

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGEM

ESTUDO DA CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE ZINCO-LIGAS
OBTIDOS POR IMERSÃO A QUENTE SOBRE AÇOS BAIXO-CARBONO

JOEL DA SILVA RODRIGUES

Dissertação para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGEM

ESTUDO DA CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE ZINCO-LIGAS
OBTIDOS POR IMERSÃO A QUENTE SOBRE AÇOS BAIXO-CARBONO

JOEL DA SILVA RODRIGUES
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2011

Esse trabalho foi julgado adequado como dissertação de mestrado em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luis Frederico Pinheiro Dick

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Thaíse Matte Manhabosco

Prof^a. Dr.^a Jane Zoppas Ferreira

Prof. Dr. Gerhard Hans Knornschild

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

Dedico esta conquista a meus filhos, Natália e Gabriel. À minha esposa Andréia. Aos meus pais, Natalício e Vanderléa. Aos meus irmãos, Jeremias e Janice e a todos que de certa forma colaboraram para que este momento fosse possível.

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao meu orientador Professor Luís Frederico Pinheiro Dick pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado.

Aos colegas do ELETROCORR, pelo apoio, sugestões e observações valiosas, em especial à Sara, ao Álvaro e ao Pedro, o meu agradecimento.

À Professora Célia de Fraga Malfatti e ao Colega Tiago Menezes pelo apoio.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS	VIII
RESUMO.....	XI
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Revestimentos de Zinco.....	2
2.2 Revestimentos obtidos por imersão a quente	2
2.2.1 Microestrutura dos revestimentos de Zinco obtidos por imersão a quente: 2	
2.2.2 Diagrama de Fases Fe-Zn.....	5
2.3 Processo Galvannealing	7
2.3.1 Microestrutura do <i>Galvanneal</i>	8
2.3.2 Propriedades Mecânicas dos Revestimentos <i>Galvanneal</i>	9
2.3.3 Comportamento Eletroquímico dos Revestimentos <i>Galvanneal</i>	9
2.4 Revestimentos de Zinco-Alumínio (Zn-55Al).....	10
2.4.1 Microestrutura.....	10
2.4.2 Diagrama de Fases Zn-Al.....	11
2.4.3 Propriedades Mecânicas dos revestimentos Zn-55Al.....	12
2.4.4 Comportamento Eletroquímico dos Revestimentos Zn-55Al	12
2.5 Aços Intersticial Free (IF)	12
2.6 Pré-Tratamento Superficial	13
2.6.1 Desengraxe	14
2.6.2 Decapagem	14
2.6.3 Fluxagem.....	14
2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-SEI/BEI) e EDS	15
2.8 Potenciometria em Microcélula	15
2.9 Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (SVET)	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS:	20
3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – SEI e BEI	20
3.1.2 Microanálise Elementar por Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS).....	21
3.1.3 Potenciometria em microcélula.....	21
3.1.4 Voltametria	22
3.1.5 Técnica de análise por SVET	22
3.1.6 Análise dos Revestimentos GA por Microespectrometria RAMAN23	

4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1	Análise dos Revestimentos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	24
4.2	Análise dos Revestimentos GA por Microscopia Eletrônica de Varredura – BEI	26
4.3	Análise dos Revestimentos GA por Microscopia Eletrônica de Varredura – EDS	27
4.4	Caracterização Eletroquímica	32
4.4.1	Voltametria em microcélula	32
4.4.2	Potencial de Circuito Aberto (OCP)	38
4.4.3	Voltametria Cíclica	39
4.4.4	Técnica de Eletrodo Vibratório (SVET).....	56
5.	Conclusões	71
6.	Referências Bibliográficas.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das Fases de Zn-Fe ¹	4
Tabela 2: composição do banho de zinco líquido para a amostra com fases crescidas.	20
Tabela 3: Composição química dos aços.	20
Tabela 4: Espessura média dos revestimentos.	25
Tabela 5: Amostra GA - Composição química dos pontos analisados na Figura 15 em porcentagem atômica.	28
Tabela 6: Amostra GA - Composição química dos pontos analisados na Figura 16 em porcentagem atômica.	29
Tabela 7: Composição química da Amostra GI nos pontos analisados na Figura 17 em porcentagem atômica.	29
Tabela 8: Composição química da Amostra GI nos pontos analisados na Figura 18.	30
Tabela 9: Composição química do revestimento Zn-55Al nos pontos analisados na Figura 19.31	
Tabela 10: Composição química do revestimento Zn-55Al nos pontos analisados na Figura 20.	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura típica das camadas de Zn-Fe obtidas por imersão a quente: Fase Gama (1), Fase Delta (2), Fase Zeta (3).	3
Figura 2: Diagrama de Fases Fe-Zn.	5
Figura 3: Esquema básico do processo contínuo de galvanização a quente com posterior tratamento térmico (<i>Galvannealing</i>).	8
Figura 4: Microestrutura do revestimento Zn-55Al. ¹	11
Figura 5: Diagrama de equilíbrio Al-Zn.	11
Figura 6: a) esquema de aquisição de dados b) microcapilar com silicone de vedação.	16
Figura 7: Imagem obtida em MEV do eletrodo de Pt-Ir utilizado no equipamento de SVET.	17
Figura 8: Esquema com as linhas de corrente e linhas de equipotencial que se estabelecem em solução a partir de uma zona anódica no centro de uma área catódica.	18
Figura 9: Amostra GA - a) superfície do revestimento b) corte transversal.	24
Figura 10: Amostra GI - a) superfície do revestimento b) corte transversal.	25
Figura 11: Amostra Zn-55Al - a) superfície do revestimento b) corte transversal.	25
Figura 12: Amostra GA - análise por MEV-BEI - a) topo b) corte transversal.	26
Figura 13: Amostra GI - análise da superfície por MEV-BEI - a) topo b) corte transversal.	27
Figura 14: amostra Zn-55Al - análise da superfície por MEV-BEI - a) vista de topo e b) corte transversal.	27
Figura 15: Amostra GA - análise por MEV-EDS da superfície do revestimento.	28
Figura 16: Amostra GA - análise por MEV-EDS da secção transversal.	28
Figura 17: Amostra GI - MEV-EDS da superfície do revestimento.	29
Figura 18: Amostra GI - MEV-EDS da secção transversal do revestimento.	30
Figura 19: amostra Zn-55Al - MEV-EDS da superfície do revestimento.	30
Figura 20: amostra Zn-55Al - MEV-EDS da secção transversal do revestimento.	31
Figura 21: Aço IF da Amostra GA - área de varredura - microcapilar com diâmetro aproximado de 50 µm.	33
Figura 22: Voltamograma do aço IF em microcélula e solução NaCl 0,1M e velocidades de varredura de 10 e 50mV/s.	33
Figura 23: Amostra GA - análise sobre o revestimento em microcélula.	34
Figura 24: Voltamograma do revestimento GA em microcélula e solução NaCl 0,1M com velocidades de varredura de 10 e 50mV/s.	35
Figura 25: Amostra GI - revestimento - área analisada.	35
Figura 26: Voltamograma do revestimento GI em microcélula e solução NaCl 0,1M com velocidades de varredura de 10 e 50mV/s.	36
Figura 27: Amostra Zn-55Al - revestimento.	36
Figura 28: Voltamograma do revestimento Zn-55Al em microcélula e solução NaCl 0,1M com velocidades de varredura de 10 e 50mV/s.	37
Figura 29: Aço AISI1005 sem revestimento de Zn-55Al.	37

Figura 30: Voltamograma do aço (revestimento Zn-55Al) em microcélula e solução NaCl 0,1M e temperatura de 25°C, com velocidades de varredura de 10 e 50mV/s.	38
Figura 31: Gráfico do Potencial (V) x Tempo (s) das amostras.	39
Figura 32: Voltamograma do aço IF em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, sem agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.	40
Figura 33: Voltamograma do aço IF em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.	41
Figura 34: Voltamograma do Zinco em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, sem agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.	42
Figura 35: Voltamograma do Zinco em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.	43
Figura 36: Voltamograma da amostra GA em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, sem agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.	43
Figura 37: Voltamograma da amostra GA em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.	44
Figura 38: Voltamograma da amostra GI em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, sem agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.	45
Figura 39: Voltamograma da amostra GI em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.	46
Figura 40: Voltamograma da amostra Zn-55Al em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, sem agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.	46
Figura 41: Voltamograma da amostra Zn-55Al em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.	47
Figura 42: Voltamograma da amostra FC em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, sem agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.	47
Figura 43: Voltamograma da amostra FC em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.	48
Figura 44: Voltamograma da amostras em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 1mV/s com presença de oxigênio.	48
Figura 45: Voltamograma das amostras em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 1mV/s na ausência de oxigênio.	49
Figura 46: Voltamograma das amostras em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 10mV/s com presença de oxigênio.	49
Figura 47: Voltamograma das amostras em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 10 mV/s sem a presença de oxigênio.	50
Figura 48: Voltamograma da amostra GI em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 1 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.	51
Figura 49: Voltamograma da amostra GI em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 10 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.	51
Figura 50: Voltamograma da amostra GA em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 1 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.	52
Figura 51: Voltamograma da amostra GA em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 10 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.	52
Figura 52: Voltamograma da amostra Zn55Al em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 1 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.	53
Figura 53: Voltamograma da amostra Zn55Al em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 10 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.	53
Figura 54: Voltamograma da amostra IF em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 1 mV/s, na ausência de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução com oxigênio.	54
Figura 55: Voltamograma da amostra IF em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 10 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.	55

Figura 56: Voltamograma da amostra FC em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 1 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.....	55
Figura 57: Voltamograma da amostra FC em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 10 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.....	56
Figura 58: Ponta do eletrodo de Pt-Ir com negro de Pt.	56
Figura 59: a) Amostra GA – Imagem em <i>cross-section</i> . b) Perfil de corrente no SVET.....	58
Figura 60: a) Amostra GI – imagem em <i>cross-section</i> . b) Perfil de corrente.....	59
Figura 61: a) Amostra Zn-55Al – Imagem em <i>cross-section</i> . b) Perfil de corrente.....	60
Figura 62: a) Amostra SR – imagem em <i>cross-section</i> . b) Perfil de corrente.	61
Figura 63: Mapeamento da corrente em linha, com e sem luz, do revestimento da amostra FC.	62
Figura 64: Amostra GA - a) região de análise b) mapeamento da corrente.	64
Figura 65: Amostra GI - a) região de análise b) mapeamento da corrente.	64
Figura 66: Amostra Zn-55Al - a) região de análise b) mapeamento da corrente.	65
Figura 67: Amostra FC – a) região de análise e b) mapeamento da corrente.	66
Figura 68: Amostra SR - a) região de análise b) mapeamento da corrente.	66
Figura 69: Revestimento Zn-55Al - a) antes do ensaio b) mapa de corrente c) após ensaio (aumento 7X).....	67
Figura 70: Amostra FC – a) antes do ensaio, b) mapa de correntes e c) após ensaio.	68
Figura 71: amostra FC : fases delta e Zeta+ETA - consumo da fase Zeta + ETA.....	69
Figura 72: Amostra GI a) área antes do ensaio b) mapa de correntes e c) amostra após ensaio.	70
Figura 73: Amostra GA a) área antes do ensaio b) mapa de correntes e c) amostra após ensaio.	70

RESUMO

O zinco vem sendo utilizado, já há bastante tempo, como revestimento protetor e decorativo para peças metálicas ^[1]. No entanto, cada vez mais a indústria busca revestimentos protetores que sejam mais resistentes à corrosão, que tenham boas características de soldabilidade, pintabilidade e, principalmente baixo custo. Os métodos mais comuns pelos quais os revestimentos de zinco são aplicados são imersão a quente, eletrodeposição e aspersão térmica. O presente trabalho tem como objetivo caracterizar a morfologia dos revestimentos Galvanized (GI), Galvannealed (GA) e Zn-55Al de zinco obtidos pelo processo de imersão a quente, verificar o comportamento eletroquímico e analisar o comportamento corrosivo dos revestimentos pelas técnicas de Potenciometria e Eletrodo Vibratório (SVET). Os resultados demonstraram que é possível a análise das fases por voltametria em microcélula no revestimento em que as fases foram crescidas, porém, não é possível aplicar a técnica nas diferentes fases formadas nos revestimentos industriais devido à espessura dos revestimentos. Não foi observado influência da luz Ultravioleta-visível na taxa de corrosão dos revestimentos estudados por SVET e esta técnica mostrou-se satisfatória para grandes aumentos e pequenas áreas. As análises por SVET demonstraram a possibilidade de analisar a corrosão localizada em diferentes fases intermetálicas nos revestimentos.

Palavras-chave: corrosão, revestimento, zinco, microcélula e eletrodo vibratório.

ABSTRACT

Zinc has been used for quite some time, as decorative and protective coating for metal parts. However, the industry increasingly seeks protective coatings that are more resistant to corrosion, have good weldability characteristics, and especially low cost. The most common methods by which zinc coatings are applied are hot dipping, electroplating and thermal spraying. The present work aims to characterize the morphology of the coatings Galvanized (GI), galvanized (GA) and Zn-55Al of zinc obtained by hot dip process, check the electrochemical behavior and analyze the behavior of coatings for corrosion techniques of pots and Vibrating electrode (SVET). The results showed that it is possible to analyze the phases by microcell voltammetry in the coating in which the phases were grown, however, is not possible to apply the technique in the different phases formed in industrial coatings due to the thickness of coatings. There was no influence of UV-VIS in the corrosion rate of the coatings studied by SVET and this technique was satisfactory for large and small areas increases. The analysis by SVET demonstrated the possibility of analyzing the localized corrosion in different intermetallic phases in coatings.

Keywords: corrosion, coating, zinc, vibrating electrode and microcell.

1. INTRODUÇÃO

O zinco vem sendo utilizado, já há bastante tempo, como revestimento protetor e decorativo para peças metálicas ^[2]. No entanto, cada vez mais a indústria busca revestimentos protetores que sejam mais resistentes à corrosão, que tenham boas características de soldabilidade, pintabilidade e, principalmente baixo custo ^[3, 4].

Hoje em dia, o zinco é bastante utilizado como revestimento protetor para o aço, o que se deve à sua facilidade de aplicação, ao seu baixo custo e à sua elevada resistência à corrosão ^[5, 6].

Essa elevada resistência à corrosão pode ser justificada por uma camada protetora uniforme e bastante aderente que se forma em contato com a atmosfera. Essa camada é principalmente composta por óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos ou cloretos de zinco. ^[2]

Os revestimentos de Zn apresentam várias aplicações, tais como: proteção contra a corrosão atmosférica e em águas, solos e outros meios corrosivos, em revestimentos para aço usado na construção civil, em instalações de distribuição de água, equipamentos de refrigeração, em revestimentos também utilizados em contêineres, em estruturas metálicas, em equipamentos elétricos, na indústria automotiva, etc. ^[3]

Os métodos mais comuns pelos quais os revestimentos são aplicados são imersão a quente, eletrodeposição e aspensão térmica. Ligas de revestimento de zinco com melhor resistência à corrosão têm sido desenvolvidas rapidamente, particularmente aquelas com adições de alumínio, nos processos por imersão a quente. Neste, podemos destacar os revestimentos *Galvannealed* e Zn-55Al. ^[7]

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar a morfologia dos revestimentos Galvanized (GI), Galvannealed (GA) e Zn-55Al de zinco obtidos pelo processo de imersão a quente, verificar o comportamento eletroquímico e analisar o comportamento corrosivo dos revestimentos pelas técnicas de Potenciometria e Eletrodo Vibratório (SVET).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Revestimentos de Zinco*

A aplicação de revestimentos de zinco e ligas de zinco sobre aços é um dos mais importantes processos usados para proteger o aço exposto à corrosão.

A galvanização por imersão a quente é um sistema com boa resistência a corrosão, sendo essa a principal razão de seu emprego, representando mais da metade do consumo mundial de zinco.

De um ponto de vista tecnológico, os princípios da galvanização permaneceram inalterados por muito tempo. Entretanto, por causa de novas aplicações na indústria automobilística houve um considerável aumento na pesquisa das propriedades deste revestimento.

Os processos típicos de aplicação dos revestimentos de zinco são por imersão a quente, aspersão térmica e eletrodeposição.^[11]

2.2 *Revestimentos obtidos por imersão a quente*

A aplicação por imersão a quente pode ocorrer por processo contínuo, geralmente aplicável a arames, chapas e tubos de longa extensão, ou por imersão, comumente aplicável a peças.

2.2.1 **Microestrutura dos revestimentos de Zinco obtidos por imersão a quente:**

Os revestimentos de zinco, obtidos por imersão a quente tem uma estrutura típica de difusão, constituída de camadas intermediárias de liga Fe/Zn e uma camada externa de zinco puro.

A estrutura do revestimento de Zn consiste de camadas compostas de intermetálicos Fe-Zn (Figura 1), as quais têm sido identificadas como Gama, Delta, Zeta e Eta. Estas camadas são obtidas pela difusão do ferro no zinco líquido.^[8]

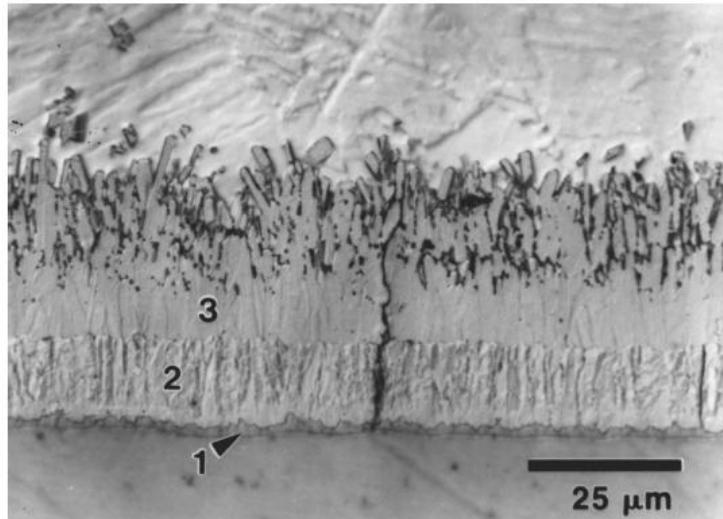


Figura 1: Estrutura típica das camadas de Zn-Fe obtidas por imersão a quente: Fase Gama (1), Fase Delta (2), Fase Zeta (3).^[11]

Para aços baixo carbono revestidos em banho de zinco fundido, sem elementos de adição, e para as condições de operação comumente utilizadas, obtém-se um revestimento constituído das seguintes fases intermetálicas: uma fina camada de fase Gama (21 a 28%Fe), seguida de duas camadas consecutivas mais espessas de fase Delta (7 a 12%Fe) e fase Zeta (cerca de 6%Fe) e, finalmente, de uma camada externa de zinco puro, denominado fase Eta.

A composição e a extensão das camadas de liga variam de acordo com a composição e a microestrutura do substrato, com a composição do banho e as condições de operação.

O metal mais utilizado como elemento de liga nos banhos de zinco fundido é o alumínio, que em pequenas quantidades, normalmente até 0,05%, abrilhanta a superfície da liga.

Quando presente em teores mais elevados, o alumínio reduz ou inibe a reação entre o zinco e o ferro, formando sobre o substrato uma fase intermetálica ferro/alumínio que cresce muito lentamente e que, quando presente, inibe a reação ferro/zinco. Esta fase ferro/alumínio é estável por um determinado tempo, após a qual é rompida, permitindo a ocorrência de uma rápida reação entre ferro e zinco.

A estabilidade da fase Fe-Al depende da quantidade de alumínio presente no banho, da temperatura, do conteúdo de ferro no banho, da agitação, da presença de silício no aço e da rugosidade da superfície.^[11]

O zinco funde por volta de 419°C, porém na prática, os banhos de zinco utilizados nos processos de imersão são mantidos a temperaturas superiores que variam entre 445°C a 465°C.

A elevação de temperatura pode ocasionar alguns inconvenientes, como considerável ataque do zinco às paredes de aço da cuba de galvanização, um maior consumo de energia para aquecimento do banho, bem como a formação de um revestimento constituído principalmente de liga de zinco-ferro. Esse último inconveniente, inclusive, concorrerá para que o revestimento tenha fraca aderência.

As ligas constituintes da camada intermetálica possuem dureza superior a do zinco puro (Tabela 1), sendo resistentes ao desgaste. Porém, apresentam comportamento frágil com aparecimento de fissuras quando submetidas ao dobramento. A camada de zinco puro, ao contrário, por ser mais dúctil, acompanha o metal base quando este é dobrado.^[11]

Tabela 1: Características das Fases de Zn-Fe ^[9,10]

Fases	Estrutura Cristalina	Fórmula	Dureza (25mg)	Dureza (25g)
Gama	BCC	Fe ₃ Zn ₁₀	326	-
Delta	Hexagonal	FeZn ₁₀	358	273
Zeta	Monoclínica	FeZn ₁₃	208	118
Eta	HC	Zn	52	41

A elevação da temperatura pode ainda ocasionar a formação, na parte superior do banho, de uma camada de borra contendo cerca de 96% de zinco e 4% de ferro, sendo, portanto, uma perda.

2.2.2 Diagrama de Fases Fe-Zn

Quando o substrato de aço é imerso no banho de zinco líquido, um número de reações ocorrem, dependendo da composição do banho e dos solutos encontrados no aço. O diagrama de fases foi modificado várias vezes, especialmente a parte rica em zinco, desde que foi apresentado em 1938.

O diagrama de fases Fe-Zn mais largamente aceito é aquele de Kubachewski (Figura 2). As fases encontradas no diagrama atual e que se formam durante a imersão de longo prazo na galvanização são Zeta (ζ), Delta (δ), Gama 1 (Γ_1) e Gama (Γ). Embora não representados no diagrama de equilíbrio, a fase Eta (η) é uma solução sólida de Fe em Zn com uma solubilidade de ferro de 0,03 %. [11]

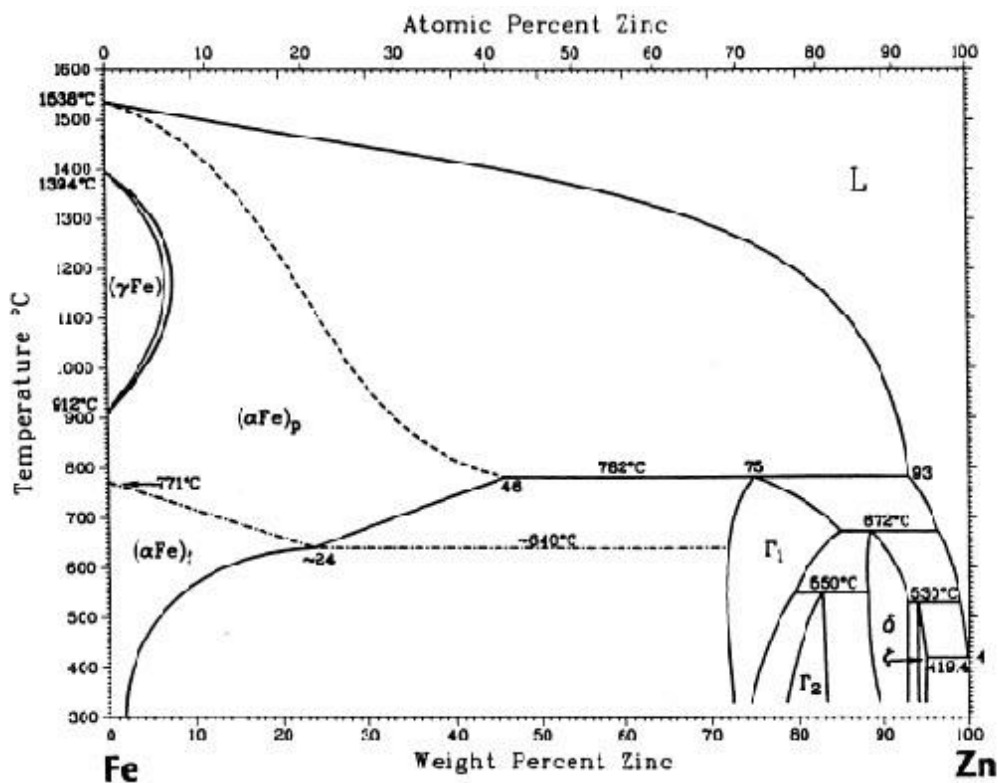


Figura 2: Diagrama de Fases Fe-Zn. [12]

Fase Zeta (ζ)

A Fase Zeta (ζ), FeZn_{13} , tem um conteúdo de ferro de aproximadamente 5 a 6% em peso. É formada pela reação peritética entre a fase delta (δ) e zinco líquido a $530 \pm 10^\circ\text{C}$. Durante estudos de difusão controlada na ausência de alumínio, a fase Zeta (ζ) foi fundida para formar a fase Eta (η) e a fase delta (δ).

A fase Zeta (ζ) é isomorfa com uma célula unitária monoclinica e uma estrutura atômica que contém um átomo de ferro e um átomo de zinco rodeado de 12 átomos de zinco nos vértices de um icosaedro ligeiramente torcido. Os icosaedros ligam-se em conjunto para formar cadeias e as cadeias ligadas formam um conjunto hexagonal.

Esta fase tem duas camadas que dependem da saturação do ferro no banho. A fase Zeta cresce colunarmente sobre a fase delta e é supersaturada em Ferro. Se o banho de zinco estiver supersaturado em ferro, e este ser suficiente para nucleação de cristais de Zeta, alguns cristais de Zeta podem formar no banho, e estes poderão ficar aprisionados no zinco solidificado (fase Eta).

Fase Delta (δ)

Apesar de ser uma fase importante para o revestimento, apenas recentemente a estrutura da fase Delta (δ), FeZn_{10} , foi completamente determinada. A fase Delta (δ) possui uma composição de ferro entre 7,0 a 11,5 % em peso e uma célula de unitária hexagonal (Pearson symbol $hP556$, grupo espacial $P63/mmc$, 556 átomos/célula unitária). Esta fase é formada de outra reação peritética, Gama (Γ) e líquido, em 665°C . A composição desta fase varia entre 86,5 a 91,5% de átomos de Zn.^[13]

A fase delta tem uma morfologia colunar como resultado de um crescimento perpendicular preferencial ao longo da direção do plano basal da estrutura. Após algum tempo, formam-se trincas ao longo deste plano basal da fase delta que podem se estender pela fase Zeta.^[11]

Gama 1 (Γ_1)

A fase Gama 1 (Γ_1), $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, tem a estrutura cúbica de face centrada, com uma composição de ferro entre 18,9 e 24,5 % em peso. Ela forma-se em consequência de uma reação peritética entre a Gama (Γ) e delta (δ) em uma temperatura aproximadamente de 550°C.^[14] A fase Gama 1 (Γ_1) aparece como uma camada ininterrupta entre as camadas Gama (Γ) e delta (δ), e pode ser produzida através de tratamento térmico em baixas temperaturas por períodos longos. Esta fase apresenta os valores mais altos de microdureza.^[11]

Gama (Γ)

A fase Gama (Γ), $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$, possui uma estrutura cúbica de corpo centrado e possui um teor de ferro entre 18 e 31 % em peso. Ela forma-se da reação peritética em 782°C entre a fase Fe-Zn e o líquido e exibe uma solubilidade máxima de ferro até a temperatura de 665°C.

