

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

**DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICA DE  
ELETRODO VIBRATÓRIO COM DEFORMAÇÃO SIMULTÂNEA  
PARA ESTUDO DA CORROSÃO DE AÇOS GALVANIZADOS**

Sara Matte Manhabosco

Dissertação para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia

Porto Alegre

2013

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

**DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICA DE  
ELETRODO VIBRATÓRIO COM DEFORMAÇÃO SIMULTÂNEA  
PARA ESTUDO DA CORROSÃO DE AÇOS GALVANIZADOS**

Sara Matte Manhabosco

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão do Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2013

II

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração 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. Luís Frederico Pinheiro Dick

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini

Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGEM

Dedico esta conquista aos meus queridos pais, Delamir e Leni, pelo exemplo de vida.

Aos meus irmãos, Maicon e Taíse, e ao meu namorado, João.

## AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pela dedicação e ensinamentos por esses anos de trabalho.

Aos meus pais pelo apoio e incentivo.

Ao meu namorado João Carlos pelo carinho e incentivo, que me ajudaram a concluir mais uma etapa da minha vida.

Mario e Isabel pelo acolhimento e carinho.

À minha grande amiga Pollyana Pizzutti pela amizade.

Aos familiares e amigos que sempre acreditaram em mim.

Aos colegas do Eletrocorr/UFRGS pelo apoio, sugestões, descontração. Em especial à Sabrina, William e Eduardo, o meu agradecimento.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>XII</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIV</b>
<b>1.0 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>2</b>
2.1 REVESTIMENTOS DE ZINCO .....	2
2.1.1 Revestimentos Obtidos por Imersão a Quente .....	2
2.1.1.1 Revestimento Galvanized (GI) .....	4
2.1.1.2 Revestimento Galvannealing (GA).....	6
2.1.1.3 Revestimento Zn-55Al.....	10
2.1.2 Revestimentos Obtidos por Eletrodeposição de Zinco.....	12
2.1.2.1 Composição do banho de zinco ácido .....	13
2.1.2.2 Comportamento Eletroquímico .....	14
2.2 AÇOS IF (INTERSTITIAL FREE - AÇOS LIVRES DE ELEMENTOS INTERSTICIAIS) .....	15
2.3 SCANNING VIBRATING ELECTRODE TECHNIQUE - SVET .....	16
<b>3.0 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>19</b>
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS .....	19
3.2. OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO ELETRODEPOSITADO .....	20
3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV - EDS) .....	22
3.4. TÉCNICA DE VARREDURA POR ELETRODO VIBRATÓRIO (SVET).....	22
3.5. DEFORMAÇÃO MECÂNICA PROGRESSIVA .....	24
<b>4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>25</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	25
4.1.1 Imagem de topo e seção transversal .....	25

4.1.2 Análise dos Revestimentos por Microscopia Eletrônica de Varredura – EDS	27
4.2. TÉCNICA DE VARREDURA POR ELETRODO VIBRATÓRIO – SVET	30
4.2.1 Mapeamento sem deformação	31
4.2.2 Mapeamento com deformação	34
4.3 VARREDURA LINEAR – SVET	36
4.4. ANÁLISE DOS REVESTIMENTOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO X DEFORMAÇÃO	48
4.5. POTENCIAL DE CORROSÃO X DEFORMAÇÃO	53
<b>5.0 CONCLUSÕES</b>	<b>55</b>
<b>6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>56</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas básicas do processo de galvanização por imersão a quente. ....	3
Figura 2. Diagrama de equilíbrio Fe - Zn (KUBASCHEWSKI, 1985). ....	7
Figura 3. Diagrama de fases Zn-Al (BOYER, 1990). ....	11
Figura 4. Esquema com linhas equipotenciais de uma região anódica e de uma região catódica em um material exposto a uma solução condutora. ....	17
Figura 5 Aparato Experimental utilizado no SVET. ....	18
Figura 6. Corpo de prova usinado para ensaio de tração. ....	20
Figura 7. Fluxograma do processo de eletrodeposição de zinco. ....	21
Figura 8. Esquema representativo da região e sentido de varredura. ....	23
Figura 9. Morça utilizada para deformação mecânica progressiva. ....	24
Figura 10. Eletrodeposição de zinco: a) Superfície do revestimento; b) Seção transversal. ....	25
Figura 11. Amostra Zn-55Al: a) Superfície do revestimento; b) Seção transversal (RODRIGUES, 2011). ....	26
Figura 12. Revestimento GA; a) Superfície do revestimento; b) Seção transversal. ....	26
Figura 13. Revestimento GI: a) Superfície do revestimento; b) Seção transversal (RODRIGUES, 2011). ....	27
Figura 14. Revestimento GA: Análise por MEV-EDS da seção transversal (RODRIGUES, 2011). ....	28
Figura 15. Revestimento GI: Análise por MEV-EDS da seção transversal (RODRIGUES, 2011). ....	29

Figura 16. Revestimento Zn-55Al: Análise por MEV-EDS da secção transversal (RODRIGUES, 2011).....	30
Figura 17. Mapeamento da superfície do revestimento de zinco eletrodepositado sem deformação, aerado e temperatura de 25° C. Tempo de imersão da amostra em solução de 0,01 M de NaCl: a) 13 minutos; b) 21 minutos; c) 29 minutos e d) 37 minutos.....	31
Figura 18. Mapeamento da superfície do revestimento Zn-55Al sem deformação, aerado e temperatura de 25° C. Tempo de imersão da amostra em solução 0,01 M de NaCl: a) 9 minutos; b) 25 minutos; c) 41 minutos e d) 1 hora e 4 minutos.....	32
Figura 19. Mapeamento da superfície do revestimento GA sem deformação, aerado e temperatura de 25° C. Tempo de imersão da amostra em solução 0,01 M de NaCl: a) 14 minutos; b) 31 minutos; c) 48 minutos e d) 56 minutos.....	33
Figura 20. Mapeamento da superfície do revestimento GI sem deformação, aerado e temperatura de 25° C. Tempo de imersão da amostra em solução 0,01 M de NaCl: a) 9 minutos; b) 25 minutos; c) 41 minutos; d) 1 hora e 5 minutos.....	34
Figura 21. Mapeamento do revestimento GI com deformação mecânica progressiva, aerado, temperatura de 25° C e tempo total de imersão da amostra em solução 0,01 M de NaCl, respectivamente: a) $\epsilon = 0\%$ , 18 minutos; b) $\epsilon = 0,6\%$ , 28 minutos; c) $\epsilon = 1,7\%$ , 46 minutos; d) $\epsilon = 2,2\%$ , 56 minutos e f) $\epsilon = 3,1\%$ , 1h 13min. ....	35
Figura 22. Varredura linear para o revestimento de zinco eletrodepositado em solução 0,01 M de NaCl, aerado, temperatura de 25° C, submetido a taxas de deformação: a) $\epsilon = 0\%$ ; b) $\epsilon = 0,6\%$ ; c) $\epsilon = 1,7\%$ ; d) $\epsilon = 2,2\%$ e f) $\epsilon = 3,1\%$ . ....	37
Figura 23. Varredura linear para o revestimento Zn-55Al em solução 0,01 M de NaCl, aerado, temperatura de 25° C, submetido a taxas de deformação: a) $\epsilon = 0\%$ ; b) $\epsilon = 0,6\%$ ; c) $\epsilon = 1,7\%$ ; d) $\epsilon = 2,2\%$ e f) $\epsilon = 3,1\%$ . ....	38
Figura 24. Varredura linear para o revestimento GA em solução 0,01 M de NaCl, aerado, temperatura de 25° C, submetido a taxas de deformação: a) $\epsilon = 0\%$ ; b) $\epsilon = 0,6\%$ ; c) $\epsilon = 1,7\%$ ; d) $\epsilon = 2,2\%$ e f) $\epsilon = 3,1\%$ . ....	40

Figura 25. Varredura linear para o revestimento GI em solução 0,01 M de NaCl, aerado, temperatura de 25° C, submetido a taxas de deformação: a) $\epsilon = 0\%$ ; b) $\epsilon = 0,6\%$ ; c) $\epsilon = 1,7\%$ ; d) $\epsilon = 2,2\%$ e f) $\epsilon = 3,1\%$ .....	41
Figura 26. Distância entre picos anódicos e entre picos catódicos em função da deformação para os revestimentos: a) GA e b) GI. ....	43
Figura 27. Eletrodeposição de Zn: Densidade de corrente em função da deformação. ....	45
Figura 28. Zn-55Al: Densidade de corrente em função da deformação.....	45
Figura 29. GA: Densidade de corrente em função da deformação.....	46
Figura 30. GI: Densidade de corrente em função da deformação. ....	47
Figura 31. Eletrodeposição de zinco: a) Superfície do revestimento após SVET e deformação; b) Detalhe da trinca e presença de pite e c) Seção transversal – antes e depois do experimento. ....	49
Figura 32. GI: a) Superfície do revestimento após SVET e deformação; b) Detalhe do rompimento do revestimento e c) Seção transversal – antes e depois do experimento.....	50
Figura 33. GA: a) Superfície do revestimento após SVET e deformação; b) Detalhe da trinca e c) Seção transversal – antes e depois do experimento.....	51
Figura 34. Zn-55Al: a) Superfície do revestimento após SVET e deformação; b) Detalhe do revestimento e c) Seção transversal – antes e depois do experimento. ....	52
Figura 35. Potencial de corrosão em função do tempo para o revestimento GI com e sem deformação. ....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características e propriedades do sistema Fe - Zn (GUTTMANN, 1994).-----	9
Tabela 2. Composição e parâmetros de operação de um eletrólito de deposição de zinco ácido (PANOSSIAN, 1993).-----	13
Tabela 3. Composição química dos aços (% em peso). -----	19
Tabela 4. Espessura das chapas (em milímetro). -----	19
Tabela 5. Revestimento GA: Composição química em porcentagem atômica. -----	28
Tabela 6. Revestimento GI: Composição química em porcentagem atômica. -----	29
Tabela 7. Revestimento Zn-55Al: Composição química em porcentagem atômica. -----	30

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\alpha$	Fase Alfa
$\Gamma$	Fase Gama ( $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$ )
$\Gamma_1$	Fase Gama 1 ( $\text{FeZn}_4$ )
$\delta$	Fase Delta ( $\text{FeZn}_7$ )
$\zeta$	Fase Zeta ( $\text{FeZn}_{13}$ )
$\eta$	Fase Eta (zinco hexagonal)
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
t	Tempo
s	Segundo
$i$	Densidade de corrente
$\varepsilon$	Deformação
$\varepsilon_c$	Deformação Crítica
GA	Aço galvanizado a quente com tratamento térmico - <i>Galvannealed</i>
GI	Aço galvanizado a quente sem tratamento - <i>Galvanized</i>
IF	Aço livre de elementos intersticiais ( <i>Interstitial Free</i> )
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode</i>
SVET	<i>Scanning Vibrating Electrode Technique</i>
$E_{\text{corr}}$	Potencial de Corrosão (Potencial de circuito aberto)

## RESUMO

Zinco é um dos mais importantes revestimentos usados para proteger o aço da corrosão atmosférica devido a sua excelente resistência à corrosão em diferentes meios, boa aderência e proteção galvânica quando o revestimento é danificado ou apresenta pequenas descontinuidades.

O principal objetivo do presente trabalho foi estudar a corrosão associada à deformação mecânica progressiva de chapas de aço para diferentes tipos de revestimentos a base de zinco. As chapas foram revestidas por galvanização por imersão a quente (*galvanized*, *galvanneal* e *Galvalume*) e por eletrodeposição. A morfologia dos revestimentos foi analisada por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. A resistência à corrosão foi avaliada utilizando a técnica de eletrodo vibratório (*Scanning Vibrating Electrode Technique*).

Os revestimentos de zinco eletrodepositados apresentaram a melhor resistência à corrosão associado à deformação mecânica, para pequenas deformações. O pior comportamento foi observado para o revestimento *galvanneal* seguido do revestimento *galvanized*. O revestimento *Galvalume* não apresentou influência da deformação na resistência à corrosão para pequenas deformações. Os resultados são explicados pela diferente estrutura e tenacidade dos revestimentos.

## ABSTRACT

Zinc is one of the most important coatings used to protect steel from atmospheric corrosion due the excellent corrosion resistance in different environments, good adherence and galvanic protection when coating is damage or present small discontinuities.

The main objective of the present work was to study the corrosion associated to progressive mechanical straining of steel sheets covered with different zinc-based coatings. The steel plates were coated by hot-dip galvanization (galvanized, galvanneal and *Galvalume*) and electrodeposition. The coatings morphology were analyzed by optical microscopy and scanning electron microscopy. The corrosion resistance was evaluated by using the Scanning Vibrating Electrode Technique.

The electrodeposited coatings presented the best corrosion resistance associated to low mechanical strains. The worst behavior was observed to galvanneal coating followed by the galvanized coating. The *Galvalume* coating does not show any influence of mechanical strain in the corrosion resistance of small deformations. The results were explained by the different structure and toughness of the coatings.

## 1.0 INTRODUÇÃO

A grande concorrência no mercado exige produtos de alta durabilidade e de alta qualidade, buscando principalmente minimizar problemas relacionados à corrosão. Os revestimentos de zinco são utilizados há bastante tempo para proteção contra a corrosão de materiais metálicos, em especial o aço e suas ligas (NEVISON, 1987; COSTA, 2007).

Revestimentos à base de zinco têm sido amplamente utilizados na indústria automobilística há muitos anos, como aplicação decorativa em peças metálicas e principalmente como proteção contra a corrosão de chapas de aço. As indústrias estão em constante busca para produzir revestimentos que proporcionam uma eficaz e econômica forma de proteger o aço contra a corrosão (DUTTA, 2010; NATORSKI, 1992; WORSLEY, 2007).

O desenvolvimento de novos sistemas de manufatura na indústria automobilística como linhas de conformação, soldagem e pintura, tornou a qualidade dos revestimentos um item cada vez mais crítico. Assim como o aumento no nível de exigência dos consumidores, obrigando os fabricantes a conhecerem e dominarem profundamente o processo produtivo a fim de aumentarem a qualidade e a performance dos produtos (CHAKRABORTY, 2009; DUTTA, 2010).

O presente trabalho tem por objetivo estudar o comportamento corrosivo dos revestimentos à base de zinco: galvanizado (GI), galvanizado (GA), Zn-55Al (*Galvalume*) obtidos pelo processo de imersão a quente e o revestimento obtido pelo processo de eletrodeposição, quando submetidos à deformação mecânica progressiva. O comportamento corrosivo dos revestimentos foi avaliado pela técnica de eletrodo vibratório (SVET).

## **2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Revestimentos de zinco**

O zinco é um dos metais mais amplamente utilizados para revestir ou galvanizar produtos metálicos não ferrosos devido a sua excelente proteção contra a corrosão em diversas condições atmosféricas e de proteger galvanicamente o aço (FUENTE, 2007; VELEVA, 2009).

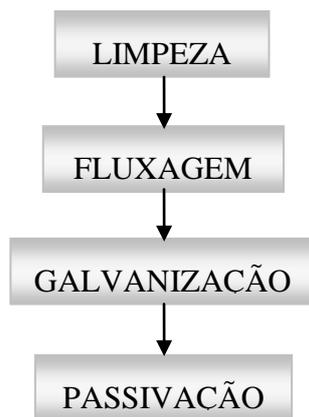
O zinco oferece três formas de proteção (NEVISON, 1987):

- ✓ Efeito barreira devido à camada rígida de revestimento que protege o metal do contato com o ambiente corrosivo;
- ✓ Proteção galvânica ou sacrificial. Quando o revestimento sofre algum dano mecânico expondo o substrato que é mais nobre que o zinco, então o zinco se corrói para proteger o substrato exposto;
- ✓ Ação protetora adicional devido à formação de produtos de corrosão que se acumulam na área danificada, neste caso também atuando como barreira.

O revestimento de zinco apresenta taxa de corrosão mais baixa em meio neutro e a taxa de corrosão vai aumentando em condições extremas de acidez e alcalinidade (HALL, 1970).

#### **2.1.1 Revestimentos Obtidos por Imersão a Quente**

O processo de galvanização por imersão a quente pode ser dividido em quatro etapas básicas, conforme ilustrado na Figura 1.



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

### **Etapa de Limpeza**

Antes do processo de imersão em banho de zinco líquido o material a ser galvanizado deve ser limpo, a fim de eliminar óxidos e sujidades da superfície que possam interferir na qualidade do revestimento. A etapa de limpeza é subdividida em desengraxe e decapagem.

No desengraxe as peças são imersas em uma solução alcalina a quente ou a frio, à base de carbonatos, silicatos, hidróxidos, fosfatos, detergentes e outros, para remover substâncias orgânicas, como óleos e graxas. Quanto maior a alcalinidade da solução maior será a eficiência do desengraxe. Para superfícies ferrosas a alcalinidade deve ser alta com pH em torno de 12. A temperatura normalmente utilizada é próxima de 85° C e o tempo de imersão entre 1 e 20 minutos, dependendo do tipo e grau de contaminação do material (SCATOLIN, 2005).

A decapagem tem como objetivo remover óxidos presentes na superfície do material. As peças são imersas em banhos de soluções ácidas, geralmente utilizando solução de ácido clorídrico de 15 a 17% HCl, em temperatura ambiente. Outra opção é o ácido sulfúrico de 7,5 a 15% a quente, em temperatura de 70 a 90° C (CABRAL, 1979; KERNEY, 1994).

## **Etapa de Fluxagem**

O processo de fluxagem consiste na imersão do material em uma solução de sal de fluxo fundido (cloreto de zinco e cloreto de amônio) por um período de 1 a 2 minutos, formando uma película fina que dissolve os traços de sais e de óxidos de ferro persistentes na superfície do aço através da sublimação do fluxo que leva as impurezas dissolvidas (CABRAL, 1979; DE LIMA, 2007).

## **Etapa de Galvanização**

A galvanização por imersão a quente consiste na imersão do metal em um banho de zinco fundido durante 2 a 4 segundos, a temperatura entre 445 e 460° C (valores típicos utilizados na indústria automobilística). O ferro reage com o zinco fundido, formando as camadas que compõem o revestimento (DE LIMA, 2007; MARDER, 2000). A espessura dos revestimentos galvanizados por imersão a quente pode variar de 7 a 125 µm, dependendo da aplicação final do produto (PANASSION, 1993; HA, 2011; WALLINDER, 2012).

## **Etapa de Passivação**

Passivação é um tratamento utilizado para aumentar a vida útil dos revestimentos, visto que os revestimentos de zinco apresentam altas taxas de corrosão (ZHANG, 1996).

Este tratamento é realizado através da imersão do material zincado em um eletrólito contendo íons oxidantes, usualmente cromatos, para a formação da camada de conversão sobre o mesmo. O revestimento de zinco ao entrar em contato com o banho de cromatização forma um revestimento gelatinoso que desidrata durante a secagem, o que implica na formação de uma camada compacta (ZHANG, 2005).

### **2.1.1.1 Revestimento Galvanized (GI)**

Para obtenção do revestimento *galvanized* a chapa de aço é imersa em um banho de zinco fundido a temperatura entre 445° C e 460° C. A estrutura do revestimento de zinco

consiste de camadas intermetálicas Fe-Zn. As camadas, Gama, Delta, Zeta e Eta, são obtidas pela difusão do ferro no zinco líquido (DE LIMA, 2007).

É comum a adição de pequenas quantidades de alumínio para reduzir a oxidação do banho de zinco e inibir a formação de compostos intermetálicos Fe-Zn. Geralmente, 0,1 a 0,3% em peso de alumínio são adicionado ao banho. A presença deste elemento no banho de zinco acarreta a formação de compostos de ferro e alumínio já que o alumínio é mais reativo com o ferro, quando comparado ao zinco. Isto resulta em um revestimento menos espesso, com fina camada intermetálica ferro-alumínio, identificada como  $Fe_2Al_5$ , na interface Zn-Fe. Ao final do processo de galvanização, obtém-se um revestimento constituído de uma fina camada de Fe-Al na interface Zn-Fe e uma camada de zinco puro (fase Eta) (GUTTMAN, 1994; KANAMARU, 1995; DE LIMA, 2007; CARVALHIDO, 2007)

### **Comportamento Eletroquímico do GI**

Chapas de aço galvanizado foram deformadas uniaxialmente, e a partir de ensaios de polarização, mostram ligeiro aumento na taxa de corrosão do zinco como uma função do grau de deformação (SACCO, 2003).

