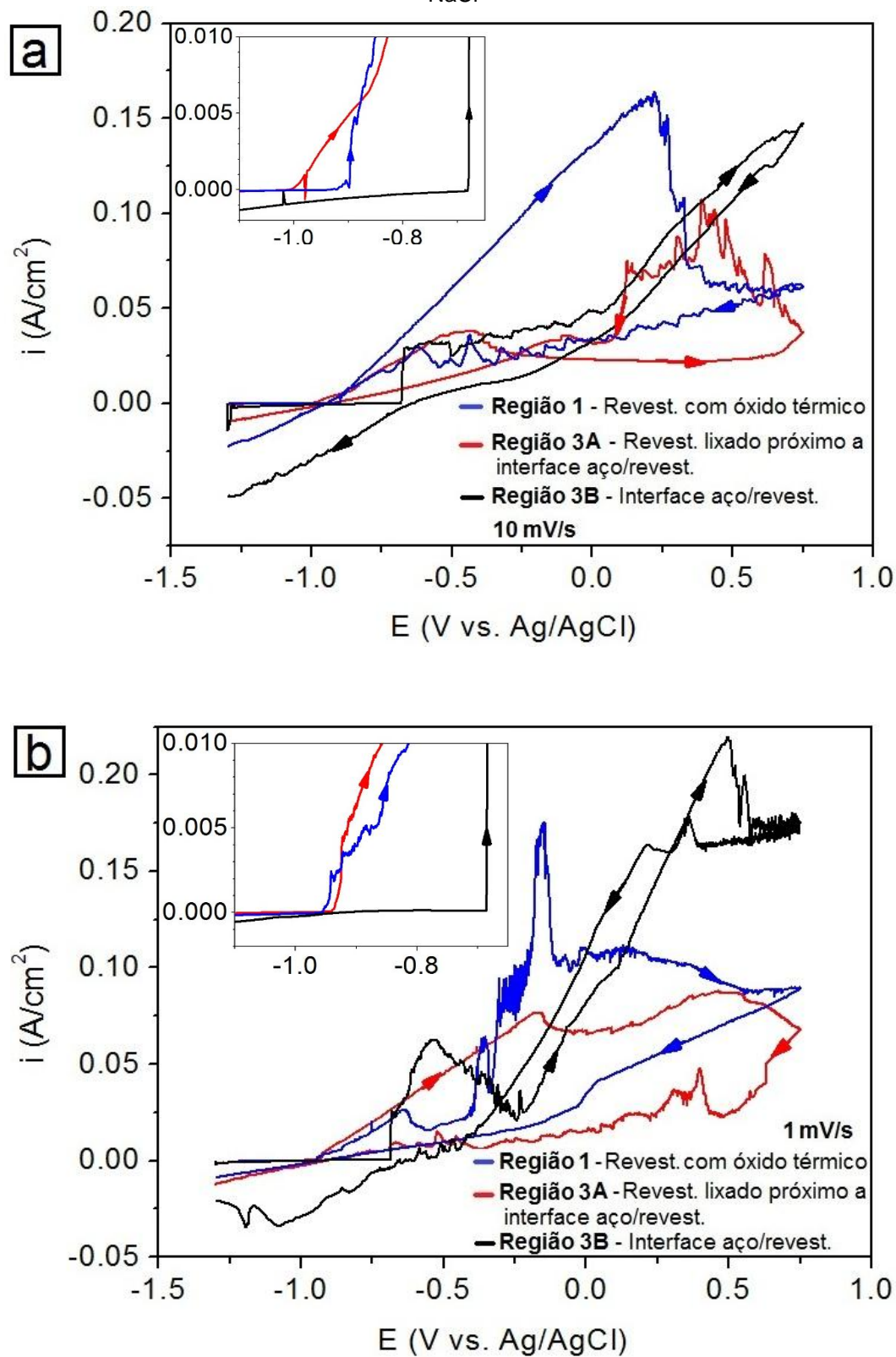


Figura 30 – Curvas de polarização realizadas com a técnica de microcélula para as regiões 1 e 3 para o revestimento Zn55Al com velocidade de varredura: a) 10 mV/s e b) 1 mV/s em solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl



Sabemos que antes da exposição do *galvalume*, ocorre a formação de uma fina camada protetora de óxido de alumínio (Al_2O_3) na superfície do revestimento. Essa barreira de oxido é muito estável e insolúvel na maioria dos ambientes [89]. Segundo Vu [90], o *galvalume* está sujeito a destruição local devido a interação do filme passivo com íons cloreto. Como consequência, essa fina camada protetora é substituída e coberta por produtos de corrosão ricos em zinco principalmente nas regiões interdendríticas.

Comparando os três revestimentos em termos de densidades de correntes, verifica-se um comportamento mais nobre do *galvalume*. As correntes anódicas medidas no GA e no GI são geralmente maiores que as medidas no *galvalume*. Isso indica que as fases superficiais do GA e do GI são mais ativas que a superfície do Zn55Al, indicando este revestimento como sendo o mais adequado em soluções contendo cloreto, nas condições utilizadas para este estudo.

Esse comportamento mais nobre do *galvalume* está relacionado ao maior teor de alumínio presente no revestimento (55%). Inicialmente ocorre a corrosão da fase rica em zinco nos espaços interdendríticos e após esse estágio a taxa de corrosão é comandada pela fase rica em alumínio, que compreende a maior parte do revestimento, resultando em uma menor taxa de corrosão, típica do alumínio [54].

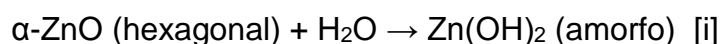
4.4. Micro difração de raios X (μ -DRX)

Utilizou-se a técnica de μ -DRX apenas para o revestimento GI (*galvanized*). Na literatura ainda não existe análise de μ -DRX em cada fase dos diferentes revestimentos galvanizados.

A técnica de μ -DRX foi utilizada para análise na superfície nas áreas selecionadas na seção transversal de baixo ângulo antes e após 57 h de imersão em solução de NaCl $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ para a identificação de produtos de corrosão formados, conforme apresentado na Figura 31. Antes da imersão, as únicas fases cristalinas detectáveis dentro dos limites de detecção da técnica μ -XRD em todas as

regiões foram η -Zn (X'Pert ref. Código 04-0831) do revestimento e Fe- α (X'Pert ref. Código 06-0696) do substrato de aço. O espectro da superfície do revestimento exterior original ou também identificado como óxido de alta temperatura (região 1) (Figura 31a) mostra que, além dos picos mencionados η -Zn e um pico muito pequeno α -Fe do substrato, uma banda larga centrada em aproximadamente 20° , indicando a presença de um componente amorfo formado na superfície galvanizada nas condições de armazenamento industrial ou formado durante a preparação da amostra lixada em baixo ângulo. Como descrito anteriormente, o processo de preparação das amostras lixadas em baixo ângulo utiliza fita adesiva para proteger o revestimento como recebido. Uma hipótese seria que durante o processo de lixamento da amostra poderia haver penetração de água por baixo da fita adesiva e formação deste componente amorfo.

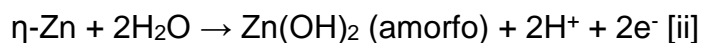
De acordo com Grauer e Feitknecht [91], o hidróxido amorfo Zn(OH)_2 pode se formar no sistema $\text{Zn}^{+2}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ de atmosferas úmidas. Assim, o hidróxido amorfo na superfície exterior do revestimento provavelmente se formou devido a exposição atmosférica antes dos ensaios realizados por intemperismo do óxido de alta temperatura (ZnO hexagonal) em atmosferas úmidas, de acordo com:



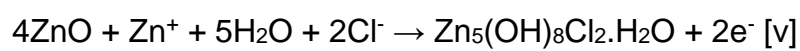
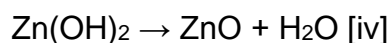
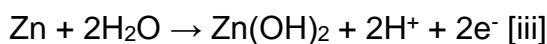
Deve-se, também, mencionar que antes da exposição não foi detectado nenhum pico de ZnO pela técnica μ -XRD na superfície externa (região 1), indicando a cobertura completa do óxido de zinco de alta temperatura pelo hidróxido amorfo formado durante o armazenamento industrial ou preparação da amostra.