A Fase Gama é tão pequena que ao microscópio ótico as fases Gama 1 e Gama são consideradas uma só. A Fase Gama é a última a se formar, primeiro surge a fase Zeta e com seu crescimento ocorre a formação da fase Delta, então ocorre a formação da fase Gama.^[11]

2.3 Processo Galvannealing

Os revestimentos de *Galvanneal* são essencialmente revestimentos obtidos por difusão que expõem o zinco do aço galvanizado a uma temperatura de recozimento em torno de 500 °C para produzir um revestimento que contém fases intermetálicas de Fe-Zn específicas. Isto é realizado através da inserção de um forno de tratamento térmico que localiza-se logo acima da cuba do banho de zinco (Figura 3).

As variáveis implicadas na produção da microestrutura e das propriedades desejadas ao *Galvanneal* são complexas. O bom entendimento da taxa de resfriamento na cinética de reação Fe-Zn e o controle da

temperatura e do tempo são variáveis importantes para se obter um revestimento com as propriedades desejadas. Além das variáveis do processo, variações da composição química do banho e composição do substrato contribuem na formação da microestrutura.^[11]

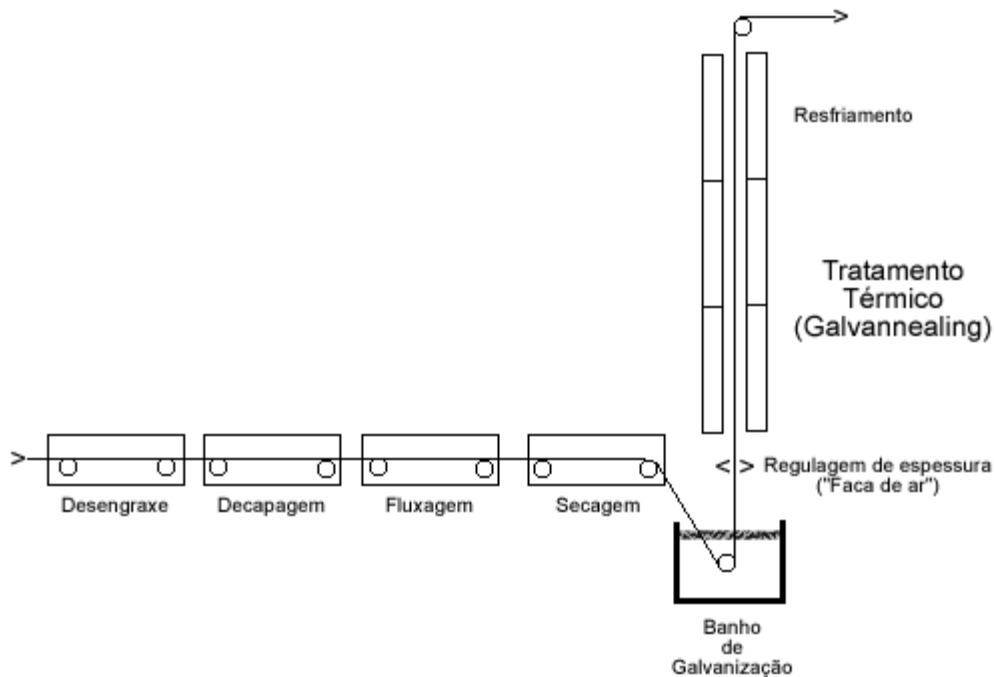


Figura 3: Esquema básico do processo contínuo de galvanização a quente com posterior tratamento térmico (*Galvannealing*).

2.3.1 Microestrutura do *Galvanneal*

A microestrutura de seção transversal dos revestimentos *Galvanneal* tem sido classificada como:

- Tipo 0 - revestimento baixa-liga contendo predominantemente Zeta (z) fase.
- Tipo 1 - revestimento de ótima liga com camada Gama menor que 1 μm , uma camada contendo fase delta e um pequeno montante de fase Zeta (z).
- Tipo 2 - revestimento alta-liga com uma camada da fase Gama maior que 1 μm , uma camada contendo fase Delta com plano de escorregamento perpendicular à interface do revestimento/substrato e uma pequena camada superior de fase Zeta.^[11]

2.3.2 Propriedades Mecânicas dos Revestimentos *Galvanneal*

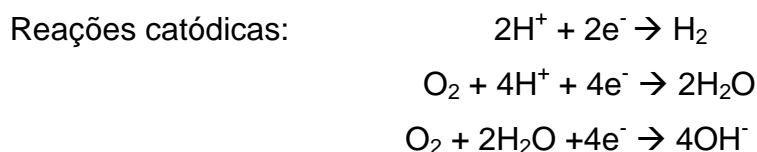
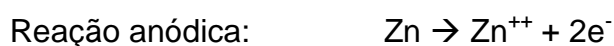
Um dos problemas que ocorre com a utilização de aços galvanizados pelo setor automobilístico é o desprendimento de revestimento, uma vez que as partículas de zinco podem causar defeitos superficiais nos painéis durante os processos de conformação. Esse desprendimento dá-se por dois fenômenos distintos: a formação de pó (powdering) e de lascas (flaking).^[15]

A resistência ao powdering de aços IF produzidos industrialmente pelo processo de galvannealing é melhorada pelo uso de uma temperatura mais baixa no forno de tratamento térmico.^[16]

2.3.3 Comportamento Eletroquímico dos Revestimentos *Galvanneal*

O zinco, apesar de ser mais eletronegativo do que o aço apresenta, na maioria dos meios naturais, taxas de corrosão inferiores ao aço. Assim, sua adequação como revestimento protetor é devida a dois fatores: proteção catódica oferecida ao aço nas descontinuidades do revestimento e taxas de corrosão relativamente baixas;

As baixas taxas de corrosão podem ser exemplificadas através do entendimento do mecanismo de corrosão, de natureza eletroquímica. As principais reações eletroquímicas responsáveis pela corrosão do zinco são:



Pode-se dizer que um aumento na concentração do oxigênio dissolvido na água causa um aumento da taxa de corrosão do revestimento de zinco, pois eleva a difusão do oxigênio, através da camada protetora favorecendo a reação catódica. No entanto, a diminuição do teor de oxigênio dissolvido acarreta em um fornecimento diferencial de oxigênio, o que pode determinar corrosão localizada, com formação de pites.

A presença de íons de cloreto em solução, via de regra, acelera a corrosão do zinco, pois estes modificam a composição e a natureza da camada protetora com formação de cloretos de zinco que são mais solúveis e menos protetores. O cloreto, dependendo de sua concentração e do pH da solução, é um elemento capaz de quebrar localmente a camada protetora, promovendo a corrosão por pite.^[24]

2.4 Revestimentos de Zinco-Alumínio (Zn-55Al)

O revestimento Zn-55Al é proveniente de um banho de metais líquidos composto de 55% de alumínio, 43,5% de Zinco e 1,5% de silício. Esta liga é vendida com outros nomes comerciais e exibem uma resistência à corrosão superior à revestimentos galvanizados comuns. Entretanto, esta liga tem limitada proteção catódica e menor resistência à corrosão em alguns meios alcalinos. A aplicação de cromato sobre o revestimento melhora a resistência à corrosão atmosférica.^[17]

2.4.1 Microestrutura

O revestimento Zn-55Al possui uma fase rica em alumínio, onde esta é a primeira a solidificar e representa cerca de 80% do volume da camada. O restante é constituído de uma fase, interdendrítica, rica em zinco e um composto intermetálico de Al-Fe-Zn-Si entre o substrato e o revestimento (Figura 4).

O silício é adicionado à liga Al-Zn, a fim de restringir o crescimento da camada de intermetálicos frágeis. O revestimento foi desenvolvido especificamente para proporcionar um melhor desempenho em relação à corrosão com revestimentos de zinco puro e o benefício é derivado dos efeitos separados de zinco e alumínio.^[7]

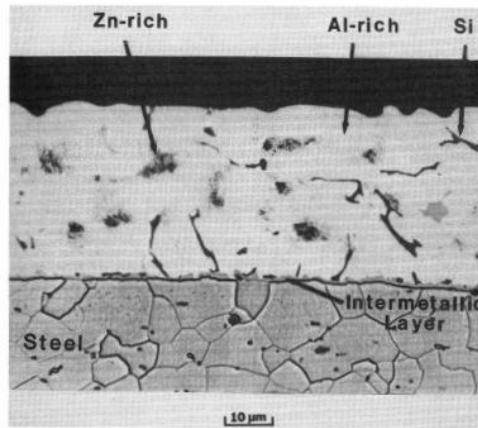


Figura 4: Microestrutura do revestimento Zn-55Al.^[7]

2.4.2 Diagrama de Fases Zn-Al

As ligas de zinco têm sido utilizadas para a obtenção de peças fundidas sob pressão. Com a descoberta da influência da adição de alumínio na fluidez das ligas passou-se à utilização de ligas zinco-alumínio (Figura 5).^[18]

Os revestimentos de Zn-55Al possui aproximadamente 1,5% Si e como resultado obtém-se uma camada contendo dendritas de alumínio (alfa), regiões interdendríticas ricas em zinco (Beta) e uma fina dispersão de partículas de silício. O resfriamento rápido após a imersão pode refinar significativamente a microestrutura do revestimento, aumentando o número de partículas de silício e diminuindo o crescimento das dendritas de alumínio.^[19]

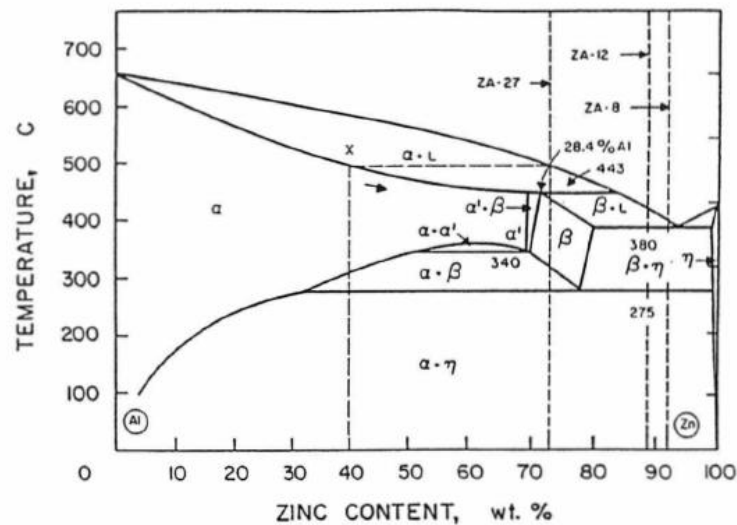


Figura 5: Diagrama de equilíbrio Al-Zn.^[7]

2.4.3 Propriedades Mecânicas dos revestimentos Zn-55Al

Os revestimentos Zn-55Al apresentam propriedades mecânicas diferentes das chapas galvanizadas processadas segundo o mesmo ciclo térmico, devido a maior temperatura do metal fundido no pote (465°C para o zinco e 600°C para a liga 55%Al-Zn) e também a maior resistência inerente a este revestimento.

A chapa de aço revestida com liga 55%Al-Zn pode ser produzida em vários níveis de resistência mecânica, desde os graus de alta resistência até os graus de estampagem. A chapa, logo após ser produzida, está pronta para pintura em linhas contínuas ou no campo e podem ser conformadas e unidas pela maioria dos métodos convencionais.^[20]

2.4.4 Comportamento Eletroquímico dos Revestimentos Zn-55Al

Nos estágios iniciais da corrosão, o ataque a este tipo de revestimento ocorre preferencialmente na fase rica em zinco, isto é, na região interdendrítica até seus produtos de corrosão diminuir substancialmente a atividade da corrosão nestas áreas, agindo como uma barreira para a corrosão.

O zinco também fornece proteção sacrificial nas bordas cortadas e em áreas danificadas e o alumínio oferece proteção barreira no revestimento. Este revestimento prevê entre dois a quatro vezes a vida útil de revestimentos de zinco convencionais, dependendo da natureza do ambiente. O material é produzido com massa de revestimento padrão de 150 (AZ150) e 185 (AZ185) g/m², incluindo ambas as superfícies da chapa.

Estes valores equivalem a espessura de revestimento de 20 e 25µm, respectivamente, em cada superfície.^[7]

2.5 Aços *Interstitial Free (IF)*

São aços com baixo teor de carbono e praticamente livres precipitados de carbonetos no contorno de grão. Estes aços são extensamente usados na indústria automobilística por possuírem excelente conformabilidade.^[21]

A estampagem de chapas de aço está definida como a habilidade deste ser conformado em uma matriz sem fracasso. É uma propriedade importante

para produzir componentes complexos. Muitos fatores como propriedades mecânicas e metalúrgicas do aço, geometria da matriz, lubrificação, espessura da chapa, rugosidade, velocidade de deformação, etc., contribuem para o sucesso ou fracasso da estampagem. Então, uma compreensão das propriedades de conformação de chapas de aço é essencial para a produção de produtos de qualidade.

A chapa metálica é um material importante na fabricação de corpos de automóveis. Aços baixo-carbono foram muito tempo o material das montadoras porque podem ser estampados em componentes baratos, a taxas de produção muito altas. Em recentes décadas, o desenvolvimento de aços *intersticial Free* (IF) satisfaz a demanda dos fabricantes de automóveis. Estes aços são produzidos pela adição de nióbio e/ou de titânio para um baixo teor de carbono.^[22]

O aço IF é uma classe de aço com alto coeficiente de anisotropia, baixo limite de escoamento e resistência ao envelhecimento. O avanço nos processos de fabricação de aço tem sido realizados excepcionalmente em aços livres de elementos intersticiais, o *Interstitial Free*. Os elementos intersticiais remanescentes são novamente combinados com elementos estabilizadores, normalmente Ti e/ou Nb, formando vários tipos de carbeto, nitreto, sulfeto, carbonitreto e carbo-sulfeto. Este fenômeno de precipitação faz com que a matriz ferrítica fique livre de intersticiais e assim possua uma maior resistência ao envelhecimento.^[23]

Para garantir o seu uso em partes de automóveis deve-se garantir a resistência à corrosão. Foram desenvolvidas várias tecnologias que empregue camadas de zinco nestes aços, entre elas, o *Galvannealing*.^[21]

2.6 Pré-Tratamento Superficial

Para se obter depósitos aderentes e uniformes, é imprescindível um pré-tratamento adequado ao substrato, que tem por objetivo a remoção de sujeiras, óleos, graxas, produtos de corrosão e óxidos.

O pré-tratamento para produtos galvanizados a quente consiste basicamente das etapas de desengraxe, decapagem e fluxagem. Entre cada etapa se faz necessário o enxágüe.^[24]

2.6.1 Desengraxe

Por este processo, objetiva-se remover os filmes e agregados de sujidades que se encontram aderidos às superfícies metálicas, mas que não tenham, em geral, reagido com as mesmas, no estrito sentido químico.

Consegue-se emulsionar e em certos casos promover a solubilização destas sujidades, pela ação de uma solução de limpeza, durante um tempo adequado, a uma temperatura conveniente, coadjuvada às vezes, por ação mecânica.

Convém ressaltar que após esta etapa é necessária a lavagem do substrato para completa remoção das soluções utilizadas.^[25]

2.6.2 Decapagem

Esta etapa do processo tem por objetivo a remoção de produtos de corrosão e carepas, sendo normalmente utilizado o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e, eventualmente, o ácido fosfórico.

Após a decapagem é feita a lavagem do substrato e este deve estar livre de qualquer tipo de contaminação superficial e apto a receber o revestimento ou uma fluxagem.^[11]

2.6.3 Fluxagem

Este processo envolve a imersão do componente em uma solução de cloreto de zinco-cloreto de amônio a 30%, em temperaturas entre 65° C a 80°C, com posterior secagem (processo “seco”). Alternativamente pode-se operar com um “colchão” de fluxante líquido sobre o banho de zinco (processo “úmido”).

A operação de fluxagem remove os últimos traços de óxidos da superfície e permite que o zinco líquido “molhe” o aço completamente.

2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-SEI/BEI) e EDS

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a mais popular das técnicas microscópicas. Isto é devido à facilidade de utilização do aparelho, à simplicidade de interpretação da maioria das imagens e a facilidade de preparação da amostra. Ela pode ser considerada uma técnica de ensaio não-destrutivo, mas isto depende do tamanho da amostra a ser colocada dentro do aparelho.

O Microscópio Eletrônico de Varredura forma a imagem a partir da interação de um feixe de elétrons com a amostra de material a ser analisada. Desta interação são gerados diferentes tipos de energia, onde detectores de elétrons coletam os sinais. A imagem é visualizada em um monitor em tempo real simultaneamente com a varredura.

Três sinais são importantes: os elétrons retroespalhados (BEI), os elétrons secundários (SEI) e os Raios-X característicos (EDS). Os elétrons retroespalhados provêm de choques elásticos, conservando sua alta energia. Esta alta energia permite a eles sair de grande profundidade, o que reduz notavelmente a resolução da imagem.

O poder de retroespalhamento é função do peso atômico dos elementos do material e isto permite uma imagem com uma distribuição de elementos químicos na superfície em análise. Os elétrons secundários tem baixa energia e originam-se da superfície. Eles permitem uma boa resolução superficial e são, portanto, empregados para imagens de grande aumento. Os Raios-X fornecem a composição química do material, pois cada elemento possui um Raio-X característico, sendo este detectado por uma sonda. ^[26]

2.8 Potenciometria em Microcélula

A microcélula consiste basicamente de um micro-capilar preenchido com eletrólito. O diâmetro da ponta do capilar pode variar de 1 a 1.000 microns, dependendo dos requisitos experimentais. Entre a ponta do micro-eletrodo e a superfície de interesse coloca-se uma camada de borracha de silicone como selante. A micro-célula é fixada em um microscópio, isto permite a busca de um

local com ampliações diferentes antes de mudar para o microcapilar. Desta forma, o posicionamento simples, preciso e rápido da micro-célula é possível. O eletrodo de referência e contra eletrodo são ligados ao potenciostato, bem como a amostra também deve ser (Figura 6a).^[27]

Estudos em microcélulas eletroquímicas já estão bem estabelecidos no estudo de superfícies na eletroquímica. A microcélula é baseada em um microcapilar como célula eletroquímica, nela existe um eletrodo de referência, um eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho é definido como a área do metal que está em contato com a abertura do microcapilar (Figura 6b).

O microcapilar é preenchido com a solução, fornecendo um caminho eletrolítico. Variações no desenho da célula têm sido discutidas devido à capacidade para sondar a atividade eletroquímica em micro-escala. Apesar das vantagens da utilização da micro-célula, há certas limitações na técnica que precisam ser consideradas a fim de evitar resultados enganosos, como por exemplo, a limitação da resolução do potenciostato.^[28]

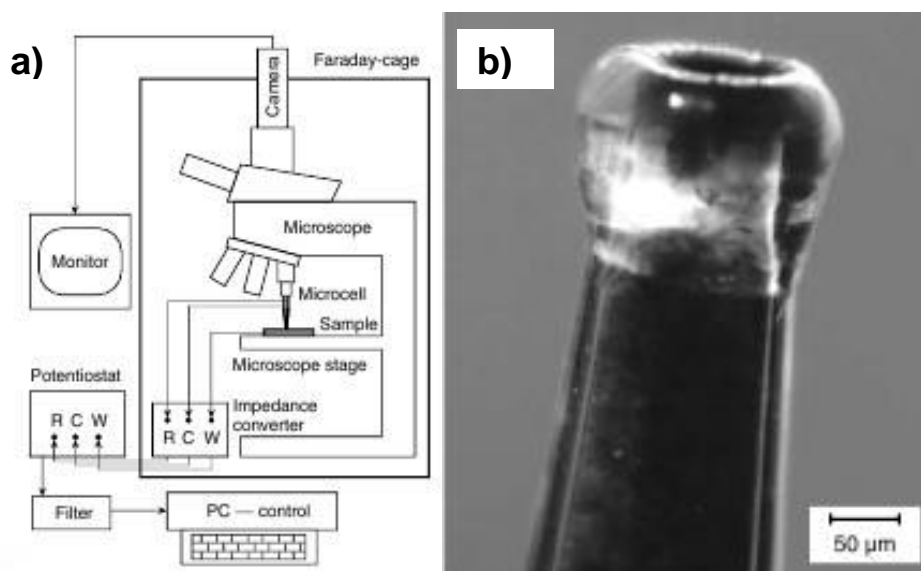


Figura 6: a) desenho esquemático do sistema de aquisição de dados da microcélula b) microcapilar utilizado como microcélula com silicone de vedação.^[27]

2.9 Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (SVET)

As técnicas eletroquímicas comumente usadas nos estudos dos fenômenos de corrosão apresentam informações sobre a corrente e potencial do eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica.

Estes valores de corrente e potencial são relativos à área total da amostra e não dão informações sobre a distribuição ao longo da superfície. Isto é particularmente importante para casos de corrosão localizada como em corrosão por pites, intergranular, intersticial ou corrosão galvânica.²⁹

SVET é uma técnica de varredura feita por um eletrodo vibratório (Figura 7) acoplado a um potenciostato e a um computador. É uma técnica eletroquímica que permite conhecer intensidades de corrente locais em superfícies metálicas ativas imersas num eletrólito.

A técnica baseia-se na medição das variações de potencial extremamente pequenas que existem devidas aos fluxos de correntes iônicas provocadas pelas reações que ocorrem na superfície ativa.^[29]

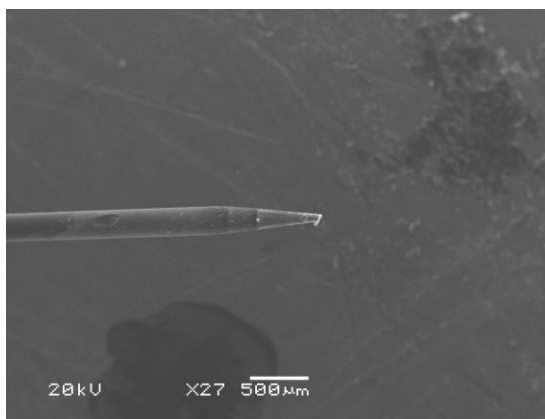


Figura 7: Imagem obtida em MEV do eletrodo de Pt-Ir utilizado no equipamento de SVET.

No SVET, a sonda pode ser vibrada verticalmente ou horizontalmente, com relação à superfície da amostra individual para medir os componentes escalares do campo ou em ambas as direções simultaneamente, para medir o vetor bi-dimensional. A Vibração é obtida com um transdutor piezoelétricos

(PZT). A varredura pode ser feita em linha, em área ou em um ponto específico.

O SVET tem sido extensivamente utilizado para investigar corrosão localizada, corrosão galvânica, revestimentos, inibidores, interfaces e fronteiras de grão, partículas de segunda fase, corrosão-fatiga e corrosão microbiológica. [27]

A técnica SVET mede as densidades de corrente local à medida que o eletrodo vibratório faz a varredura num plano paralelo à superfície da amostra. Os valores medidos são função da distribuição de correntes iônicas características dos processos que ocorrem na superfície.

A técnica posteriormente considera a superfície da amostra como sendo constituída por uma malha de quadrados no centro dos quais existe um ponto por onde emerge ou imerge uma corrente elétrica. [29]

A Figura 8 apresenta um esquema das linhas de corrente (pontilhadas) e linhas de equipotencial (tracejadas) que se estabelecem no eletrólito a partir de uma zona anódica no centro de uma região catódica.

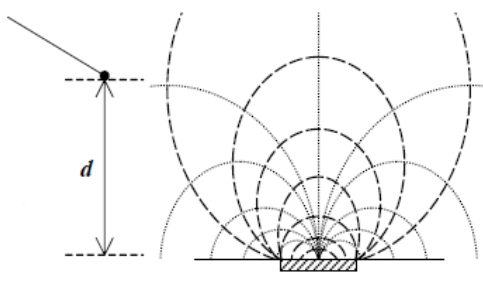


Figura 8: Esquema com as linhas de corrente e linhas de equipotencial que se estabelecem em solução a partir de uma zona anódica no centro de uma área catódica.

Esta técnica também tem sido utilizada para investigar a influência da photodegradação de pigmentos orgânicos nos mecanismos de corrosão em extremidades expostas de aços galvanizados. [30]

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudadas três amostras de revestimentos de zinco, obtidos por imersão a quente (HDG): uma amostra obtida pelo processo de *Galvannealing* (GA), uma obtida por imersão comumente utilizada (GI) e uma amostra de Zn-55Al. Estas amostras possuem substrato de aço com diferentes composições químicas. As amostras GA e GI foram obtidas em processo industrial e fornecidas por indústria do ramo. A amostra Zn-55Al foi obtida em uma empresa que utiliza este produto para fabricação de componentes automotivos.

Para uma melhor compreensão do que ocorre nas fases do revestimento também foram estudadas uma amostra com fases de zinco crescidas em um banho de zinco líquido (FC), obtida em empresa do ramo, e uma amostra de zinco, retirada de eletrodo de zinco para eletrodeposição.

A amostra com fases crescidas (FC) foi obtida em indústria do ramo, permanecendo esta, por aproximadamente 60 minutos no banho líquido. O substrato de aço utilizado para a obtenção desta amostra foi o mesmo das amostras GA e GI, isto é, o *Interstitial Free*. Para isto o revestimento original foi removido com ácido clorídrico e o substrato posteriormente lixado com lixa 2400 e após, imerso no banho. Esta etapa objetivou o crescimento de fases intermetálicas de Fe-Zn para posterior análise.

No processo de *galvannealing*, a chapa de aço, após passar por um pré-tratamento, entra no banho com uma temperatura de aproximadamente 560°C e uma velocidade de 100m/s, permanecendo de 2 a 3s dentro do banho de zinco. A temperatura do banho de zinco é aproximadamente de 520°C. Após isso é feito um tratamento térmico na chapa onde a temperatura é de aproximadamente 570°C por um tempo de aproximadamente 20 segundos. O banho de Zinco para revestimentos GA recebe uma adição de Alumínio de aproximadamente 0,2 %.