O efeito corrosivo causado pelo grau de deformação é mais significativo em revestimentos com pequenos cristais, em solução de NaCl. Porém, independente do tamanho do cristal, o grau de deformação aumenta a atividade eletroquímica (potencial de corrosão mais negativo). Essa maior atividade pode ser explicada pelo fissuramento do revestimento galvanizado no contorno de grão gerado durante a tração (CULCASI, 2009).

Em meio de NaCl, o processo de dissolução do zinco é facilitado pelos íons  $Cl^-$ , que agem como catalisador para formação de componentes complexos  $Cl-Zn-OH$ , por exemplo,  $Zn_6(OH)_8Cl_2$  (ODNEVALL, 1994). Estes componentes facilitam o acesso do eletrólito, acelerando a corrosão (ARENAS, 2006).

Por outro lado, os produtos de corrosão podem reduzir o fluxo de corrente anódica nos primeiros estágios da polarização. Entretanto, com o aumento do potencial anódico, estes óxidos se desprendem e a densidade de corrente anódica aumenta (CULCASI, 2009).

### 2.1.1.2 Revestimento Galvannealing (GA)

A chapa galvanizada pelo processo de imersão a quente GI torna-se GA através de um tratamento térmico de recozimento em uma temperatura aproximada de 500° C (MARDER, 2000). Este processo tem como objetivo promover a interdifusão do ferro e do zinco, o que poderá levar à formação de fases intermetálicas do tipo Zn-Fe. Por tratamento térmico é possível converter o revestimento de zinco em quatro fases de liga Zn-Fe distintas, conferindo ao produto melhores propriedades do que o material revestido apenas com zinco puro. (COOK, 1998; JORDAN, 1994; LEE, 1989).

Entre diversas propriedades podemos citar (JORDAN, 1994; YASUDA, 1988):

- ✓ O revestimento *galvanneal* apresenta um desempenho superior aos demais revestimentos em casos de estampagem devido ao baixo coeficiente de fricção.
- ✓ A diferença de potencial entre o revestimento e o aço é menor, protegendo catodicamente com menor consumo do revestimento.
- ✓ A soldabilidade (solda ponto) do revestimento *galvanneal* é semelhante à de uma chapa não revestida, devido à dureza e o ponto de fusão do revestimento.

Para controlar e prever a microestrutura das camadas galvanizadas é necessário entender as transformações de fase que ocorrem na interface entre o aço e o zinco líquido. Torna-se difícil este entendimento devido a diversos fatores que envolvem o processo de formação do revestimento. Os principais fatores estão listados abaixo (MARDER, 2000):

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

- ✓ A velocidade das reações é muito rápida.

As transformações são governadas pela difusão do zinco no substrato de ferro, mas o ferro também se difunde através das camadas de compostos intermetálicos Zn-Fe, porém a taxa de difusão é bem menor. A presença e distribuição destes compostos no revestimento é o que caracteriza o *galvanneal*. A formação do revestimento e a espessura são atribuídas a diversos fatores como composição química do banho e do substrato de aço, tempo de imersão, temperatura, taxa de resfriamento e rugosidade do substrato (CULCASI, 1999; MARDER, 2000).

Segundo a literatura, a taxa de aquecimento durante o processo *galvannealing* deve ser tão alta quanto possível para limitar o crescimento das fases zeta e gama, indesejadas no revestimento (KANAMARU, 1995).

Ao imergir o aço no zinco fundido na típica temperatura de galvanização (450° C - 490° C), de acordo com o diagrama de equilíbrio Zn-Fe (Figura 2), formam-se as seguintes fases: Gama ( $\Gamma$ ), Gama1 ( $\Gamma_1$ ), Delta ( $\delta$ ), Zeta ( $\zeta$ ) e Eta ( $\eta$ ) (MARDER, 2000). O diagrama mais amplamente aceito é o de *Kubachewski*, representado na Figura 2.

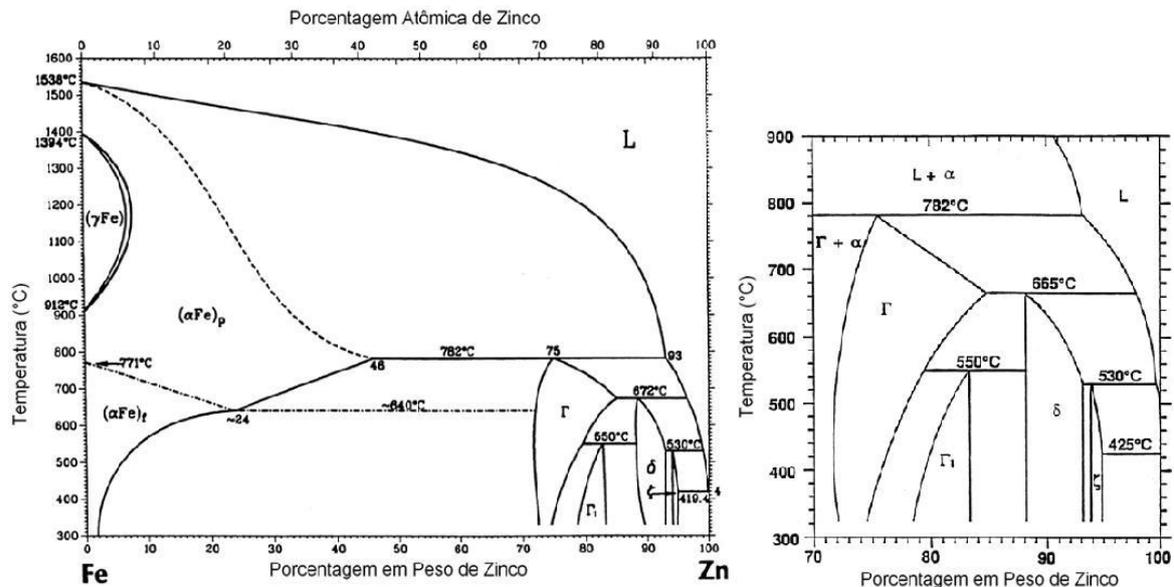


Figura 2. Diagrama de equilíbrio Fe - Zn (KUBASCHEWSKI, 1985).

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

A fase Gama ( $\Gamma$ ) forma-se a partir de uma reação peritética a 782° C entre a fase Fe- $\alpha$  e o líquido, apresentando uma solubilidade entre 23 e 28% em peso de ferro na temperatura de 450° C (MARDER, 2000).

A fase Delta ( $\delta$ ) apresenta morfologia colunar, resultante do crescimento preferencial perpendicular ao plano basal da sua estrutura hexagonal, por ataque peritético da fase Gama pelo zinco líquido. Depois de um certo tempo surgem trincas ao longo deste plano basal na fase delta que podem se estender pela fase zeta (PORTER, 1994).

A fase Gama 1 ( $\Gamma_1$ ) forma-se a partir da reação peritetoide entre a fase gama e a fase delta, em uma temperatura aproximada de 550° C (GRANT, 1994). Aparece na forma de uma camada ininterrupta entre as camadas gama e delta. Esta, normalmente ausente, pode ser formada através de um tratamento térmico em baixas temperaturas por períodos longos. Apresenta os valores mais altos de microdureza (MARDER, 2000).

A fase zeta ( $\zeta$ ) é formada a partir da reação peritética entre a fase delta ( $\delta$ ) e o zinco líquido a aproximadamente 530° C. Contém em sua composição entre 5 e 6% em peso de ferro. (MARDER, 2000).

A formação das fases ocorre na interface Zn-Fe imediatamente após a imersão do aço no banho de zinco líquido. Inicialmente com a fase zeta, seguida pela fase delta e, após um período de incubação, ocorre nucleação da fase gama (MARDER, 2000). A nucleação e o crescimento preferencial da fase zeta estão relacionados com sua estrutura cristalográfica, mais simples que as demais fases intermetálicas (REUMONT, 1998). A fase gama é de difícil visualização, devido ao fato da camada formada ser muito fina, entre 1 e 2  $\mu\text{m}$  (CABRAL, 1979).

As características e propriedades das fases do sistema Zn-Fe estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características e propriedades do sistema Fe - Zn (GUTTMANN, 1994).

Fase	Sistema Cristalino	Teor de Ferro (%massa)	Fórmula Química Aproximada	Dureza (HV)
$\eta$ (eta)	Hexagonal	< 0,03	Zn	37
$\zeta$ (zeta)	Monoclínico	5 – 6	FeZn <sub>13</sub>	270
$\delta_1$ (delta)	Hexagonal	7 – 12	FeZn <sub>7</sub>	450 – 470
$\Gamma_1$ (gama 1)	CFC	17 – 19	FeZn <sub>4</sub>	500 – 550
$\Gamma$ (gama)	CCC	23 – 28	Fe <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub>	450
Fe- $\alpha$	CCC	95	Fe	150

Para a indústria automobilística, o revestimento *galvanneal*, é constituído principalmente da fase intermetálica delta e as melhores propriedades do revestimento são conseguidas com teores de ferro entre 10 e 11% (COOK, 1998).

A camada eta ( $\eta$ ) é a mais dúctil com apenas 37 HV (dureza em Vickers), enquanto que as camadas gama (450 HV - dureza em Vickers), delta (450 - 470 HV - dureza em Vickers) e zeta (270 HV - dureza em Vickers) são mais duras que o substrato (150 HV - dureza em Vickers) (GUTTMANN, 1994). A fase Gama1 ( $\Gamma_1$ ) é detectada apenas por microscopia eletrônica de transmissão (COSTA, 2007).

### Comportamento Eletroquímico do GA

O *galvanneal* em contato com solução contendo íons cloreto acelera a corrosão do zinco, pois estes íons modificam a composição e a natureza do revestimento com a formação de cloretos de zinco que são mais solúveis e menos protetores. O cloreto é capaz de romper localmente o revestimento, dependendo da sua concentração e do pH da solução, surgindo a corrosão por pite (CHAKRABORTY, 2007).

Uma vez que a camada de revestimento GA está danificada em ambientes corrosivos, a dissolução do revestimento é acelerada, e uma taxa de corrosão do revestimento multicamadas é continuamente alterada (COSTA, 2007; LEE, 1989).

A resistência à corrosão do *galvanneal* depende da composição e da estrutura das camadas intermetálicas de Fe-Zn (MARDER, 2000; JORDAN, 1994). A taxa de corrosão do revestimento é determinada pelas propriedades eletroquímicas das respectivas camadas intermetálicas no revestimento e, portanto, a caracterização do comportamento eletroquímico do revestimento multicamadas é necessária para uma compreensão do processo de corrosão do revestimento. Cada camada de intermetálicos no revestimento GA exibe diferente potencial eletroquímico (ZHANG, 1994, LEE, 1989). Essas camadas são normalmente caracterizadas por uma variação do potencial de corrosão durante a dissolução do revestimento de zinco (COSTA, 2007; ZHANG, 1994).

Ao longo do teste de decapagem química os autores observaram uma sequência de corrosão iniciando pela dissolução da fase Zeta, na qual ocorre iniciação e propagação de trinca. Em seguida ocorre a dissolução e descolamento da fase Zeta, dissolução da fase Delta e desenvolvimento de trinca, dissolução da fase Gama para a fase Delta e descolamento da fase Delta e por último ocorre a revelação do substrato (HA, 2011).

Um aumento na taxa de corrosão ocorreu quando a fase Zeta foi completamente dissolvida e o par galvânico Delta-Gama-substrato foi exposto à solução. Dissolveu-se a fase Gama antes da fase Delta, porque a diferença entre o potencial de corrosão da fase Gama e o substrato foi maior do que a do par galvânico Delta-Gama. Assim, a fase Zeta deve ser mantida uniforme e espessa para proteger o substrato contra a corrosão (HA, 2011).

### **2.1.1.3 Revestimento Zn-55Al**

O revestimento Zn-55Al (diagrama Al-Zn apresentado na Figura 3) obtido pelo processo de imersão a quente foi produzido comercialmente pela primeira vez em 1972, nos Estados Unidos, com a marca registrada *Galvalume*<sup>®</sup> (ASM Handbook, 1994). Existem diferentes nomes comerciais (por exemplo, *Galvalume*, *Zincalume*, *Aluzink*, *Aluzinc*, *Zalutite*) dependendo do fabricante e país (MOREIRA, 2006; MARDER, 1987; SOUTO, 2005).

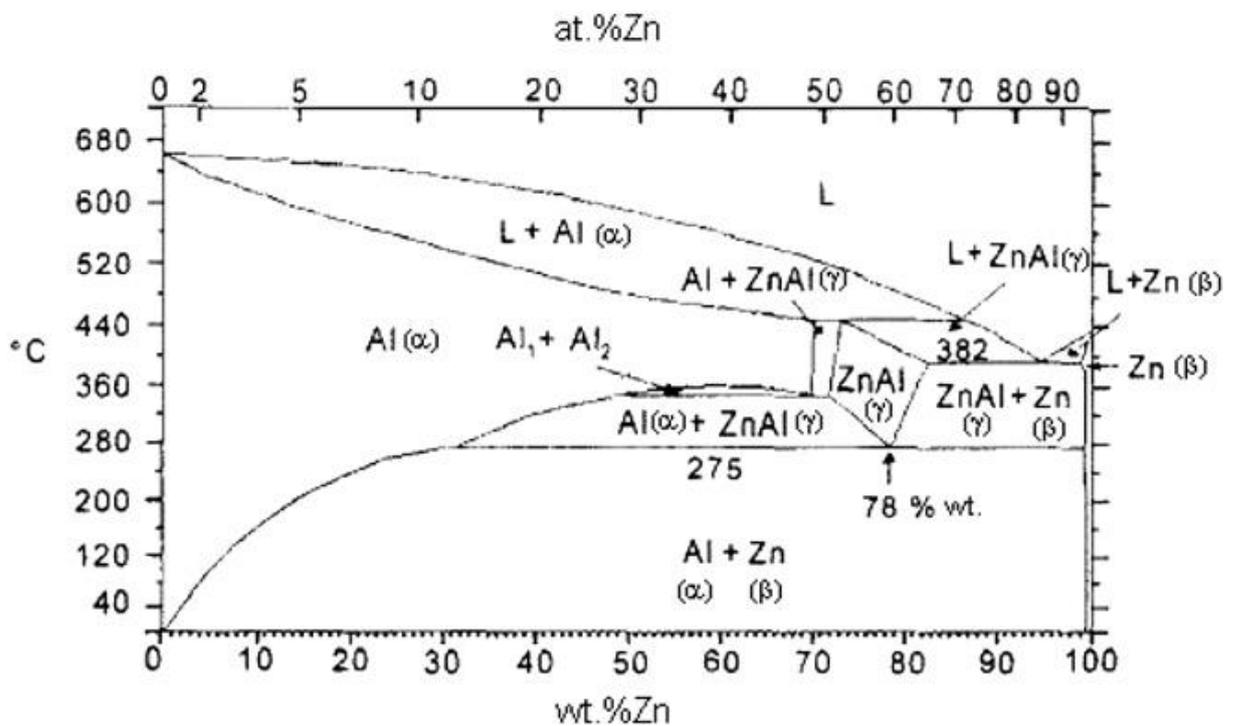


Figura 3. Diagrama de fases Zn-Al (BOYER, 1990).

O revestimento Zn-55Al é obtido a partir de um banho de metais líquidos composto de 55% de alumínio, 43,4% de zinco e 1,6% de silício (WALLINDER, 2012; QIU, 2012). A temperatura do banho é mantida a uma temperatura aproximada de 600° C (CARLSSON, 2005).

O revestimento Zn-55Al possui uma fase rica em alumínio ( $\alpha$ ), que é a primeira fase a solidificar e representa cerca de 80% do volume da camada. O restante da camada é formada por uma fase interdendrítica rica em zinco ( $\beta$ ) e precipitados de silício, com tamanho entre 5-20  $\mu\text{m}$ , na região interdendrítica. Na interface entre o substrato de aço e o revestimento uma camada intermetálica de Al-Zn-Fe-Si é observada (PORTER, 1994; MOREIRA, 2006; VUILLEMIN, 2011). O silício atua no sentido de restringir o crescimento da camada de intermetálicos frágeis de Al-Fe. O *Galvalume* foi desenvolvido para proporcionar um melhor desempenho de resistência à corrosão se comparado ao zinco eletrodepositado. Este desempenho é possível, devido à formação da camada passiva sobre o alumínio com a proteção por “sacrifício” do zinco (PORTER, 1994).

Entre diversas aplicações, o Zn-55Al é utilizado em escapamentos e placas de calor (KEE-HYUN, 2006).

### **Comportamento Eletroquímico do Zn-55Al**

Revestimentos Zn-55Al possuem uma resistência à corrosão superior a revestimentos galvanizados comuns, mas em determinados meios alcalinos o *Galvalume* apresenta menor resistência à corrosão e proteção catódica restrita (PHILIP, 2006).

A formação e crescimento de produtos de corrosão foram primeiramente relatados em regiões interdendríticas. Esta região interdendrítica é na verdade composta por duas fases, uma rica em zinco e a outra rica em alumínio, sendo que a corrosão se dá preferencialmente na fase rica em alumínio (MOREIRA, 2006).

Devido a sua composição microestrutural, os revestimentos Zn-55Al são muito sensíveis ao ataque localizado nas regiões interdendrítica do revestimento, ao contrário da galvanização, que apresenta corrosão uniforme (PERSSON, 2011)

Comparado ao revestimento de zinco puro, estes revestimentos têm apresentado melhor comportamento de proteção contra corrosão atmosférica, (PALMA, 1998; PERSSON, 2011), mais precisamente na presença de íons cloreto (DI SARLI, 1998). Estudos realizados em atmosfera industrial e rural concluem que a durabilidade e resistência à corrosão são melhoradas de duas a quatro vezes em comparação com os revestimentos de aço galvanizado convencional. (PALMA, 1998)

#### **2.1.2 Revestimentos Obtidos por Eletrodeposição de Zinco**

O objetivo do processo de eletrodeposição é a deposição de uma camada metálica sobre um substrato metálico com a finalidade de proteger o substrato contra a corrosão, modificar dimensões do substrato, promover melhores propriedades elétricas e magnéticas e/ou melhorar propriedades mecânicas (FAUST, 1983).

O processo de eletrodeposição é bastante utilizado devido à boa aderência do revestimento ao substrato e proporcionar uma camada de revestimento uniforme ao material revestido. A morfologia do zinco depositado depende das propriedades do substrato e dos parâmetros utilizados durante a deposição (WENZLOFF, 1993).

Comparada ao processo de imersão a quente, a eletrodeposição produz revestimentos com melhor aspecto decorativo, é dúctil e possui boa aderência. O eletrodepósito é formado por zinco puro, o qual não apresenta camada intermetálica e permite um controle maior da espessura (PANOSSIAN, 1993).

Revestimentos obtidos por eletrodeposição de zinco são adequados para peças relativamente pequenas como parafusos, rebites, chapas e fios produzidos em processos contínuos (WILLEY, 2000).

#### 2.1.2.1 Composição do banho de zinco ácido

O banho comercial de zinco ácido para eletrodeposição contém basicamente cloreto de potássio (KCl), cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) e ácido bórico ( $H_3BO_3$ ). É o mais utilizado atualmente e, com menor frequência, o cloreto de potássio (KCl) é substituído por cloreto de sódio (NaCl). Diversos países utilizam esta composição em diversas aplicações (SAFRANEK, 1986). A Tabela 2 apresenta a composição e os parâmetros de operação de um banho de zinco ácido.

*Tabela 2. Composição e parâmetros de operação de um eletrólito de deposição de zinco ácido (PANOSSIAN, 1993).*

Componentes	Concentração (g/L)
Cloreto de Zinco	42 a 82
Cloreto de Potássio	200 a 220
Cloreto de Sódio	127 a 150
Ácido Bórico	20
Parâmetros	
pH	4,8 a 5,2
Temperatura	21 a 35°C
Agitação	Mecânica

A função do cloreto de zinco é fornecer íons zinco para a solução e, quanto maior a concentração de zinco, maior a densidade de corrente de operação (SAFRANEK, 1986). O cloreto de potássio é adicionado para aumentar a condutividade do banho e melhorar o poder de penetração do depósito em reentrâncias (LOWENHEIM, 1974). Já o ácido bórico, é adicionado ao banho com a finalidade de estabilizar o pH do banho, agindo como solução tampão (TOURNIER, 1992). O cloreto em banhos de deposição também facilita o ataque ao ânodo, diminuindo a tensão de célula de deposição (LOWENHEIM, 1974).