Após imersão na solução de cloreto diluído, o espectro μ -DRX da região 1 (Figura 31b) mostra que a intensidade da banda de Zn(OH)_2 amorfa cresce de 865 para 1620 a.u. (unidades arbitrárias), enquanto o pico a $18,3^\circ$ do substrato η -Zn diminui de 4630 para 3030 a.u. e o pico de Fe- α desaparece, indicando que os produtos de corrosão recém formados se acumularam na superfície da região 1 e que a corrosão do zinco em pontos expostos da camada de hidróxido de zinco

conduz ao seu espessamento provavelmente por hidrólise e precipitação do Zn^{2+} dissolvido nestes pontos ou oxidação direta para $Zn(OH)_2$:



Além disso, picos bem definidos indicam a formação de ZnO (X'Pert ref. Código 36-1451) e picos menos intensos que o de $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (simonkolleita, X'Pert ref. Código 07-0155) na região 1. A passivação do Zn puro em soluções de cloreto é normalmente atribuída à formação de uma estrutura em camadas do Zn/hidroxidocloreto/simonkolleita sobre $Zn(OH)_2/ZnO$ [41], possivelmente de acordo com as seguintes reações:



Nas demais regiões do revestimento o hidróxido amorfo não foi encontrado confirmando que, em grande parte, sua formação se dá pelo intemperismo do óxido térmico original do que pela corrosão da fase η .

Comparando-se com as outras regiões de revestimento, a camada externa lixada (região 2) mostra os picos de difração de simonkolleita mais relevantes (Figura 31c). Isto indica que o hidróxido amorfo bloqueia parcialmente a formação de simonkolleita/zincita, o que poderia explicar o comportamento inicial mais ativo da superfície externa intemperizada (região 1) em comparação com a superfície externa lixada η (região 2), conforme observado nos voltamogramas das Figura 28a-b.

Devido às diferenças nos espectros de μ -XRD, a região 3 foi separada em duas regiões: região 3A contendo apenas η e 3B, contendo η e intermetálicos interfaciais, além do aço IF. Na região 3A, foi detectada a presença de quartzo, SiO_2 (código de referência 81-0065). O elemento Si foi eventualmente detectado por

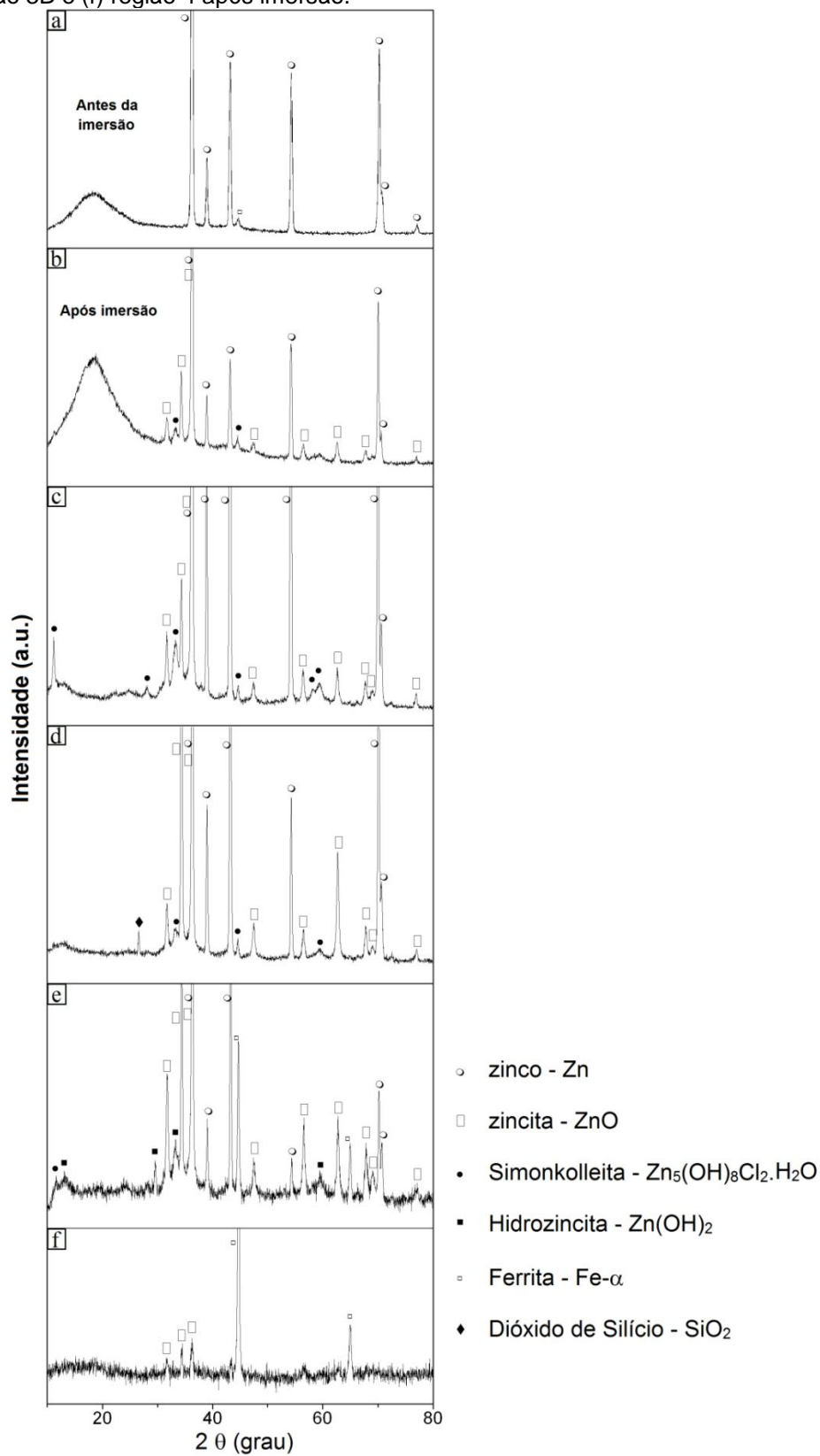
medições de EDS na secção transversal do revestimento e a sua fonte é o banho de galvanização. O óxido de zinco (zincita) e simonkolleita também estão presentes.

Na região 3B foi possível observar a presença de zinco, óxido de zinco, simonkolleita e adicionalmente o carbonato de zinco básico $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, hidrozincita (código de referência 72-1100). A presença de hidrozincita não pode ser detectada em outras regiões pela técnica μ -XRD, e aparentemente é mais facilmente formada na região interfacial rica em Fe.

O espectro μ -XRD adquirido no aço IF (região 4) indica apenas a presença de zincita e Fe- α , mostrando que sob condições de OCP a superfície de aço IF foi protegida pelo revestimento apesar da sua grande área. Isto também mostra que os íons Zn^{2+} , resultantes da corrosão do revestimento, precipitam na superfície de aço na forma de ZnO. Esta precipitação pode ainda proteger áreas de aço expostas aonde o revestimento foi danificado por arranhões ou na aresta de corte.

No presente estudo, observa-se que o hidroxidocloreto e a zincita precipitam nos sítios anódicos mais ácidos do revestimento de zinco corroído, de acordo com a interface Zn/aço, a ação combinada do Zn^{2+} e a absorção atmosférica de CO_2 devido à alcalinização pela reação catódica na superfície do aço permite a precipitação de $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, hidrozincita. A precipitação de ZnO, no entanto, foi observada apenas na superfície do aço.

Figura 31 – Espectros de μ -XRD em diferentes regiões da seção de baixo ângulo da amostra GI após 57h de imersão em NaCl 0,001 mol.L⁻¹: (a) Região 1 antes e (b) após imersão, (c) região 2, (d) região 3A, (e) região 3B e (f) região 4 após imersão.



4.5. Técnica de varredura por eletrodo vibratório – SVET

Os resultados da técnica de varredura com eletrodo vibratório complementam as medições realizadas com a microcélula capilar, melhor refletindo o comportamento em circuito aberto das fases conectadas galvanicamente.