O revestimento GI é obtido por processo semelhante, porém, não passa pelo tratamento térmico posterior e o banho de zinco e leva uma pequena adição de alumínio(<0,03%).

O processo de fabricação do revestimento de Zn-55Al é idêntico ao processo de galvanização comum, mudando apenas a composição do banho e não há tratamento térmico posterior. A composição comumente utilizada do

banho líquido para a produção do revestimento Zn-55Al é de 55% de alumínio, 43,5% de zinco e 1,5% de silício.

A composição do banho de zinco líquido onde foram preparadas as amostras FC está apresentada na Tabela 2. A composição dos demais banhos das amostras GA, GI e Zn-55Al não foram informadas pela empresa.

Tabela 2: composição do banho de zinco líquido para a amostra com fases crescidas.

Elemento	Zn	Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Ni	Mg	Sn	Mn
% em peso	99,6	<0,03	<0,01	<0,01	0,1	0,17	0,1	<0,001	<0,05	<0,002

A Tabela 3 mostra a composição química dos substratos utilizados no processo de revestimento. Esta composição química foi informada pelas empresas. O percentual de erro e o limite de detecção do equipamento não foram informados.

Tabela 3: Composição química dos aços.

Amostra	Al	C	S	Mn	P	Ti	Nb	Si	B	N
GA	0,048	0,00178	0,0069	0,546	0,034	0,003	0,005	0,0065	0,00115	0,0022
GI	0,0836	0,00191	0,00931	0,257	0,028	0,003	0,008	0,008	0,0022	0,0026
Zn-55Al	-	0,004	0,007	0,15	0,013	-	-	-	-	-
FC	0,052	0,0016	0,0097	0,60	0,050	<0,005	<0,005	0,009	0,0018	-

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS:

3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – SEI e BEI

Os revestimentos das amostras foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), tanto em sua superfície como por corte transversal em Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL5800, com filamento de tungstênio e padrões metálicos pré-calibrados.

Para analisar a superfície do revestimento (análise de topo) as amostras foram limpas com acetona e secas com secador, assim como recebidas. Para a análise em *cross-section* as amostras foram embutidas em resina epóxi, lixadas com lixa d'água 220, 320, 500, 800,1200, 2400 e 4000. Após foram polidas com pasta de diamante de 1 µm, enxaguadas em água deionizada e secas com secador.

As amostras foram analisadas por MEV-BEI com o objetivo de diferenciar fases presentes, tanto na superfície como na secção transversal da amostra.

3.1.2 Microanálise Elementar por Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)

A análise da composição química do revestimento foi feita em alguns pontos da superfície do revestimento e também em corte transversal. Os pontos analisados foram obtidos por análise com padrões metálicos.

Para isto, o equipamento é previamente ajustado com padrões metálicos colocados junto com a amostra no porta-amostra. Este processo garante uma maior precisão dos resultados, diminuindo a incidência de erros na medida.

3.1.3 Potenciometria em microcélula

O aparelho utilizado para esta técnica foi um potenciostato AUTOLAB PG-STAT 128N. As medidas de voltametria foram realizadas através de um micro-eletrodo com diâmetro de aproximadamente 50µm. O contra-eletrodo consistia em um fio de platina. O eletrodo de referência Ag/AgCl em 1M de NaCl. O eletrólito utilizado foi NaCl 0,1 M. O intervalo de varredura foi de -1500mV a 500mV. As velocidades de varredura utilizadas foram de 10 mV/s e 50mV/s.

3.1.4 Voltametria

Foram realizadas voltametrias nas amostras com o objetivo de verificar o comportamento eletroquímico dos revestimentos. O potencial varrido foi de -1500mV à 500mV, com velocidades de varredura de 1, 10 e 50 mV/s com e sem agitação.

Também foram feitas análises das amostras com e sem a presença de oxigênio, ambas sem agitação do eletrólito e nas mesmas condições de varredura acima citadas. Para isto foi utilizado um potenciostato da marca Autolab PGSTAT100 Differential Electrometer Amplifier.

O Eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de Ag/AgCl em solução de 0,1M de NaCl e o contra-eletrodo um fio de platina.

Para uma melhor comparação dos comportamentos eletroquímicos das amostras, também foram feitas análises em uma amostra de zinco eletrolítico, basicamente puro. Para as análises, ela foi cortada e passou pelo mesmo processo que as amostras anteriores, de lixamento e polimento. Neste trabalho esta amostra foi chamada apenas de Zinco.

3.1.5 Técnica de análise por SVET

As amostras foram analisadas pela técnica de eletrodo vibratório (SVET) em um equipamento com sistema SVET/SIET da Applicable Electronics.

Para isso, foram cortadas amostras de uma chapa de aço de espessura de 0,8 mm. Para a análise em *cross-section* as amostras foram embutidas em resina epóxi, lixadas com lixa d'água 220, 320, 500, 800, 1200 e 4000. Após foram polidas com alumina e pasta de diamante de 1µm, enxaguadas em água deionizada e secas com secador. Após isso foram selecionadas as áreas a serem varridas das amostras.

O eletrodo vibratório consistia de um fio de Pt-Ir isolado, com negro de Pt depositado na ponta do eletrodo de aproximadamente 10 µm. Durante o ensaio, o eletrodo de Pt-Ir ficou localizado a uma distância de 100 µm acima da superfície da amostra.

O mapeamento de corrente em linha foi feito sem a presença de luz e com a presença de luz, obtida através de um equipamento NEWPORT, Modelo 6992, com lâmpada de mercúrio-xenônio e uma sonda de fibra ótica UV-VIS em uma faixa espectral de 350 a 650 nm. Os mapeamentos foram feitos em solução 0,1M de NaCl.

Também foram feitos mapeamentos da corrente em áreas das amostras em *cross-section*. Estas áreas foram pré-selecionadas, colocando-se fita adesiva ao seu redor para isolamento. O eletrólito utilizado foi NaCl 0,1M.

Para análise e melhor compreensão do comportamento eletroquímico de cada intermetálico do revestimento de zinco, foi destacado a camada do revestimento com fases crescidas e feitas análises. Esta amostra foi chamada de SR (somente revestimento).

3.1.6 Análise dos Revestimentos GA por Microespectrometria RAMAN

Com o objetivo de verificar se os revestimentos e seus intermetálicos possuem comportamento semi-condutor, as amostras foram submetidas à análise por espectrometria RAMAN.

As amostras foram analisadas em equipamento LabRAM μ -Raman com feixe de Neônio de 632 nm. O tempo de aquisição foi de 100 segundos, com abertura de fenda de 200 μm e abertura circular de 600 μm e sem acumulações de espectros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise dos Revestimentos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 9a apresenta a superfície da amostra GA onde percebe-se um revestimento rugoso com regiões planas. Estas regiões foram provocadas, provavelmente, pelo processo de fabricação envolvendo o transporte por roletes da chapa após a imersão. O corte transversal da amostra GA (Figura 9b) indica a presença de trincas no revestimento.

A amostra GI (Figura 10a) apresenta um revestimento homogêneo sem descontinuidades na superfície e em corte transversal apresenta alguns poros próximo à superfície do revestimento (Figura 10b).

A Figura 11 apresenta a superfície do revestimento Zn-55Al, onde percebe-se a estrutura típica deste revestimento: dendritas ricas em alumínio com zinco interdendrítico. O revestimento não apresenta descontinuidades na superfície (Figura 11a), porém apresenta alguns poros em corte transversal (Figura 11b).

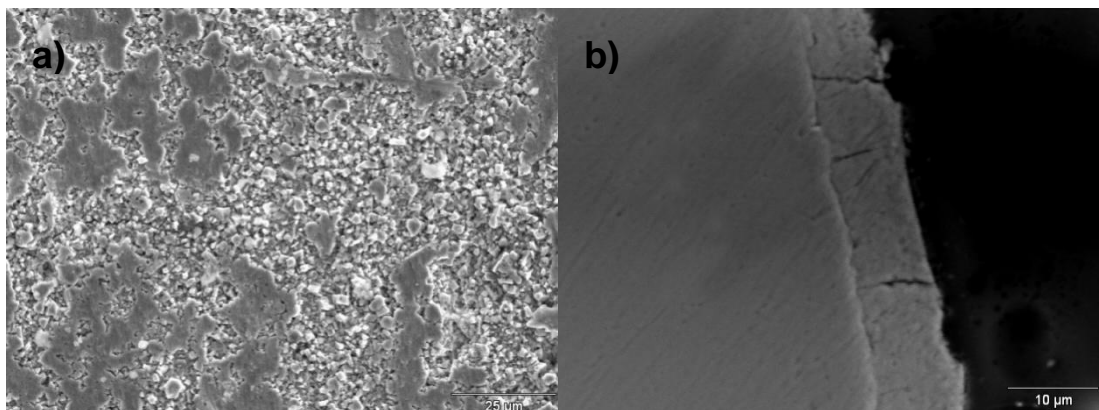


Figura 9: Amostra GA - a) superfície do revestimento b) corte transversal.

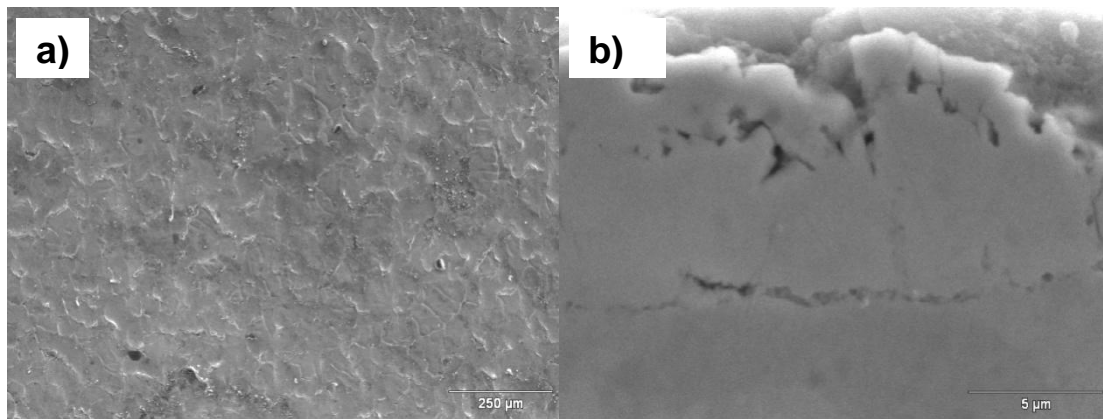


Figura 10: Amostra GI – a) superfície do revestimento b) corte transversal.

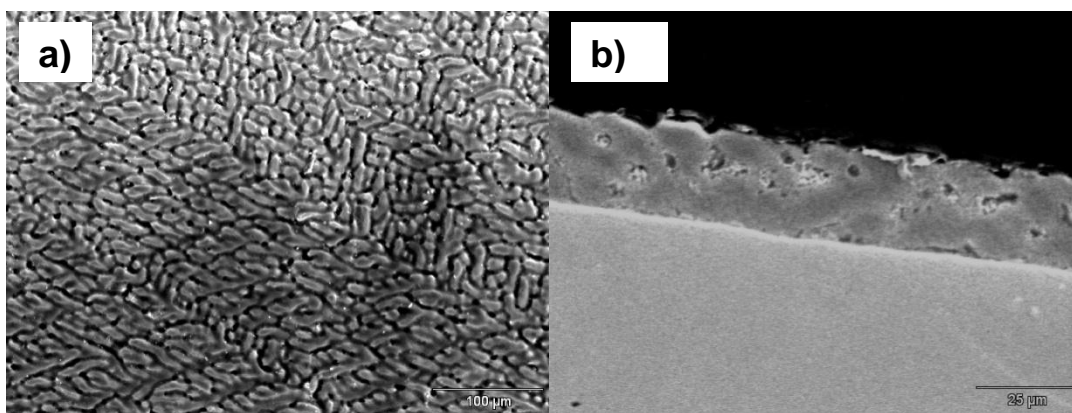


Figura 11: Amostra Zn-55Al - a) superfície do revestimento b) corte transversal.

A Tabela 4 apresenta a espessura média dos revestimentos observados em corte transversal. Este valor foi obtido através do programa de tratamento de imagem *ImageJ*, com no mínimo 10 pontos de amostragem. Percebe-se que o revestimento Zn-55Al possui uma espessura aproximadamente duas vezes maior que as outras duas amostras.

Estas espessuras de revestimento são típicas para o processo de imersão à quente destes revestimentos.

Tabela 4: Espessura média dos revestimentos.

Amostra	Espessura média da camada (μm)	Desvio Padrão (μm)
GA	9,6	0,5
GI	9,8	0,3
Zn-55Al	22,65	1,04

4.2 Análise dos Revestimentos GA por Microscopia Eletrônica de Varredura – BEI

A

Figura 12 apresenta a superfície do revestimento e a seção transversal da amostra GA, respectivamente. Percebe-se, tanto na imagem de topo (Figura 12a) como pelo corte transversal (

Figura 12b), a presença de trincas no revestimento. Também é possível observar que não há uma significativa diferença de fases, indicando que este revestimento é, basicamente, homogêneo.

Se houvesse mais de uma fase presente o revestimento seria possível diferenciar isto pelo contraste entre as mesmas. Como visto anteriormente, esta técnica diferencia as fases pela densidade das mesmas. A amostragem foi feita ao longo do revestimento e em diversos pontos para garantir a representatividade da amostra.

O revestimento da amostra GI, em sua superfície, é homogêneo como mostra a

Figura 13a. Em corte transversal (

Figura 13b) verifica-se presença de trincas e não é possível diferenciar as fases típicas deste revestimento.

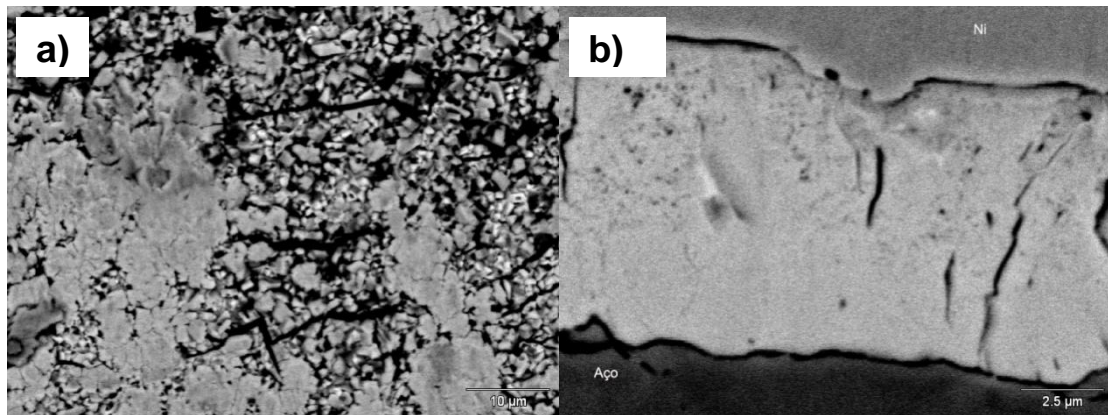


Figura 12: Amostra GA - análise por MEV-BEI – a) topo b) corte transversal.

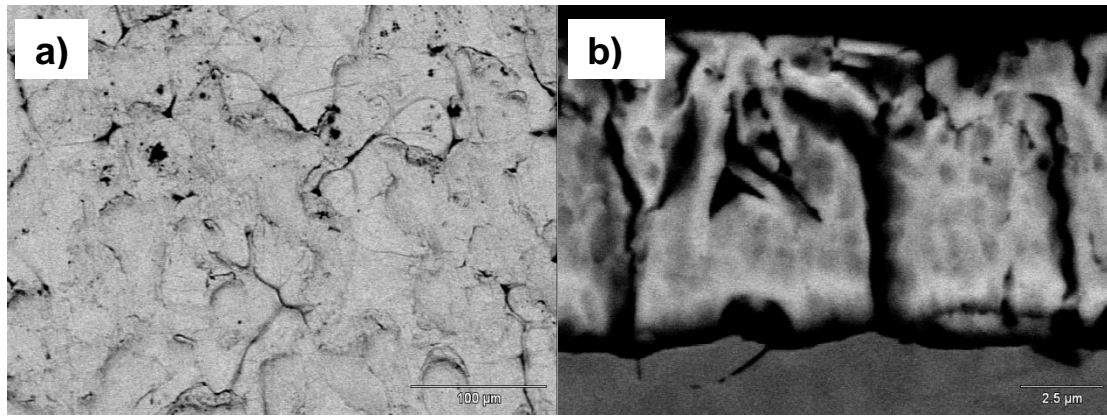


Figura 13: Amostra GI – análise da superfície por MEV-BEI - a) topo b) corte transversal

A

Figura 14 apresenta a superfície da amostra de Zn-55Al e seu corte transversal. Na

Figura 14a apresenta uma região mais clara que são dendritas de alumínio e a região mais escura é o zinco interdendrítico. Também é possível verificar esta microestrutura pelo corte transversal (

Figura 14b).

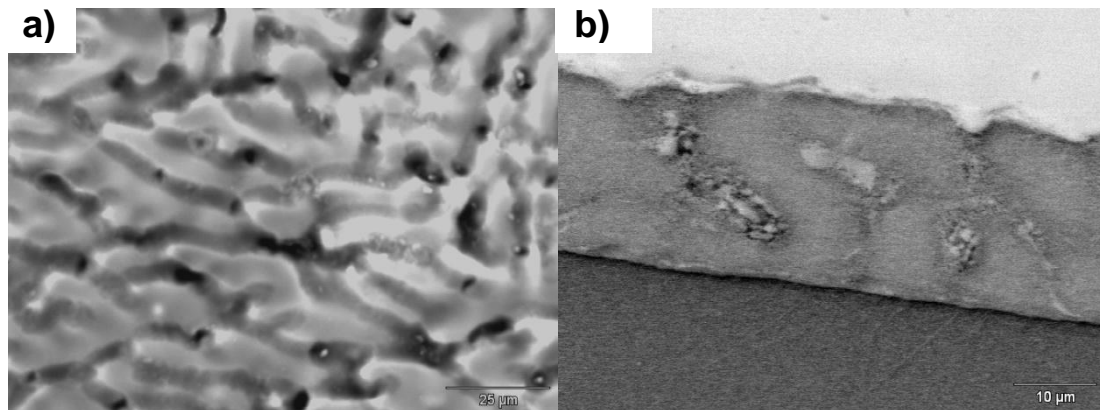


Figura 14: amostra Zn-55Al – análise da superfície por MEV-BEI – a) vista de topo e b) corte transversal.

4.3 Análise dos Revestimentos GA por Microscopia Eletrônica de Varredura – EDS

A análise da composição química do revestimento foi feita em alguns pontos da superfície e também por corte transversal por MEV-EDS. A Figura 15

apresenta uma região da superfície da amostra GA onde foram feitas as análises de composição química.

A Tabela 5 apresenta a composição química da superfície do revestimento GA em três pontos distintos, conforme indicados na Figura 15. Esta composição é típica da fase delta.

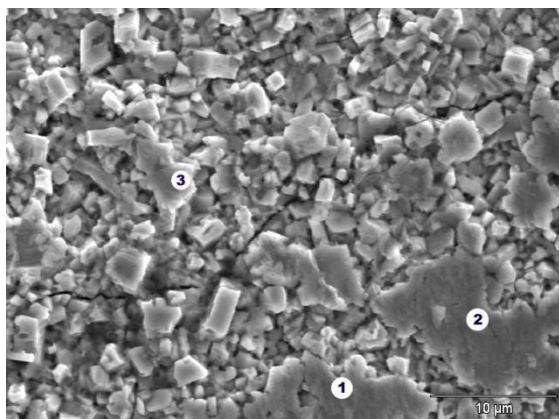


Figura 15: Amostra GA – análise por MEV-EDS da superfície do revestimento.

Tabela 5: Amostra GA - Composição química dos pontos analisados na Figura 15 em porcentagem atômica.

	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
<i>Ponto 1</i>	10,0	90,0
<i>Ponto 2</i>	12,5	87,5
<i>Ponto 3</i>	12,3	87,7

A Figura 16 apresenta os pontos analisados no corte transversal da amostra GA. Nesta imagem é possível verificar porosidades no revestimento.

Na tabela 6 estão apresentados os valores para a composição química dos pontos analisados em corte transversal da amostra GA. O ponto 1 apresentou um alto grau de ferro (23,2%Fe), esta composição é típica da fase Gama, presente também neste revestimento. Os demais pontos apresentaram composição compatível com a fase delta.

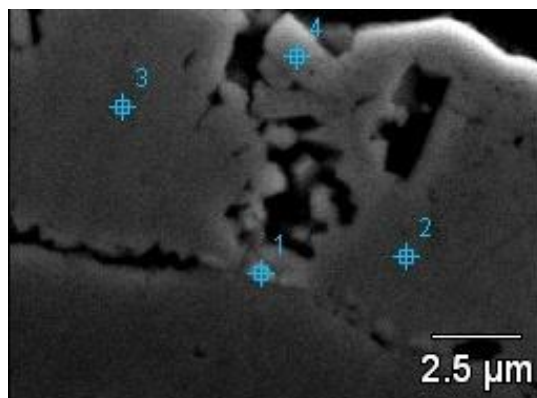


Figura 16: Amostra GA - análise por MEV-EDS da secção transversal.

Tabela 6: Amostra GA - Composição química dos pontos analisados na Figura 16 em percentagem atômica.

	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
<i>Ponto 1</i>	23,2	76,8
<i>Ponto 2</i>	11,8	88,2
<i>Ponto 3</i>	10,1	89,9
<i>Ponto 4</i>	9,8	90,2

A Figura 17 mostra os pontos analisados na superfície da amostra GI. A Tabela 7 apresenta os resultados da composição química presentes nestes pontos. A superfície desta amostra possui basicamente zinco puro, com pequena percentagem de Fe.

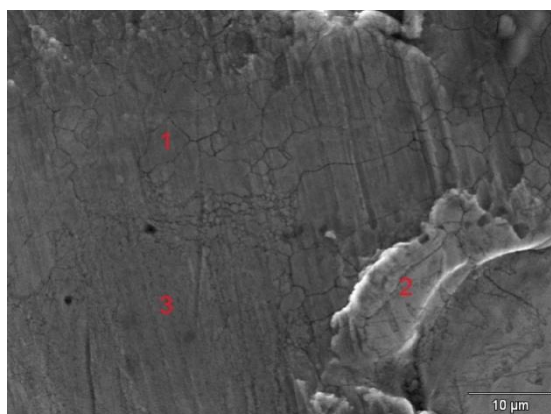


Figura 17: Amostra GI - MEV-EDS da superfície do revestimento.

Tabela 7: Composição química da Amostra GI nos pontos analisados na Figura 17 em percentagem atômica.

	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
Ponto 1	2,0	98,0
Ponto 2	1,4	98,6
Ponto 3	1,9	98,1

A

Figura 18 apresenta os pontos analisados na amostra GI e a Tabela 8 a composição encontrada. O revestimento apresenta um decaimento da quantidade de Fe presente demonstrando que existem regiões ao longo da camada com diferentes composições. Também é possível observar porosidades no revestimento.

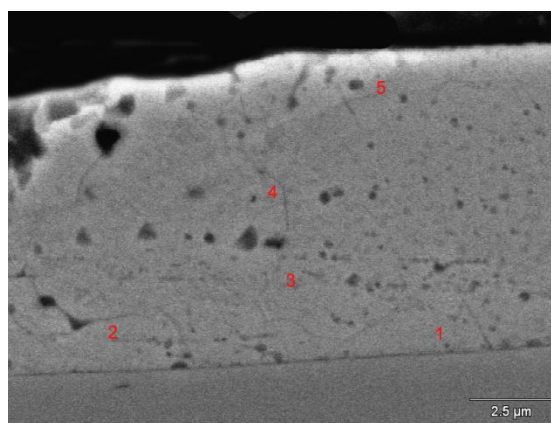


Figura 18: Amostra GI - MEV-EDS da secção transversal do revestimento.

Tabela 8: Composição química da Amostra GI nos pontos analisados na Figura 18.

	<i>Distância (μm)</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
Ponto 1	0,5	27,5	72,5
Ponto 2	1,2	7,0	93,0
Ponto 3	2,4	3,7	96,3
Ponto 4	5,1	2,3	97,7
Ponto 5	8,0	2,4	97,6

A composição dos pontos analisados na superfície do revestimento Zn-55Al (

Figura 19) está apresentada na Tabela 9, em porcentagem atômica. Esta composição varia dependendo do ponto analisado. A composição das dendritas, ricas em alumínio, estão representadas pelos pontos 1 e 3. A

composição da fase rica em zinco, interdendrítica, está representada pelo ponto 2. Tanto as dendritas como os interstícios são formados por fases formadas entre Zn e Al. A composição global do revestimento está de acordo com a composição típica do banho.

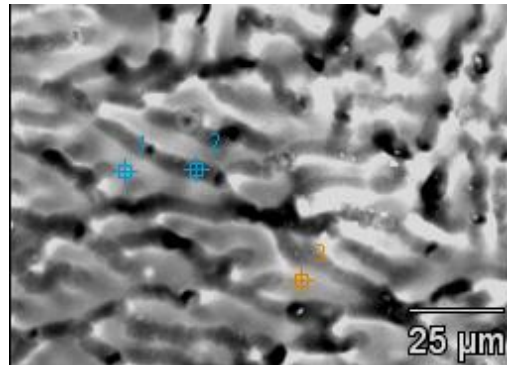


Figura 19: amostra Zn-55Al – MEV-EDS da superfície do revestimento.

Tabela 9: Composição química do revestimento Zn-55Al nos pontos analisados na Figura 19.

	<i>Al</i>	<i>Zn</i>
<i>Ponto 1</i>	76.24	23.76
<i>Ponto 2</i>	49.25	50.75
<i>Ponto 3</i>	76.38	23.62

A

Figura 20 apresenta o revestimento Zn-55Al e os pontos analisados para verificação da composição química. Esta composição está apresentada na

Tabela 10. Nos pontos 1 e 3 é possível verificar a dendrita rica em alumínio e no ponto 2 o silício segregado no revestimento.