### 2.1.2.2 Comportamento Eletroquímico

Estudos mostram que a corrosão do zinco se dá por duas reações parciais. A reação catódica corresponde à redução do oxigênio (1) e a reação anódica corresponde à dissolução do zinco (2). O íon zinco reage com o íon hidróxido formando hidróxido de zinco (3). Como o pH pode ser suficientemente alto nos sítios catódicos há a formação de íons zincato que são solúveis (4). Na presença de cloreto de sódio, íons cloreto migram para sítios anódicos, onde se forma o hidróxido de cloreto de zinco (5) (MOUANGA, 2010).



Na corrosão por pite, há um aumento do valor de pH local (equação 1) no pite e na sua vizinhança, resultando na formação de  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nestas regiões (BOSHKOV, 2002).

Em uma solução de NaOH com pH maior que 12, há a formação de uma camada passiva composta de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ou  $\text{ZnO}$  sobre a superfície do revestimento de zinco (MOUANGA, 2010).

Em uma solução aerada de NaCl o mecanismo de corrosão é de difícil interpretação, pois o composto formado é extremamente complexo. Este composto é constituído por: ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub>, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. Os produtos de corrosão predominantes são o ZnO e o Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (QU, 2005). Zhang noticiou que Zn(OH)<sub>2</sub> é uma camada porosa em NaCl, portanto classificada como semi-passiva (ZHANG, 1996).

Um estudo sobre eletrodeposição de zinco com incorporação de partículas de talco e bentonita utilizando um banho de zinco ácido, mostrou que o comportamento eletroquímico do revestimento de zinco não é prejudicado pela presença de partículas. Segundo o autor, foi observado uma diminuição de defeitos no revestimento de zinco e um maior tempo para o surgimento de corrosão vermelha (MENEZES, 2008).

Outro estudo revelou que para aumentar a vida útil de revestimentos de zinco eletrodepositado são adicionados metais mais nobres à matriz de zinco (RAMANAUSKAS, 1998). Ao adicionar Ni ou Co à matriz de zinco, tem-se um aumento na resistência à corrosão, sem a necessidade de mudanças durante o processo de deposição (WILCOX, 1993). A resistência à corrosão foi avaliada em teste acelerado de corrosão, em meio neutro (FRATESI, 1994), e em medidas eletroquímicas em soluções de NaCl (WILCOX, 1993).

## **2.2 Aços IF (Interstitial Free - Aços Livres de Elementos Intersticiais)**

Aços com baixo teor de carbono foram utilizados para estampagem pelas montadoras por muitos anos, pois são deformados com baixa energia (menor encruamento) para fabricar componentes baratos a altas taxas de produção. Mas com o desenvolvimento de aços IF nas últimas décadas, estas características ficam mais intensas e satisfaz a demanda do setor automobilístico (GUPTA, 2006).

Devido à excelente conformabilidade, estes aços são muito utilizados na indústria automobilística (CHAKRABORTY, 2009). A excelente conformabilidade fornece características de extrema importância na fabricação de peças de difícil conformação para indústria automobilística. São elas: baixa tensão de escoamento, alto coeficiente de anisotropia normal e resistência ao envelhecimento por precipitação (RABELO, 1999).

### 2.3 Scanning Vibrating Electrode Technique - SVET

Com a técnica SVET é possível detectar variações de potencial extremamente pequenas existentes no eletrólito sobre materiais eletroquimicamente ativos. Estas variações de potencial (quedas ôhmicas) ocorrem devido aos fluxos de correntes iônicas provocadas por reações que ocorrem na superfície destes materiais (FRANKLIN, 1991; ROSSI, 2008).

Por meio da vibração do eletrodo é possível medir repetidamente diferenças de potencial (quedas ôhmicas) que existem na solução entre dois pontos sobre a superfície ativa em um material.

Através da Lei de Ohm é possível obter a componente da corrente entre estes dois pontos. Considerando um quadrado sobre a superfície equipotencial com área de  $1 \text{ cm}^2$  pode-se considerar que  $I = i$ , temos:

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

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

A resistência é dada por:

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

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

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

Onde:

$d$  = amplitude de vibração do eletrodo

$\Delta E$  = diferença de potencial medida entre os pontos extremos de vibração

$\rho$ : resistividade da solução

$R$  = resistência

$\sigma$  = condutividade local do eletrólito

Num processo corrosivo pode-se ter regiões catódicas sobre as quais ocorre redução e regiões anódicas onde ocorre a oxidação. A Figura 4 mostra as linhas equipotenciais destas regiões.

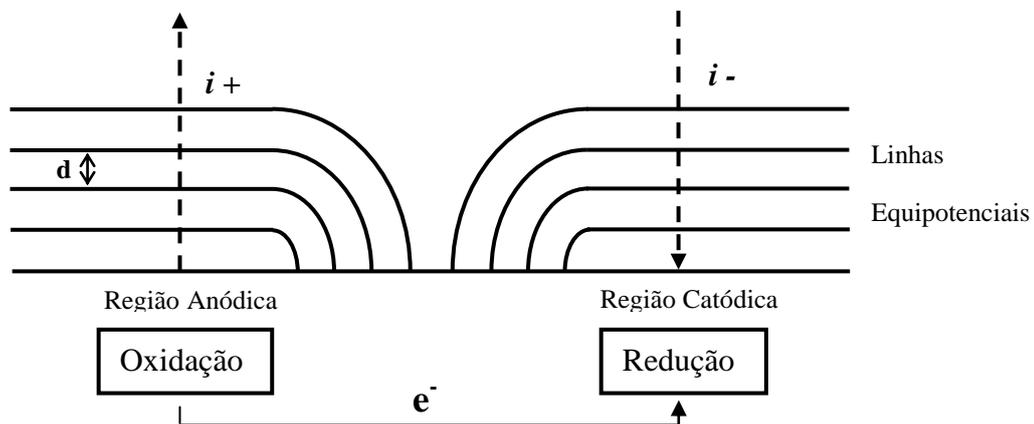
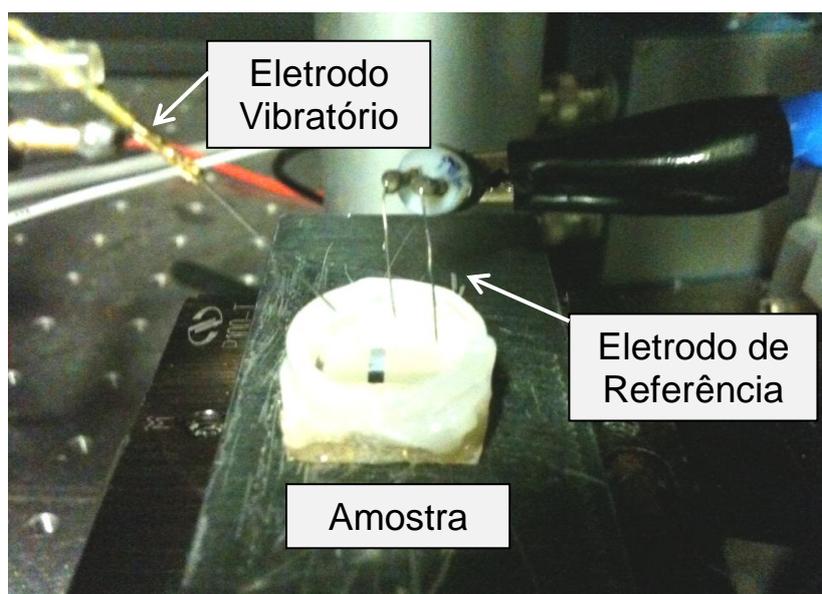


Figura 4. Esquema com linhas equipotenciais de uma região anódica e de uma região catódica em um material exposto a uma solução condutora.

A Figura 5 mostra o aparato experimental utilizado nos ensaios, composto por: eletrodo vibratório, eletrodo de referência e a célula utilizada para os experimentos.



*Figura 5 Aparato Experimental utilizado no SVET.*

A técnica de varredura por eletrodo vibratório tem sido amplamente utilizada para investigar diversos tipos de corrosão, entre os quais se pode citar corrosão localizada, corrosão galvânica e corrosão intergranular (CHAKRABORTY, 2009).

### 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais Utilizados

Os revestimentos utilizados para o estudo da corrosão associada à deformação mecânica progressiva foram obtidos em laboratório por eletrodeposição de zinco e industrialmente por imersão a quente. As chapas revestidas foram fornecidas por indústrias do ramo: galvanizado comum (GI), galvanizado tratado termicamente (GA) e Zn-55Al. O substrato de aço do revestimento eletrodepositado é aço AISI 1006, enquanto que os substratos dos revestimentos obtidos por imersão a quente são aço IF (*Interstitial Free*) com diferentes composições químicas conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química dos aços (% em peso).

Amostra	C	Al	S	Mn	P	Ti	Nb	Si	B	N
<b>AISI 1006 / Zn eletrodepositado</b>	0,04	0,03	0,006	0,21	0,010	-	-	0,01	-	-
<b>IF / Zn-55Al</b>	0,004	-	0,007	0,15	0,013	-	-	-	-	-
<b>IF / GA</b>	0,002	0,048	0,007	0,546	0,034	0,003	0,005	0,007	0,001	0,002
<b>IF / GI</b>	0,002	0,084	0,009	0,257	0,028	0,003	0,008	0,008	0,002	0,003

As chapas possuem diferentes espessuras, e os valores estão apresentados conforme a Tabela 4.

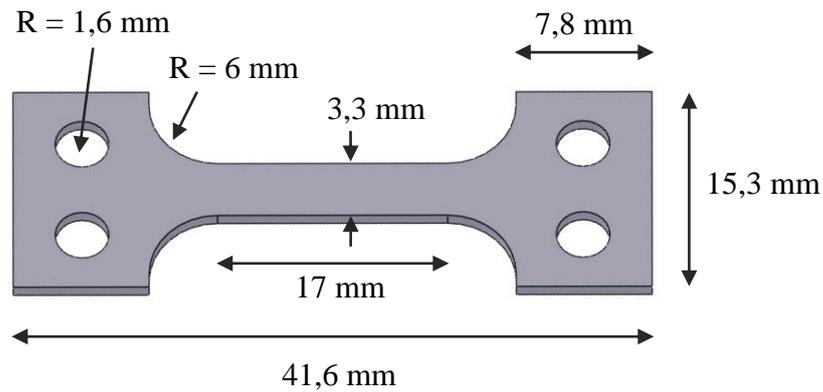
Tabela 4. Espessura das chapas (em milímetro).

Amostra	Espessura da chapa (mm)
<b>Eletrodeposição de zinco</b>	1,00
<b>Zn-55Al</b>	0,35
<b>GA</b>	0,65
<b>GI</b>	0,65

### 3.2. Obtenção de revestimento eletrodepositado

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de tração foram usinados a partir de uma chapa de aço e adaptados da Norma Técnica ABNT NBR ISO 6892:2002. A

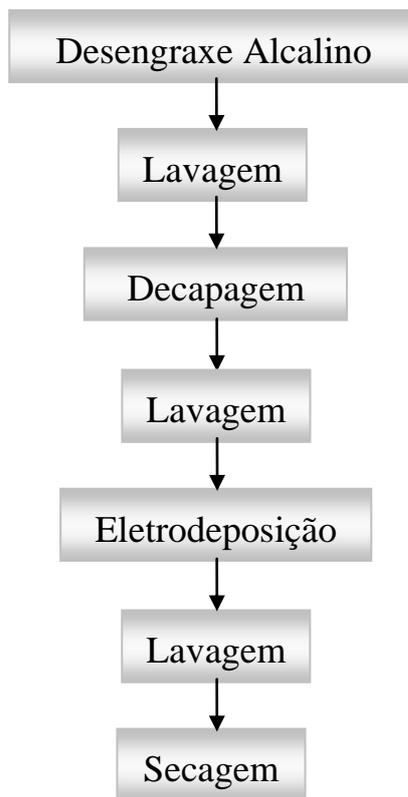
*Figura 6* apresenta o corpo de prova usinado para ensaio de tração.



*Figura 6. Corpo de prova usinado para ensaio de tração.*

As amostras foram então lixadas com lixas de carbeto de silício na ordem de granulometrias: #220, #400, #800, #1200, #2400 e #4000, polidas com pasta de diamante 1  $\mu\text{m}$ , lavadas, secadas e armazenadas em dessecador sob vácuo.

Para obtenção do revestimento de zinco eletrodepositado, seguiu-se as etapas apresentadas conforme *Figura 7*.



*Figura 7. Fluxograma do processo de eletrodeposição de zinco.*

### **Desengraxe Alcalino**

Nesta etapa inicial os corpos de prova foram desengraxados em solução alcalina (DUROCLEAN<sup>®</sup> - desengraxante comercial) à temperatura de 60° C por 10 minutos e posteriormente lavados em água deionizada.

### **Decapagem Ácida**

A decapagem do substrato consiste na imersão do corpo de prova em solução de ácido clorídrico 20% à temperatura ambiente, durante um minuto seguido de lavagem com água deionizada. O objetivo desta etapa é ativar a superfície antes da eletrodeposição.

## Eletr deposição

Os revestimentos eletrodepositados foram obtidos a partir de um banho ácido com a seguinte formulação:

- ✓ Cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ).....(85 g.L<sup>-1</sup>)
- ✓ Cloreto de potássio (KCl).....(210 g.L<sup>-1</sup>)
- ✓ Ácido bórico ( $H_3BO_3$ ).....(25 g.L<sup>-1</sup>)

Para eletr deposição os corpos de prova, com área exposta aproximada de 1,2 cm<sup>2</sup>, foram imersos no banho ácido com pH mantido entre 4,8 e 5,2, por 30 minutos a temperatura controlada entre 20° C e 35° C com agitação magnética e densidade de corrente de 2 A.dm<sup>-2</sup>. Utilizou-se um ânodo de zinco com uma área de 56 cm<sup>2</sup>. Nestas condições obtinha-se eletrodepósitos com espessura média de 23 µm, medido em seção transversal com o auxílio do microscópio ótico.

### 3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - EDS)

Os revestimentos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com padrões metálicos pré-calibrados (Fe, Zn, Al, Si) e medida a corrente do feixe com copo de Faraday.

O equipamento utilizado no Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul foi o microscópio JEOL 5800 acoplado a um equipamento de análise dispersiva de raios-X (EDS), marca Noran, com sistema computacional de aquisição de imagens. Foram realizadas análises de topo e seção transversal.

### 3.4. Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (SVET)

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

O eletrodo vibratório utilizado nos experimentos consiste de um fio de Pt-Ir isolado, com negro de platina depositado na ponta do eletrodo. O diâmetro aproximado da ponta do eletrodo é 10  $\mu\text{m}$  e a amplitude de vibração do eletrodo foi ajustada em 10  $\mu\text{m}$ , tanto paralela como normal à superfície descrevendo, portanto, um movimento em círculo. Para todos os experimentos realizados o eletrodo estava localizado a uma distância de 50  $\mu\text{m}$  acima da superfície da amostra para não haver interferência no valor medido (distância mínima eletrodo: superfície deve ser  $\geq 3$  vezes o diâmetro do eletrodo).

A densidade de corrente foi medida em linha e em área, com aproximadamente 1 mm e 1 mm<sup>2</sup>, respectivamente. Para medida em linha o tempo de cada varredura foi de aproximadamente 5 minutos enquanto que para a medida em área foi de aproximadamente 15 minutos.

A área exposta foi delimitada com o uso de fita adesiva da 3M<sup>®</sup> com espessura de 65  $\mu\text{m}$ , conforme Figura 8, deixando a região exposta um pouco maior que a região de varredura para evitar o contato do eletrodo na fita adesiva, já que o eletrodo estava localizado a 50  $\mu\text{m}$  da superfície do revestimento. As medidas foram realizadas em uma solução de 0,01 M de NaCl.

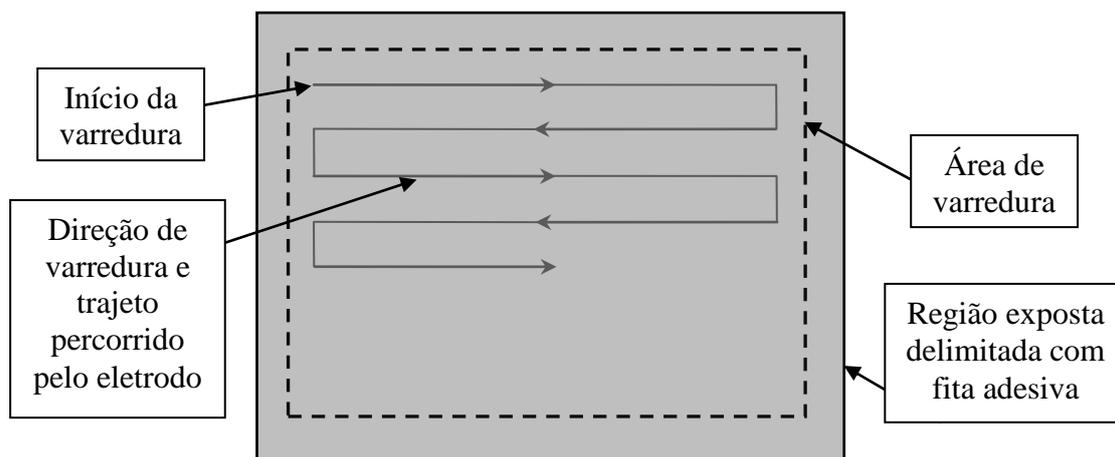
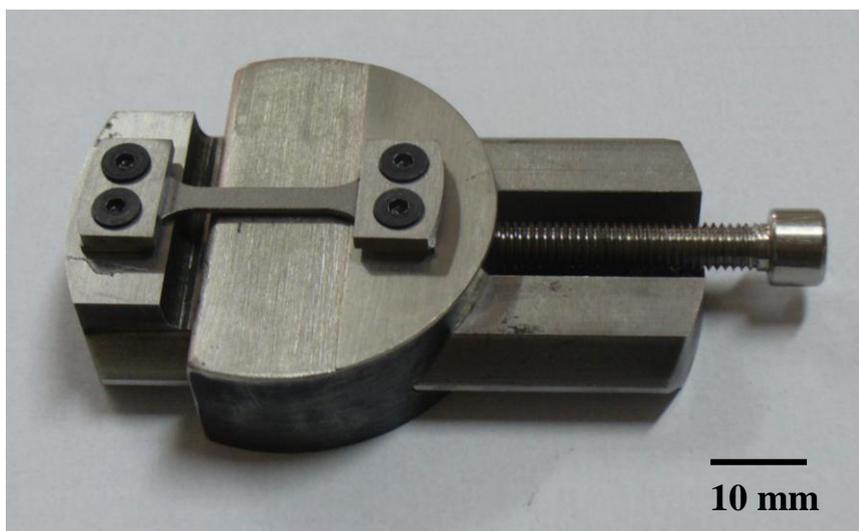


Figura 8. Esquema representativo da região e sentido de varredura.

### 3.5. Deformação Mecânica Progressiva

A Figura 9 apresenta a morça utilizada para deformação mecânica progressiva do corpo de prova. Todos os corpos de prova foram usinados conforme apresentado anteriormente na

Figura 6. O mesmo foi submetido a taxas de deformação de: 0,6%, 1,7%, 2,2% e 3,1%, aplicadas em etapas crescentes, sob o eletrólito. Estas deformações foram realizadas manualmente e calculadas a partir de imagens no microscópio ótico medindo-se o afastamento entre dois pontos característicos na direção de deformação. Para os demais corpos de prova seguiram-se as mesmas deformações a partir de marcações realizadas na morça.



*Figura 9. Morça utilizada para deformação mecânica progressiva.*

Uma pequena célula eletroquímica de volume com aproximadamente 0,6 ml, foi ligada a superfície do revestimento. Boa adesão da célula ao revestimento durante o ensaio de tração foi conseguida utilizando células flexíveis de polipropileno e cola epóxi de cura rápida.

Após o ensaio de tração é possível desconectar o porta amostra (morça) do experimento realizado com a técnica de eletrodo vibratório e levar ao microscópio ótico e microscopia eletrônica de varredura sem aliviar a tensão do corpo de prova.

## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos Revestimentos

É possível observar algumas características dos revestimentos a partir de imagens de topo e corte transversal da amostra. A partir destas imagens, pode-se analisar a espessura do revestimento, presença de defeitos, descontinuidades e morfologia do revestimento, entre outras características.

#### 4.1.1 Imagem de topo e seção transversal

A Figura 10, obtida por microscópio ótico, apresenta a superfície da amostra (a) com revestimento obtido por eletrodeposição e o corte transversal (b) no qual pode-se observar um revestimento compacto e homogêneo com espessura aproximada de 23  $\mu\text{m}$ .