Para todos os mapeamentos adquiridos, empregando a técnica SVET, utilizou-se um passo de 100 μm , ou seja, a cada 100 μm de distância o equipamento registou a diferença de potencial entre dois pontos. Devido à dificuldade de manter a área exposta idêntica para todas as amostras, os tempos de cada mapeamento mudam de amostra para amostra. Comparativamente, realizou-se medidas na superfície dos revestimentos como recebido e na superfície dos revestimentos lixados em baixo ângulo (estrutura em camadas). Todas as amostras ficaram em imersão durante 24 h.

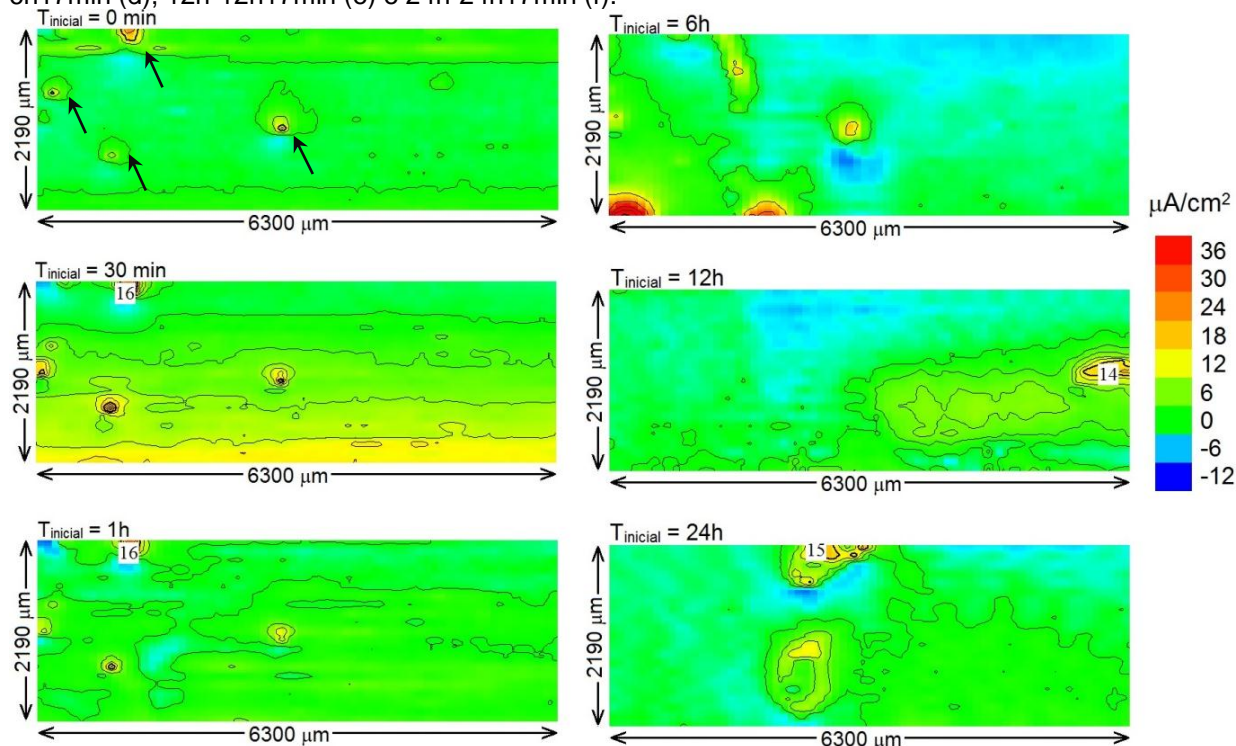
4.5.1. SVET na superfície dos revestimentos como recebido (TOPO)

Realizaram-se mapeamentos de densidade de corrente (i-mapas) da superfície dos revestimentos como recebido, para verificar a influência do tempo de imersão em solução 0,01 mol.L⁻¹ NaCl. O mapeamento iniciou no canto superior esquerdo seguindo a trajetória conforme ilustrado anteriormente na Figura 12.

Os mapas de densidade de correntes adquiridos sequencialmente em diferentes tempos de imersão (0 min, 30 min, 1 h, 6 h, 12 h e 24 h) são apresentados na Figura 32 para o revestimento GI sendo que cada mapeamento levou em torno de 17 min.

É possível visualizar a dissolução do revestimento em pontos localizados e que após certo tempo se passivam. Este comportamento (dissolução/passivação) é verificado durante todo o tempo de imersão, e a máxima densidade de corrente encontrada não ultrapassa 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Figura 32 – Mapas de densidade de corrente para o revestimento GI em solução $0,01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ imediatamente após a imersão da amostra 0min-17min (a), 30min-47min (b), 1h-1h17min (c), 6h-6h17min (d), 12h-12h17min (e) e 24h-24h17min (f).



Para o revestimento *galvannealed*, os mapas de densidade de corrente obtidos em diferentes tempos estão ilustrados na Figura 33. Percebe-se, também, a dissolução do revestimento em pontos localizados e passivação posterior durante todo o tempo de imersão, porém com menor densidade de corrente, não ultrapassando $12 \mu\text{A/cm}^2$.

A Figura 34 mostra os mapeamentos do *galvalume* durante 24 h de imersão. Pode-se observar que o revestimento é pouco ativo e a densidade de corrente anódica e catódica não ultrapassam $5 \mu\text{A/cm}^2$. Como observado para os revestimentos GI e GA, o Zn55Al também apresenta eventos de dissolução e passivação.

Os três revestimentos apresentaram um comportamento similar durante 24 h de imersão. Fenômenos de ativação-passivação são observados durante todo período de imersão, com baixas densidades de corrente.

Figura 33 – Mapas de densidade de corrente para o revestimento GA em solução 0,01 mol.L⁻¹ NaCl imediatamente após a imersão da amostra 0min-16min (a), 30min-46min (b), 1h-1h16min (c), 6h-6h16min (d), 12h-12h16min (e) e 24h-24h16min (f).