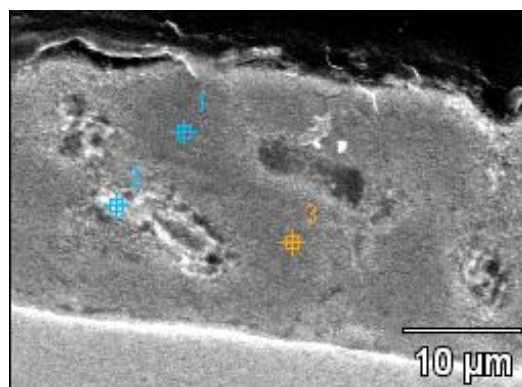


Figura 20: amostra Zn-55Al - MEV-EDS da secção transversal do revestimento

Tabela 10: Composição química do revestimento Zn-55Al nos pontos analisados na Figura 20.

	Al	Si	Zn
<i>Ponto 1</i>	82.54		17.46
<i>Ponto 2</i>	33.34	18.90	47.76
<i>Ponto 3</i>	81.74		18.26

4.4 Caracterização Eletroquímica

Na caracterização eletroquímica dos revestimentos foram aplicadas as técnicas de Voltametria em Microcélula, Voltametria Cíclica (VC) e a Técnica de Varredura com Eletrodo Vibratório (SVET) para mapeamento da corrente.

4.4.1 Voltametria em microcélula

Como visto anteriormente, a microcélula é basicamente um microcapilar como célula eletroquímica, nela existe um eletrodo de referência, um eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho é definido como a área do metal que está em contato com a abertura do microcapilar. O microcapilar é preenchido com a solução, fornecendo um caminho eletrolítico.

Como a área interna do microcapilar é de, aproximadamente $50\mu\text{m}^2$, para um cálculo mais exato da densidade de corrente, a área exposta na microcélula capilar foi medida posteriormente ao ensaio (Figura 21: área escura central). Esta área foi então utilizada para cálculo da densidade de corrente i , em vez de se utilizar a área da secção interna do capilar.

A Figura 21 apresenta a imagem do aço da amostra GA após análise em microcélula. A análise foi feita em corte transversal da amostra GA e o preparo utilizado foi o já citado anteriormente para amostras em *cross-section*. As curvas de varredura são apresentadas na Figura 22. Observa-se uma passivação mais facilitada do aço IF, comparada com o aço sem adição de alumínio (Figura 30), em meio contendo cloreto, pois este tipo de aço possui alumínio em sua composição.

A 50mV/s ocorre uma passivação parcial e depois uma quebra do filme passivo seguida de uma corrosão localizada (pite). A 10mV/s o pico ativo do Fe/Fe^{2+} não aparece e ocorre uma repassivação logo antes de um potencial levemente maior que o $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$.

A concentração de Fe^{2+} é maior dentro da célula, por outro lado é uma mistura de corrosão por pite e uniforme.

O potencial de pite, determinado por extrapolação, independe da velocidade de varredura e a uma velocidade de varredura de 50mV/s espera-se um potencial de pite maior que o potencial de pite a uma velocidade de varredura de 10mV/s, o que não acontece. O motivo disto pode ser a fácil formação das condições para manter ativo o pite na microcélula.

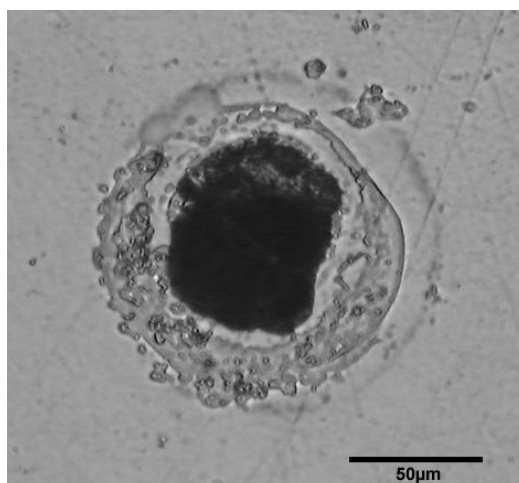


Figura 21: Aço IF da Amostra GA – área de varredura – microcapilar com diâmetro aproximado de 50 μm .

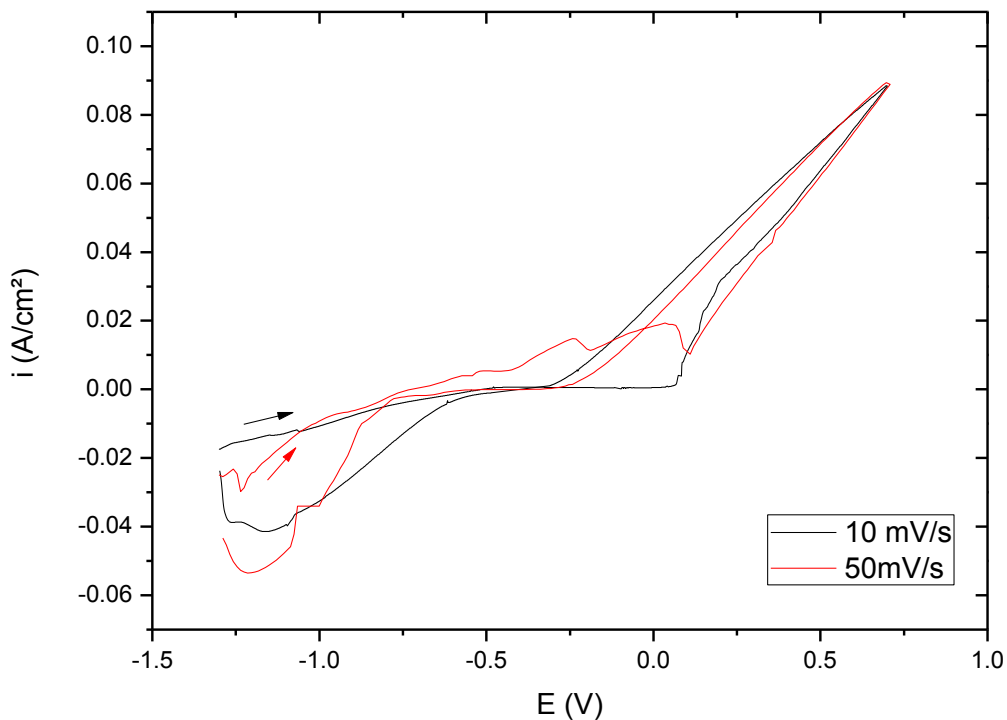


Figura 22: Voltamograma do aço IF em microcélula e solução NaCl 0,1M e velocidades de varredura de 10 e 50mV/s.

A

Figura 23 mostra a superfície da amostra GA após o ensaio e a Figura 24 apresenta as curvas de voltametria com velocidades de varredura de 10 e 50 mV/s.

Para a curva de 50 mV/s existe uma região, próximo à -400mV, onde existem dois picos ativos que podem ser os picos de dissolução do Zn e do Fe contidos nesta fase. Esta região indica que houve dissolução da camada e iniciou-se a corrosão do substrato. A densidade de corrente, para esta velocidade, sobe depois do $E_{Zn^{2+}/Zn}$, aproximadamente a -770mV e ocorre então o consumo da camada. No retorno da curva, existe um comportamento de corrosão localizada e o potencial de corrosão está próximo ao potencial de corrosão do ferro, isto é, aproximadamente à -440mV.

Para a curva com 10 mV/s os picos ativos não são observados isto pode estar relacionado ao tamanho da célula onde em velocidades menores ocorre uma deposição de produtos de corrosão sobre a amostra. Observa-se que ocorre a subida brusca da corrente no potencial aproximado de -330mV,

indicando o rompimento do filme passivo e logo após, um comportamento de corrosão localizada na amostra, chegando ao substrato, pois o potencial de corrosão no retorno da curva encontra-se próximo à -440mV.

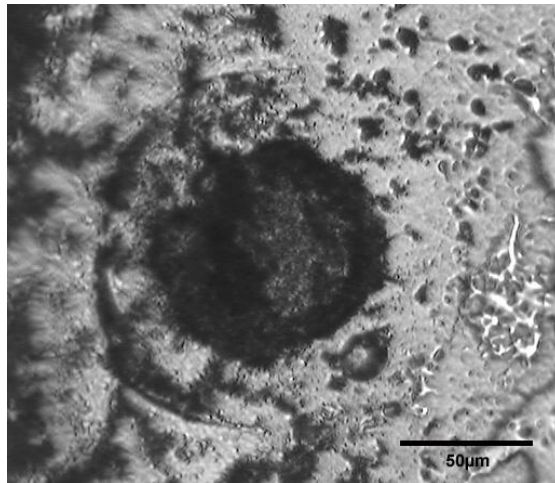


Figura 23: Amostra GA – análise sobre o revestimento em microcélula.

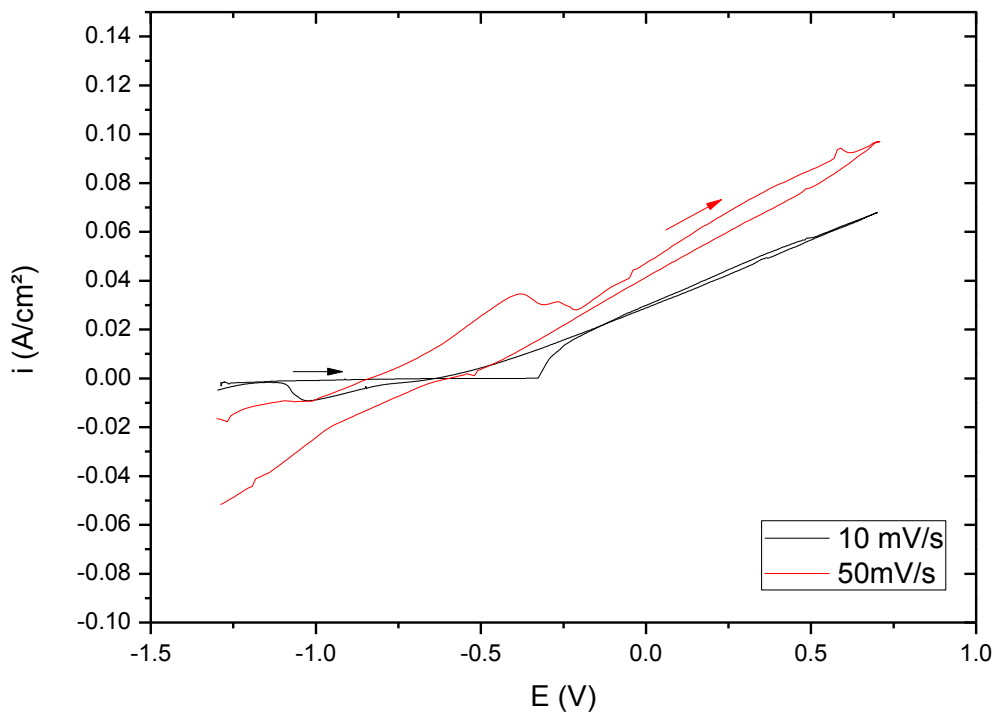


Figura 24: Voltamograma do revestimento GA em microcélula e solução NaCl 0,1M com velocidades de varredura de 10 e 50mV/s.

A área analisada do revestimento GI é apresentada na Figura 25, bem como as curvas de voltametria na Figura 26. Nas duas velocidades, a 10 e 50mV/s os valores da corrente na volta, em um mesmo potencial, são ligeiramente inferiores daqueles verificados na ida. Isto indica que a corrosão é principalmente uniforme neste estágio.

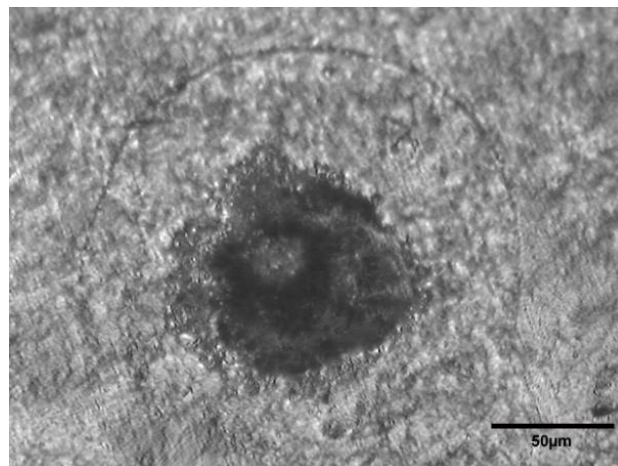


Figura 25: Amostra GI – revestimento - área analisada.

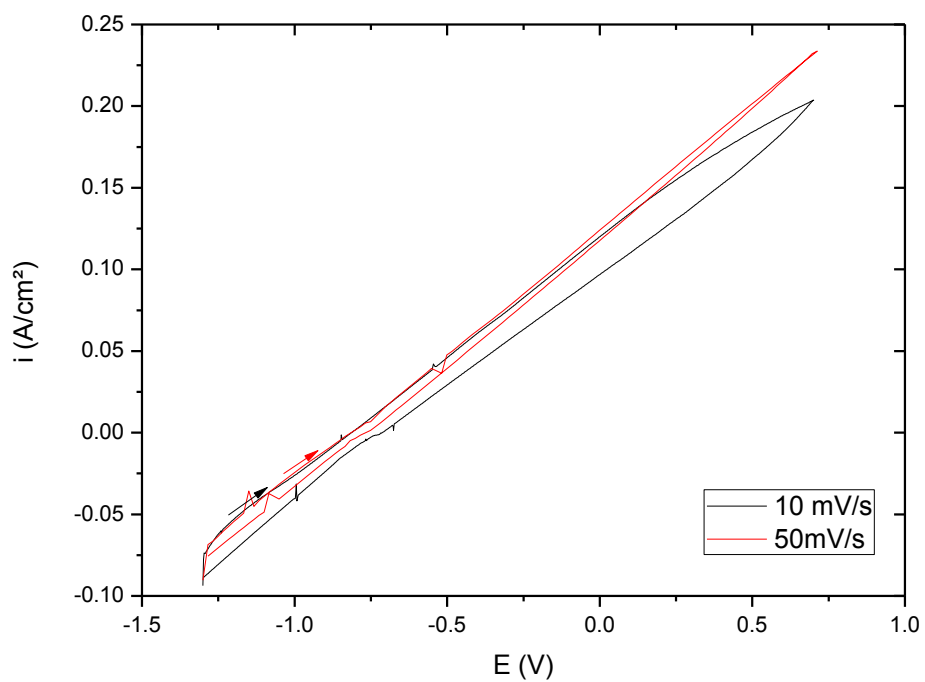


Figura 26: Voltamograma do revestimento GI em microcélula e solução NaCl 0,1M com velocidades de varredura de 10 e 50mV/s.

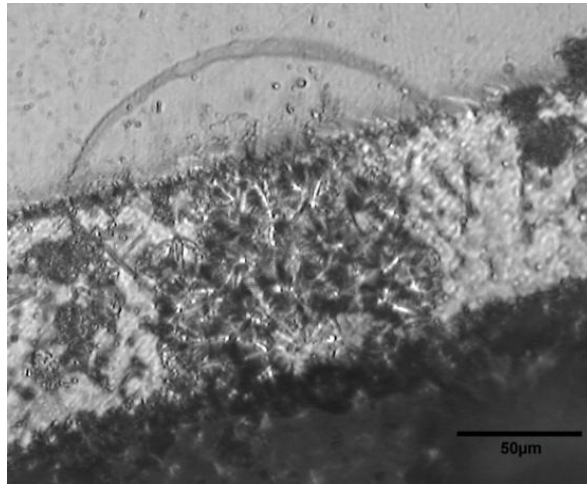


Figura 27: Amostra Zn-55Al - revestimento.

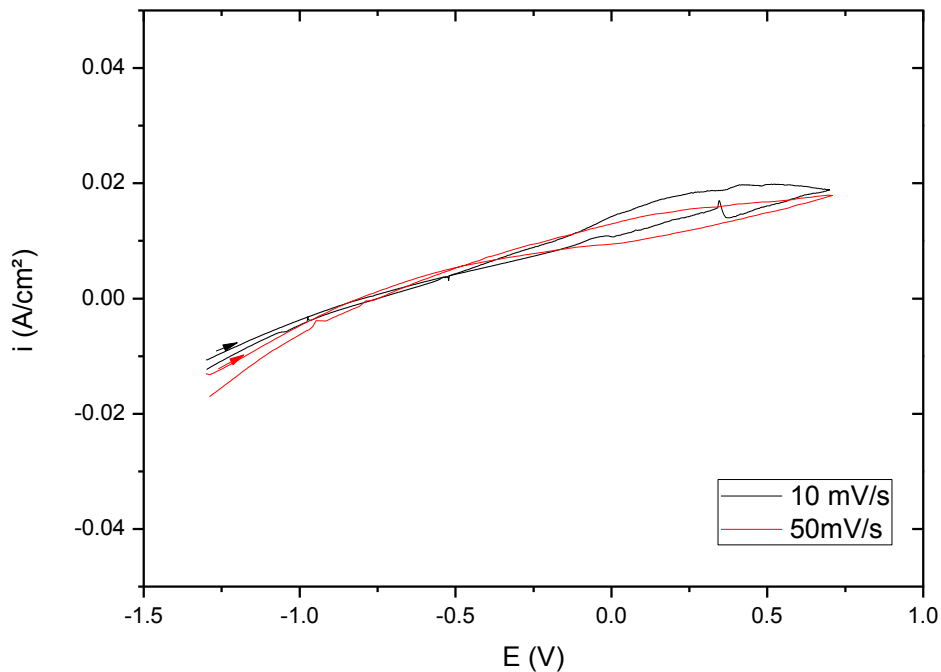


Figura 28: Voltamograma do revestimento Zn-55Al em microcélula e solução NaCl 0,1M com velocidades de varredura de 10 e 50mV/s.

A Figura 29 mostra a área analisada do aço do revestimento Zn-Al. A curva com velocidade de varredura a 50mV/s (Figura 30) mostra picos ativos com menor carga neste aço pois ele não contém alumínio como o IF. Após nucleia corrosão localizada ocorrendo repassivação do aço. A redução do Fe é visível a potenciais menores que $E_{Fe^{2+}/Fe}$ pois Fe^{2+} acumula dentro da célula.

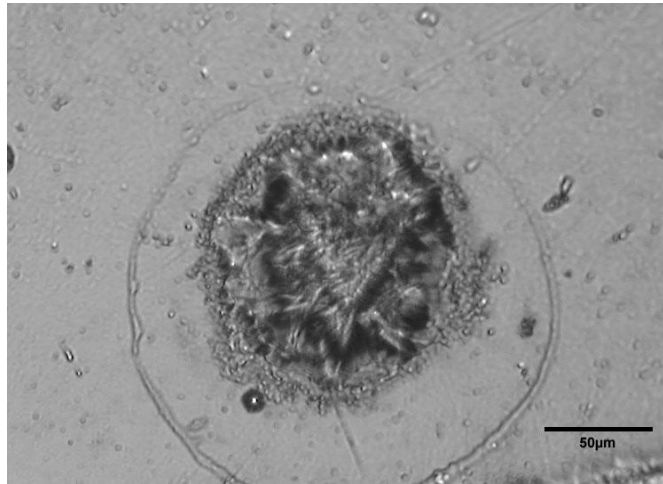


Figura 29: Aço AISI1005 sem revestimento de Zn-55Al.

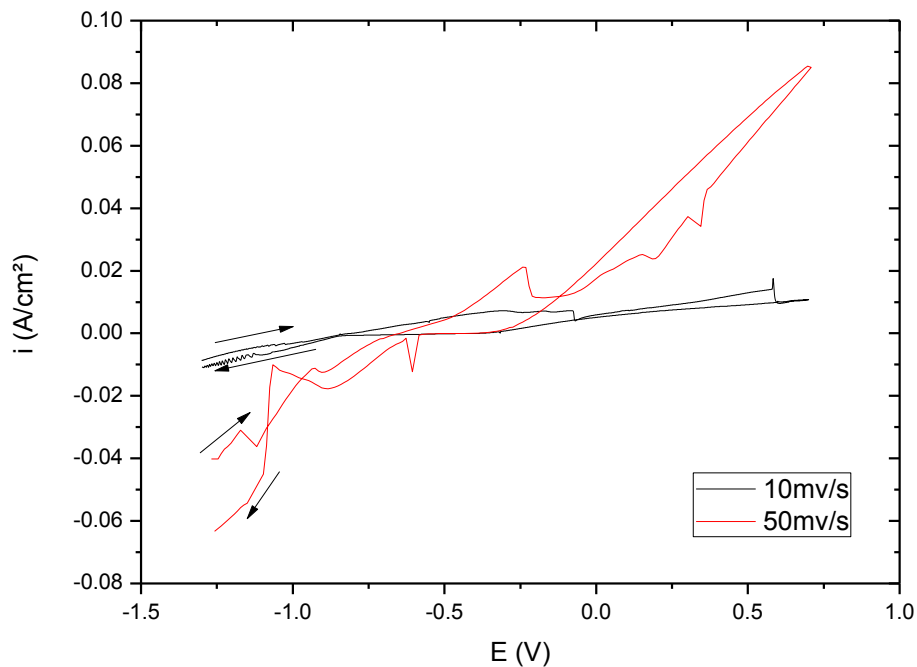


Figura 30: Voltamograma do aço (revestimento Zn-55Al) em microcélula e solução NaCl 0,1M e temperatura de 25°C, com velocidades de varredura de 10 e 50mV/s.

4.4.2 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

As amostras foram, também, analisadas em microcélula no seu potencial de circuito aberto (OCP). A Figura 31 apresenta o gráfico Potencial (V) versus tempo (s) para as amostras analisadas. Percebe-se que o Zn-55Al é o material menos nobre em relação às outras amostras tendo um potencial de

aproximadamente de -770mV (ENH). Tanto a amostra FC como a GI permanecem em aproximadamente -730mV (ENH). A amostra GA apresentou uma oscilação no seu potencial, ficando aproximadamente em -650mV. Esta oscilação de potencial pode estar ligada à passivação e rompimento do filme provocada por uma corrosão localizada.

A amostra de Zn-Al apresentou um menor potencial de corrosão que as demais amostras, isto pode ser devido à dissolução da fase Beta, contendo o zinco interdendrítico e o alumínio. As amostras GI e FC contém na sua superfície zinco praticamente puro o que determina seus potenciais de corrosão serem muito parecidos.

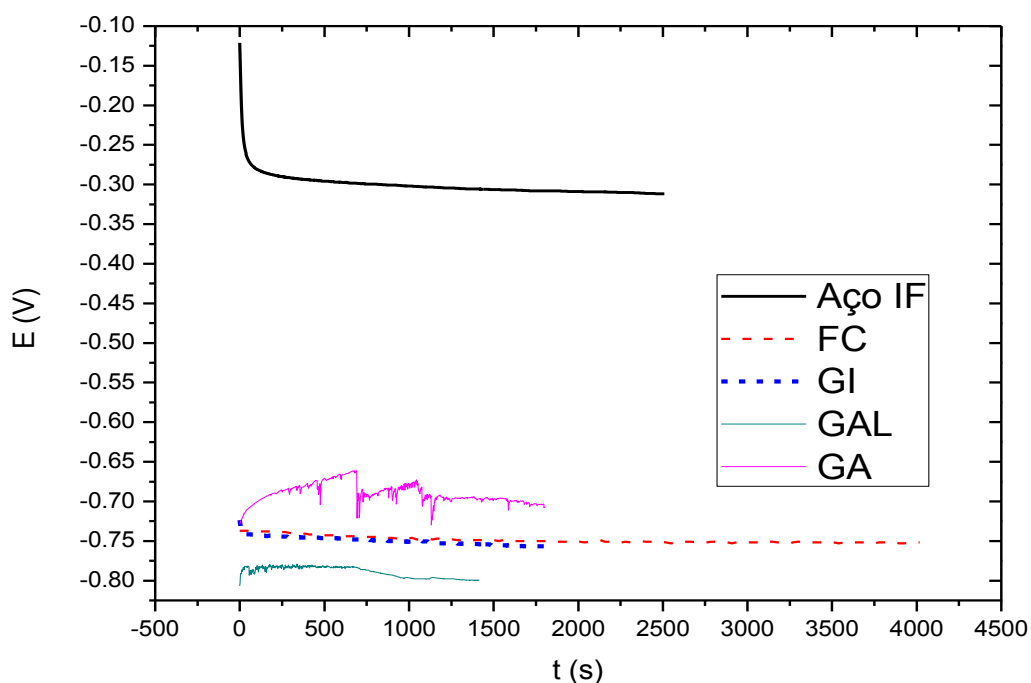


Figura 31: Gráfico do Potencial (V) x Tempo (s) das amostras.

4.4.3 Voltametria Cíclica

A Figura 32 apresenta o voltamograma da amostra IF na presença de oxigênio para três diferentes velocidades de varredura e sem agitação do eletrólito. A amostra com velocidade de varredura de 1mV/s não apresentou

pites em sua superfície após o ensaio, ao contrário das amostras com velocidades de varredura de 10 e 50 mV/s, que apresentaram pites por toda a superfície após o experimento.

Isto indica que a velocidade de varredura influencia na passivação do aço com posterior quebra do filme passivo e formação de pites.

Observa-se também, que a corrente de redução do Fe_2^+ é menor que a vista na microcélula, pois aqui não há acúmulo exagerado do íon na solução como ocorre na microcélula.

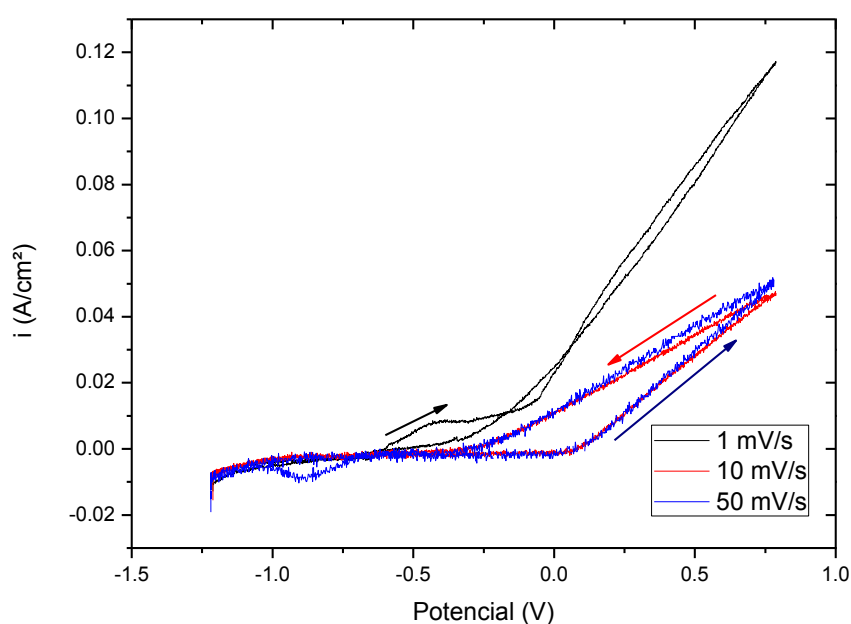


Figura 32: Voltamograma do aço IF em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, sem agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.