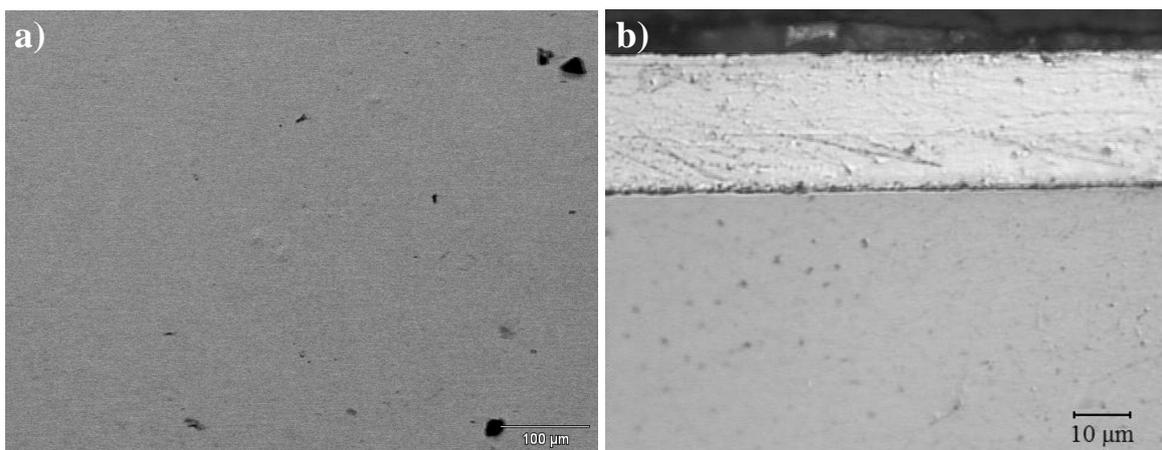


Figura 10. Eletrodeposição de zinco: a) Superfície do revestimento; b) Seção transversal.

A Figura 11 (a) mostra a superfície do revestimento Zn-55Al ao MEV, a qual apresenta uma estrutura típica deste revestimento com uma região mais clara caracterizada por dendritas, ricas em alumínio, e uma região mais escura interdendrítica rica em zinco (MOREIRA, 2006; RODRIGUES, 2011). É possível visualizar as dendritas em contraste de elétrons retroespalhados por ser mais densa. A Figura 11 (b) apresenta a seção transversal no qual também é possível observar esta microestrutura. O revestimento não apresenta descontinuidades e possui espessura aproximada de 22  $\mu\text{m}$ .

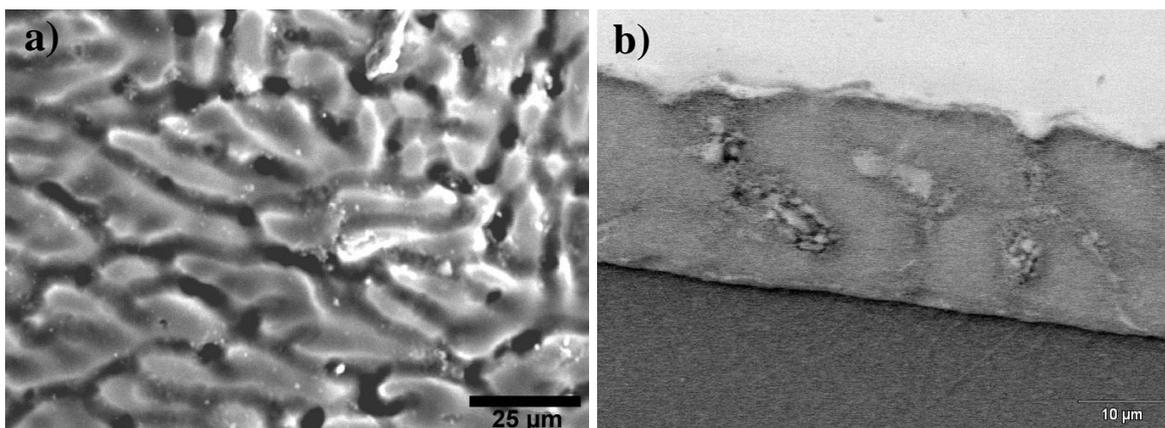


Figura 11. Amostra Zn-55Al: a) Superfície do revestimento; b) Seção transversal (RODRIGUES, 2011).

A superfície do revestimento GA obtida por MEV-SEI pode ser observada na Figura 12 (a), a qual apresenta um revestimento rugoso com regiões planas. Essas regiões planas provavelmente surgiram devido ao contato com roletes de transporte da chapa em sua fabricação. A seção transversal do revestimento (b) mostra a presença de trincas no revestimento. Estas trincas podem ter origem durante o processo de fabricação (COSTA, 2007) ou podem surgir durante a preparação da amostra em seção transversal, devido à fragilidade da camada. O revestimento apresenta espessura aproximada de 10 µm.

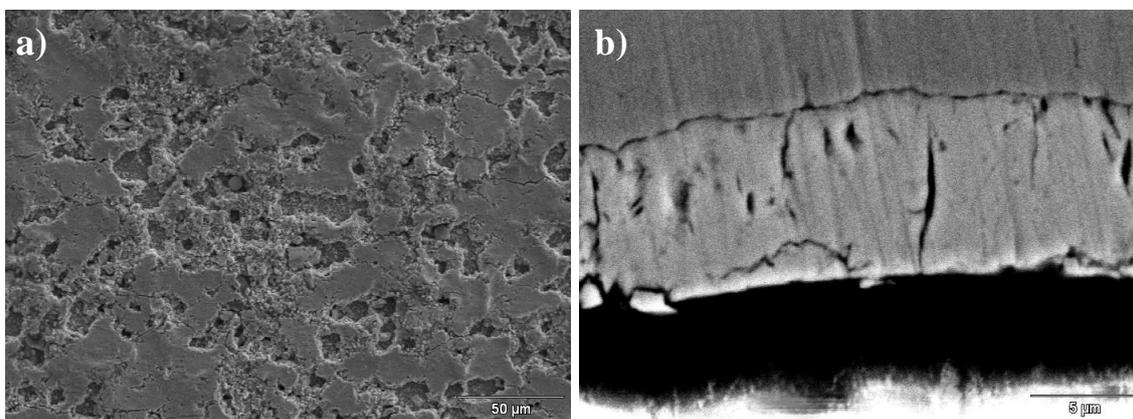
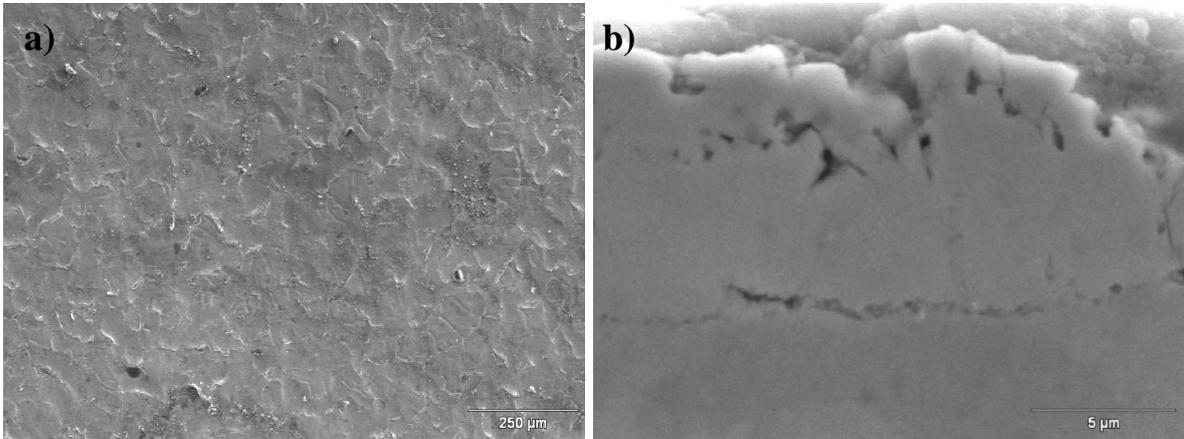


Figura 12. Revestimento GA; a) Superfície do revestimento; b) Seção transversal.

A Figura 13 (a) obtida por MEV-SEI mostra a superfície do revestimento GI homogêneo sem discontinuidades. Entretanto a Figura 13 (b), que se refere a um corte transversal do mesmo revestimento, indica que o revestimento apresenta porosidades

próximas à superfície (RODRIGUES, 2011). O revestimento possui espessura aproximada de 10  $\mu\text{m}$



*Figura 13. Revestimento GI: a) Superfície do revestimento; b) Seção transversal (RODRIGUES, 2011).*

#### **4.1.2 Análise dos Revestimentos por Microscopia Eletrônica de Varredura – EDS**

Para o zinco puro eletrodepositado, não são esperadas outras impurezas além das presentes no eletrólito ( $\text{Cl}^-$ , substâncias orgânicas dos aditivos) e considerando a sensibilidade (0,1 %) e precisão limitadas do método de análise, apenas os revestimentos obtidos pelo processo de imersão a quente foram analisados por EDS.

A análise da composição química do revestimento GA foi realizada em alguns pontos na seção transversal conforme apresenta a Figura 14, em porcentagem atômica.

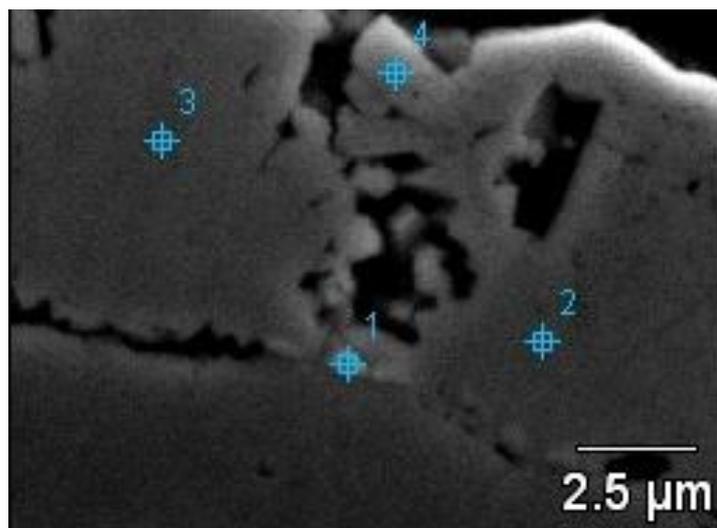


Figura 14. Revestimento GA: Análise por MEV-EDS da seção transversal (RODRIGUES, 2011).

A Tabela 5 apresenta os valores para a composição química dos pontos analisados em seção transversal do revestimento GA. A análise no ponto 1 apresentou 23,2% de ferro, que pode ser explicado devido a proximidade da análise ao substrato. Os demais pontos apresentaram composição compatível com a fase Delta, que possui aproximadamente 10% de ferro.

Tabela 5. Revestimento GA: Composição química em porcentagem atômica.

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

A Figura 15 apresenta as análises realizadas no revestimento GI e a Tabela 6 a composição encontrada. As análises realizadas nos pontos 1 e 2 estão próximos a superfície (distância menor que 1  $\mu\text{m}$ ) e pode-se observar uma grande quantidade de ferro (27,5% e 7%, respectivamente), conclui-se que o substrato é incluído na análise. O teor de ferro diminui à medida que se aproxima da superfície do revestimento. Os pontos 3, 4 e 5 possuem basicamente zinco puro (fase Eta), com pequena quantidade de ferro presente na fase Eta, possivelmente proveniente do banho (*dross*).

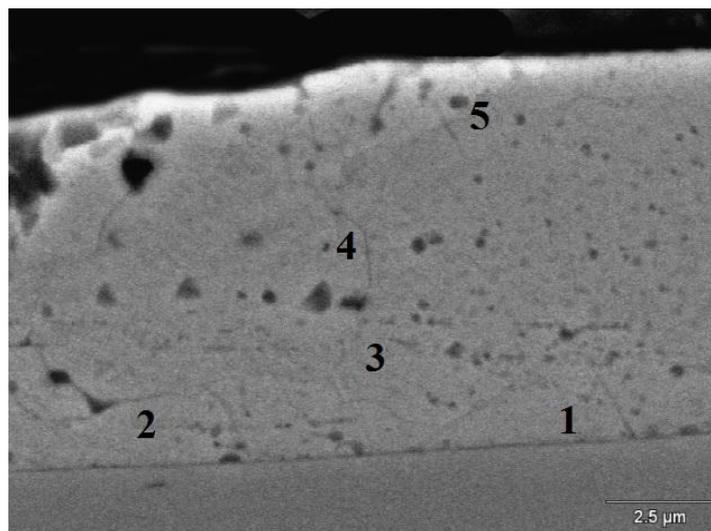


Figura 15. Revestimento GI: Análise por MEV-EDS da secção transversal (RODRIGUES, 2011).

Tabela 6. Revestimento GI: Composição química em porcentagem atômica.

	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>
<b>Ponto 1</b>	27,5	72,5
<b>Ponto 2</b>	7,0	93,0
<b>Ponto 3</b>	3,7	96,3
<b>Ponto 4</b>	2,3	97,7
<b>Ponto 5</b>	2,4	97,6

O revestimento Zn-55Al foi analisado a partir da Figura 16 e da Tabela 7 a qual apresenta a composição química em porcentagem atômica. Os pontos 1 e 3 apresentam composição típica de dendritas ricas em alumínio (fase  $\alpha$ ), e precipitados de silício em espaços interdendríticos é possível observar no ponto 2, a qual apresenta 18,9% de silício. O revestimento também é constituído por uma fase interdendrítica rica em zinco (fase  $\beta$ ) e um composto intermetálico de Al-Zn-Fe-Si entre o substrato e o revestimento (MOREIRA, 2006).

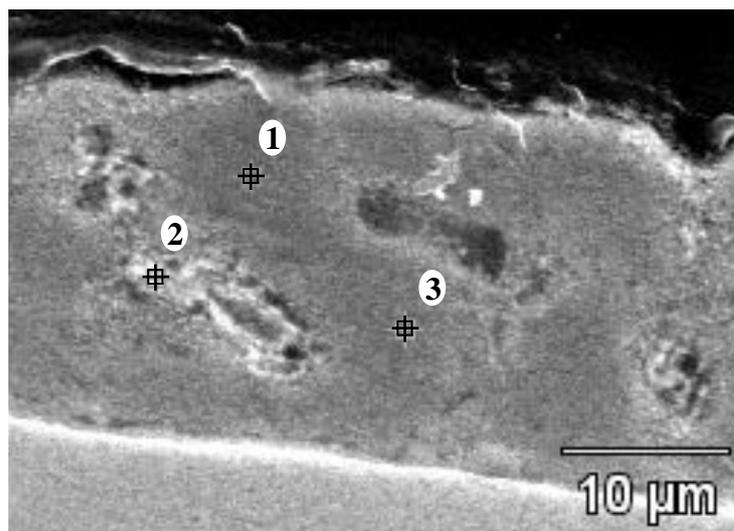


Figura 16. Revestimento Zn-55Al: Análise por MEV-EDS da secção transversal (RODRIGUES, 2011).

Tabela 7. Revestimento Zn-55Al: Composição química em porcentagem atômica.

	Al	Zn	Si
<b>Ponto 1</b>	82,54	17,46	-
<b>Ponto 2</b>	33,34	47,76	18,90
<b>Ponto 3</b>	81,74	18,26	-

#### 4.2. Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório – SVET

A técnica foi utilizada para determinar a resistência à corrosão e o comportamento eletroquímico de diferentes revestimentos (GA, GI, Zn-55Al e Zn eletrodepositado), associada ou não à deformação mecânica progressiva. O estudo da corrosão e deformação simultânea foi importante para avaliar a fragilidade de cada revestimento.

As varreduras foram realizadas em linha (distância aproximada de 1 mm) e em mapa (área com aproximadamente 1 mm<sup>2</sup>), com diferentes tempos de exposição em solução de NaCl 0,01 M.

#### 4.2.1 Mapeamento sem deformação

A Figura 17 apresenta o mapeamento de  $i$  da superfície do zinco eletrodepositado sem deformação ao longo do tempo. Pode-se observar a ocorrência de corrosão localizada e aumento da corrente com o tempo de imersão indicando corrosão por fresta conforme se observa no canto inferior direito da Figura 17d.

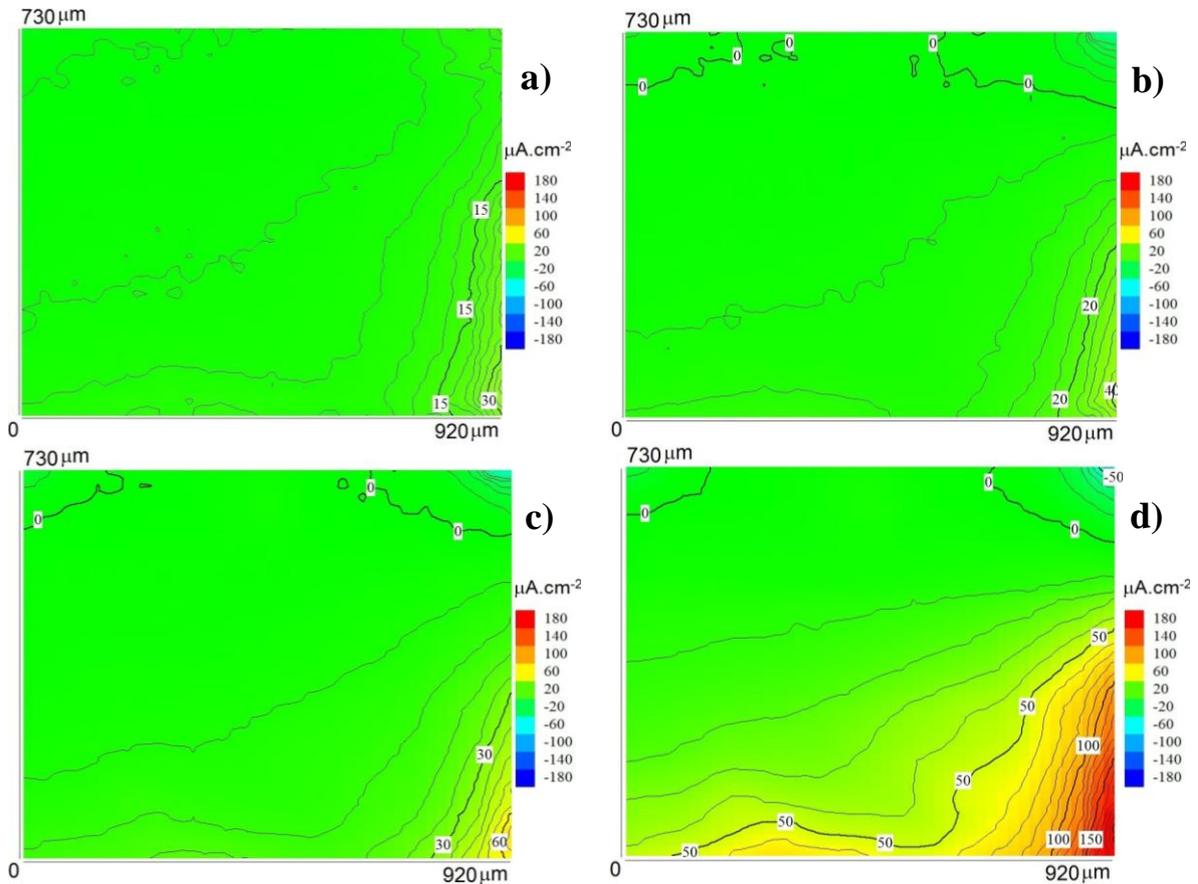


Figura 17. Mapeamento da superfície do revestimento de zinco eletrodepositado sem deformação, aerado e temperatura de 25° C. Tempo de imersão da amostra em solução de 0,01 M de NaCl: a) 13 minutos; b) 21 minutos; c) 29 minutos e d) 37 minutos.

Pode-se observar a partir do mapeamento da superfície do revestimento Zn-55Al sem deformação ao longo do tempo (Figura 18), que há pouca influência do tempo em que a amostra ficou imersa em solução.