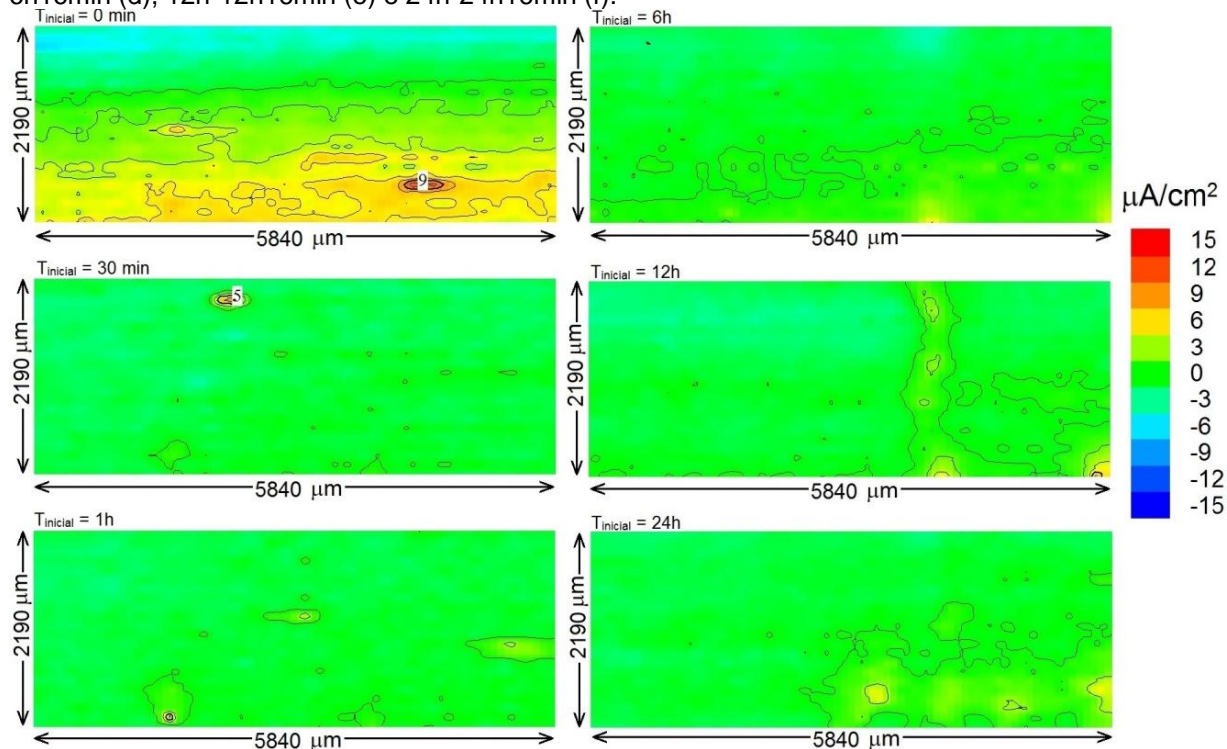
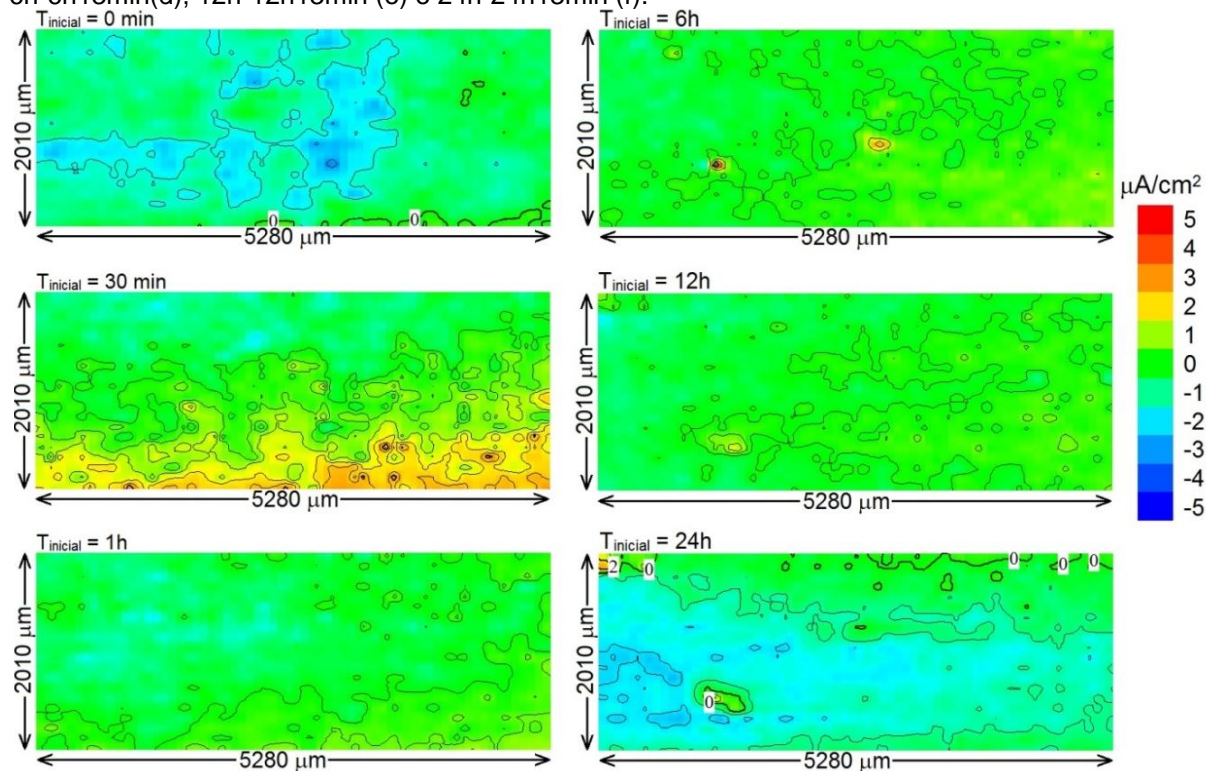


Figura 34 – Mapas de densidade de corrente para o revestimento Zn55Al em solução 0,01 mol.L⁻¹ NaCl imediatamente após a imersão da amostra 0min-13min (a), 30min-43min (b), 1h-1h13min (c), 6h-6h13min(d), 12h-12h13min (e) e 24h-24h13min (f).



4.5.2. SVET das amostras lixadas em baixo ângulo

Os mapas de densidade de corrente, adquiridos sequencialmente em diferentes tempos de imersão para amostras lixadas em baixo ângulo serão apresentadas nesta seção.

A imagem obtida por microscópio óptico mostra a seção transversal do revestimento GI (Figura 35a) a qual permite associar os mapas de corrente com as diferentes regiões do revestimento.

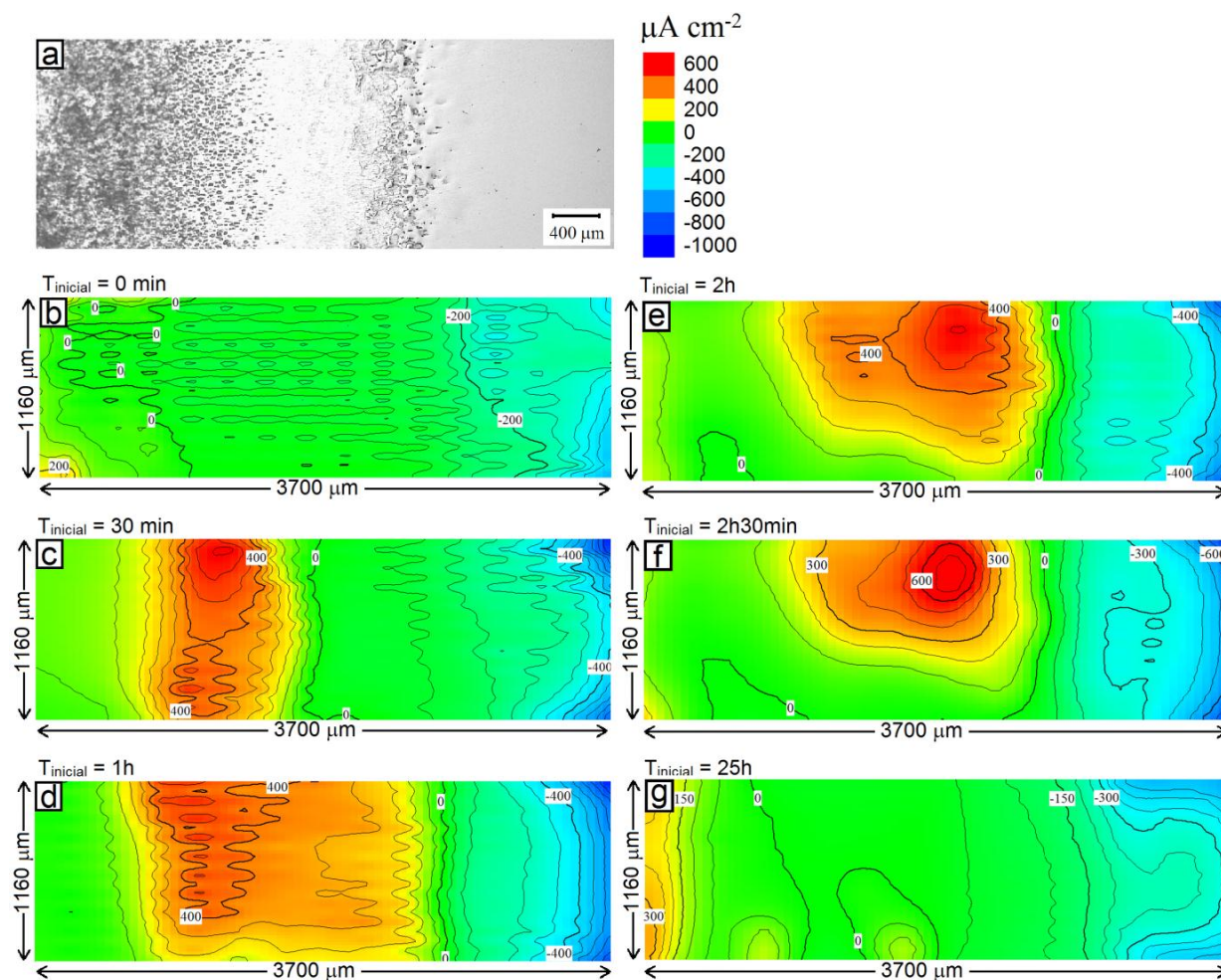
Imediatamente após a imersão em NaCl 0,01 mol.L⁻¹ (Figura 35b), as densidades de corrente anódica e catódica não excedem $\pm 250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. As correntes catódicas estão claramente distribuídas em toda a superfície do aço exposta (durante as 24h de imersão). No entanto, as correntes anódicas estão localizadas em pequenas regiões no revestimento superior (região 1), provavelmente relacionadas à descontinuidades no óxido de alta temperatura localizado sobre a camada externa de zinco puro (região 2). Estas correntes rapidamente diminuem, enquanto que todo o revestimento permanece passivo.