As amostras do aço IF com a agitação da solução e velocidades de varredura de 1mV/s, 10mV/s e 50mV/s(Figura 33) apresentaram um comportamento quase idêntico ao anterior sem a agitação da solução (Figura 32). Ocorreu um pequeno decaimento na corrente. Isto deve estar ligado ao fato deste aço passivar mais facilmente pois possui alumínio em sua composição. Logo, o suprimento de oxigênio facilita esta passivação e, por consequência, a diminuição da corrente.

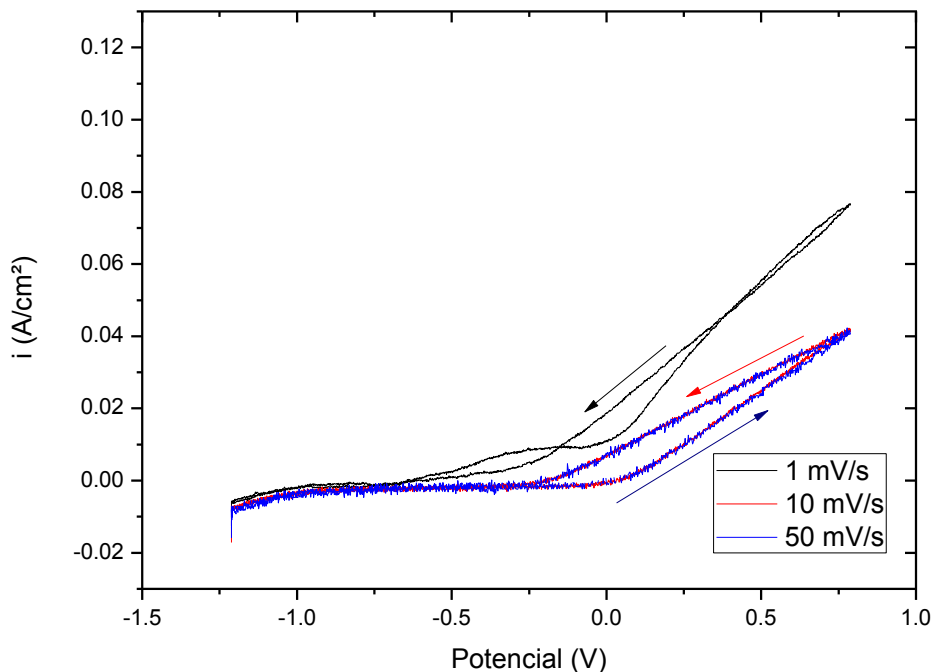


Figura 33: Voltamograma do aço IF em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.

A Figura 34 mostra um comportamento típico de corrosão localizada (pite) com Potencial de pite aumentando com aumento de dE/dt para a amostra de zinco. Esta amostra de zinco, retirada de um ânodo de zinco eletrolítico, como explicado anteriormente, teve por objetivo comparar o comportamento dos revestimentos com o zinco. A densidade de corrente no retorno da varredura é maior que na ida, sendo que esta histerese diminui com dE/dt .

A velocidade de varredura a 1, 10 e 50 mV/s no retorno são aproximadamente iguais devido ao controle de queda ôhmica dentro do pite.

O zinco possui um comportamento parecido com o aço IF, isto é, apresentou corrosão localizada para as velocidades de varredura de 10mV/s e 50mV/s. Não apresentando este comportamento para a velocidade de varredura de 1mV/s. Com a agitação do eletrólito o zinco apresenta um comportamento de corrosão generalizada para todas velocidades.

A Figura 35 mostra o comportamento do zinco em diferentes velocidades de varredura, com agitação do eletrólito, que se apresentam com

comportamento semelhante à voltamogramas que apresentam corrosão generalizada . A agitação promove uma homogeneização da solução na célula não desenvolvendo corrosão localizada e sim uma corrosão mais homogênea da amostra. O fato da agitação diminuir o potencial de pite indica passivação instável de óxidos de baixa resistência mecânica, sendo fácil seu destacamento da superfície da amostra através da agitação do eletrólito.

O voltamograma da amostra GA nas diferentes velocidades de varredura é apresentado na Figura 36. A atividade da amostra GA é menor que da amostra Zn pois ocorre um deslocamento do potencial em 500mV para a velocidade de varredura de 1mV/s.

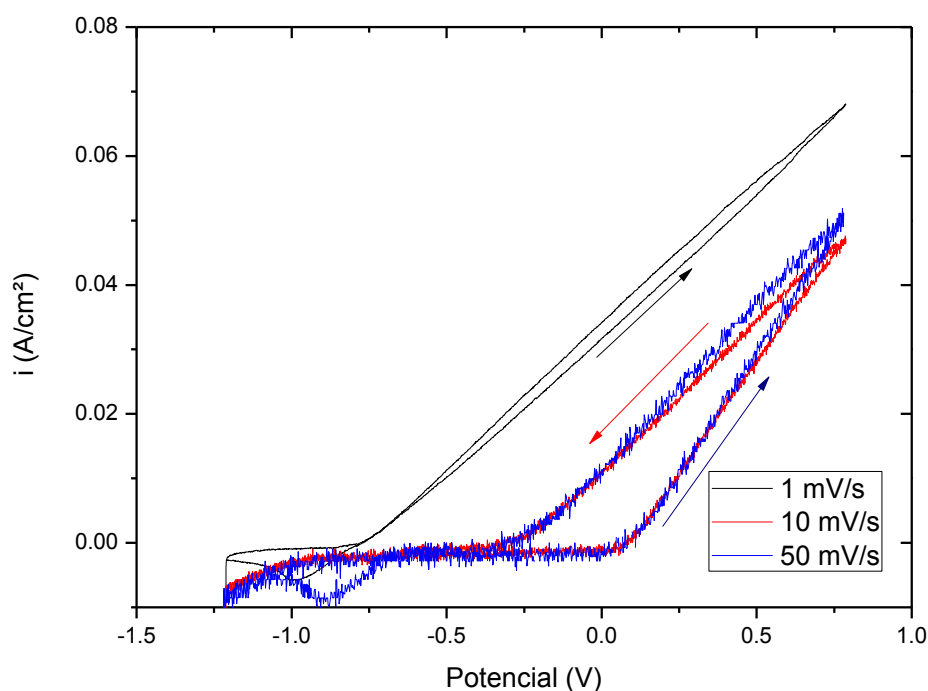


Figura 34: Voltamograma do Zinco em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, sem agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s

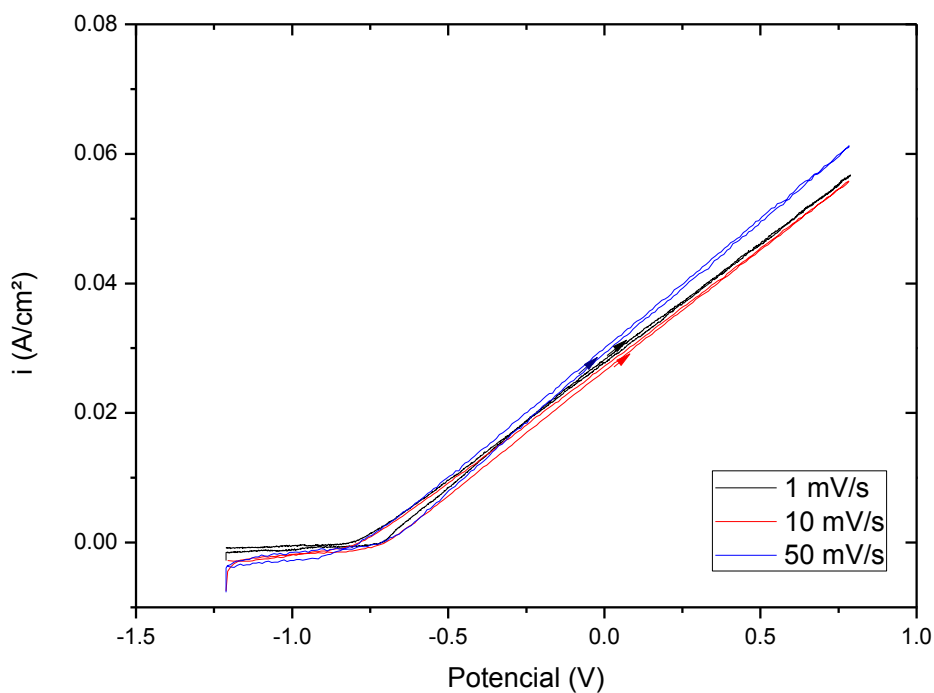


Figura 35: Voltamograma do Zinco em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.

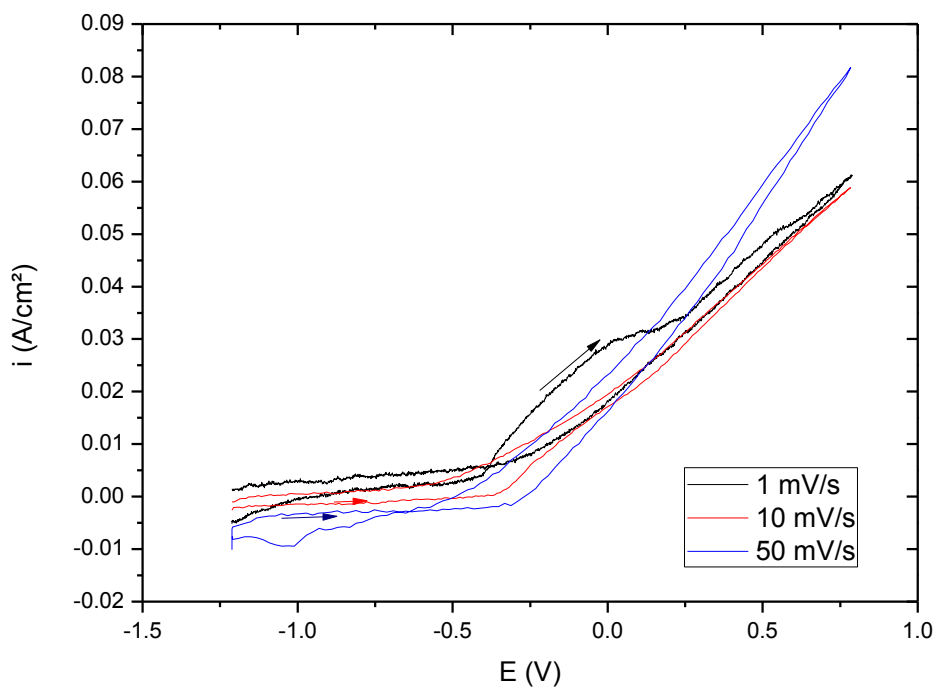


Figura 36: Voltamograma da amostra GA em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, sem agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.

A Figura 37 mostra as diferentes curvas com diferentes velocidades para a amostra GA com agitação. Para a curva com velocidade de varredura de 1 mV/s ocorre um aumento da corrente próximo ao potencial de -400mV. A amostra apresentou um comportamento de corrosão generalizada para as três velocidades.

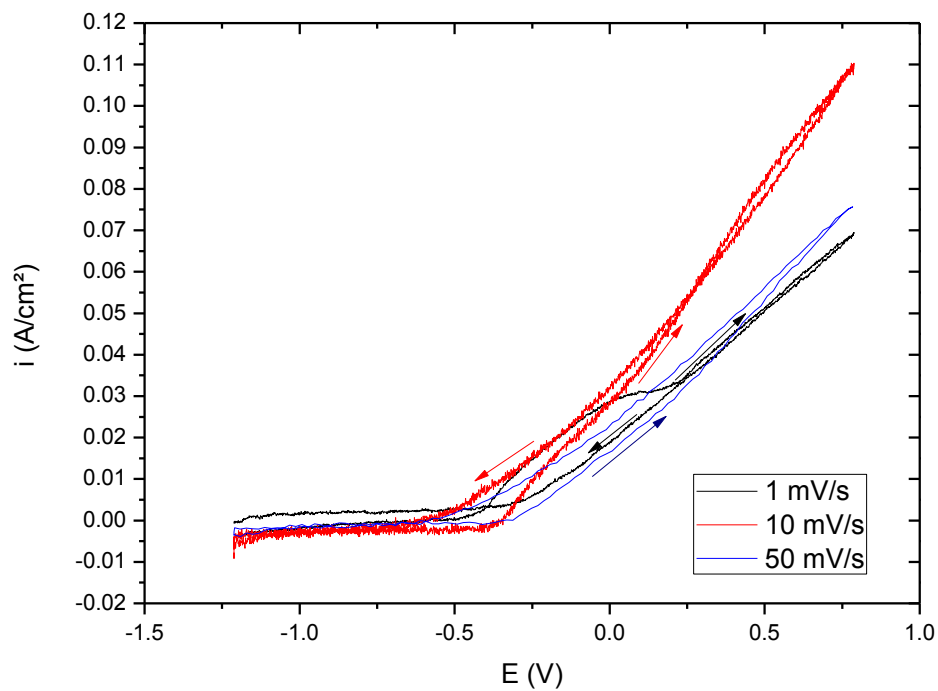


Figura 37: Voltamograma da amostra GA em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.

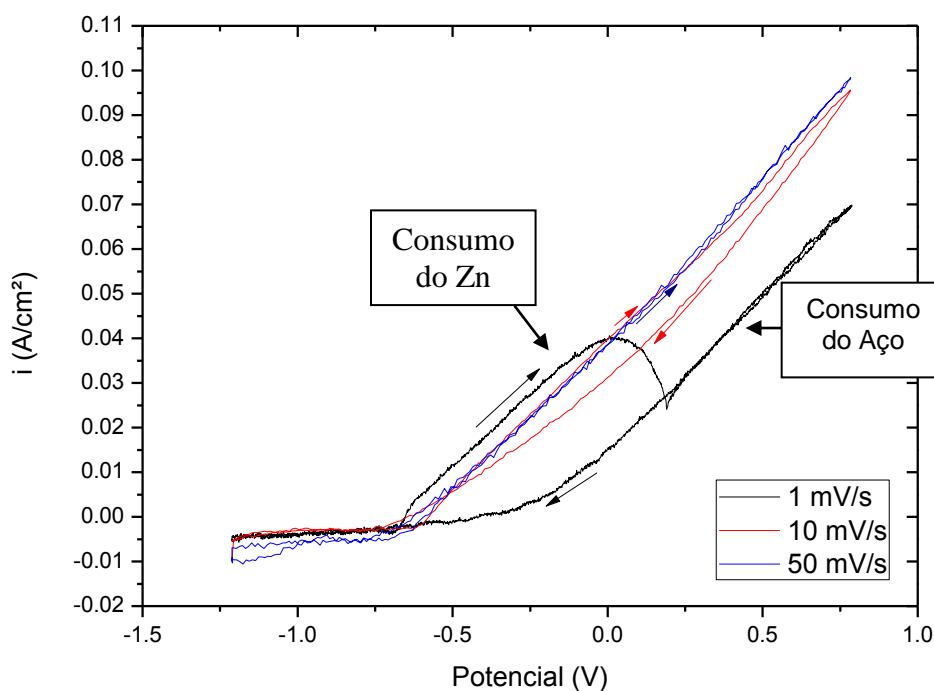


Figura 38: Voltamograma da amostra GI em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, sem agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.

Na Figura 38, voltamograma da amostra GI, sem agitação do eletrólito, para a velocidade de varredura de 1mV/s ocorre o consumo da camada de zinco com aumento da densidade de corrente e após o decaimento da corrente inicia-se o consumo do substrato novamente com aumento da corrente, conforme ilustrado na figura. Comportamento parecido também é observado na amostra GI com agitação (Figura 39) indicando que não há influência significativa da agitação do eletrólito.

A Figura 40 apresenta as curvas para diferentes velocidades para a amostra de Zn-55Al após análise por voltametria onde verifica-se uma corrosão interdendrítica, região está mais rica em zinco. Como é possível verificar, não há um comportamento de corrosão localizada no revestimento e sim, uma corrosão mais generalizada, mesmo com a agitação da solução (Figura 41).

E. PALMA et al verificaram que o ataque inicial é concentrado na região interdendrítica do revestimento Zn-55Al visto que esta região apresenta uma grande quantidade relativa de zinco, corroendo preferencialmente nestas zonas.³¹

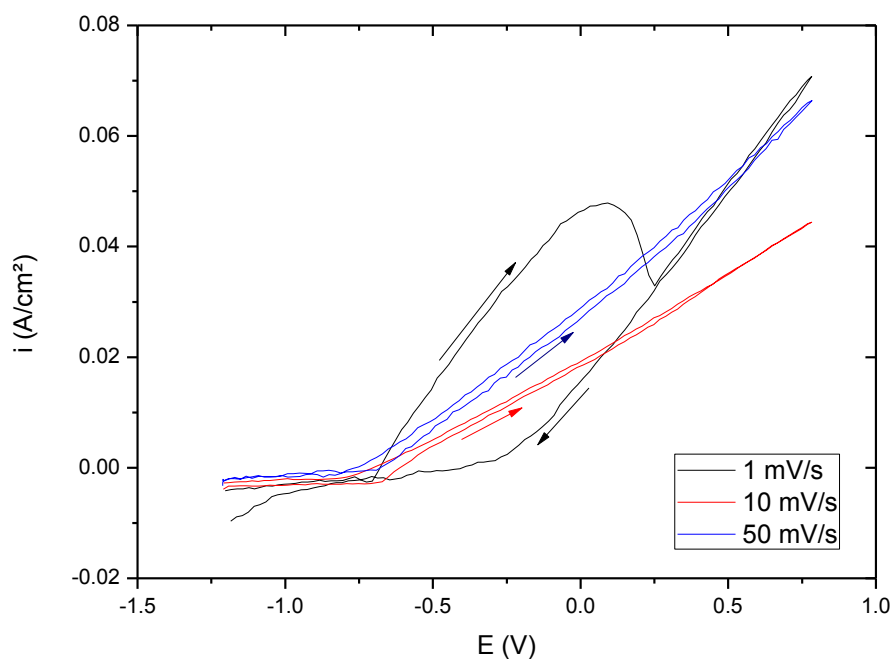


Figura 39: Voltamograma da amostra GI em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.

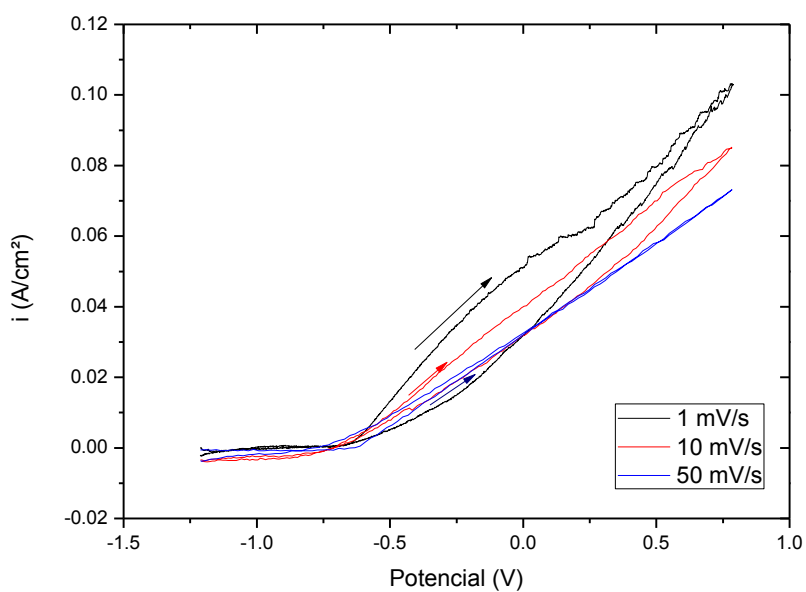


Figura 40: Voltamograma da amostra Zn-55Al em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, sem agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s.

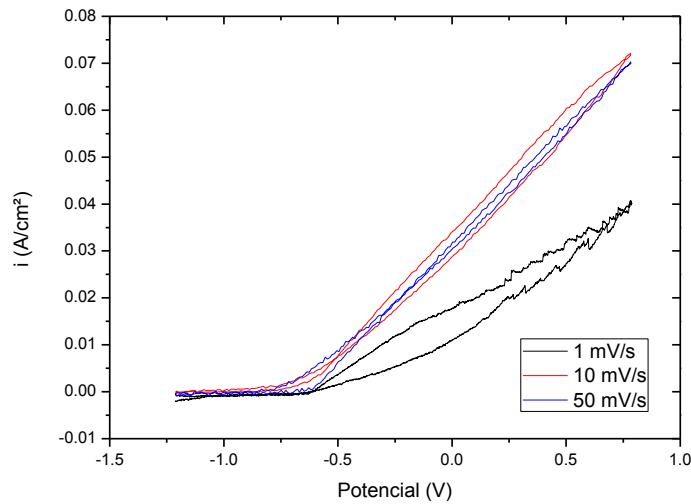


Figura 41: Voltamograma da amostra Zn-55Al em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s

O comportamento da amostra FC com e sem agitação, Figura 42 e Figura 43 respectivamente, são semelhantes. Para a análise sem agitação quanto menor a velocidade de varredura maior é a variação da corrente em um dado intervalo de potencial, fato este não observado para as análises com agitação.

O fato das correntes serem praticamente iguais, para a análise com agitação, deve-se à reposição do eletrólito sobre a superfície do revestimento, favorecendo a difusão dos íons na solução.

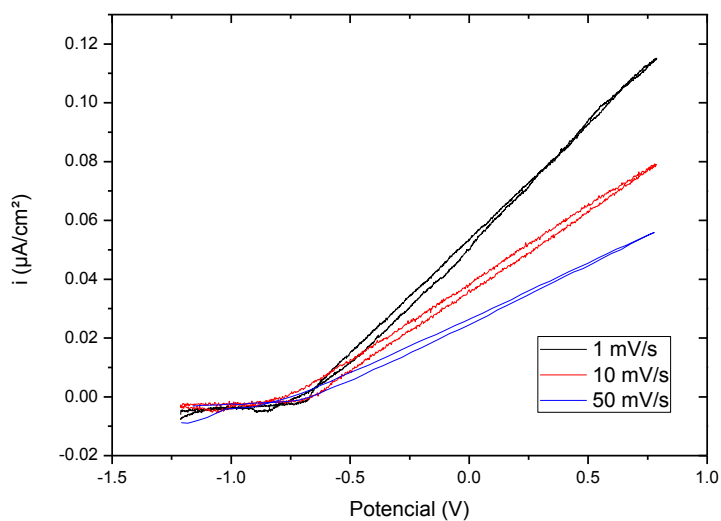


Figura 42: Voltamograma da amostra FC em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, sem agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s

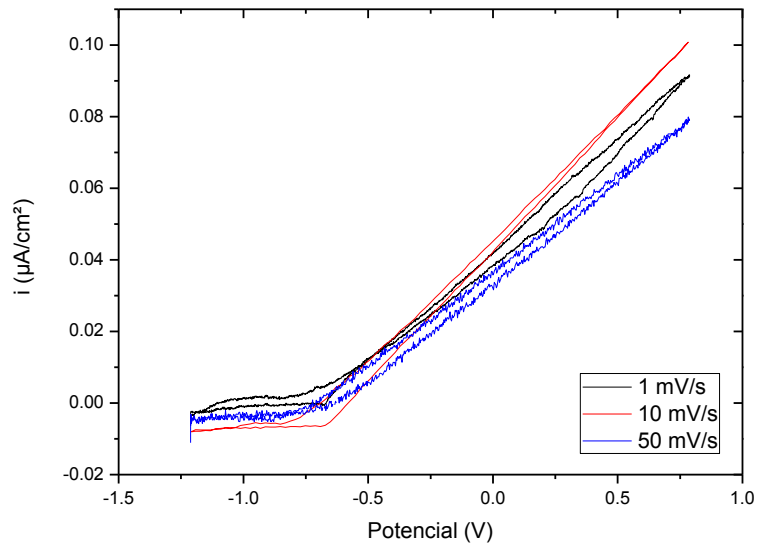


Figura 43: Voltamograma da amostra FC em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com agitação e velocidades de varredura de 1, 10 e 50mV/s

Analisando os gráficos da Figura 44 e Figura 45, com a presença e ausência de oxigênio no eletrólito, verifica-se um comportamento semelhante de cada amostra na velocidade de varredura de 1mV/s. Para as velocidades de 10mV/s (Figura 46 e Figura 47) as amostras também apresentaram um comportamento semelhante, porém o comportamento do aço na presença de oxigênio indicou uma corrosão mais localizada.

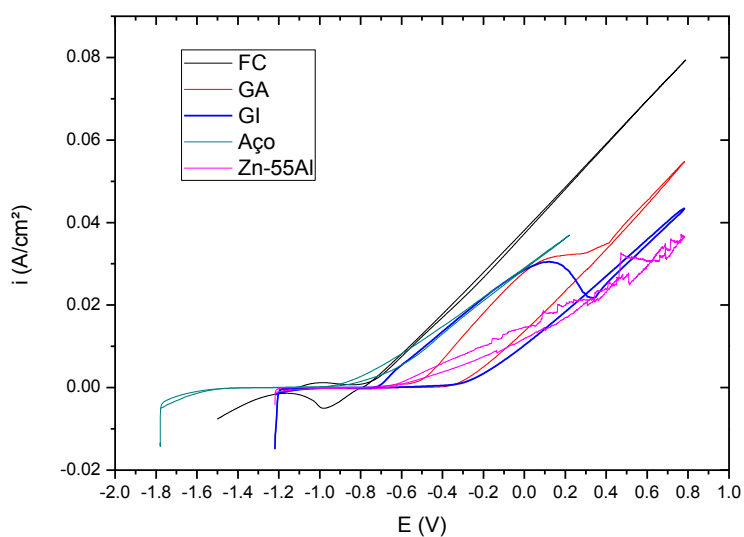


Figura 44: Voltamograma da amostras em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 1mV/s com presença de oxigênio.