Pode-se observar densidade de corrente mais elevada na borda superior em todas as varreduras, indicando corrosão por fresta. Após a remoção da fita adesiva a amostra foi

visualizada no microscópio ótico, observando também, corrosão por fresta. Neste caso, a densidade de corrente é menor se comparada ao revestimento de zinco eletrodepositado e não ultrapassa  $27 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

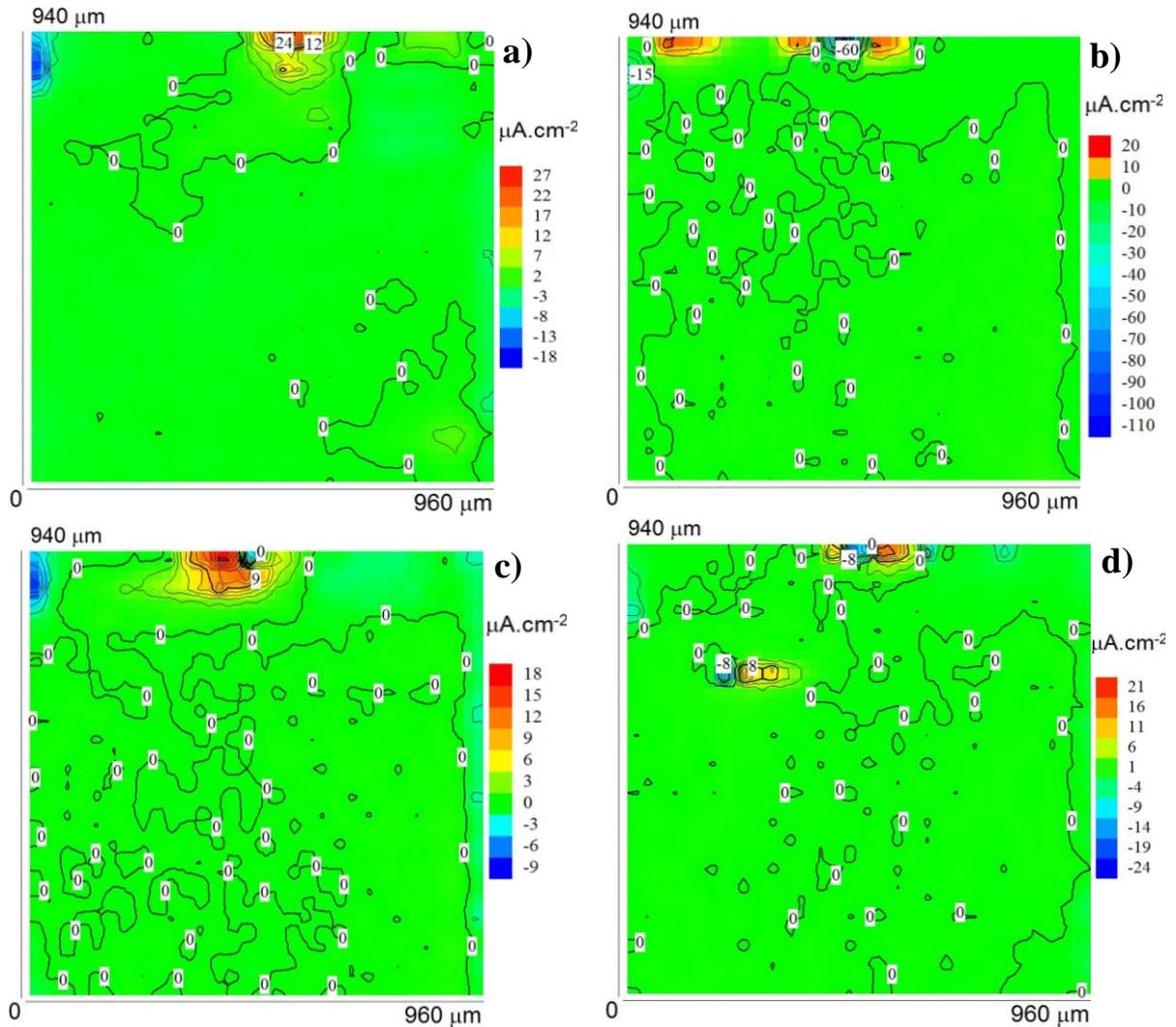


Figura 18. Mapeamento da superfície do revestimento Zn-55Al sem deformação, aerado e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Tempo de imersão da amostra em solução  $0,01\text{ M}$  de NaCl: a) 9 minutos; b) 25 minutos; c) 41 minutos e d) 1 hora e 4 minutos.

A Figura 19 apresenta o mapeamento da superfície do revestimento GA sem deformação. Pode-se observar que o tempo de imersão da amostra em solução teve pouca influência no comportamento do revestimento como um todo, apresentando poucos pontos de corrosão localizada e com baixa intensidade de corrente.

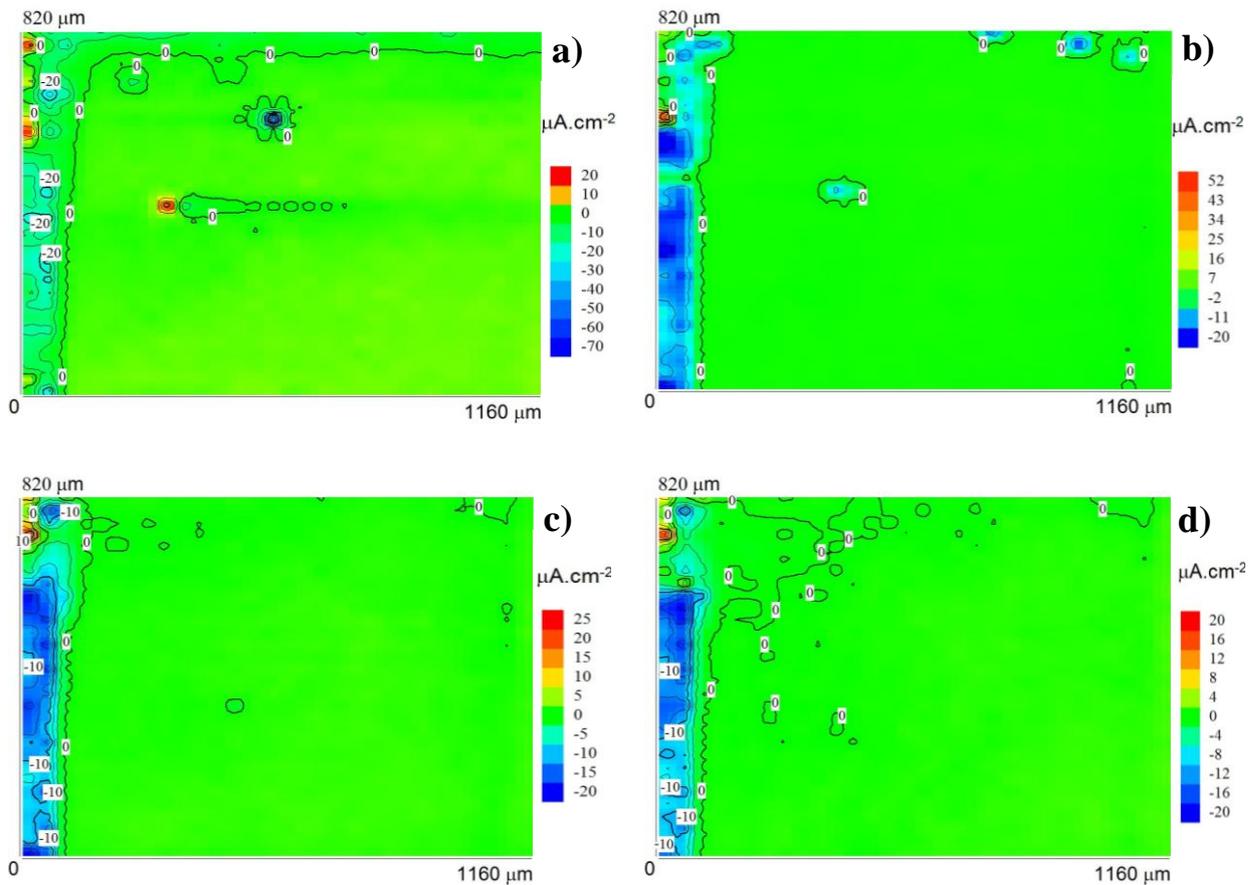


Figura 19. Mapeamento da superfície do revestimento GA sem deformação, aerado e temperatura de 25° C. Tempo de imersão da amostra em solução 0,01 M de NaCl: a) 14 minutos; b) 31 minutos; c) 48 minutos e d) 56 minutos.

O mapeamento do revestimento GI sem deformação (Figura 20) mostra uma tendência à corrosão por fresta conforme se observa no canto superior direito (Figura 20b,c,d) e no canto superior esquerdo (Figura 20d) com densidade de corrente de baixa intensidade. Porém com menor tendência se comparado com os demais revestimentos. Após uma hora de imersão o maior pico de densidade de corrente não ultrapassou  $2,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

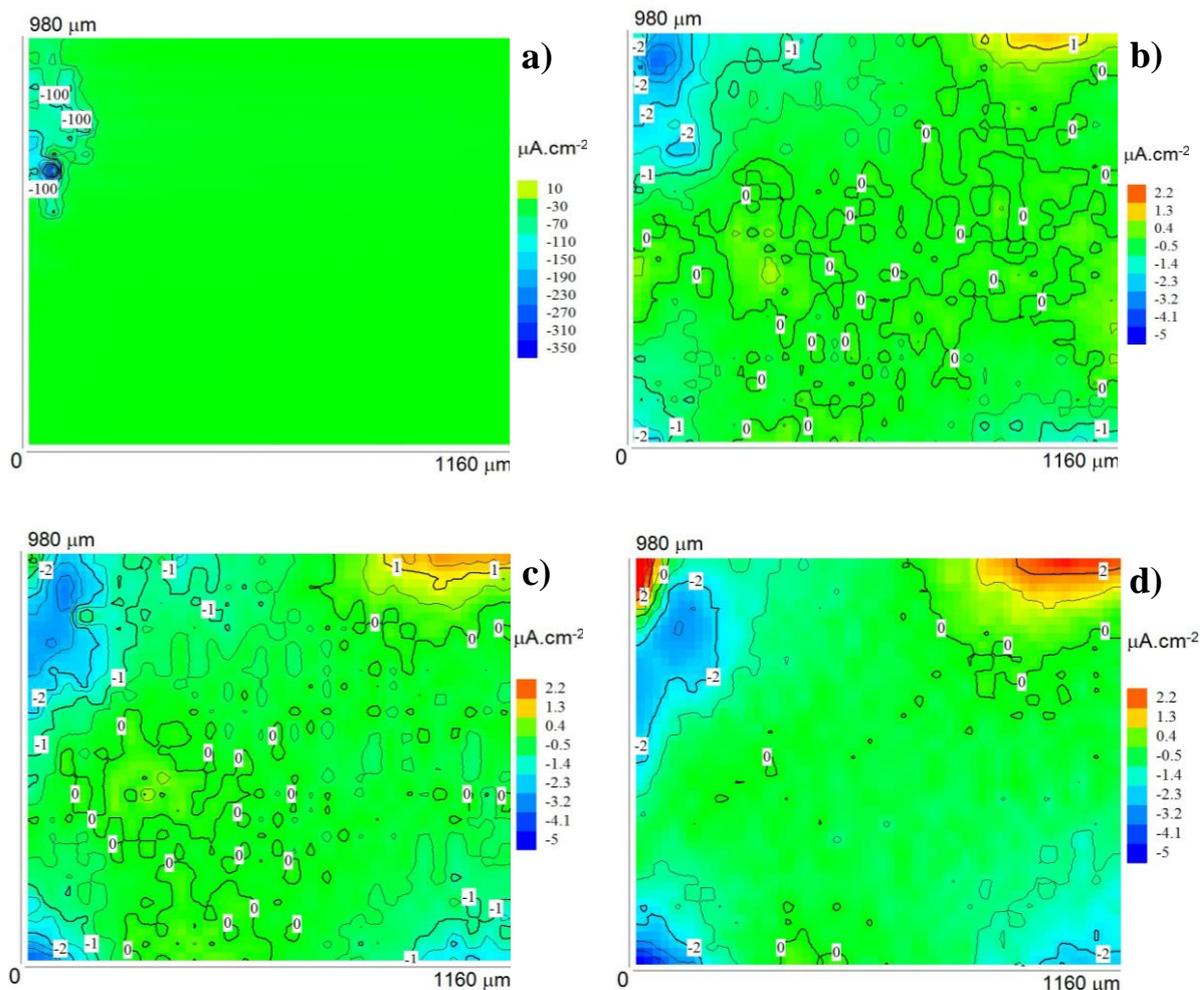


Figura 20. Mapeamento da superfície do revestimento GI sem deformação, aerado e temperatura de 25° C. Tempo de imersão da amostra em solução 0,01 M de NaCl: a) 9 minutos; b) 25 minutos; c) 41 minutos; d) 1 hora e 5 minutos.

O revestimento que apresentou melhor resistência à corrosão (sem deformação) em função do tempo de imersão em solução 0,01 M de NaCl foi o revestimento GI que apresentou os menores valores de corrente anódica. Seguido do revestimento GA e do revestimento Zn-55Al. O revestimento que apresentou pior resistência à corrosão foi o revestimento de zinco eletrodepositado, pois apresentou significativa corrosão localizada.

#### 4.2.2 Mapeamento com deformação

Primeiramente foi feito um experimento de SVET com deformação mecânica simultânea e mapeamento de corrente em toda a superfície exposta. Estes testes foram

realizados apenas para o GI, pois o tempo de aquisição é muito prolongado, comparando com o tempo de variação da corrente após aplicar a deformação. Posteriormente optou-se por medidas de  $i$  em varredura em linha, para diminuir o tempo de aquisição (ver item 4.3).

A Figura 21 mostra o mapeamento da densidade de corrente do revestimento galvanizado comum (GI) com aplicação de deformação mecânica progressiva. As taxas de deformação aplicadas formam de 0% (Figura 21a), 0,6% (Figura 21b), 1,7% (Figura 21c), 2,2% (Figura 21d) e 3,1% (Figura 21e).

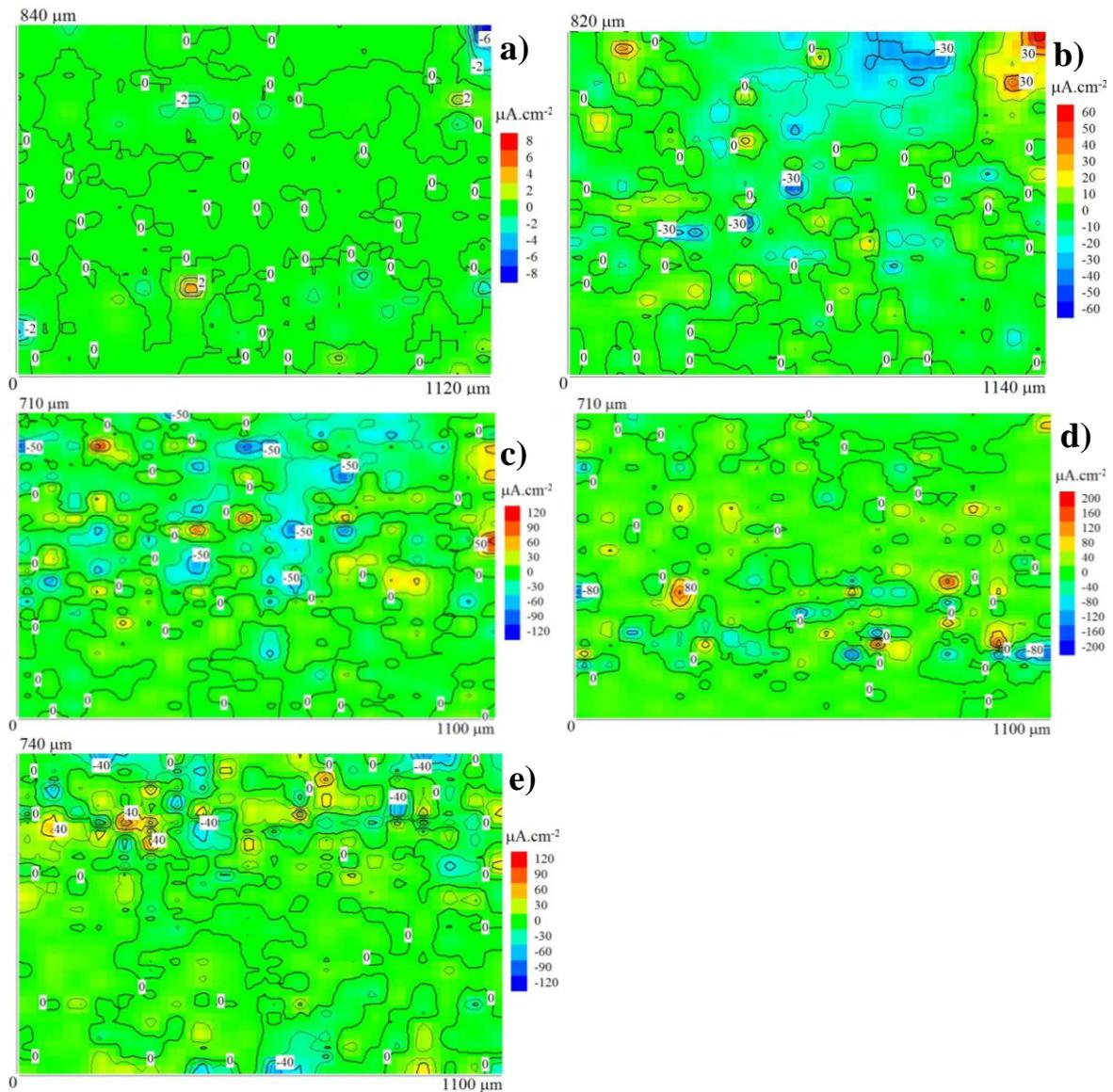


Figura 21. Mapeamento do revestimento GI com deformação mecânica progressiva, aerado, temperatura de 25° C e tempo total de imersão da amostra em solução 0,01 M de NaCl, respectivamente: a)  $\epsilon = 0\%$ , 18 minutos; b)  $\epsilon = 0,6\%$ , 28 minutos; c)  $\epsilon = 1,7\%$ , 46 minutos; d)  $\epsilon = 2,2\%$ , 56 minutos e e)  $\epsilon = 3,1\%$ , 1h 13min.

Pode-se observar um aumento do número de pontos com corrosão localizada e também do valor de densidade de corrente ao longo da deformação.

Quando o revestimento GI sofre deformação de 2,2% a densidade de corrente chega a  $120 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , enquanto que para o revestimento sem deformação no mesmo intervalo de tempo, a densidade de corrente apresenta um máximo de  $2,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

### 4.3 Varredura Linear – SVET

Através de varreduras lineares é possível realizar medidas rápidas de densidade de corrente em função da deformação. Isto pode ser uma vantagem, visto que para fazer um mapeamento leva-se um tempo considerável e os processos corrosivos alteram a superfície à medida que o mapeamento está sendo realizado. É possível detectar densidade de corrente catódica e anódica, isto é, elementos catódicos e anódicos, pois o método desenvolvido tem resolução.

A densidade de corrente foi medida em linha (aproximadamente 1 mm), em uma região central na amostra, conforme Figura 8, ao longo da deformação para o revestimento de zinco eletrodepositado, conforme Figura 22. Pode-se observar que a integral das correntes catódicas ao longo de uma linha é maior do que a integral das correntes anódicas sobre a mesma linha, isto é,  $\Sigma i_{\text{catódico}} > \Sigma i_{\text{anódico}}$ . Uma possível explicação para esta não compensação de correntes seria o fato de  $i_{\text{catódico}}$  ser distribuído mais uniformemente sobre toda a superfície da amostra e  $i_{\text{anódico}}$  se localizada sobre certos pontos específicos. Assim sendo, se a linha de varredura não passar sobre uma região localizada anódica, apenas correntes catódicas serão medidas. O tempo total somado de todas as medidas, isto é tempo total que a amostra ficou imersa em solução foi 39 minutos.