Depois de aproximadamente 30 min, observa-se valores de densidade de corrente anódica mais elevadas na camada η externa, região 2 (Figura 35c), refletindo na despassivação inicial da região mais rica em Zn quando acoplada galvanicamente ao aço. A região ativa espalha-se então para a região adjacente 3A (fase η interna) (Figura 35d) e para tempos de exposição entre duas e três horas (Figura 35e-f), a região interfacial é mais ativa, apesar do seu menor teor de Zn. Isto é possivelmente explicado pela ação de bloqueio de produtos de corrosão espessos sobre a camada já corroída, e a corrosão por pite dos intermetálicos interfaciais de Fe-Al, conforme demonstrado nos experimentos realizados com a microcélula capilar.

Para longos tempos de imersão, (após 24 h) ilustrado na Figura 35g, os mapas mostram um decaimento das correntes anódicas e catódicas, na camada interna η e na região 3B pela formação hidroxicloretos e na superfície de aço pelo depósito de óxido de Zn. A superfície do revestimento (região 1) fica novamente

ativa, indicando que após a cobertura das regiões adjacentes com produtos de corrosão de Zn, as regiões de revestimento e aço mais afastadas serão então as regiões mais ativas acopladas galvanicamente.

Figura 35 - (a) Imagem de microscopia óptica da seção de baixo ângulo do revestimento GI em solução $0,01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ e os mapas de densidade de corrente nos intervalos de tempo (b) 0min-15min, (c) 30min-45min, (d) 1h-1h15min, (e) 2h-2h15min, (f) 2h30min-2h45min e (g) 25h-25h15min.



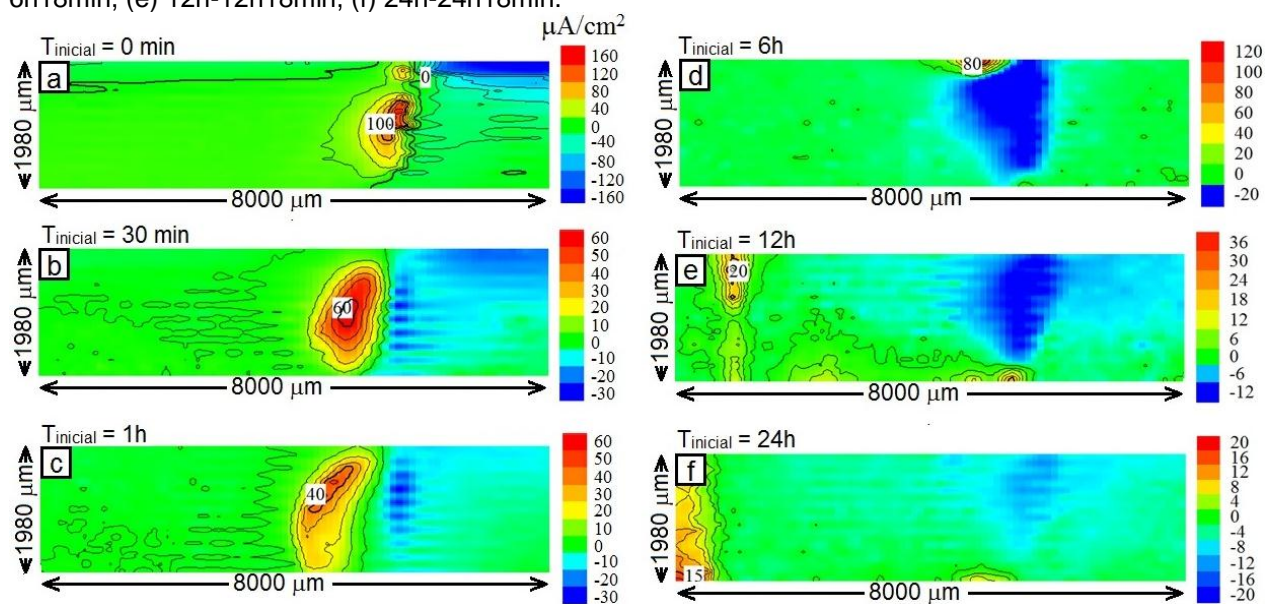
Imediatamente após a imersão do revestimento GA em $\text{NaCl } 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (Figura 36b), as densidades de corrente anódica e catódica não excedem $\pm 160 \mu\text{A/cm}^2$, sendo que as correntes catódicas estão distribuídas por toda a superfície do aço exposta. Analisando apenas a região 4 (aço), nos primeiros minutos de varredura os valores de densidade de corrente catódica estão em torno de $-150 \mu\text{A/cm}^2$ e vão diminuindo gradativamente com o passar do tempo, chegando a valores próximos a $-10 \mu\text{A/cm}^2$. Esses valores são obtidos a partir da tabela de

dados, sendo que visualmente não se tem tanta precisão. Os mapas seguintes (Figura 36c-f) foram plotados com escalas diferentes, para fornecer maior clareza e melhor avaliar as regiões anódicas e catódicas.

A região 3A é a mais ativa logo após a imersão da amostra em solução. A dissolução ocorre de forma localizada próxima à região 3B e, após 30 min (Figura 36b) a região inicialmente anódica passa a ser catódica, possivelmente pela deposição de produtos de corrosão nessa região, atuando como barreira. A região adjacente (também corresponde a região 3A) passa a ser corroída, abrangendo uma área maior, porém com correntes anódicas de menor intensidade.

Em tempos mais longos (Figura 36d) observa-se nitidamente que a região inicialmente ativa torna-se catódica. Após 12 h de imersão, inicia a dissolução das regiões 1 e 2, com baixas correntes anódicas e catódicas.

Figura 36 – Mapas de densidade de corrente na seção de baixo ângulo do revestimento GA em $0,01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ nos intervalos de tempo (a) 0min-18min, (b) 30min-48min, (c) 1h-1h18min, (d) 6h-6h18min, (e) 12h-12h18min, (f) 24h-24h18min.



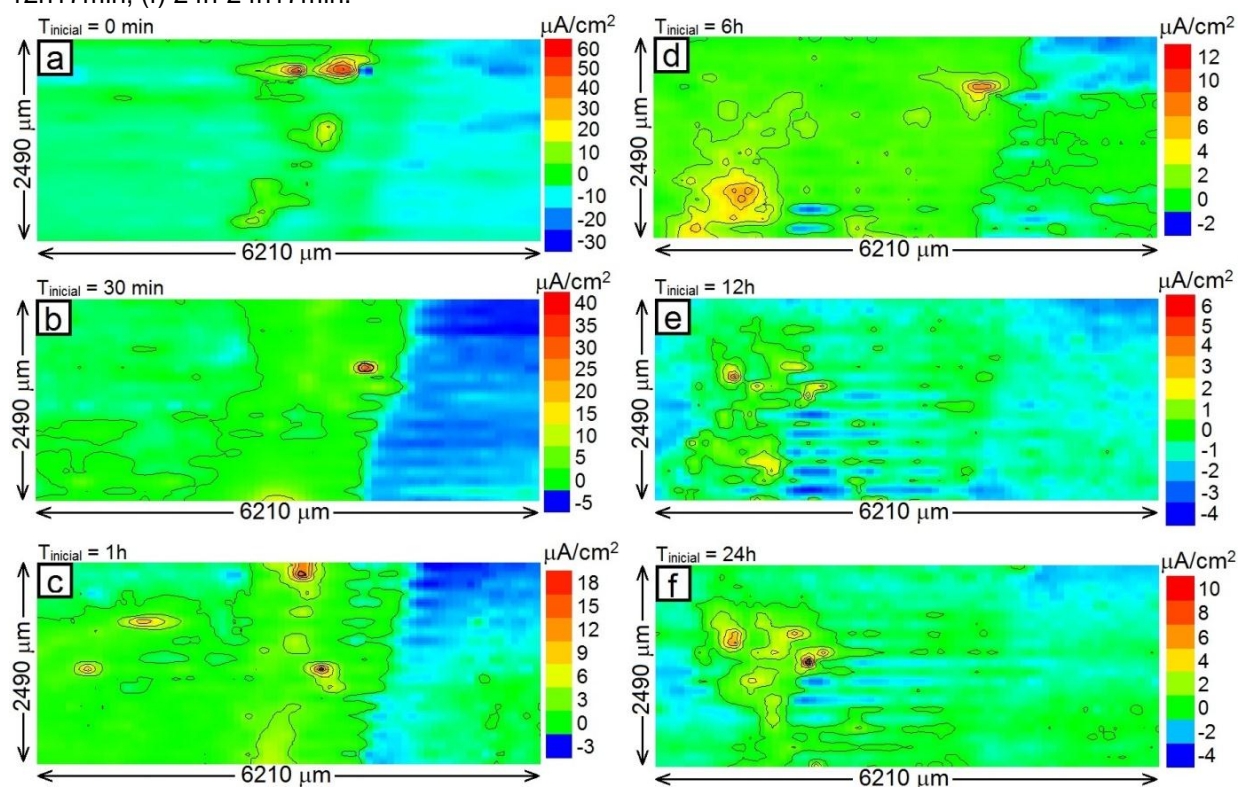
Os resultados obtidos com a técnica de varredura por eletrodo vibratório para o revestimento GA concordam com as medidas dos transientes do potencial de circuito aberto em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ utilizando a técnica de microcélula