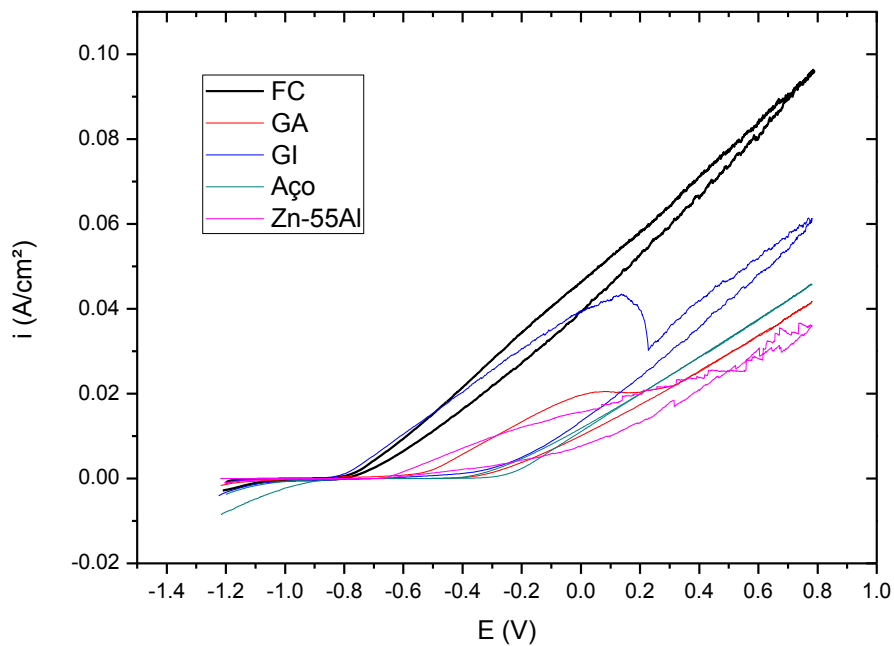


Figura 45: Voltamograma das amostras em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 1mV/s na ausência de oxigênio.

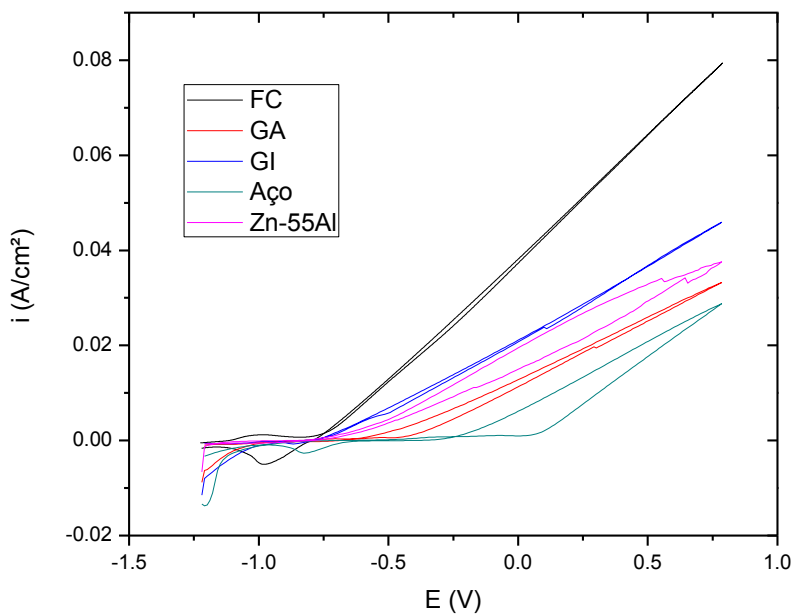


Figura 46: Voltamograma das amostras em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 10mV/s com presença de oxigênio.

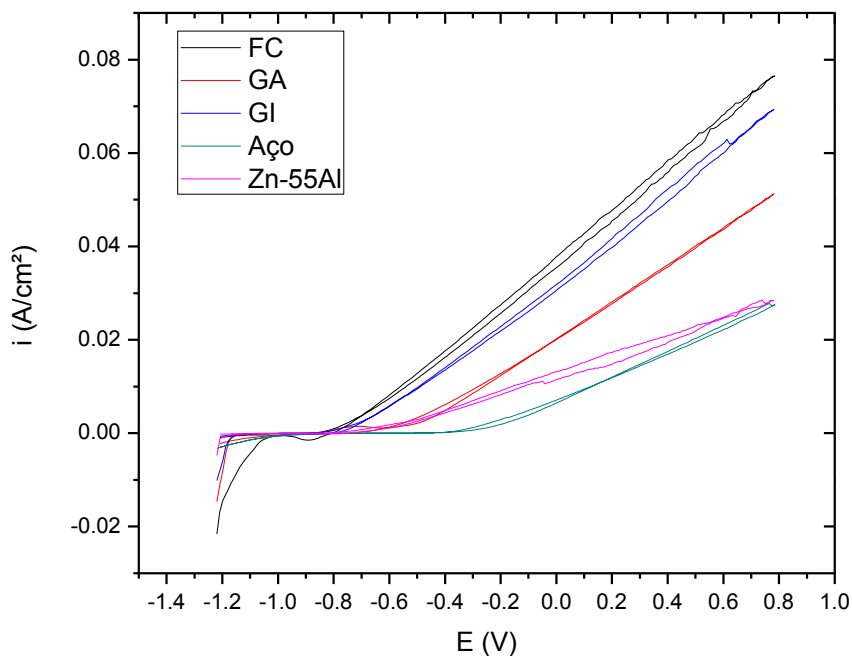


Figura 47: Voltamograma das amostras em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 10 mV/s sem a presença de oxigênio.

Analisando o voltamograma da amostra GI de velocidade de varredura 1mV/s e 10mV/s (Figura 48 e Figura 49) , para as situações sem oxigênio, com oxigênio e com agitação da solução na presença de oxigênio, verificou-se um comportamento semelhante nas curvas, porém, a amostra com agitação do eletrólito apresentou um maior di/dE , no intervalo de varredura do potencial em ambas as velocidades.

A presença de oxigênio juntamente com a agitação da solução, não significa que há uma influência deste elemento, o oxigênio, na taxa de corrosão do revestimento e sim, este aumento da taxa de corrosão, pode estar ligado à diminuição da dupla camada e a reposição do eletrólito na superfície do material.

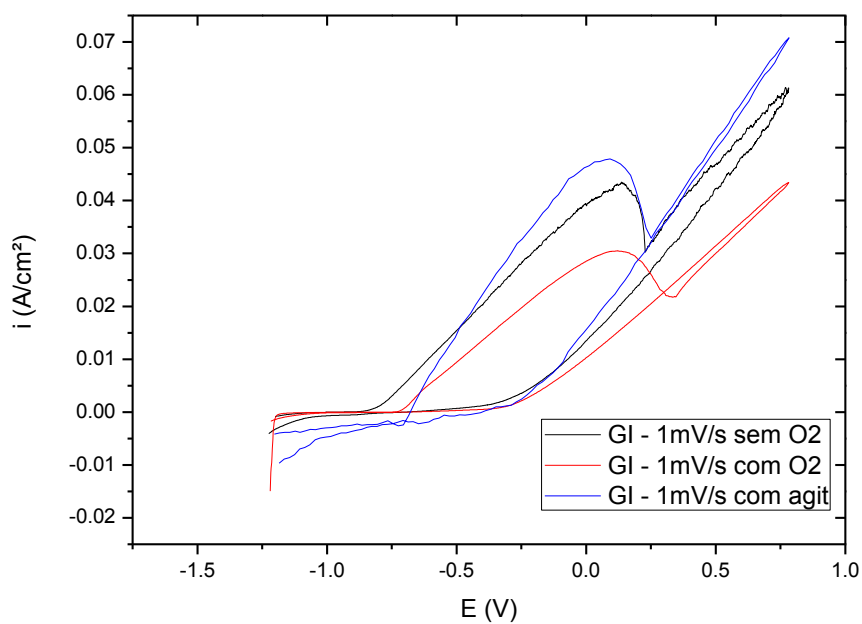


Figura 48: Voltamograma da amostra GI em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 1 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.

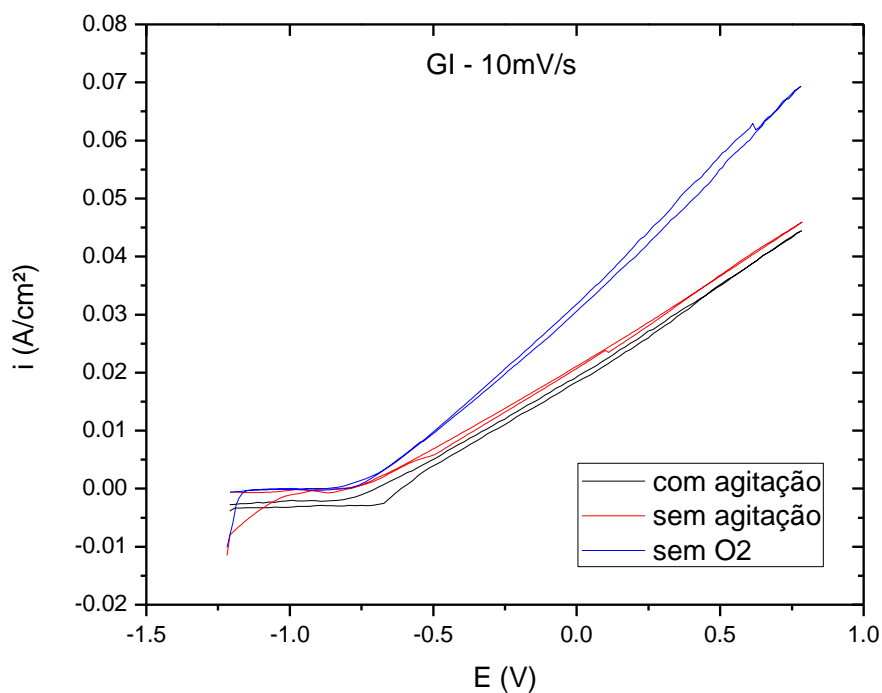


Figura 49: Voltamograma da amostra GI em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 10 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.

A Figura 50 e Figura 51 apresentam as curvas de voltametria para a amostra GA, com velocidade de varredura de 1mV/s e 10mV/s, respectivamente. O consumo da camada e o início da corrosão do substrato ficam evidenciados para a velocidade de 1mV/s.

Nas análises com velocidade de 10mV/s este comportamento não se apresenta. Isto pode estar ligado ao fato que em velocidades de varreduras maiores algumas reações não ficam evidenciadas nos gráficos, isto é, não se dá tempo de uma determinada reação acontecer.

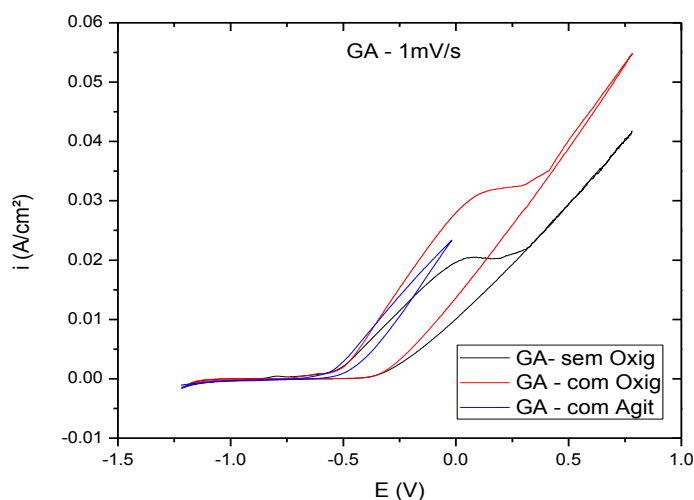


Figura 50: Voltamograma da amostra GA em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 1 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.

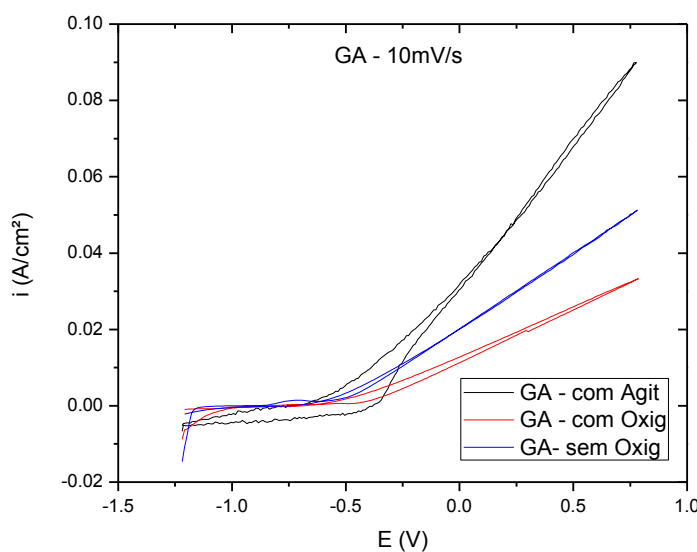


Figura 51: Voltamograma da amostra GA em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 10 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.

A amostra Zn55Al apresentou, para velocidade de varredura de 1mV/s (Figura 52), uma maior taxa de corrosão com a agitação da solução. Isto pode estar ligado ao fato de a agitação do eletrólito remover a camada passivante do zinco interdendrítico presente no revestimento.

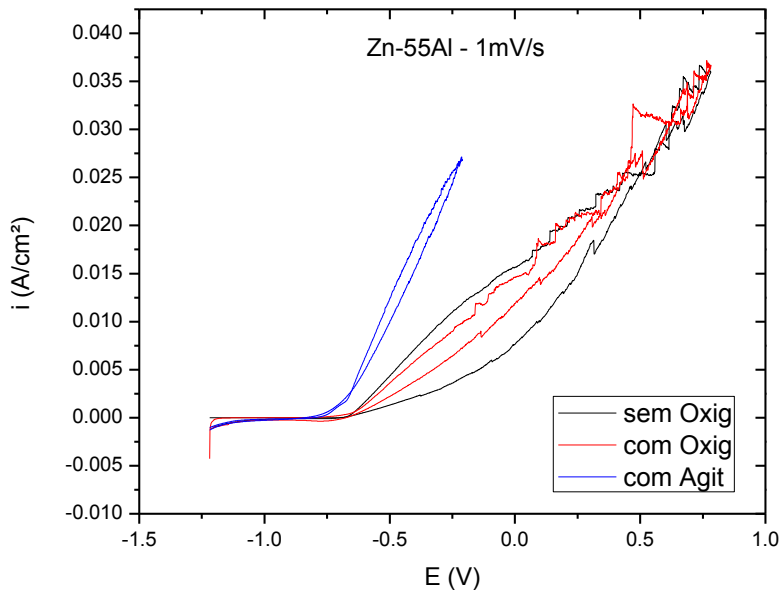


Figura 52: Voltamograma da amostra Zn55Al em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 1 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.

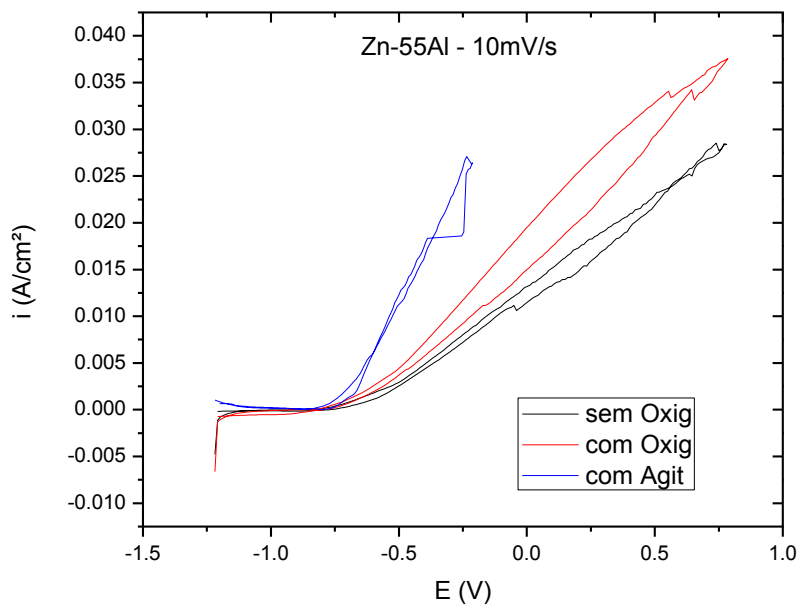


Figura 53: Voltamograma da amostra Zn55Al em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 10 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.

A Figura 54 e a Figura 55 apresentam as curvas de voltametria do aço IF com velocidade de varredura de 1mV/s e 10mV/s, respectivamente, para as situações em que o eletrólito encontrava-se desaerado, aerado e com agitação da solução com a presença de oxigênio.

Percebe-se que a amostra observada sem a presença de oxigênio e velocidade de 1mV/s possui uma taxa de corrosão mais elevada que as demais. Isto deve estar ligado ao fato de que o aço possui em sua composição uma pequena quantidade de alumínio, o que facilita a sua passivação na presença de oxigênio.

As amostras com velocidade de varredura de 10mV/s (Figura 55) apresentaram um comportamento de corrosão localizada.

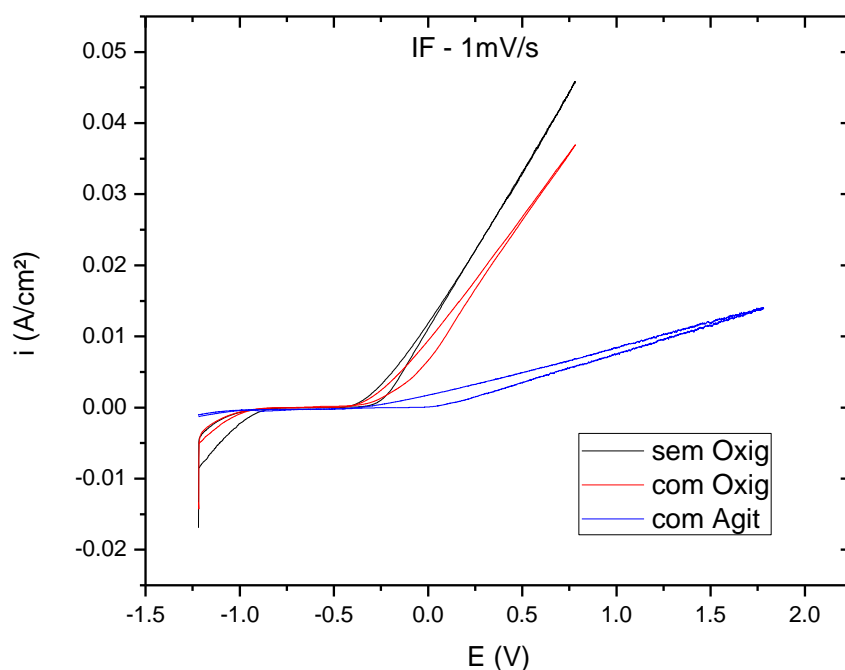


Figura 54: Voltamograma da amostra IF em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 1 mV/s, na ausência de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução com oxigênio.

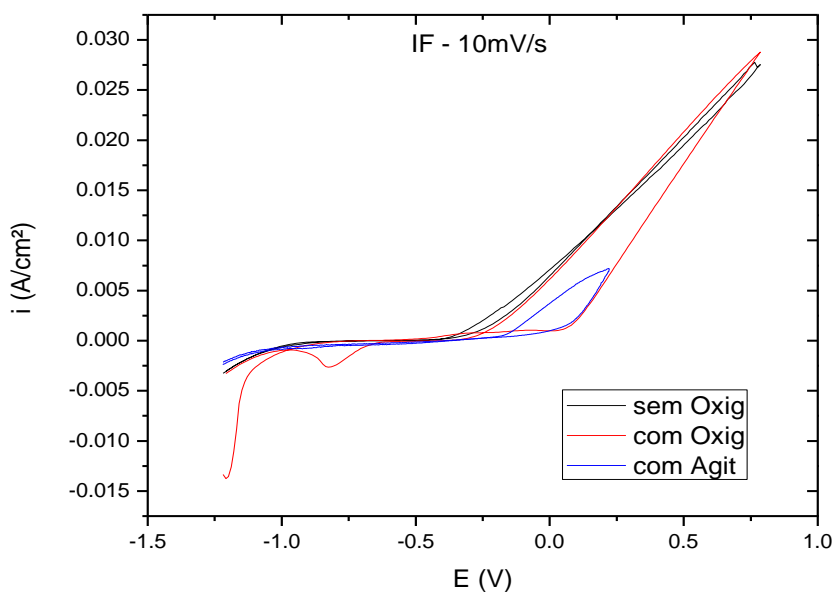


Figura 55: Voltamograma da amostra IF em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 10 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.

A Figura 56 apresenta o comportamento eletroquímico da amostra FC com velocidade de varredura de 1mV/s. Esta amostra apresenta um comportamento de corrosão generalizada para esta velocidade de varredura, bem como, para a velocidade de varredura de 10mV/s (Figura 57).

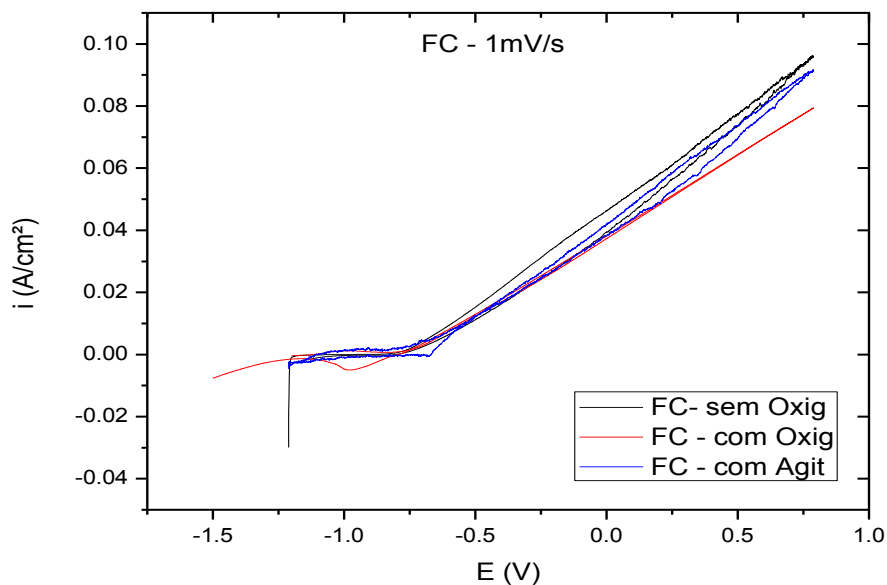


Figura 56: Voltamograma da amostra FC em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 1 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.

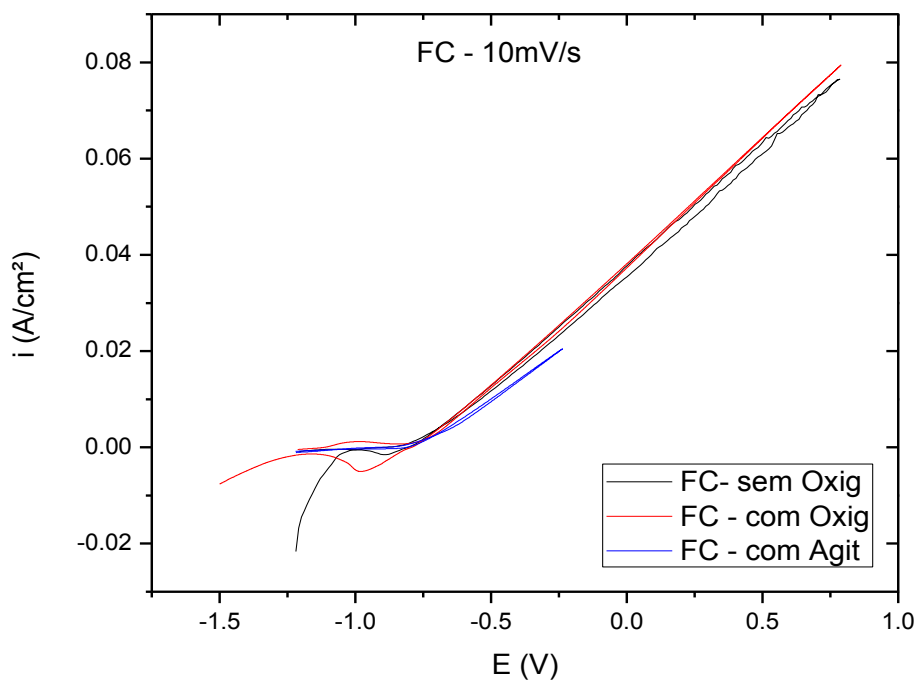


Figura 57: Voltamograma da amostra FC em solução 0,1M NaCl e temperatura de 25°C, com velocidade de varredura de 10 mV/s, sem a presença de oxigênio, com a presença de oxigênio e com agitação da solução.

4.4.4 Técnica de Eletrodo Vibratório (SVET)

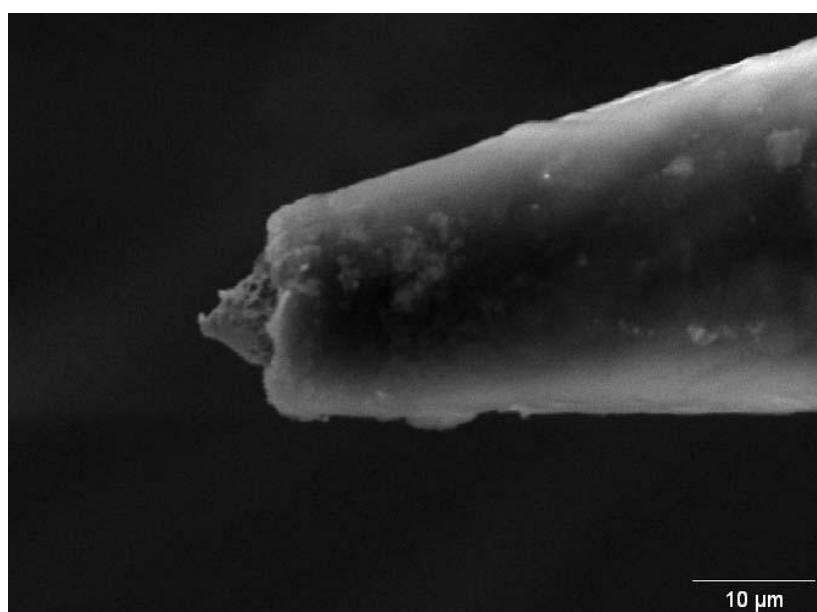


Figura 58: Ponta do eletrodo de Pt-Ir com negro de Pt.

SVET com presença de luz UV-VIS:

Foram feitas análises com varredura em linha para verificar a influência da luz UV-VIS no comportamento eletroquímico das amostras. Esta varredura foi realizada sobre a secção transversal da amostra revestida.