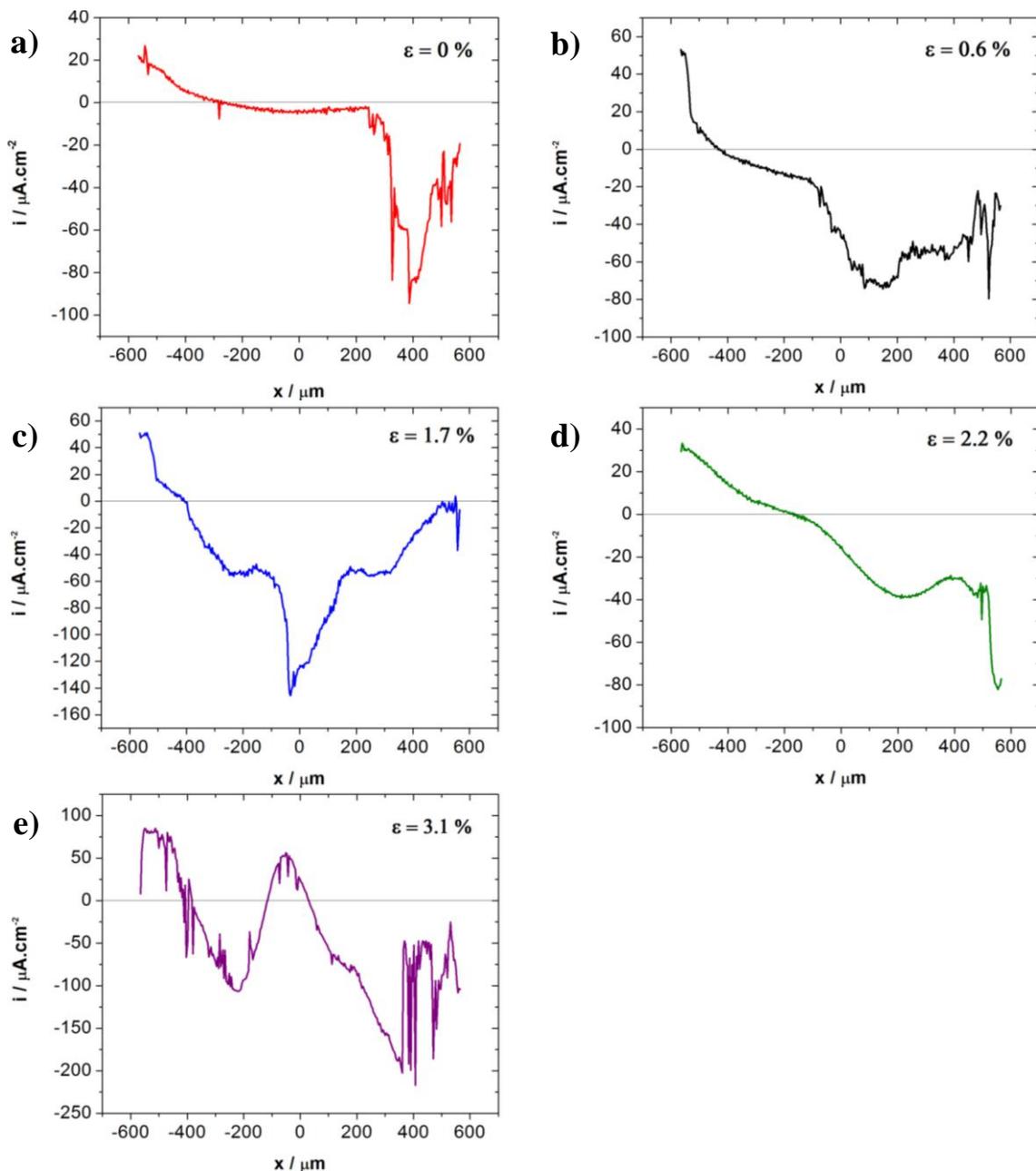


Figura 22. Varredura linear para o revestimento de zinco eletrodepositado em solução 0,01 M de NaCl, aerado, temperatura de 25° C, submetido a taxas de deformação: a)  $\epsilon = 0\%$ ; b)  $\epsilon = 0,6\%$ ; c)  $\epsilon = 1,7\%$ ; d)  $\epsilon = 2,2\%$  e f)  $\epsilon = 3,1\%$ .

A partir das varreduras lineares conclui-se que no revestimento de zinco eletrodepositado formaram-se poucas trincas e pites, ou seja, há poucos picos anódicos (densidade de corrente anódica) como pode ser observado na Figura 22. Observa-se também, maiores valores de densidade de corrente catódica ( $\approx 220 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

A densidade de corrente medida em linha para o Zn-55Al (Figura 23) apresenta grande oscilação nos valores de densidade de corrente ao longo da deformação, por exemplo, sem deformação (Figura 23a) ultrapassa  $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  e para deformação de 0,6% (Figura 23b) não chega a  $8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Neste caso também pode-se constatar que  $i_{\text{catódico}} > i_{\text{anódico}}$ . O tempo total do experimento foi 59 minutos.

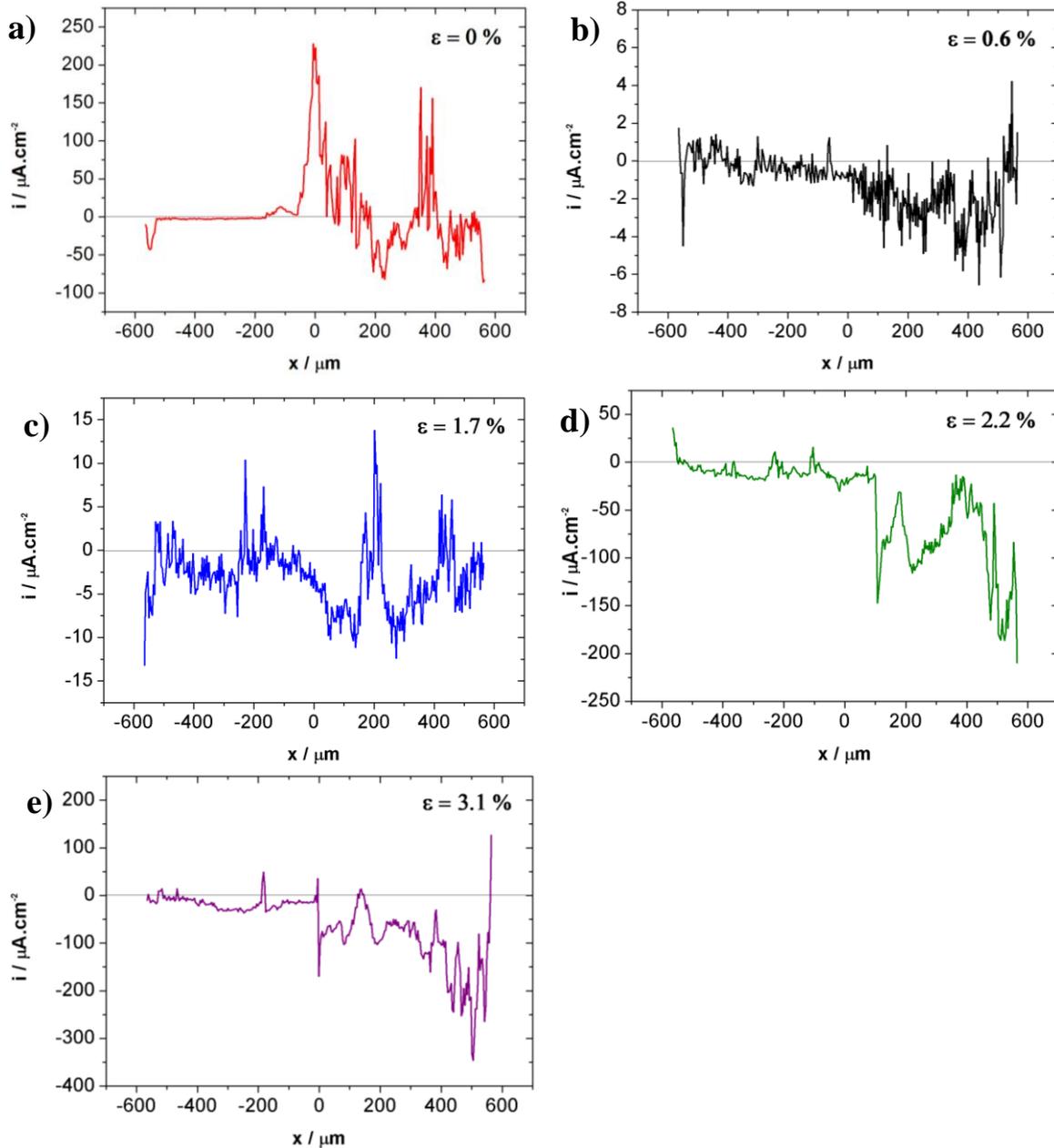


Figura 23. Varredura linear para o revestimento Zn-55Al em solução 0,01 M de NaCl, aerado, temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , submetido a taxas de deformação: a)  $\epsilon = 0\%$ ; b)  $\epsilon = 0,6\%$ ; c)  $\epsilon = 1,7\%$ ; d)  $\epsilon = 2,2\%$  e f)  $\epsilon = 3,1\%$ .

Observam-se inicialmente, antes da aplicação de qualquer deformação, pontos de  $i$  anódicos, indicando a dissolução localizada de alumínio de até  $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Figura 23a). Posteriormente, com a aplicação crescente de deformação de 0,6% e 1,7% não são medidos pontos com correntes tão intensas, sejam anódicas ou catódicas. Como o aumento da deformação, para os valores de 2,2% e 3,1% medem-se correntes intensas catódicas ( $i < 200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), com valor integral muito superior as  $i$  anódicas. Como já mencionado anteriormente este é um fato possivelmente explicado pela localização de correntes anódicas. De uma forma geral, não se observou uma correlação nítida com a deformação, pois para deformação nula aplicada já são medidas corrente intensas.

Para o GA a varredura linear (Figura 24) mostra um aumento na densidade de corrente, porém pode-se observar para deformação de 1,7% que houve um aumento mais significativo. O experimento durou 59 minutos.

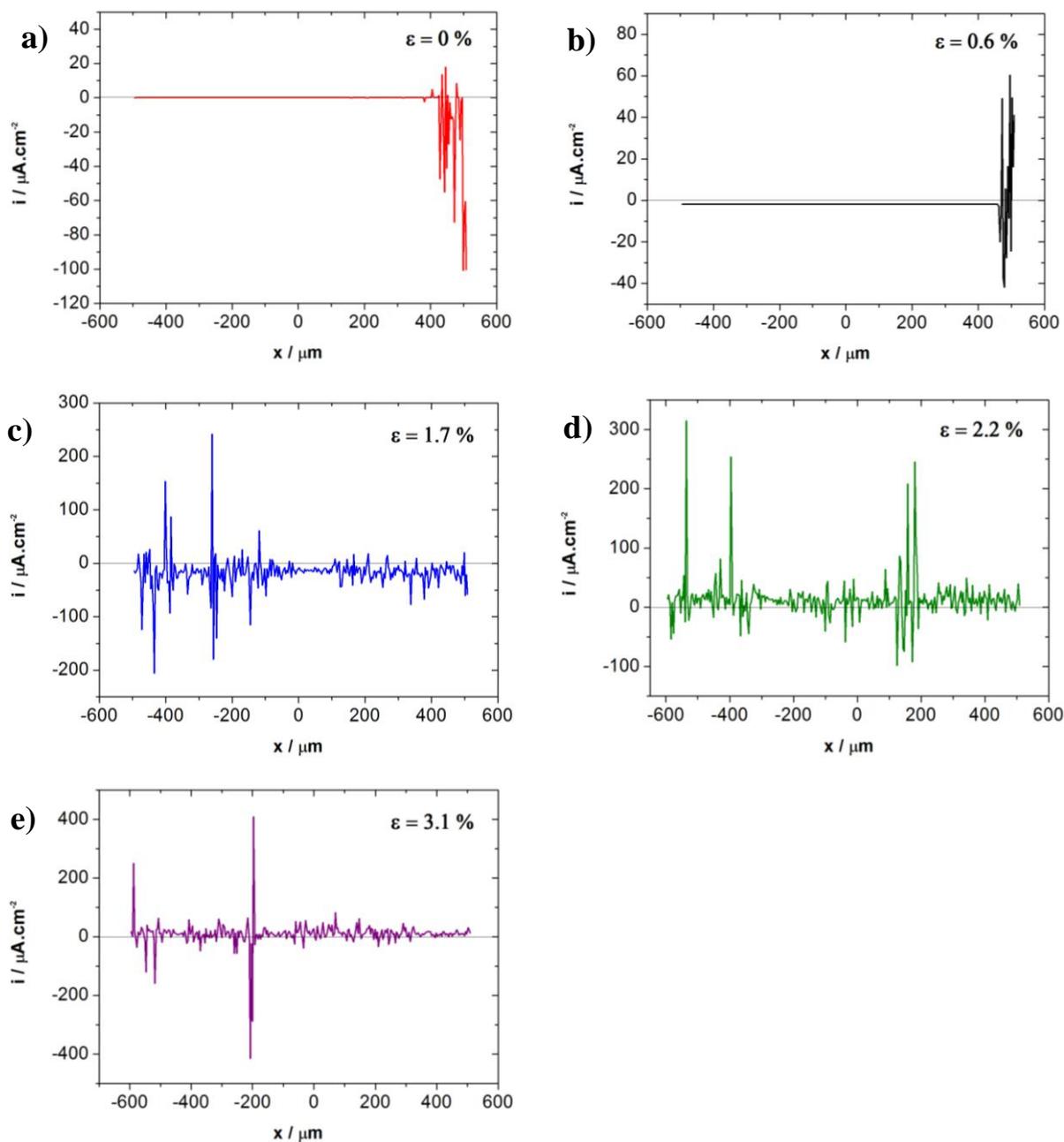


Figura 24. Varredura linear para o revestimento GA em solução 0,01 M de NaCl, aerado, temperatura de 25° C, submetido a taxas de deformação: a)  $\epsilon = 0\%$ ; b)  $\epsilon = 0,6\%$ ; c)  $\epsilon = 1,7\%$ ; d)  $\epsilon = 2,2\%$  e f)  $\epsilon = 3,1\%$ .

O revestimento GA é frágil e ao longo da deformação ocorreram fissuras. Isso explica o aumento de picos anódicos e também o valor de densidade de corrente com o aumento da deformação aplicada.

Para o revestimento GI a densidade de corrente medida em linha com deformação da amostra está ilustrada na Figura 25. Pode-se notar que há um aumento gradativo nos valores de  $i_{\text{anódico}}$  e  $i_{\text{catódico}}$  ao longo das taxas de deformação

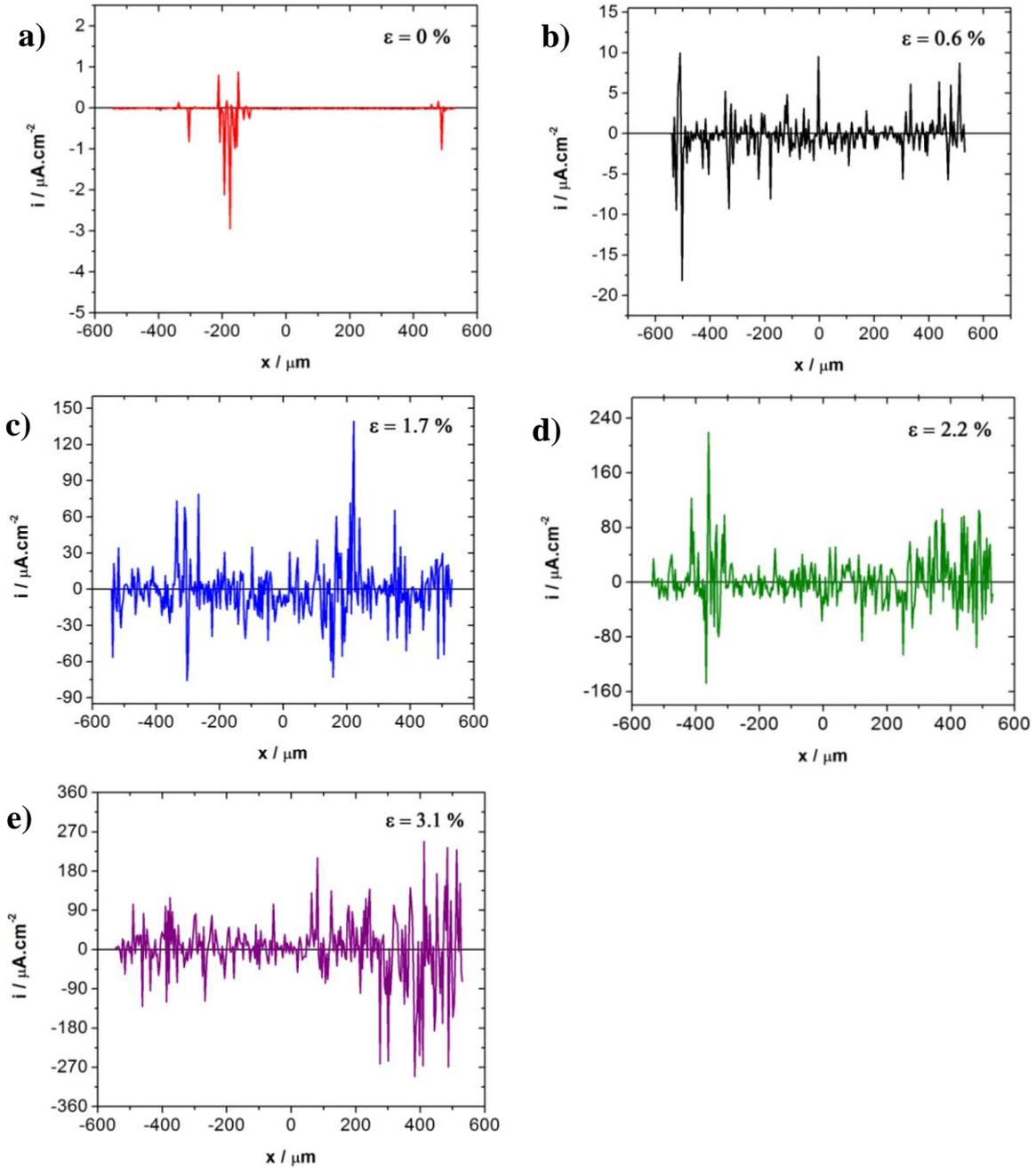


Figura 25. Varredura linear para o revestimento GI em solução 0,01 M de NaCl, aerado, temperatura de 25° C, submetido a taxas de deformação: a)  $\epsilon = 0\%$ ; b)  $\epsilon = 0,6\%$ ; c)  $\epsilon = 1,7\%$ ; d)  $\epsilon = 2,2\%$  e f)  $\epsilon = 3,1\%$ .

Para varredura sem deformação ( $i < 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) e para 0,6% de deformação ( $i < 20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), pequenos valores de densidade de corrente são observados. Para 1,7% de deformação, pode-se observar valores  $i_{\text{anódico}}$  mais elevados ( $\approx 130 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), ou seja, a corrosão está aumentando ao longo da deformação. O que também é observado para 2,2% e 3,1% de deformação. O tempo total de imersão foi 1 hora e 9 minutos.

Neste caso também pode-se constatar que  $i_{\text{catódico}} > i_{\text{anódico}}$ . Isto concorda com os mapas apresentados para o revestimento com deformação (Figura 21).

Comparando os revestimentos, conclui-se que o revestimento de zinco eletrodeposição apresentou comportamento satisfatório para baixas deformações, devido às baixas correntes anódicas observadas (pouca ou nenhuma corrosão na região analisada). Alguns picos anódicos são observados com 3,1% de deformação, indicando o rompimento do revestimento ( $i_{\text{anódico}} < 90 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

O *galvalume* apresentou pontos de  $i$  anódicos sem deformação indicando a dissolução localizada do alumínio que pode ser explicado pela localização das correntes anódicas.

Os revestimentos GA e GI apresentaram comportamento similar. A corrente foi aumentando com o aumento da deformação, porém o revestimento GI apresentou maior quantidade de picos anódicos enquanto que o revestimento GA apresentou menor quantidade de picos (menos trincas) com maior intensidade de corrosão.

Apenas os revestimentos GA e GI apresentaram picos anódicos e catódicos intercalados, relativamente em distâncias regulares. Para estes revestimentos determinaram-se as distâncias médias entre picos catódicos e entre picos anódicos.

A distância entre picos anódicos e entre picos catódicos em função da deformação está plotada na Figura 26. A distância entre os elementos diminui com o aumento da deformação, ou seja, mais trincas são nucleadas com o aumento da deformação.