capilar. A região mais ativa inicialmente foi a região 3A apresentando um comportamento oscilatório de ativação-passivação.

Comparando ao revestimento Zn-0,2Al, o GA protege catodicamente o aço com menor consumo do revestimento, pois apresenta menor diferença de potencial aço-revestimento [23,24]. Isso explica o menor consumo do GA e menores densidades de correntes encontrados nos mapeamentos obtidos por SVET.

Os mapeamentos de densidade de corrente para o revestimento Zn55Al estão demonstrados na Figura 37. A região mais ativa inicialmente (até 45 minutos) é a região 3A, atingindo o valor máximo de densidade de corrente anódica ($52 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) nos primeiros minutos após a imersão. É possível, também, visualizar eventos de oxidação-passivação com diminuição nos valores de densidade de corrente anódica e catódica ao longo do tempo. Após 24 h de imersão praticamente todas as regiões estão passivadas e as regiões que ainda apresentam corrosão localizada, apresentam baixíssimas correntes catódicas e anódicas.

Figura 37 – Mapas de densidade de corrente na seção de baixo ângulo do revestimento Zn55Al em $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl (a) 0min-17min, (b) 30min-47min, (c) 1h-1h17min, (d) 6h-6h17min, (e) 12h-12h17min, (f) 24h-24h17min.



Os íons Zn^{2+} em solução reagem com OH^- na região catódica e podem precipitar nessas regiões sob a forma de hidrozincita ($Zn(OH)_2$) e influenciar nas taxas de corrosão, ou seja, o zinco atua como inibidor catódico.

Os resultados utilizando a técnica de varredura com eletrodo vibratório são compatíveis com os resultados obtidos com microcélula capilar. O revestimento lixado próximo à interface aço/revestimento (região 3A) apresenta eventos de ativação-passivação e o intermetálico permanece estável nas condições dos ensaios.

5. CONCLUSÕES

As metodologias comumente encontradas na literatura não permitem avaliar de forma precisa e individual as diferentes fases dos revestimentos de zinco na aresta de corte (*cut edge*), pois a espessura dos revestimentos é inferior a resolução das técnicas comumente empregadas.

A metodologia utilizada neste trabalho (amostras lixadas em baixo ângulo) permite avaliar todas as fases de forma individual e em conjunto, devido à ‘ampliação’ das fases. Outro detalhe importante desta metodologia é avaliar o revestimento como recebido (com óxidos na superfície oriundos da galvanização e tratamento térmico) e o revestimento lixado em um mesmo ensaio, enquanto que nos estudos analisando apenas a aresta de corte, apenas o revestimento lixado é avaliado.

A técnica de microcélula capilar permite avaliar as diferentes fases/regiões dos revestimentos obtidos por imersão a quente. As medidas dos transientes do potencial de circuito aberto em solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl utilizando a técnica de microcélula capilar, mostram que o aço IF sofre pite (ativação) e repassivação periódicas.

Os íons Zn²⁺ em solução podem precipitar sobre as zonas catódicas na forma de hidrozincita (Zn(OH)₂) e influenciar nas taxas de corrosão, ou seja, o zinco atua como inibidor catódico.

Comparando os três revestimentos em termos de densidades de correntes, verifica-se um comportamento mais nobre do *galvalume*. As correntes anódicas medidas no GA e no GI são geralmente maiores que as medidas no *galvalume*. Isso indica que as fases superficiais do GA e do GI são mais ativas que a superfície do *galvalume*, indicando este revestimento como sendo o mais adequado em soluções contendo cloreto, nas condições utilizadas para este estudo.

Esse comportamento mais nobre do Zn55Al está relacionado ao maior teor de alumínio presente no revestimento. Inicialmente ocorre a corrosão da fase rica em zinco nos espaços interdendrícios e após esse estágio a taxa de corrosão é

comandada pela fase rica em alumínio, que compreende a maior parte do revestimento, resultando em uma menor taxa de corrosão, típica do alumínio

As medidas de SVET complementam os resultados obtidos pelas outras técnicas empregadas, mostrando que a região 3A (revestimento lixado) é a mais ativa para todos os revestimentos. Essas regiões se repassivam ou são protegidas pelo $Zn(OH)_2$ (inibidor catódico) ao longo do tempo, apresentando correntes catódicas predominantes nessas regiões antes atacadas. O aço permanece catódico durante as 24 h de imersão.

REFERÊNCIAS

- [1] QUEIROZ, F.M.; COSTA, I. Electrochemical, chemical and morphological characterization of galvanized steel coating, **Surface Coatings Technology**, v. 201 p. 7024-7035, 2007.
- [2] FUENTE, D. DE LA; CASTAÑO, J. G.; MORCILLO, M. Long-term atmospheric corrosion of zinc. **Corrosion Science**, v. 49, p. 1420-1436, 2007.
- [3] CHAKRABORTY, A.; RAY, R. K. Influence of microstructure and texture on the formability character of industrially produced galvanized coatings on three interstitial free steels. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 1756-1764, 2009.
- [4] OGLE, K.; BAUDU, V.; GARRIGUES, L.; PHILIPPE, X. Localized Electrochemical Methods Applied to Cut Edge Corrosion. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, p. 3654-3660, 2000.
- [5] OGLE, K.; MOREL, S.; JACQUET, D. Observation of self-healing functions on the cut edge of galvanized steel using SVET and pH microscopy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, p. B1-B5, 2006.
- [6] THÉBAULT F.; VUILLEMIN, B.; OLTRA R.; OGLE K.; ALLELY C. Investigation of self-healing mechanism on galvanized steels cut edges by coupling SVET and numerical modeling. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5226-5234, 2008.
- [7] SIMÕES, A.M.; TORRES, J.; PICCIOCHI, R.; FERNANDES, J.C.S. Corrosion inhibition at galvanized steel cut edges by phosphate pigments. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 3857-3865, 2009.
- [8] THÉBAULT, F.; VUILLEMIN, B.; OLTRA, R.; ALLELY, C.; OGLE, K. Protective mechanisms occurring on zinc coated steel cut-edges in immersion conditions. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 8347-8357, 2011.
- [9] MARQUES, A.G.; IZQUIERDO, J.; SOUTO, R.M.; SIMÕES, A.M. SECM imaging of the cut edge corrosion of galvanized steel as a function of pH, **Electrochimica Acta**, v. 153, p. 238-245, 2015.
- [10] THÉBAULT, F.; VUILLEMIN, B.; OLTRA, R.; ALLELY, C.; OGLE, K.; HEINTZ, O. Influence of magnesium content on the corrosion resistance of the cut-edges of Zn-Mg-coated steel. **Corrosion Science**, v. 97, p. 100-106, 2015.
- [11] PROSEK, T.; NAZAROV, A.; XUE, H.B.; LAMAKA, S.; THIERRY, D. Role of steel and zinc coating thickness in cut edge corrosion of coil coated materials in atmospheric weathering conditions; Part 1: Laboratory study. **Progress in Organic Coatings**, v. 99, p. 356-364, 2016.