Não se observou uma influência da luz UV-VIS na densidade de corrente. Percebe-se que os perfis de corrente praticamente são iguais para as análises com e sem luz. Pode-se dizer, também, que o tempo de imersão deve ser levado em consideração pois a tendência é a diminuição da corrente com o tempo e, por isso, os experimentos com e sem luz foram alternados. Para as curvas abaixo, cada uma levava em média aproximadamente 150 segundos. Este tempo pode influenciar significativamente na densidade de corrente e mascarar alguma eventual influência da luz UV-VIS no comportamento corrosivo. Por outro lado foram feitos experimentos onde se desligava a luz UV-VIS durante o experimento e nada foi observado.

A Figura 59a mostra a secção transversal da amostra GA e indica a linha onde foi feito o mapeamento e a Figura 59b apresenta o mapeamento da corrente com e sem luz. Observa-se que os mapeamentos não apresentam variações significativas da corrente, indicando que não há influência da luz UV-VIS no comportamento corrosivo da amostra.

Comportamento semelhante também apresentaram as amostras GI (Figura 60) e Zn55Al (Figura 61) não havendo influência da luz UV-VIS em suas taxas de corrosão.

As amostras também foram submetidas à Espectroscopia RAMAN, as quais não apresentaram espectro RAMAN, levando à conclusão de que as fases não possuem comportamento de semicondutor e sim, apresentam um comportamento metálico.

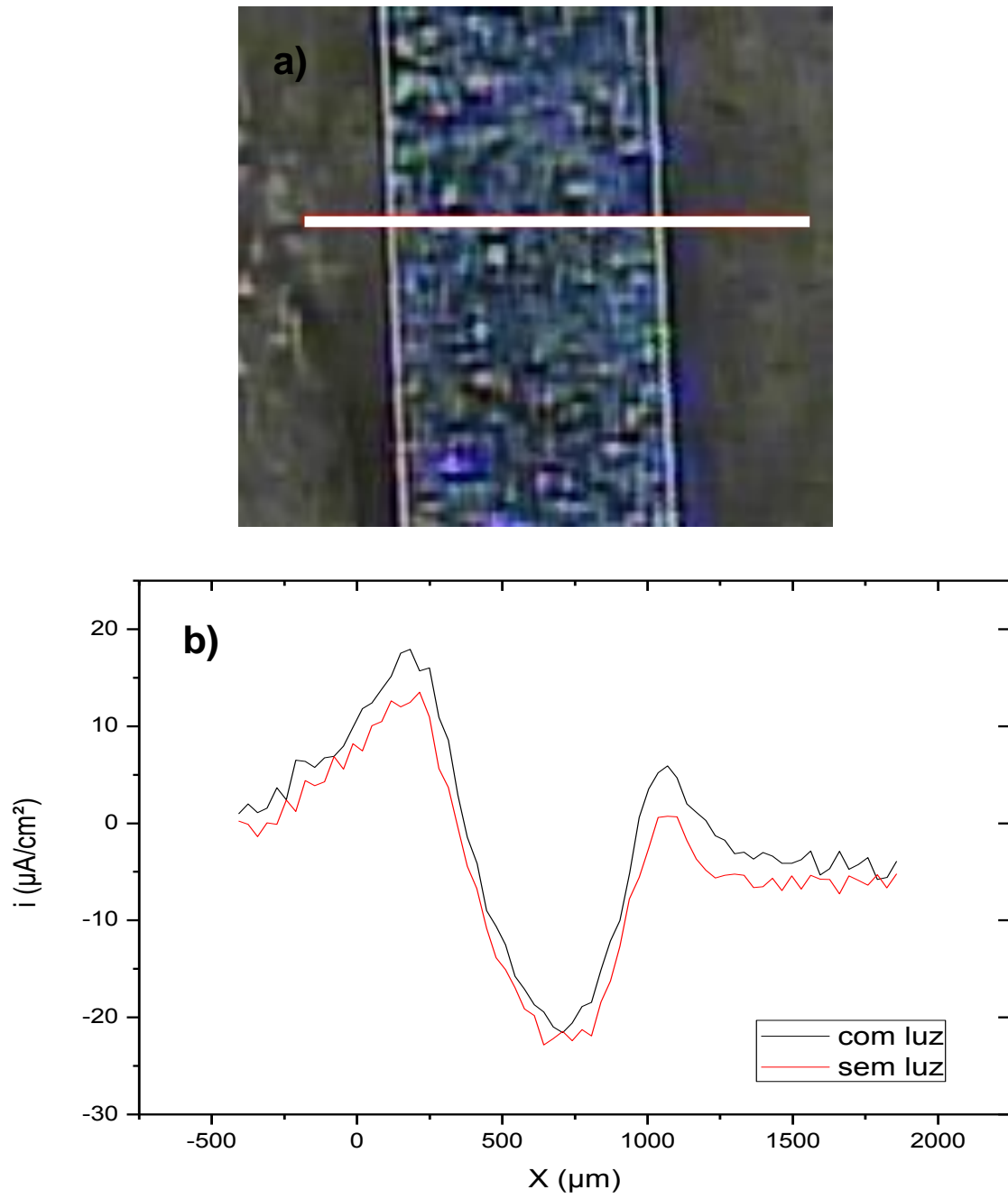


Figura 59: a) Amostra GA – Imagem em *cross-section* com identificação do local da análise. b) Perfil de corrente no SVET.

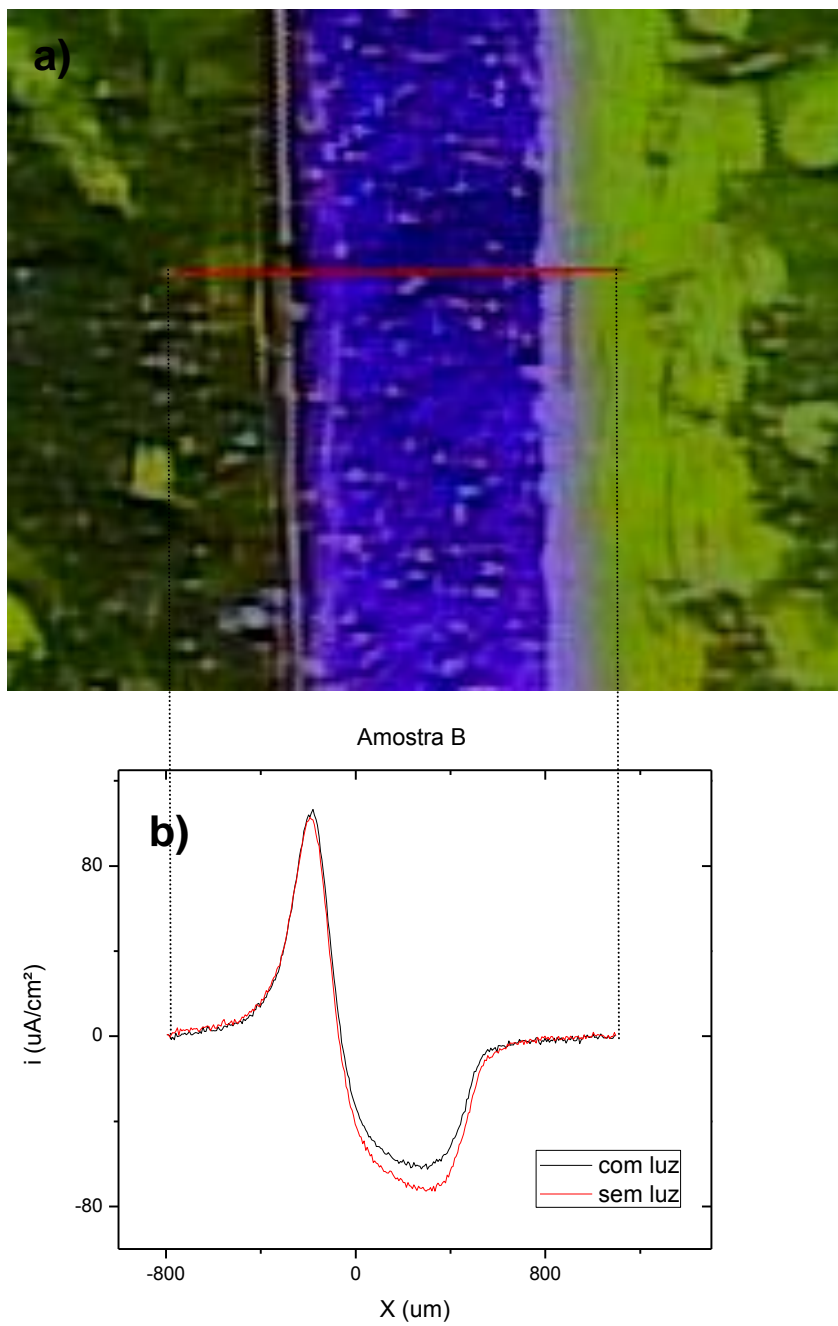


Figura 60: a) Amostra GI – imagem em *cross-section* com identificação do local da análise. b) Perfil de corrente.

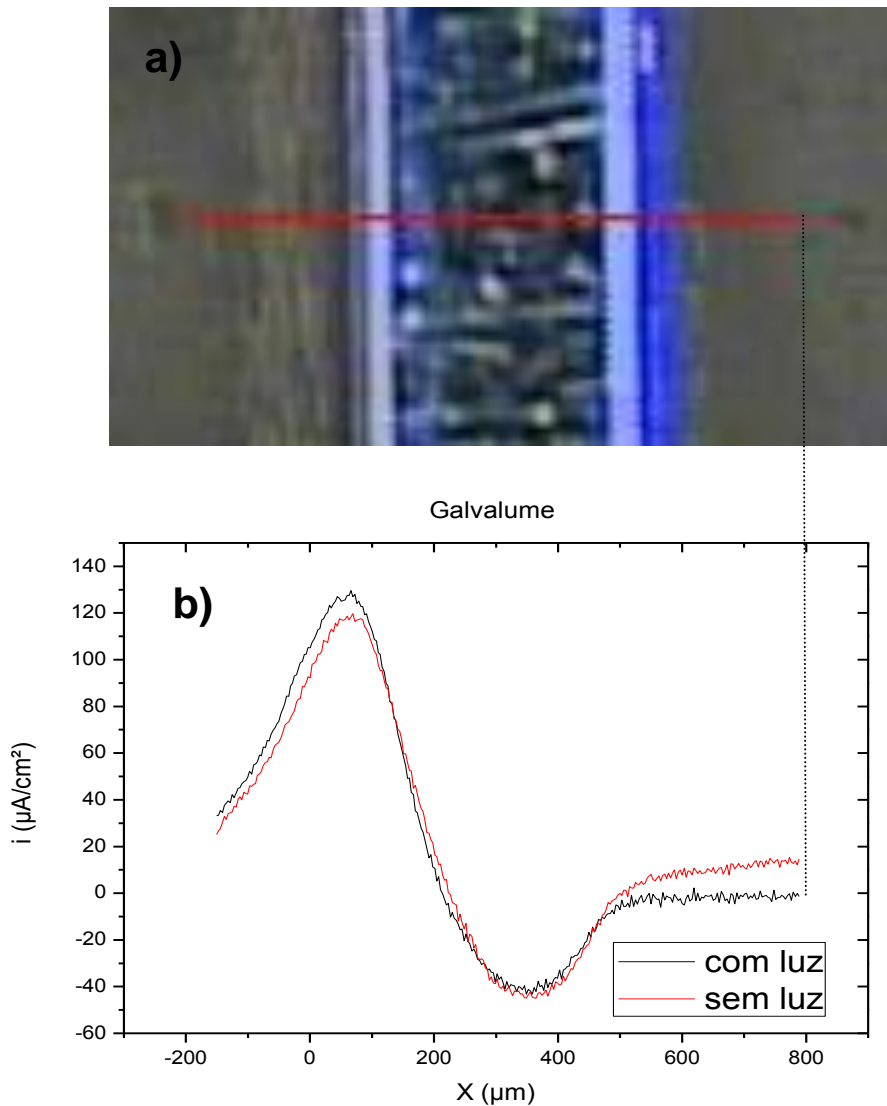


Figura 61: a) Amostra Zn-55Al – Imagem em *cross-section* com identificação do local da análise. b) Perfil de corrente.

Para uma melhor compreensão do que ocorre nas fases intermetálicas, foi retirada uma amostra somente do revestimento obtido da amostra FC. Para isso, dobrou-se o aço fazendo com que o revestimento destaca-se do mesmo. A partir desta amostra do revestimento foram feitas análise de SVET para observar o comportamento das fases em meio 0.1 M de NaCl e temperatura de 25°C.

A Figura 62 mostra um mapeamento do revestimento. Percebe-se que a fase à esquerda (Zeta + Eta) é anódica em relação à fase da direita (delta). Dessa forma, pode-se concluir que a fase mais rica em ferro é “protegida” pela fase mais rica em zinco.

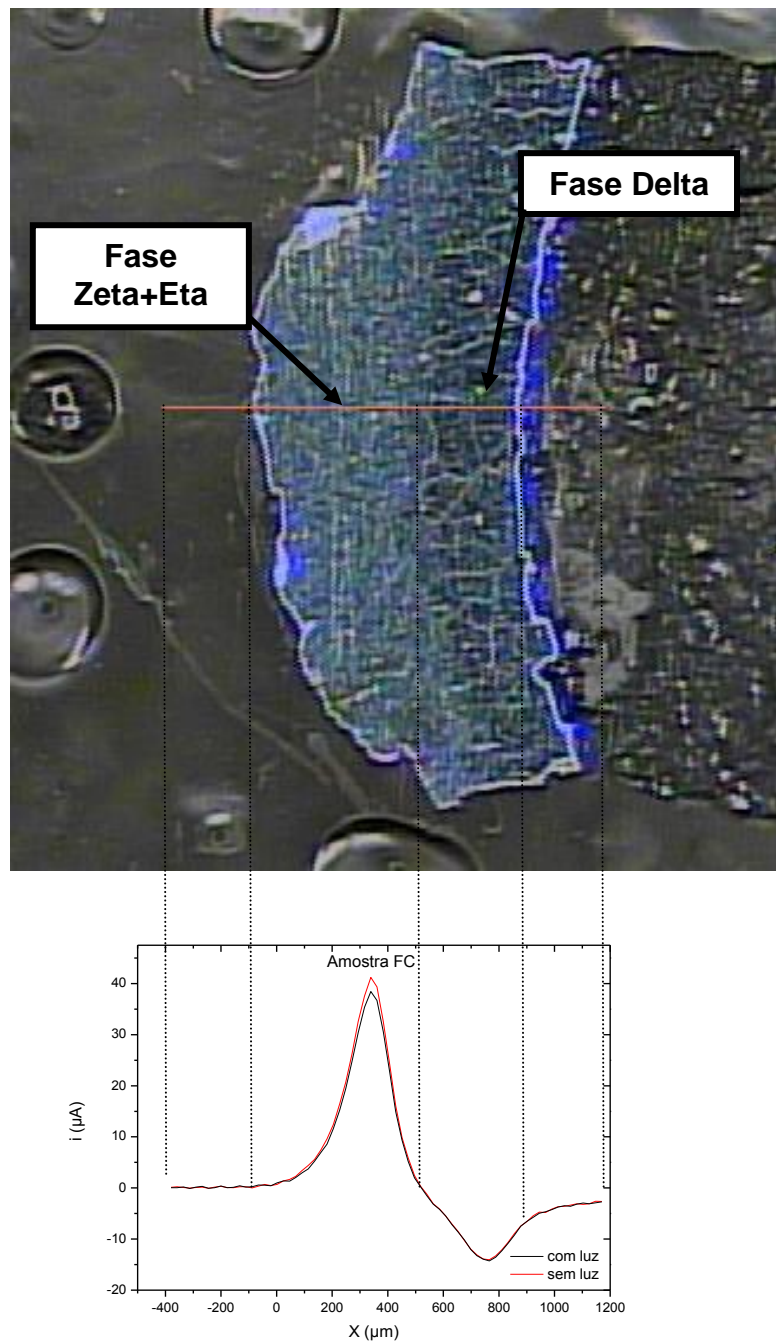


Figura 62: a) Amostra SR – imagem em *cross-section* com identificação do local da análise. b) Perfil de corrente.

A Figura 63 apresenta o mapeamento da corrente do revestimento destacado da amostra FC, com e sem a incidência de luz UV-VIS. O perfil da corrente se mantém ao longo das análises indicando que não há influência da luz UV-VIS sobre a taxa de corrosão do revestimento. Há uma pequena queda

na corrente porém esta queda pode estar ligada à passivação do revestimento com o tempo de imersão no eletrólito. Também foram feitos experimentos onde se desligava a luz UV-VIS durante a varredura e nenhuma modificação da curva foi observada.

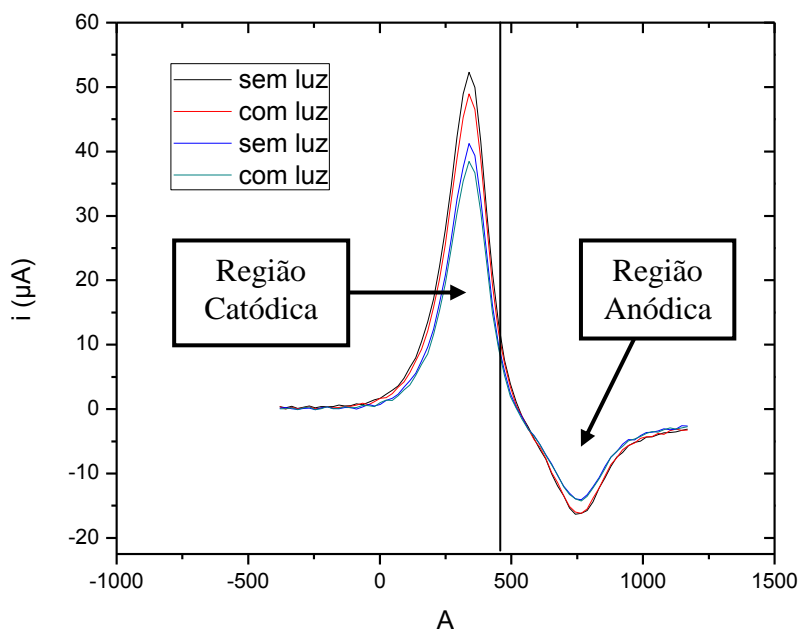


Figura 63: Mapeamento da corrente em linha, com e sem luz, do revestimento da amostra FC.

SVET de área:

Para as análises de área foram selecionadas regiões da secção transversal, conforme explicado anteriormente. Não foram efetuadas análises com presença de luz UV-VIS e a unidade de medida em ambos os eixos encontra-se em micrometros.

A Figura 64 apresenta a área analisada da amostra GA. Verifica-se um pico de corrente anódica localizado na parte superior direita, bem localizado, indicando uma atividade maior do zinco naquele ponto. Já no substrato as correntes catódica aparecem bem distribuídas pela superfície da amostra.

Este mesmo comportamento é também verificado na amostra GI (Figura 65), porém com a região anódica um pouco mais distribuída em relação à amostra GA.

Souto et al. observaram que as distribuições em torno das áreas anódicas e catódicas não apresentam as mesmas características e que a atividade eletroquímica no exemplo do ferro é bastante distribuída homogeneamente por toda a área exposta, enquanto que a atividade eletroquímica na amostra de zinco deu origem a um pico bem definido em seu perfil.³²

Percebe-se que, para as amostras GA e GI, a região de maior atividade anódica não é por toda superfície do zinco, mas localizada. *et al.*³³ verificou que a corrosão sobre o zinco se realiza de forma não uniforme se ocorrer alguma assimetria na camada.

S. *Böhm* verificou também, que após algum tempo de imersão a região anódica tende a se espalhar pela superfície do zinco e a intensidade de corrente cai. *Bastos et al.*²⁹ verificou em seus estudos que o início da corrosão do zinco se dá em regiões localizadas, movendo-se para áreas adjacentes enquanto o zinco é consumido.

Para a amostra SR uma região da fase mais rica em zinco (Zeta) aparece como anódica à fase oposta, mais rica em ferro (delta). Isto indica que a fase mais rica em zinco será anódica em relação às outras, isto é, se houver fases intermetálicas, como existe em um revestimento de zinco galvanizado comum, a fase Eta será anódica em relação às outras fases intermetálicas.

Também verificou-se o surgimento de uma região esbranquiçada, que provavelmente, são produtos de corrosão que precipitaram na superfície. *Florian Thébault et. al.*³⁴ verificou em seus estudos esta região onde a chama de “zona de inibição”. Ele verificou a formação de precipitados de produtos de corrosão na região catódica e obteve resultados muito aproximados com a realidade através de simulação numérica.

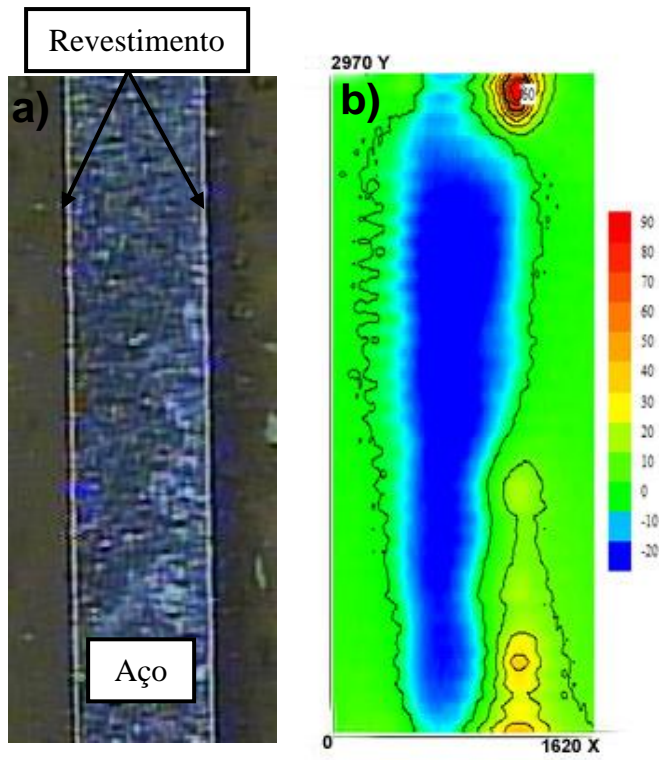


Figura 64: Amostra GA - a) região de análise b) mapeamento da corrente.

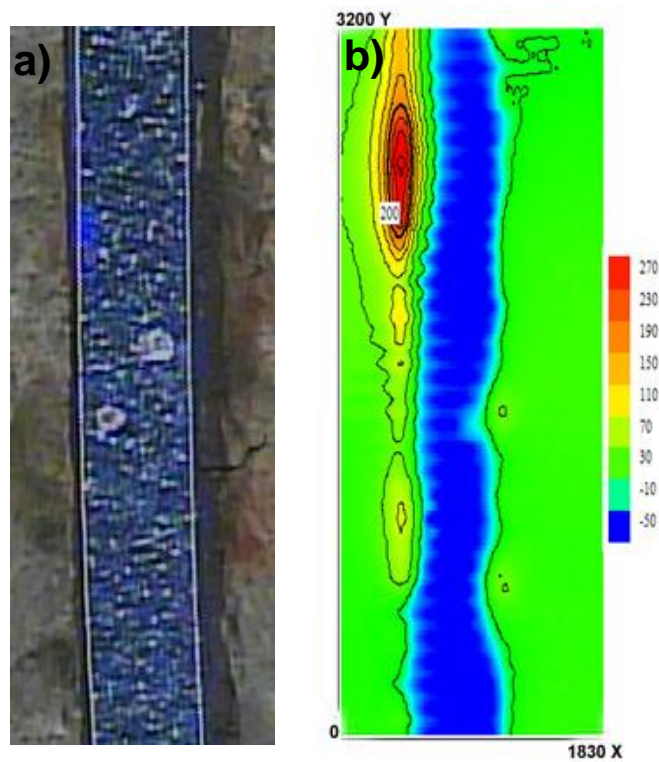


Figura 65: Amostra GI - a) região de análise b) mapeamento da corrente.

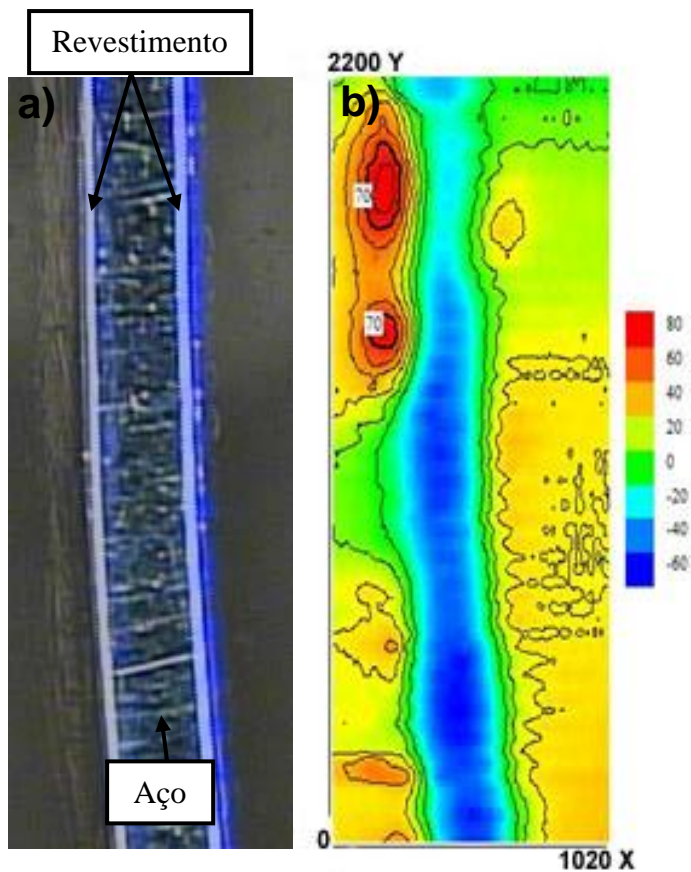


Figura 66: Amostra Zn-55Al - a) região de análise b) mapeamento da corrente.

A amostra de Zn-55Al também apresentou um pico de corrente em uma determinada região da amostra, porém, verifica-se que as correntes são mais distribuídas sobre a mesma.

A Figura 67 mostra a imagem da área analisada por SVET, à esquerda o aço e à direita o revestimento. Verifica-se no mapa de correntes que os picos de corrente se dão mais na parte externa do revestimento, isto é, estão mais próximos da fase Eta.