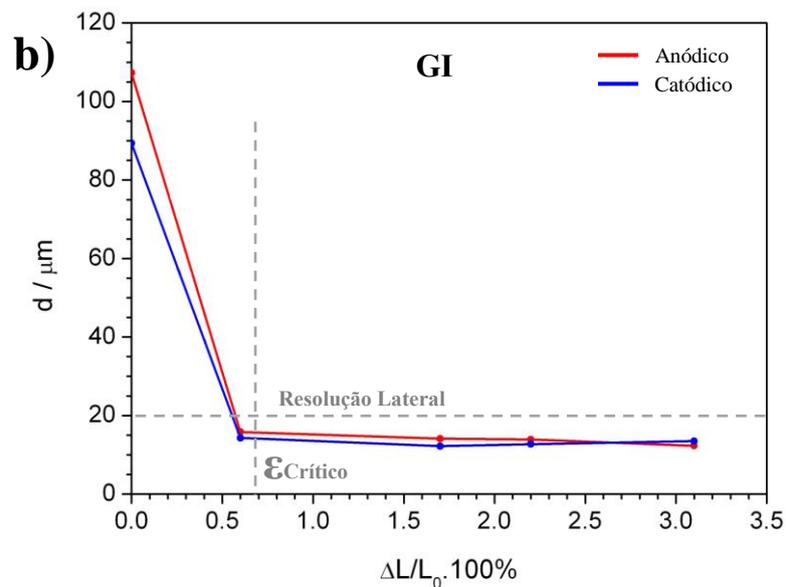
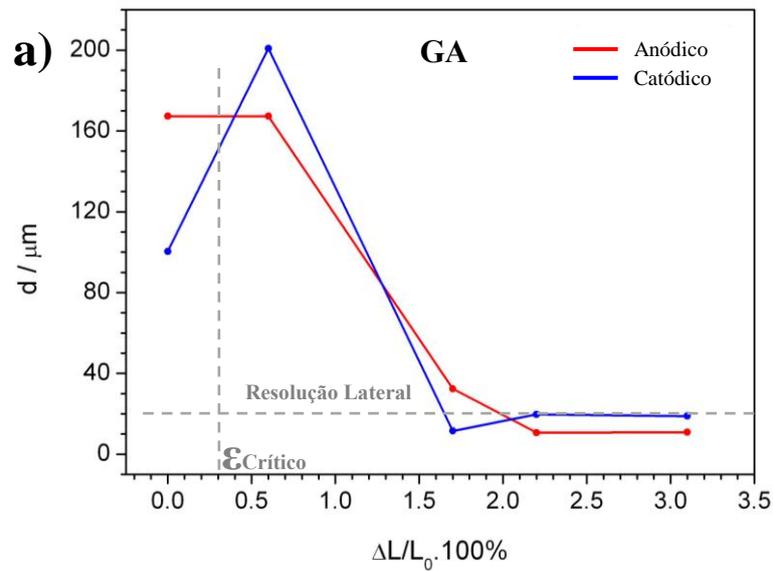


Figura 26. Distância entre picos anódicos e entre picos catódicos em função da deformação para os revestimentos: a) GA e b) GI.

A distância entre elementos catódicos e elementos anódicos são similares, logo os lados recém-expostos de uma trinca são formados por regiões catódicas no aço e regiões anódicas na borda (revestimento), enquanto que a superfície externa do revestimento é geralmente passiva. Outra explicação seria a ativação de certas regiões do zinco pela quebra da camada passiva na deformação deste com correntes catódicas sobre o próprio zinco ainda passivo. No entanto, como se observaram trincas nos revestimentos até a base (substrato de

aço) pela análise de seções transversais após a corrosão com deformação simultânea, é mais provável que as regiões catódicas estejam sobre o substrato de aço o qual apresenta conhecidamente correntes maiores para a reação de redução do hidrogênio (Curva Volcano do HER).

A amplitude de vibração do eletrodo é 10  $\mu\text{m}$ , então para valores abaixo da resolução lateral (duas vezes a amplitude), não é possível medir.

A distância entre elementos catódicos e elementos anódicos é maior para o revestimento GA que apresenta distância máxima entre picos de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  (Figura 26a), enquanto que o GI apresenta um máximo de 108  $\mu\text{m}$  (Figura 26b). Os revestimentos que apresentam distância maior rompem com menor quantidade de trincas.

A partir da integração da corrente anódica (área positiva) e corrente catódica (área negativa) nas varreduras lineares apresentadas anteriormente é possível avaliar a deformação crítica (a partir deste valor o revestimento corrói com maior intensidade, ou seja, ocorre o rompimento da camada) e  $\partial i/\partial \epsilon$  que é a corrente que flui na área exposta do substrato (catódica) e a corrente anódica ocorre fora da trinca (revestimento). Estes parâmetros são determinados a partir da extrapolação da densidade de corrente em função da deformação.  $\partial i/\partial \epsilon$  é um valor constante com a deformação, pois se refere à nova área catódica exposta.

A Figura 27 apresenta o revestimento de zinco eletrodepositado com deformação crítica de 2,2% e incremento de corrente 0,98  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

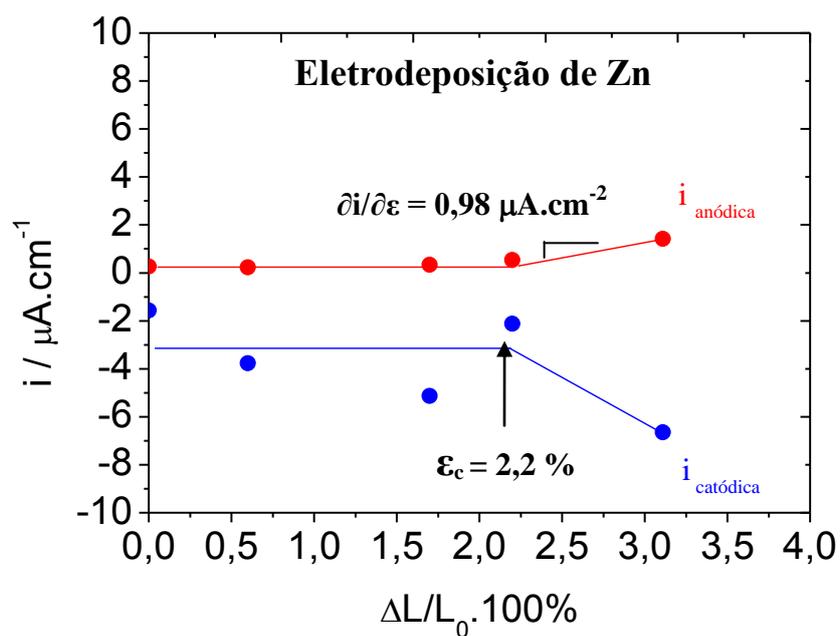


Figura 27. Eletrodeposição de Zn: Densidade de corrente em função da deformação.

Para o Zn-55Al (Figura 28) não é possível determinar os parâmetros, pois o revestimento apresenta matriz dúctil e provavelmente não ocorreu ruptura do revestimento.

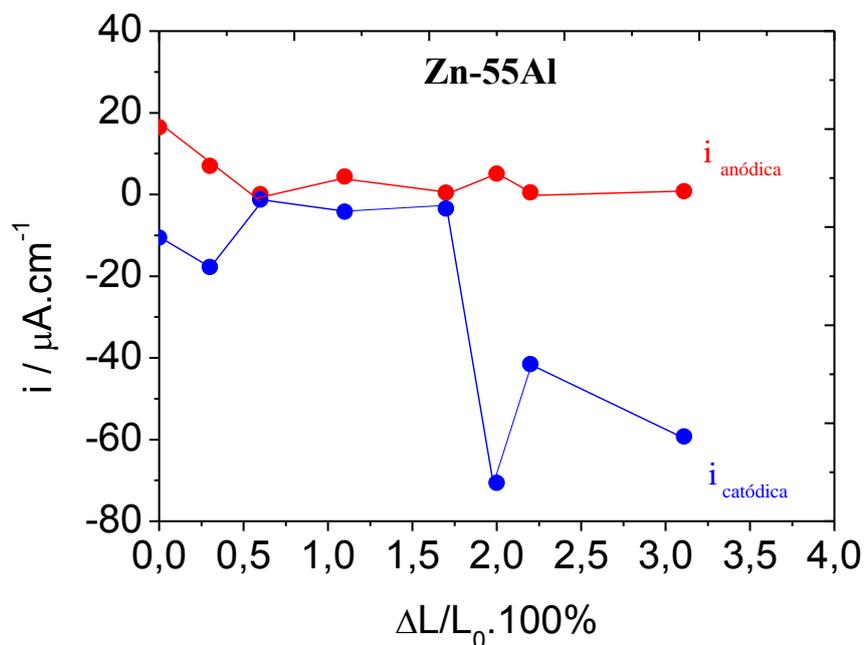


Figura 28. Zn-55Al: Densidade de corrente em função da deformação.

Neste caso, não há correlação da deformação com o valor anódico de corrente. Mas há alguma correlação com a corrente catódica. Isto pode ser explicado por uma localização de corrente anódica em pontos que não foram detectados na varredura linear (pites). No entanto, a corrente catódica é mais distribuída, logo, pode ser detectada mais facilmente pela medida de SVET. Isso também explica a maior corrosão do alumínio em cloreto (corrosão localizada), isto é, só tem corrente devido aos pits ( $i_a = i_{\text{pite}}$ ). O zinco em solução de cloreto apresenta corrosão localizada e uniforme ( $i_a = i_{\text{uniforme}} + i_{\text{pite}}$ ).

Avaliando-se na Figura 29 pode-se determinar para o revestimento GA a deformação crítica que ocorre em 0,5% de deformação. Isto significa que a partir deste valor de deformação o revestimento sofre ruptura e conseqüentemente um aumento da corrosão. O incremento de corrente é de  $6,7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , referente à corrente que flui na nova área exposta do substrato devido à deformação do corpo de prova.

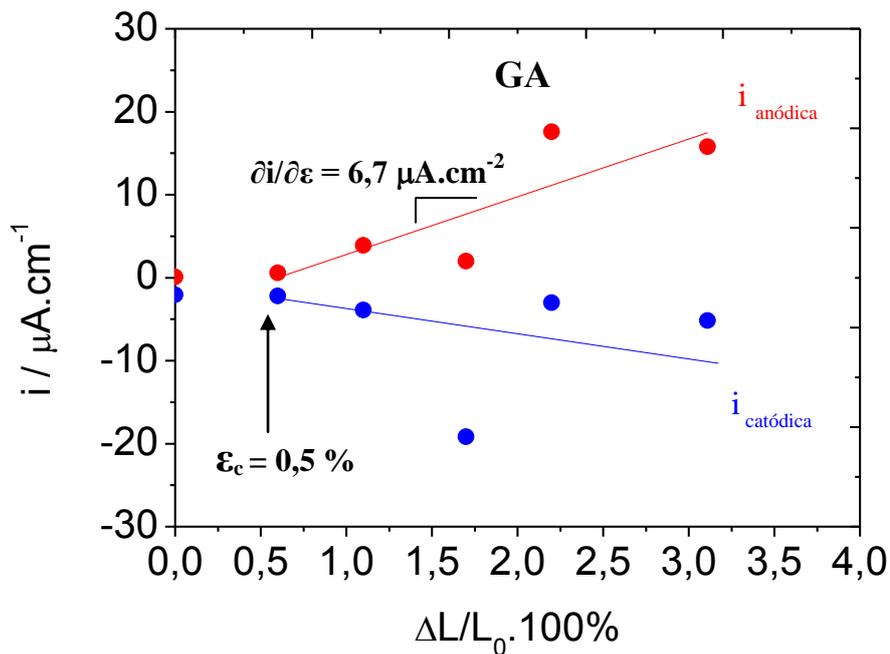


Figura 29. GA: Densidade de corrente em função da deformação.

O revestimento GA por ser um revestimento frágil se comparado aos demais revestimentos em estudo, rompe com baixas taxas de deformação.

Para o GI (Figura 30) a deformação crítica ocorre em 0,68% de deformação e apresenta um incremento de corrente de  $8,05 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

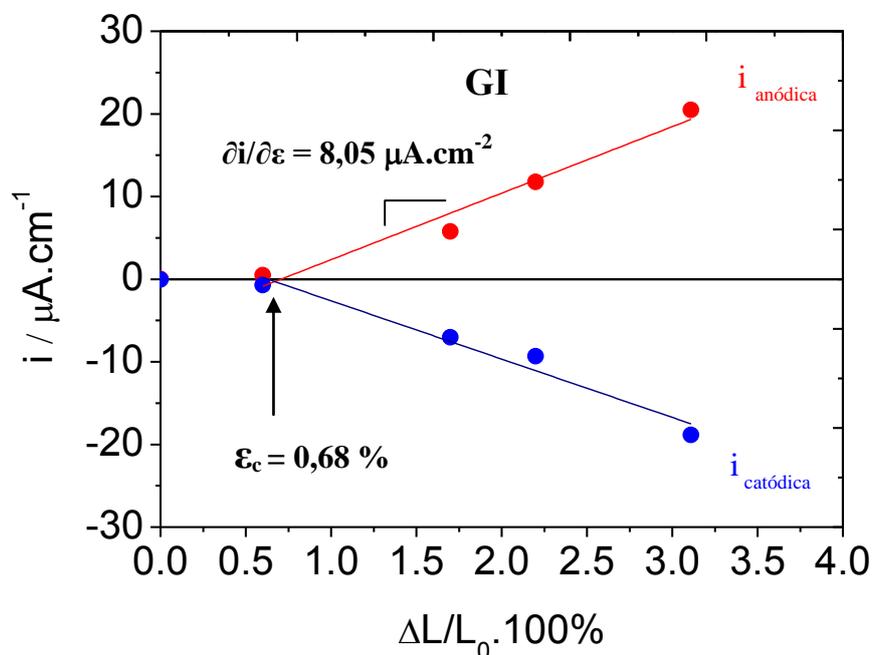


Figura 30. GI: Densidade de corrente em função da deformação.

A partir da extrapolação da densidade de corrente em função da deformação é possível determinar a deformação crítica para os revestimentos GA, GI e zinco eletrodepositado que são revestimentos frágeis. Para o revestimento Zn-55Al não foi possível determinar este parâmetro nas deformações aplicadas, pois este revestimento apresenta matriz dúctil.

O revestimento de zinco eletrodepositado é o que apresentou melhor resistência à corrosão, pois a ruptura do revestimento ocorre em taxas de deformação acima de 2,2% com incremento de corrente baixo se comparado aos demais revestimentos em estudo. O revestimento GA apresentou a menor deformação crítica ( $\epsilon_c = 0,5\%$ ), ou seja, o revestimento rompeu com menor taxa de deformação com incremento de corrente de  $6,7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . A ruptura do revestimento GI ocorre em 0,68% de deformação, porém com maior intensidade ( $\partial i/\partial \epsilon = 8,05 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) se comparado ao revestimento GA.

#### **4.4. Análise dos Revestimentos por Microscopia Eletrônica de Varredura após Ensaio de Corrosão x Deformação**

Os revestimentos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura após os ensaios de corrosão associada à deformação mecânica progressiva. Imagens de topo e seção transversal foram obtidas.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 31) mostram a superfície do revestimento de zinco eletrodepositado e o corte transversal antes e depois do ensaio de corrosão associado à deformação mecânica progressiva. Presença de pite e trincas no revestimento pode ser visualizada.

As trincas são grandes e vão até o substrato. Isto concorda com o que foi citado anteriormente:  $\partial i / \partial \epsilon$  é um valor constante com a deformação, pois se refere à nova área catódica exposta.

Observando a seção transversal do revestimento de zinco eletrodepositado (Figura 31) depois do experimento, pode-se observar que na interface substrato-revestimento há uma pequena deformação que não é observada antes do experimento.

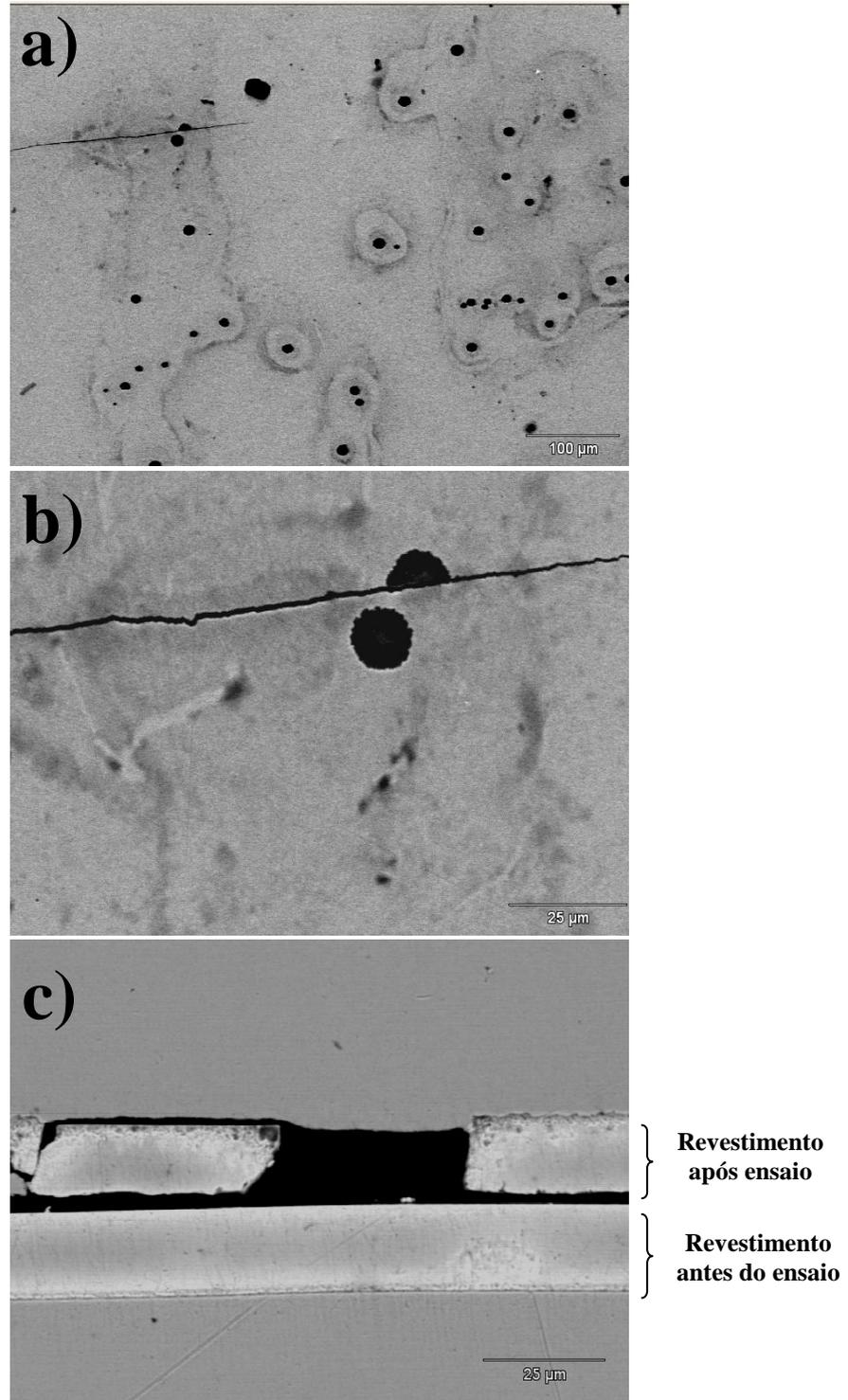


Figura 31. Eletrodeposição de zinco: a) Superfície do revestimento após SVET e deformação; b) Detalhe da trinca e presença de pite e c) Seção transversal – antes e depois do experimento.

A Figura 32 mostra a superfície do revestimento GI após o ensaio, observam-se trincas e regiões corroídas. Na seção transversal pode-se visualizar o revestimento corroído e com

deformações na interface substrato-revestimento após o ensaio. Antes do ensaio também pode-se visualizar certa rugosidade na interface.