[12] VELEVA, L.; ACOSTA, M.; MERAZ, E. Atmospheric of zinc induced by runoff. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2055-2062, 2009.

[13] MARDER, A. R. The metallurgy of zinc-coated steel. **Progress in Materials Science**, v. 45, p.191-271, 2000.

[14] GENTIL, V. Corrosão – LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 3ª ed., 1996.

[15] KERNEY, U. Treatment of spent pickling acids from hot dip galvanizing. Resources. **Conservation and Recycling**, v. 10, p. 145-151, 1994.

[16] DE LIMA, G.; GUESSER, W. L.; MASIERO, I. Influência do bismuto, níquel, estanho e alumínio na espessura da camada dos revestimentos galvanizados. **Revista Matéria**, v. 12, p. 549-567, 2007.

[17] PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. 2, Ed. 1, São Paulo: IPT, 1993.

[18] HA, H.Y.; PARK, S.J.; KANG, JY,; KIM, HD.; MOON, MB. Interpretation of the corrosion process of a galvanized coating layer on dual-phase steel. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2430-2436, 2011.

[19] WALLINDER I.O.; ZHANG, X.; THANH-NAM V.; VOLOVITCH, P.; LEYGRAF C.; OGLE, K. The initial release of zinc and aluminum from non-treated Galvalume and the formation of corrosion products in chloride containing media. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 4351-4359, 2012.

[20] ZHANG, X. G. Corrosion and electrochemistry of zinc. New York: Plenum Press, 1996.

[21] ZHANG. X. Cr (VI) and Cr (III) - Based conversion coatings on zinc. Dissertation, 2005.

[22] 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.

[23] JORDAN, C. E.; GOGGINS, K. M.; MARDER, A. R. Interfacial layer development in hot-dip galvanized coatings on interstitial free (IF) steel. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 25, p. 2101-2109, 1994.

[24]<http://vega.arcelormittal.com/produtos_mercados/galvanizados/galvanizados_galvanized/galvanizados_galvanized.asp>. Acesso: 17 fevereiro 2016.

- [25] KUBASCHEWSKI, O. Iron Binary Phase Diagrams. p. 172-175, 1985.
- [26] PORTER, F. C. Corrosion resistance of zinc and zinc alloys. **Corrosion Technology**, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [27] GRANT, R. G.; COOK, D. C. Mössbauer effect and XRD studies of iron-zinc binary alloys. **Hyperfine Interactions**, v. 94, p. 2309-2315, 1994.
- [28] <<http://www.zinc.org.in/>>. Acesso em 12 janeiro 2017.
- [29] REUMONT, G.; PERROT, P.; FOCT, J. Thermodynamic study of the galvanizing process in a Zn-0,1% Ni bath. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 4759-4768, 1998.
- [30] QIU, P.; LEYGRAF, C.; WALLINDER, I. O. Evolution of corrosion products and metal release from Galvalume coatings on steel during short and long-term atmospheric exposures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, p. 419-428, 2012.
- [31] CARLSSON, P. Surface Engineering in Sheet Metal Forming. Dissertation, Uppsala University, 2005.
- [32] GUTTMANN M. Diffusive Phase Transformations in Hot Dip Galvanizing. **Materials Science Forum**, vols. 155-156, pp. 527-548, 1994.
- [33] MOREIRA, A. R.; PANOSSIAN, Z.; CAMARGO, P. L.; MOREIRA, M. F.; SILVA, I. C.; CARVALHO, J. E. R. Zn/55Al coating microstructure and corrosion mechanism, **Corrosion Science**. v. 48, p. 564-576, 2006.
- [35] KEE-HYUN, K.; VAN-DAELE, B.; VAN-TENDELOO, G.; JONG-KYU, Y. Observations of Intermetallic Compound Formation of Hot Dip Aluminized Steel. **Materials Science Forum**, v. 519-521, p. 1871-1875, 2006.
- [36] <<http://automotive.arcelormittal.com/europe/products/coatings/galfan>>. Acesso em: 24 abril 2016.
- [37] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A875/A875M-13**: Standard Specification for Steel Sheet, Zinc-5% Aluminum Alloy-Coated by the Hot-Dip Process. ASTM International, 2013, 8 p.
- [38] <<http://industry.arcelormittal.com/magnelis>>. Acesso em 22 abril 2016
- [39] NEVISON, C.H. Corrosion of zinc. **Metals Handbook**, v. 13, ed. 9, p. 755-769, 1987.

- [40] SILVA, F.L.G.; DO LAGO, D.C.B.; D'ELIA, E.; SENN, L.F. Electrodeposition of Cu–Zn alloy coatings from citrate baths containing benzotriazole and cysteine as additives. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 2013-2022, 2010.
- [41] MIAO, W.; COLE, I.S.; NEUFELD, A.K.; FURMAN, S. Pitting Corrosion of Zn and Zn-Al Coated Steels in pH 2 to 12 NaCl Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, p. C7-C15, 2007.
- [42] ABD EL AAL, E.E. Factors Affecting the Anodic Behaviour of Zinc Electrode in Borate Solutions. **Corrosion Science**, v. 48, p. 343-360, 2006.
- [43] ASSAF, F.H.; ABD EL-REHIEM, S.S.; ZAKY, A.M. Pitting Corrosion of Zinc in Neutral Halide Solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 58, p. 58-63, 1999.
- [44] UEDA, M.; MATSUDA, M.; OHTSUKA, T. Atmospheric Corrosion of Zinc and Zinc Alloys Using In-Situ Raman Spectroscopy. **The Electrochemical Society**, v. 14, p. 166-172, 2004.
- [45] GRAEDEL, T.E. Corrosion Mechanisms for Zinc Exposed to the Atmosphere. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 136, p. 193-203, 1989.
- [46] BERNARD, M.C.; HUGOT-LE GOFF, A.; PHILLIPS, N. In Situ Raman Study of the Corrosion of Zinc-Coated Steel in the Presence of Chloride, **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, p. 2167-2170, 1995.
- [47] ZHENG, L.; CAO, F.; LIU, W.; JIA, B.; ZHANG, J. Corrosion behavior of pure zinc and its alloy under thin electrolyte layer, **Acta Metallurgica Sinica** (English Letters), v. 23, p. 416-430, 2010.
- [48] YADAV, A.P.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. Degradation mechanism of galvanized steel in wet–dry cyclic environment containing chloride ions. **Corrosion Science**, v. 46, p. 361-376, 2004.
- [49] ZHANG, X.G.; BRAVO, I.C. Electrochemical stripping of galvanized coatings on Steel. **Corrosion**, v. 50 p. 308-317, 1994.
- [50] LEE, H. H.; HIAM, D. Corrosion resistance of galvanized steel. **Corrosion**, v. 45, p. 852-856, 1989.
- [51] CHAKRABORTY, A.; BHATTACHARJEE, D.; PAISB, R.; RAYA, R. K. Effect of galvannealing power on the texture and powdering resistance of industrially produced galvannealed coating on interstitial free steel. **Scripta Materialia**, v. 57, p. 715-718, 2007.
- [52] MCMURRAY, H.N. Localized Corrosion Behavior in Aluminum - Zinc Alloy Coatings Investigated Using the Scanning Reference Electrode Technique, **Corrosion**, v. 57, p. 313-322, 2001.