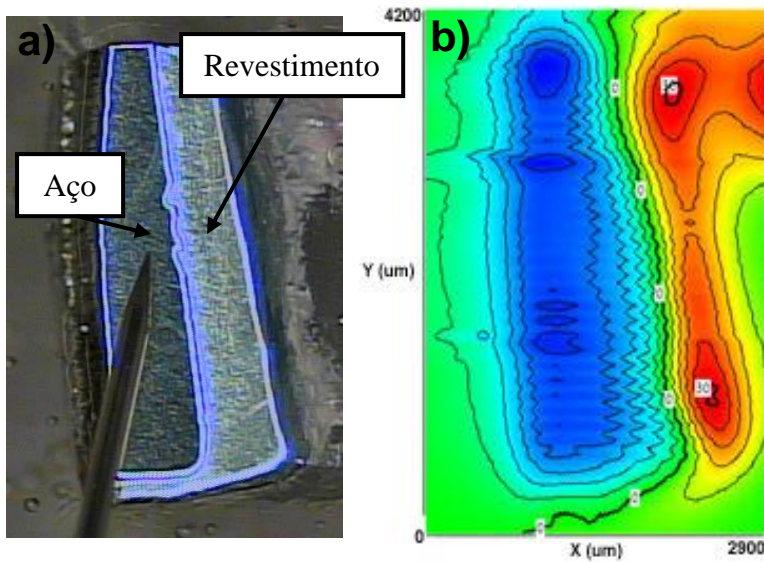


Figura 67: Amostra FC – a) região de análise e b) mapeamento da corrente.

Na análise de mapeamento de corrente da área, somente do revestimento (Figura 68), é possível observar que o pico de corrente localiza-se mais na parte externa do revestimento, isto é, na fase Eta. Novamente verifica-se aqui um sacrifício da fase pobre em ferro em detrimento da fase interna mais rica em ferro, como foi verificado no mapeamento em linha.

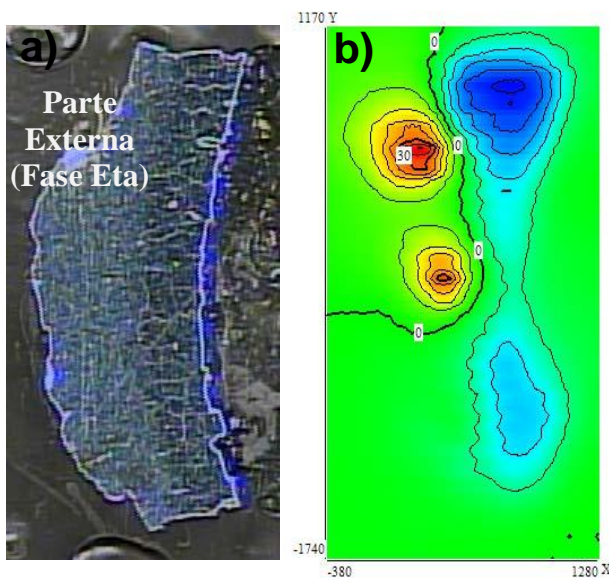


Figura 68: Amostra SR - a) região de análise b) mapeamento da corrente.

A Figura 69a mostra a superfície da amostra de Zn-55Al antes do ensaio. À direita está o aço, à esquerda o revestimento e entre estes a fase intermetálica formada por Zn-Fe-Al.

O mapeamento da corrente Figura 69b mostra um pico de corrente localizado preferencialmente sobre a fase intermetálica Zn-Fe-Al. A Figura 69c apresenta a amostra após ensaio. Verifica-se uma corrosão localizada na região intermetálica.

Se ocorrer uma exposição do aço a fase intermetálica vem a corroer primeiro, podendo causar um desprendimento do revestimento e por conseqüência uma maior área do substrato exposta.

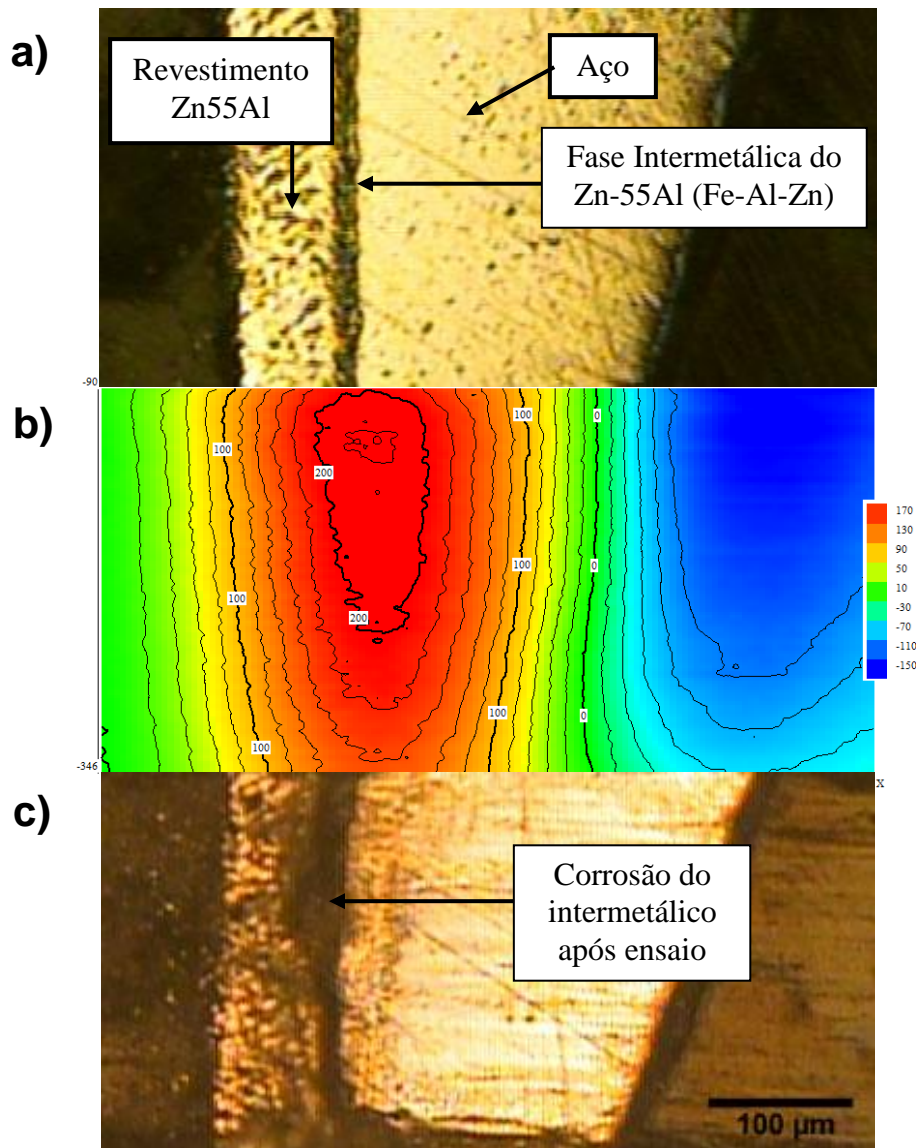


Figura 69: Revestimento Zn-55Al - a) antes do ensaio b) mapa de corrente c) após ensaio (aumento 7X)

O comportamento do revestimento Zn-55Al é prejudicial ao substrato, uma vez que se ocorrer um risco na chapa o intermetálico ficará exposto ao meio. Também no corte de chapas a secção transversal da área cortada fica exposta ao meio. Se esta área entrar em contato com algum meio corrosivo poderá ocorrer corrosão localizada no intermetálico entre o substrato e o revestimento.

A medida que este intermetálico é consumido ocorre o desprendimento do revestimento sobre o substrato, aumentando a área exposta do mesmo e o revestimento perde a sua função de proteção barreira, proteção esta imposta pelo alumínio presente no revestimento.

A Figura 70 apresenta a amostra FC. Percebe-se a corrosão da fase Eta. Isto mostra que a fase mais rica em zinco “protege” primeiramente as demais regiões expostas. Para revestimentos GI podemos concluir que a região da superfície irá se corroer primeiro.

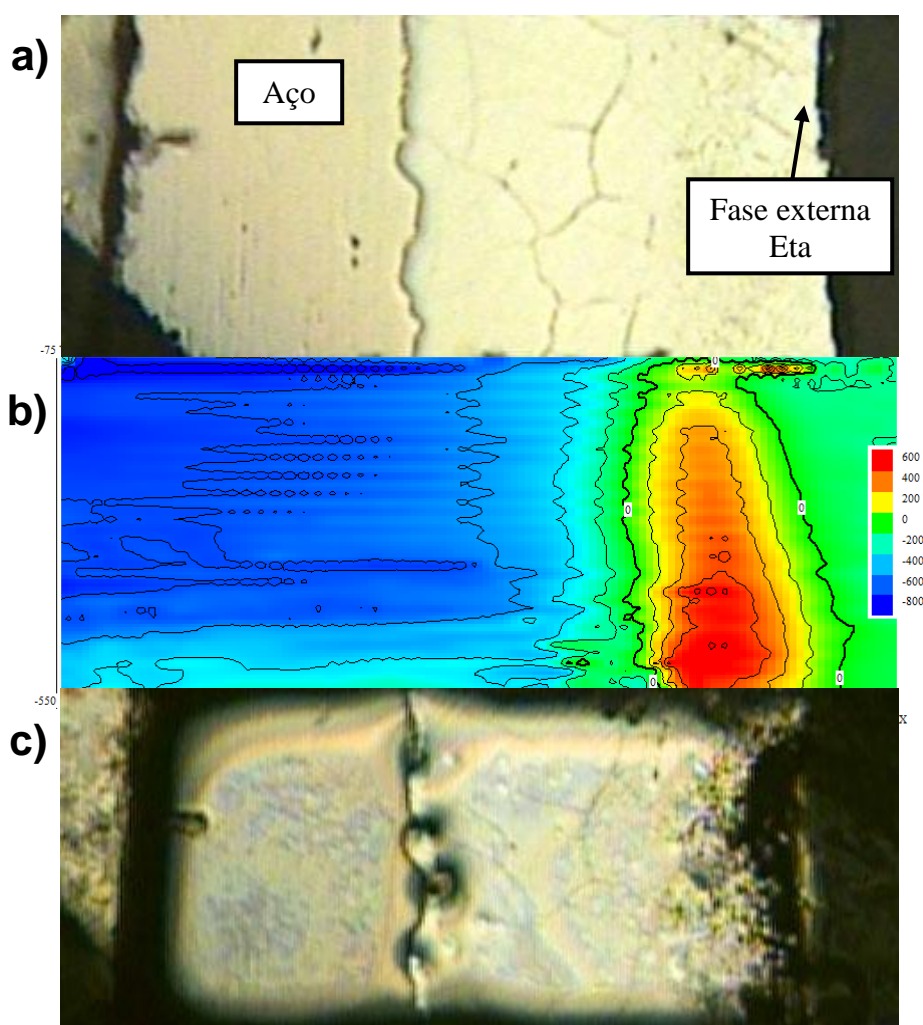


Figura 70: Amostra FC – a) antes do ensaio, b) mapa de correntes e c) após ensaio.

A Figura 71 mostra a superfície apenas do revestimento (SR) e verifica-se no mapa de corrente que o pico de corrente se dá mais próximo à região das fases Eta e Zeta. Como discutido anteriormente, a fase mais rica em ferro é protegida pela fase mais rica em zinco. Isto leva a concluir que haverá, primeiramente, corrosão das camadas mais externas do revestimento, como mostra a Figura 71c.

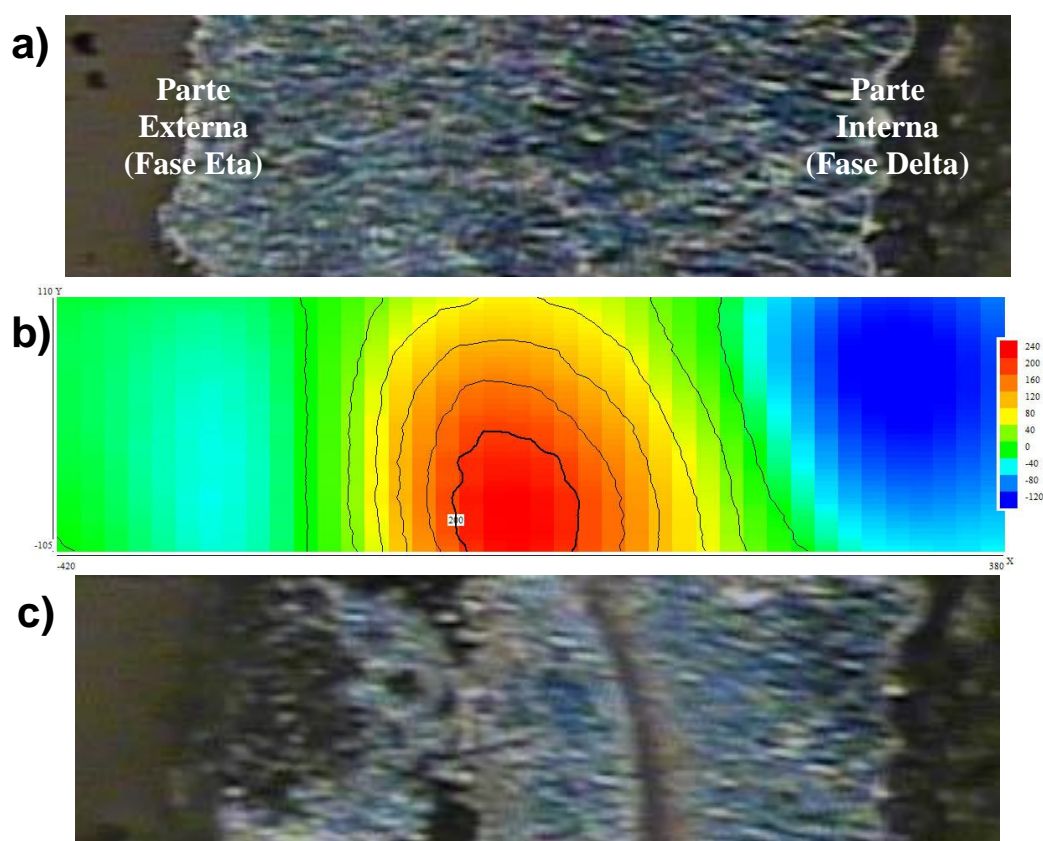


Figura 71: amostra FC - consumo da fase Eta - a) antes do ensaio, b) mapa de correntes e c) após ensaio.

A Figura 72 e a Figura 73 apresentam as amostras GI e GA respectivamente. Observa-se que o pico de corrente ocorre localizado, não sendo homogêneo por todo o revestimento.

Também é possível observar que após o ensaio a amostra apresenta uma região esbranquiçada, como comentado anteriormente.

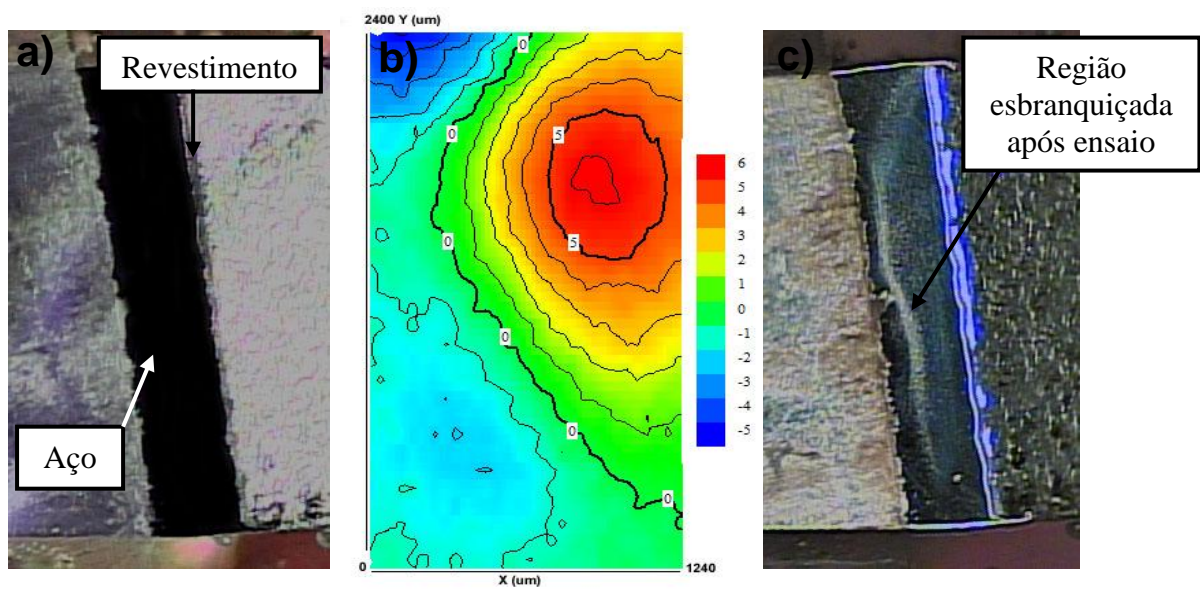


Figura 72: Amostra GI a) área antes do ensaio b) mapa de correntes e c) amostra após ensaio.

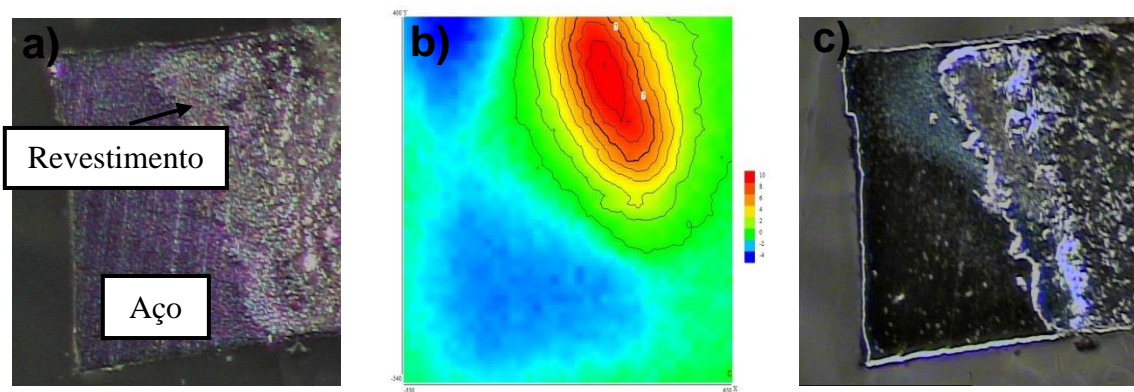


Figura 73: Amostra GA a) área antes do ensaio b) mapa de correntes e c) amostra após ensaio.

5. Conclusões

Pelas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível observar que as amostras GA apresentam irregularidades e trincas na superfície do revestimento. A camada da amostra GI não apresentou descontinuidades na superfície.

Os resultados demonstraram que é possível a análise das fases por voltametria em microcélula no revestimento em que as fases foram crescidas, porém, não é possível aplicar a técnica nas diferentes fases formadas nos revestimentos industriais devido à espessura dos mesmos.

Para a técnica de varredura potenciodinâmica verifica-se, que a presença de oxigênio juntamente com a agitação da solução, não significa que há uma influência do mesmo na taxa de corrosão do revestimento.

Na análise pela técnica de SVET para verificar a influência da luz no comportamento eletroquímico dos revestimentos não foi observado influência da luz UV-VIS na taxa de corrosão dos revestimentos estudados.

A técnica de varredura por eletrodo vibratório mostrou-se satisfatória para grandes aumentos e pequenas áreas. Foi possível distinguir as regiões atacadas através dos mapas de corrente e constatou-se que a corrente anódica não é uniforme, mas possui regiões onde há uma grande densidade de corrente. A amostra de Zn55Al mostrou uma área de corrosão entre o revestimento e o substrato indicando que há uma corrosão localizada na região do composto intermetálico Fe-Zn-Al.

As análises por SVET demonstraram a possibilidade de analisar a corrosão localizada em diferentes fases, porém, se mostrou uma técnica limitada quanto ao tamanho da fase, pois para grandes áreas analisadas e revestimentos pouco espessos não foi possível distinguir as fases presentes no revestimento.

6. Referências Bibliográficas

- ¹ FOLDES, P. A **Galvanotécnica Prática**. São Paulo: Polígono, Ed. da Universidade de São Paulo, p 282-293, 1973.
- ² FOLDES, P. A **Galvanotécnica Prática**. São Paulo: Polígono, Ed. da Universidade de São Paulo, p 282-293, 1973.
- ³ KURPJOWEIT, M. Comportamiento a la corrosion de lãs aleaciones de cinc-hierro electrodepositadas. **Pinturas y Acabados** v. 39, n. 187, p 27-29, Mayo, 1992.
- ⁴ NATORSKI, T, J Zinc and zinc alloy plating in the'90s. **Metal finishing**, Hachensach. N. J., EUA, v.30, n.15-17, Mar. 1992.
- ⁵ CENTRO DE PESQUISAS DE ENERGIA ELÉTRICA / CEPEL. Galvanização: sua aplicação em equipamento elétrico: princípios e processos, normalização e controle de qualidade, aplicação e situação no Brasil. Rio de Janeiro: Ao livro Técnico, 1979.
- ⁶ WILCOX, G. D.; GABE, D. R. Electrodeposited zinc alloy coating. **Corrosion Science** v.35, p.1251-1258, 1993.
- ⁷ Porter, Frank C. Corrosion resistance of zinc and zinc alloys. Corrosion Technology, New York, 1994.
- ⁸ Y. ,De Abreu, A. Da Silva a, A. Ruiz a, R. Réquiz a, N. Angulo b, R. Alanis; Study of zinc coatings on steel substrate attained by two different techniques; Surface and Coatings Technology 120–121 (1999) p. 682–686;
- ⁹ Ghoniem MA, Lohberg K. Metallurgy 1972;10:1026.
- ¹⁰ Jordan CE, Marder AR. Fe±Zn phase formation in interstitial-free steels hot-dip galvanized at 4508C, Part I 0.00 wt% Al±Zn baths. J Mater Sci 1997;32:5593.
- ¹¹ Marder, A.R.; The metallurgy of zinc-coated steel, Materials Science, V. 45, p.191-271, 2000.
- ¹² Kubaschewski, O. Iron Bynary Phase Diagrams. Dusseldorf: Spring-Verlag Berlin Heidelberg and Verlag Stahleisen, 1982.

-
- ¹³ Jinichiro Nakano, Dmitri V. Malakhov, Gary R. Purdy; A crystallographically consistent optimization of the Zn–Fe system. Elsevier, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 29 (2005), p. 276–288
- ¹⁴ Grant, R.G., Cook, D.C., Mössbauer effect and XRD studies of iron-zinc binary alloys, Hiperfine Interactions 94, pag. 2309-2315, 1994.
- ¹⁵ Evandro de Azevedo Alvarenga, José Geraldo Moreira, Vicente Tadeu Lopes Bueno; Resistência À Corrosão De Aços Eletro galvanizados Fosfatizados E Pintados Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.4, n.2, p. 21-26, out.-dez. 2007.
- ¹⁶ A. Chakraborty,a,* D. Bhattacharjee,a R. Paisb and R.K. Raya, Effect of galvannealing power on the texture and powdering resistance of industrially produced galvannealed coating on interstitial free steel, Scripta Materialia 57 (2007) 715–718
- ¹⁷ Schweitzer, Philip A., Paint and coatings : applications and corrosion resistance.
- ¹⁸ Zehbour Panossian, Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas, IPT, Volume I, 1ª Edição, São Paulo, 1993.
- ¹⁹ Davis, J. R., Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance, ASM International, First Printing, March 2001.
- ²⁰ NICODEMOS HENRIQUE DA SILVA CONI, Estudo das Propriedades Mecânicas do Aço Zincado por Imersão à Quente e Zn-55Al⁰ produzidos na CSN-PR, Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Área de Concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- ²¹ A. Chakraborty , R.K. Ray, Influence of microstructure and texture on the formability character of industrially produced galvannealed coatings on three interstitial free steels, Surface & Coatings Technology 203 (2009) 1756–1764.
- ²² A.K. Gupta, D. Ravi Kumar, Formability of galvanized interstitial-free steel sheets Journal of Materials Processing Technology 172 (2006) 225–237.
- ²³ R. Rana , W. Bleck, S.B. Singh, O.N. Mohanty ; Development of high strength interstitial free steel by copper precipitation hardening, Materials Letters 61 (2007) 2919–2922;

²⁴ Zehbour Panossian, *Corrosão e Proteção Contra a Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*, IPT, Volume II, 1ª Edição, São Paulo, 1993.

²⁵ Vicente Gentil, *Corrosão*, 3ª Edição, Editora LTC, 1996.

²⁶ S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo; *Electron Microscopy, Principles and Fundamentals*, VCH, 1997.

²⁷ Philippe Marcus, Florian Mansfeld ; *Analytical Methods in CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING*, CRC, 2006;

²⁸ N. Birbilis, B.N. Padgett, R.G. Buchheit , *Limitations in microelectrochemical capillary cell testing and transformation of electrochemical transients for acquisition of microcell impedance data*, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3536–3544.

²⁹ Bastos, A.C. ; Simões, A.M.; Ferreira, M.G.; *Corrosion Of Electrogalvanized Steel in 0.1M NaCl Studied By SVET*. *Portugaliae Electrochimica Acta* 21 (2003), PÁG 371-387.

³⁰ S. Böhm, H.N. McMurray, S.M. Powell, D.A. Worsley *Photoelectrochemical investigation of corrosion using scanning electrochemical techniques*; *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2165–2174.

³¹ E. PALMA, J. M. PUENTE and M. MORCILLO, *The Atmospheric Corrosion Mechanism of 55%Al-Zn Coating on steel*, *Corrosion Science*, Vol. 40, No. 1, pp. 6148, 1998.

³² R.M. Souto, Y. González-García, A.C. Bastos, A.M. Simões; *Investigating corrosion processes in the micrometric range: A SVET study of the galvanic corrosion of zinc coupled with iron*; *Corrosion Science* 49 (2007) 4568–4580.

³³ S. Böhm, H.N. McMurray, S.M. Powell, D.A. Worsley; *Photoelectrochemical investigation of corrosion using scanning electrochemical techniques*; *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2165–2174.

³⁴ Florian Thébault, Bruno Vuillemin, Roland Outre, Kevin Ogle, Christian Alley, Investigation of self-healing mechanism on galvanized steels CUT edges by coupling SVET and numerical modeling, *Electrochimica Acta* 53 (2008), pag 5226-5234.