- [53] PALMA, E.; PUENTE, J.M.; MORCILLO, M. The Atmospheric Corrosion Mechanism of 55%Al-Zn Coating on Steel. **Corrosion Science**, v.40, p. 61-68, 1998.
- [54] PERSSON, D.; THIERRY, D.; LEBOZEC, N. Corrosion product formation on Zn55Al coated steel upon exposure in a marine atmosphere. **Corrosion Science**, v. 53, p. 720-726, 2011.
- [55] DI SARLI, A.R.; SERÉ, P.R.; ZAPPONI, M.; ELSNER, C.I. Comparative corrosion behavior of 55 aluminum–zinc alloy and zinc hot-dip coatings deposited on low carbon steel substrates. **Corrosion Science**, v. 40, p. 1711-1723, 1998.
- [56] PHILIP, A.; SCHWEITZER, P.E. **Paint and coatings**: applications and corrosion resistance, 2006.
- [57] GUPTA, A.K.; KUMAR, D.R. Formability of galvanized interstitial-free steel sheets. **Journal Materials Processing Technology**, v. 172 p. 225-237, 2006.
- [58] HERTVELDT, B.C; MESEURE, K.; XHOFFE, C. The Shear Strength of Galvannealed Coatings on IF Steels. **ISIJ International**, v. 39, p. 1280-1288, 1999.
- [59] VIGNAL, V.; KRAWIEC, H.; HEINTZ, O.; OLTRA, R. The use of local electrochemical probes and surface analysis methods to study the electrochemical behaviour and pitting corrosion of stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 4994-5001, 2007.
- [60] SIMÕES, A. M.; BATTOCCHI, D.; TALLMAN, D. E.; BIERWAGEN, G. P. Use of SVET and SECM imaging of cathodic protection of aluminium by a Mg-rich coating. **Corrosion Science**, v. 49, p. 3838-3849, 2007.
- [61] BASTOS, A.C.; FERREIRA, M.G.; SIMÕES, A.M. Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET. **Corrosion Science**, v. 48, p. 1500-1512, 2006.
- [62] LAMAKA, S.V.; ZHELUDKEVICH, M.L.; YASAKAU, K.A.; SERRA, R.; POZNYAK, S.K.; FERREIRA, M.G.S. Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability, **Progress in Organic Coatings**, v. 58, p. 127-135, 2007.
- [63] KRAWIEC, H.; VIGNAL, V.; OLTRA, R. Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 655-660, 2004.
- [64] VIGNAL, V.; RINGEVAL, S.; THIÉBAUT, S.; TABALAIEV, K.; DESSOLIN, C.; HEINTZ, O.; HERBST, F.; CHASSAGNON, R. Influence of the microstructure on the corrosion behavior of low-carbon martensitic stainless steel after tempering treatment. **Corrosion Science**, v.85, p. 42-51, 2014.

- [65] ANDREATTA, F.; FEDRIZZI, L. The use of the electrochemical micro-cell for the investigation of corrosion phenomena. **Electrochimica Acta**, v. 203, p. 337-349, 2016.
- [66] ROSSI, S.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; VADILLO, Md.C. Localized electrochemical techniques: Theory and practical examples in corrosion studies. **Comptes Rendus Chimie**, v. 11, p. 984-994, 2008.
- [67] SIMÕES, A.M.; BATTOCCHI, D.; TALLMAN, D.E.; BIERWAGEN, G.P. SVET and SECM imaging of cathodic protection of aluminium by a Mg-rich coating. **Corrosion Science**, v. 49, p. 3838-3849, 2007
- [68] PIERETTI, E.F.; MANHABOSCO, S.M.; DICK, L.F.P.; HINDER, S.; COSTA I. Localized corrosion evaluation of the ASTM F139 stainless steel marked by laser using scanning vibrating electrode technique, X-ray photoelectron spectroscopy and Mott–Schottky techniques. **Electrochimica Acta**, v. 124 p. 150-155, 2014.
- [69] MANHABOSCO, S.M.; DOS SANTOS, A.P.; MARCOLIN, M.L.; PIERETTI, E.F.; NEVES, M.D.M.; DICK, L.F.P. Localized corrosion of laser marked M340 martensitic stainless steel for biomedical applications studied by the scanning vibrating electrode technique under polarization. **Electrochimica Acta**, v. 200 p. 189-196, 2016.
- [70] BERTONCELLO, J.C.B.; MANHABOSCO, S.M.; DICK, L.F.P. Corrosion study of the friction stir lap joint of AA7050-T76511 on AA2024-T3 using the scanning vibrating electrode technique. **Corrosion Science**, v. 94, p. 359-367, 2015.
- [71] MANHABOSCO, S.M.; BATISTA, R.J.C.; NEVES DA SILVA, S.; DICK, L.F.P. Determination of current maps by SVET of hot-dip galvanized steel under simultaneous straining. **Electrochimica Acta**, v. 168, p. 89-96, 2015.
- [72] NEVES DA SILVA, S.; DICK, L.F.P. Análise por SVET da corrosão sob tensão do aço API 5L X65, XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – XIX SIBEE, 2013, Campos do Jordão/SP, Anais do XIX SIBEE, 2013.
- [73] MATOS, J.L.; MANHABOSCO, S.M.; GUERRERO, S.P.V.; DICK, D.P.; DICK, L.F.P. Influence of humic acid on the corrosion of zinc in chloride solution (submetido Corrosion Science).
- [74] IZQUIERDO, J.; NAGY, L.; GONZÁLEZ, S.; SANTANA, J.J.; NAGY, G.; SOUTO, R.M. Resolution of the apparent experimental discrepancies observed between SVET and SECM for the characterization of galvanic corrosion reactions. **Electrochemistry Communications**, v. 27, p. 50-53, 2013.
- [75] BARD, A.; REN, F.; FAN F.; KWAK, J.; LEV, O. Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles. **Analytical Chemistry**, v. 61 p.132-138, 1989.

[76] BASTOS, A.C.; SIMÕES, A.M.; GONZALEZ, S.; GONZALEZ-GARCIA, Y.; SOUTO, R.M. Application of the scanning electrochemical microscope to the examination of organic coatings on metallic substrates. **Progress in Organic Coatings**, v.53, p.177-182, 2005.

[77] <<http://www.chinstruments.com>>. Acesso em 23 abril 2016.

[78] SOUTO, R.M.; NORMAND, B.; TAKENOUTI, H.; KEDDAM, M. Self-healing processes in coil-coated cladding studied by the scanning vibrating electrode. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 4551-4557, 2010.

[79] PRITZEL DOS SANTOS, A.; MANHABOSCO, S.M.; RODRIGUES, J.S.; DICK, L.F.P. Comparative study of the corrosion behavior of galvanized, galvanized and Zn55Al coated interstitial free steels. **Surface & Coatings Technology**, v. 279, p. 150-160, 2015.

[80] SILVEIRA, C.C. Efeito de revestimentos galvanizados na estampagem de um aço bifásico destinado a indústria automotiva. Dissertação de mestrado, UFSC, 2015.

[81] Alloy phase diagrams, in: H. Baker, H. Okamoto (Eds.), ASM Handbook, vol. 3, ASM International, USA, 1992.

[82]

<[Http://industry.arcelormittal.com/news/newsarchive/news2013/aug2013/usermanual/metalliccoatedsteel](http://industry.arcelormittal.com/news/newsarchive/news2013/aug2013/usermanual/metalliccoatedsteel)> acesso em 12 março 2016.

[83] MATAIGNE, J.M. Key mechanisms in galvanization of steel sheets. **Metallurgical Research & Technology**, v. 106, p. 27-33, 2009.

[84] VU, A.Q.; VUILLEMIN, B.; OLTRA, R.; Allély, C. Cut-edge corrosion of a Zn-55Al-coated steel: A comparison between sulphate and chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 53, p. 3016-3025, 2011.

[85] KANNAN, M.B.; RAMAN, R.K.S.; KHODDAM, S. Comparative studies on the corrosion properties of a Fe-Mn-Al-Si steel and an interstitial-free steel. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2879-2884, 2008.

[86] ANDREATTA, F.; LOHRENGEL, M.M.; TERRYN, H.; DE WIT, J.H.W. Electrochemical characterization of aluminum AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3239-3247, 2003.

[87] SUTER, T.; ALKIRE, R.C. Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, p. B36-B42, 2001.

[88] BIRBILIS, N.; PADGETT, B.N.; BUCHHEIT, R.G. Limitations in microelectrochemical capillary cell testing and transformation of electrochemical transients for acquisition of microcell impedance data. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 3536-3544, 2005.

[89] http://industry.arcelormittal.com/6/Products_in_the_spotlight/aluzinc> acesso em 12 março 2016.

[90] VU, T.N. Selective dissolution from Zn-Al alloy coatings on steel. Material chemistry. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.

[91] R. Grauer, W. Feitknecht, Thermodynamische Grundlagen der Zinkkorrosion in carbonathaltigen Lösungen, **Corrosion Science**, v. 7, p. 629-644, 1967.