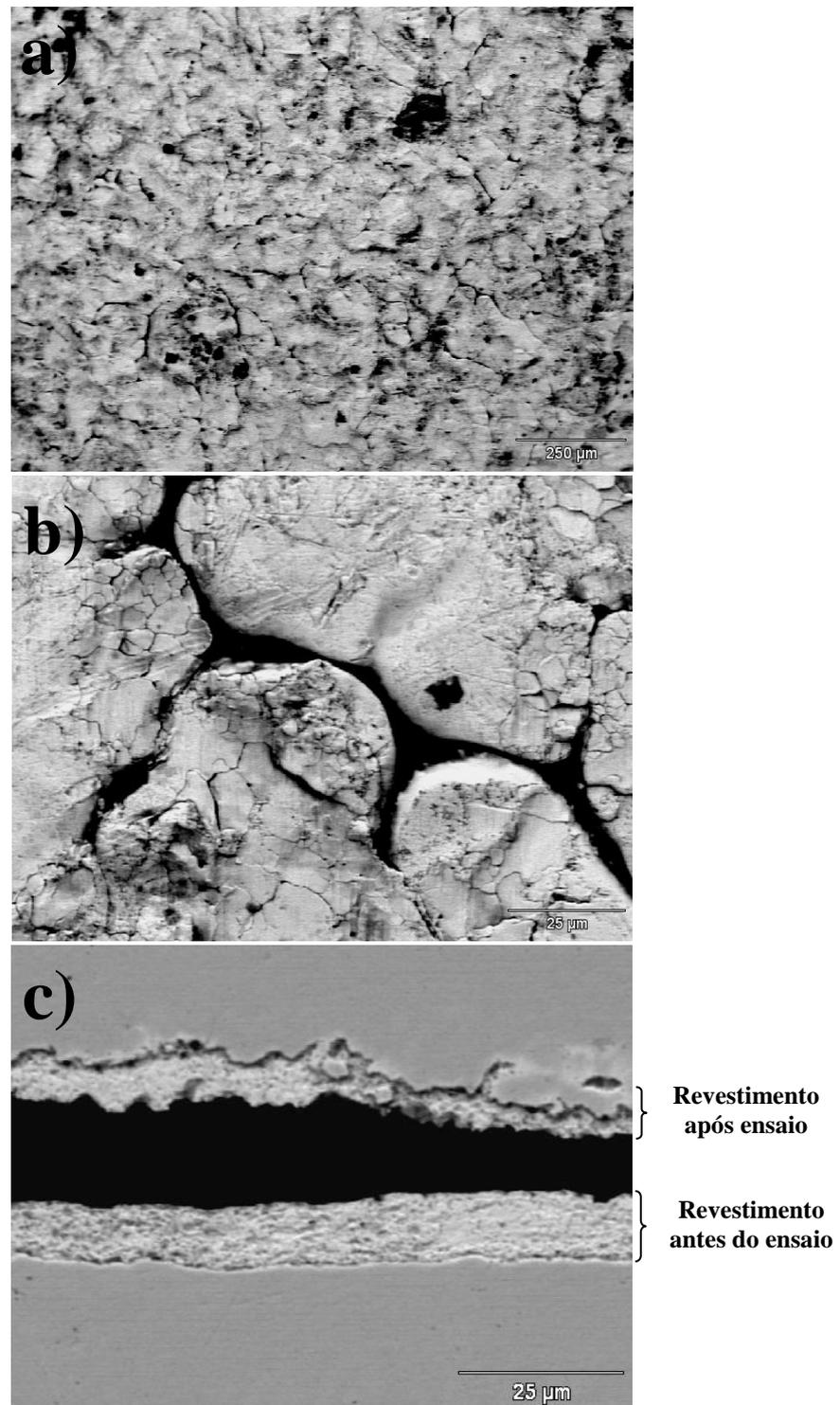


Figura 32. GI: a) Superfície do revestimento após SVET e deformação; b) Detalhe do rompimento do revestimento e c) Seção transversal – antes e depois do experimento.

As fotos de MEV (Figura 33) mostram a superfície do revestimento GA depois do ensaio. Trincas no revestimento são observadas em imagens de topo e seção transversal.

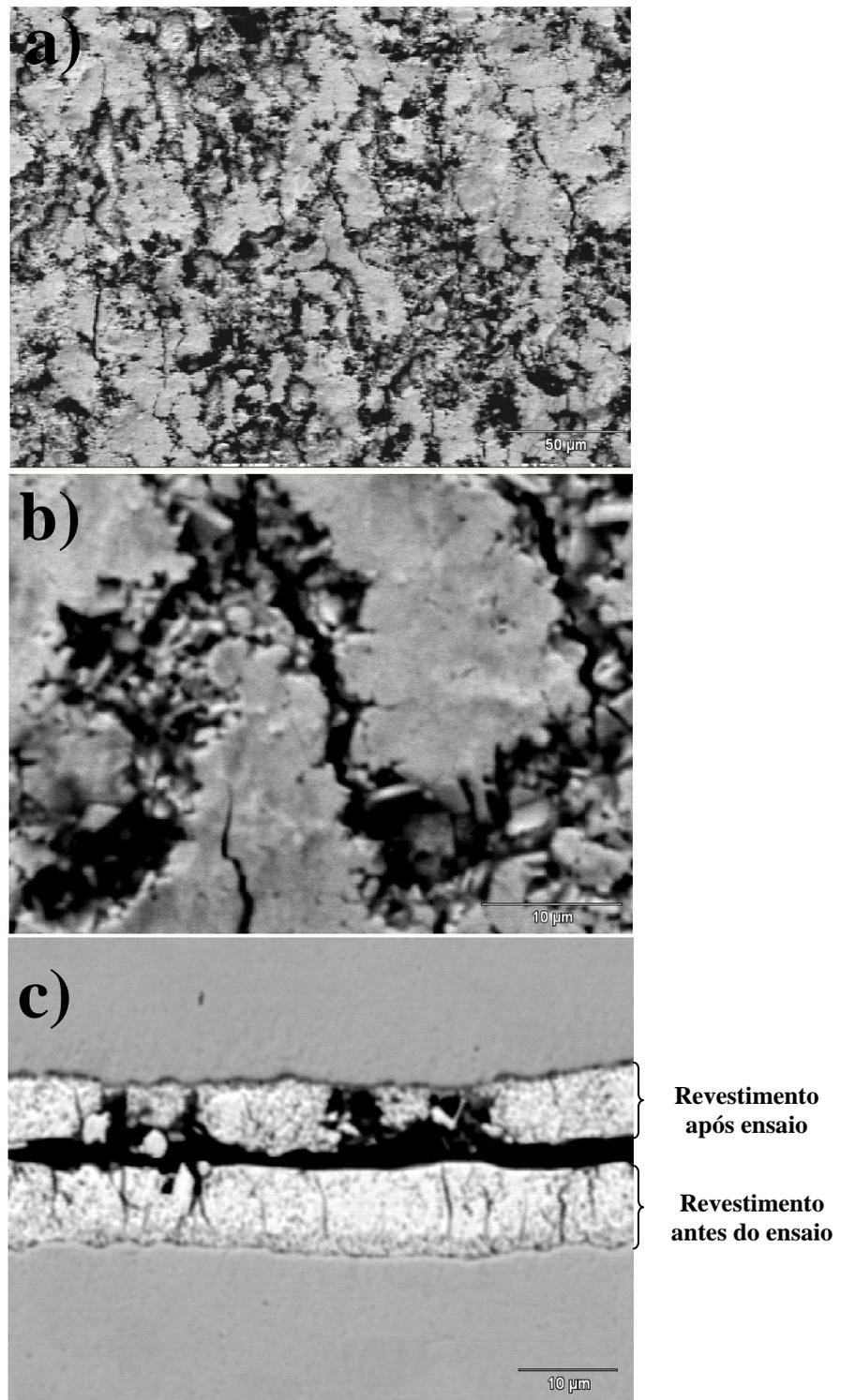


Figura 33. GA: a) Superfície do revestimento após SVET e deformação; b) Detalhe da trinca e c) Seção transversal – antes e depois do experimento.

Analisando-se a Figura 34 observa-se a superfície do revestimento depois do ensaio de corrosão associada à deformação mecânica progressiva. Por ser um revestimento com matriz dúctil não observa-se a presença de trincas.

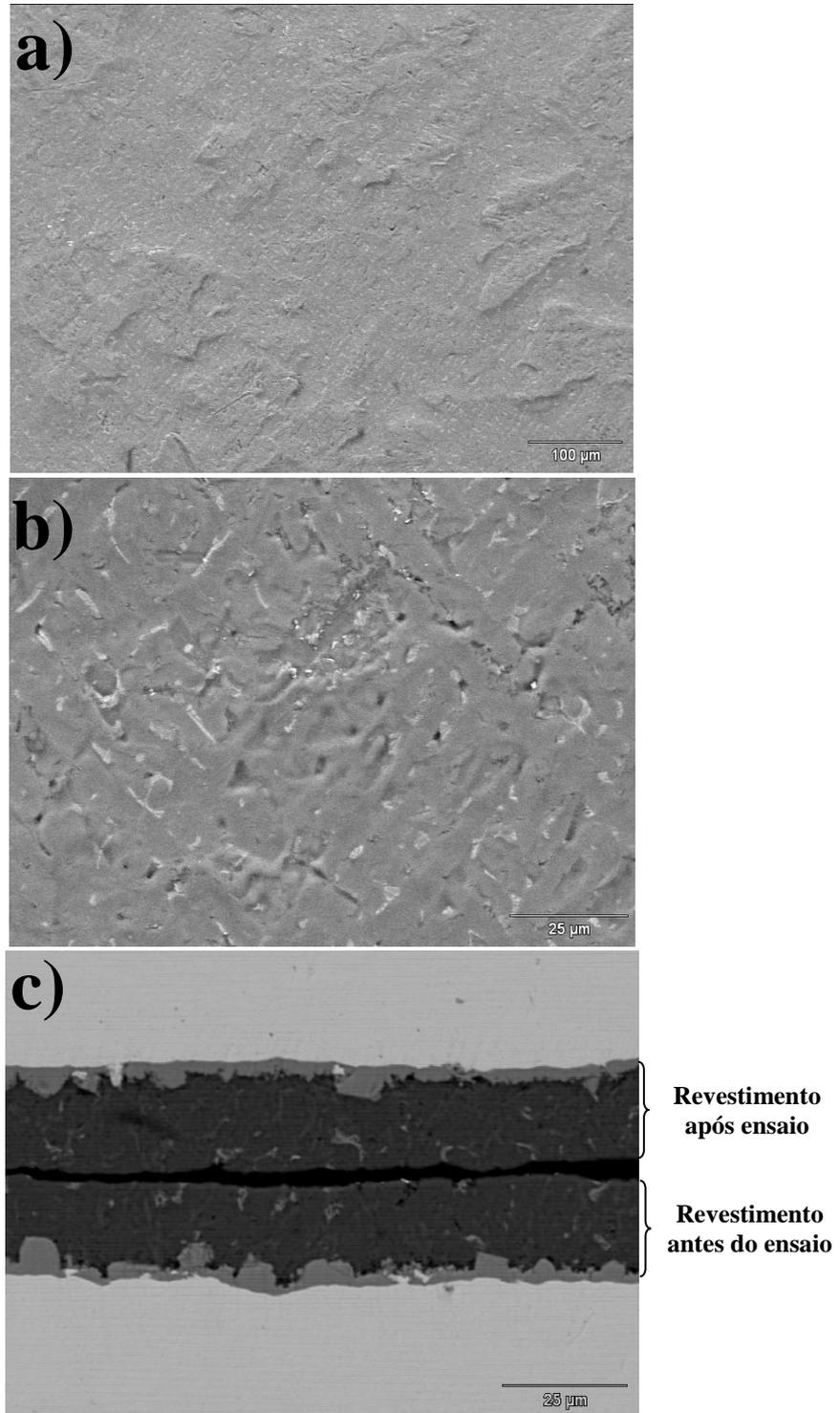


Figura 34. Zn-55Al: a) Superfície do revestimento após SVET e deformação; b) Detalhe do revestimento e c) Seção transversal – antes e depois do experimento.

#### 4.5. Potencial de Corrosão x Deformação

O potencial de corrosão foi medido ao longo do tempo para o GI sem deformação e com deformação. Os dois experimentos estão apresentados na Figura 35.

O valor do potencial de corrosão para o revestimento GI é levemente superior ao valor do potencial de redução do  $Zn^{2+}/Zn$  e abaixo do potencial de redução do hidrogênio e do potencial de redução do oxigênio, pois são as possíveis reações catódicas.

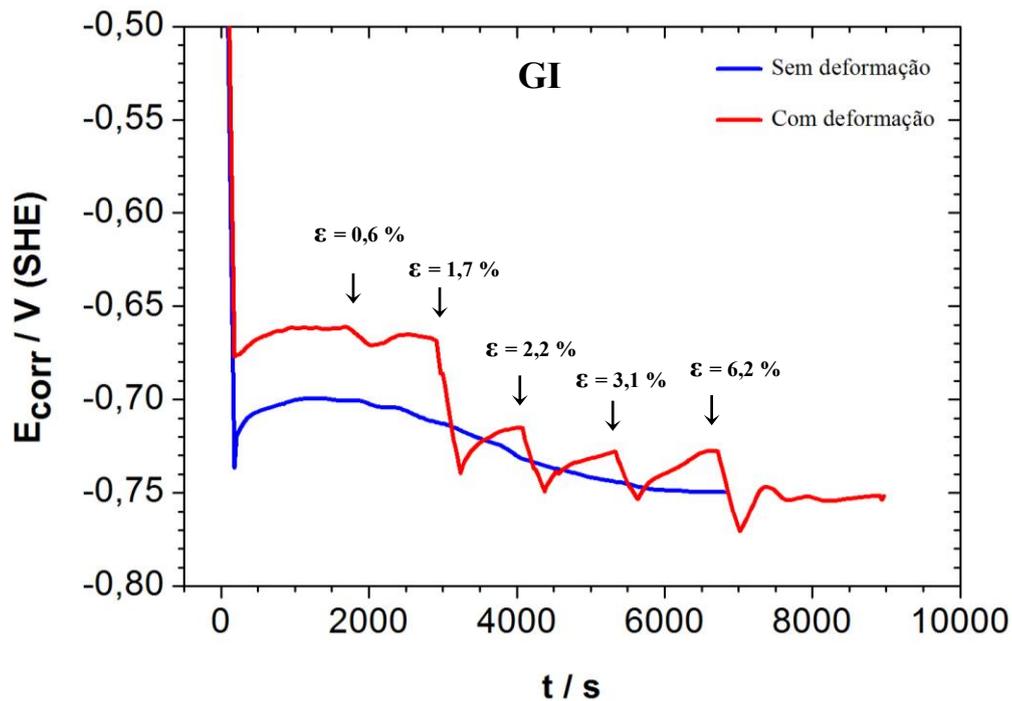


Figura 35. Potencial de corrosão em função do tempo para o revestimento GI com e sem deformação.

O potencial de corrosão cai bruscamente no início da medida, indicando o rápido consumo de oxigênio localizado próximo à superfície do eletrodo, simultaneamente e em maior proporção do que a passivação do zinco. Após alguns segundos ( $t = 180$  s aproximadamente), o potencial de corrosão aumenta, pois o zinco continua a se passivar, mas não ultrapassa  $E_{Fe}^{2+}$ . Logo, o substrato de aço está protegido e esta passivação do zinco é parcial.

A aplicação de um “salto” de deformação não é imediata e leva alguns segundos (aproximadamente 10 s). Com a aplicação de cada “salto” de deformação, o potencial de corrosão se desloca no sentido negativo e continua se deslocando, somente durante o aumento da deformação na aplicação de cada salto específico. Imediatamente após cessar o incremento de deformação o potencial de corrosão se desloca lentamente no sentido positivo, indicando a repassivação parcial do zinco. A cada novo “salto” de deformação potencial de corrosão volta a se deslocar no sentido negativo tendo ao mesmo valor final de potencial de corrosão de cada “salto” de deformação. Ocorre uma diferença total de potencial neste processo de não mais do que aproximadamente 50 mV na direção anódica e catódica.

## 5.0 CONCLUSÕES

O mapeamento realizado em função do tempo de imersão dos revestimentos sem deformação mecânica progressiva mostra que os revestimentos apresentam tendência à corrosão localizada. O revestimento Zn-55Al e zinco eletrodepositado apresentam maior tendência à corrosão por fresta.

O revestimento galvanizado por imersão a quente (GI), Zn-55Al e eletrodepositado apresentaram  $i_{\text{catódico}} > i_{\text{anódico}}$ , isto é,  $i_{\text{anódico}}$  é mais localizado enquanto que o  $i_{\text{catódico}}$  é mais homogeneamente disperso.

A distância entre elementos catódicos e elementos anódicos é similar, isto é, a trinca é formada por regiões catódicas no aço e regiões anódicas na borda (revestimento), enquanto que a superfície externa do revestimento é geralmente passiva.

A distância entre elementos catódicos e elementos anódicos é maior para o revestimento GA se comparado ao GI. Os revestimentos que apresentam distância maior rompem com menor quantidade de trincas.

O revestimento obtido por eletrodeposição de zinco é o que apresentou melhor resistência à corrosão associada à deformação mecânica progressiva para pequenas deformações (deformação crítica = 2,2%).

Não foi possível medir a deformação crítica do Zn-55Al, pois este revestimento possui matriz dúctil. Isto também explica o revestimento não apresentar trincas após a deformação de 3,1% enquanto que os demais revestimentos apresentaram (revestimentos frágeis).

O desenvolvimento de um novo ensaio associando SVET (*Scanning Vibrating Electrode Technique*) com deformação mostrou-se decisivo para verificar a influência da deformação em processos corrosivos.

## 6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARENAS, M. A.; DAMBORENEA J. D. Use of EIS to study corrosion of galvanized steel in 0.6M NaCl solution. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, v. 41, p. 228-234, 2006.

BOYER, H. E.; GALL, T. L. *Metals Handbook, Desk Edition* American Society for Metals. USA, 1990.

BOSHKOV, N.; PETROV, K.; VITKOVA, S.; NEMSKA, S.; RAICHEVSKY, G. Composition of the corrosion products of galvanic alloys Zn–Co and their influence on the protective ability. *Surface & Coatings Technology*, v. 157, p. 171-178, 2002.

CARLSSON, P. *Surface Engineering in Sheet Metal Forming*. Dissertation, Uppsala University, 2005.

CHAKRABORTY, A.; RAY, R. K. Influence of microstructure and texture on the formability character of industrially produced galvanized coatings on three interstitial free steels. *Surface & Coatings Technology*, v. 203, p. 1756-1764, 2009.

CHAKRABORTY, A.; BHATTACHARJEE, D.; PAISB, R.; RAYA, R. K. Effect of galvanizing power on the texture and powdering resistance of industrially produced galvanized coating on interstitial free steel. *Scripta Materialia*, v. 57, p. 715-718, 2007.

ASM Handbook, Volume 5 – Surface Engineering, ASM International, p. 1058-1081, 1994.

CABRAL, E. R.; MANNHEIMER, W. A. *Galvanização: Sua aplicação em equipamento elétrico: princípios e processos, normalização e controle de qualidade, aplicação e situação no Brasil / CEPTEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica*, p.57-76, 1979.

CARVALHIDO, C. A. *Influência da deformação na laminação de encruamento nas propriedades mecânicas do aço acalmado ao alumínio refosforado, galvanizado a quente, classe 220 MPa de limite de escoamento*. Dissertação de Mestrado. UFMG, 2007.

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

COSTA, I.; QUEIROZ, F.M. Electrochemical, chemical and morphological characterization of galvanized steel coating, *Surface Coatings Technology*, v. 201 p. 7024-7035, 2007.

CULCASI, J. D.; ELSNER, C. I.; DI SARLI, A. R. Effect of zinc crystals size on galvanized steel deformation and electrochemical behavior. *Materials Research*, v. 12, p.273-279, 2009.

CULCASI, J. D.; SERÉ, P. R.; ELSNER, C. I. et al. Control of the growth of zinc-iron phases in the hot-dip galvanizing process. *Surface & Coatings Technology*, v. 122, p. 21- 23, 1999.

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

DI SARLI, A. R.; SERÉ, P. R.; ZAPPONI, M.; ELSNER, C. I. Comparative corrosion behavior of 55 aluminum–zinc alloy and zinc hot-dip coatings deposited on low carbon steel substrates. *Corrosion Science*, v. 40, p. 1711-1723, 1998.

DUTTA, M.; HALDER, A. K.; SINGH, S. B. Morphology and properties of hot dip Zn-Mg and Zn-Mg-Al alloy coatings on steel sheet. *Surface & Coatings Technology*, v. 205, p.2578-2584, 2010.

FAUST, C. L.; Course 22, Metals Engineering Institute, American Society for Metals, 1983.

FRANKLIN, M. J.; WHILE, D. C.; ISAACAS, H. S. Pitting corrosion by bacteria on carbon steel, determined by Scanning Vibrating Electrode Technique. *Corrosion Science*, v.32, p. 945-952, 1991.

FRATESI, R.; ROVENTI, G.; BRANCA, C.; SIMONCINI. Corrosion resistance of Zn-Co alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 63, p. 97-103, 1994.

FUENTE, D. DE LA; CASTAÑO, J. G.; MORCILLO, M. Long-term atmospheric corrosion of zinc. *Corrosion Science*, v. 49, p. 1420-1436, 2007.

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

GUPTA, A. K.; KUMAR, D. R. Formability of galvanized interstitial-free steel sheets. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 172, p. 225-237, 2006.

GUTTMANN, M. Diffusive phase transformations in hot dip galvanizing. *Materials Science Forum*, p. 527-548, 1994.

JAGANNATHAN, Emerging technologies in the hot-dip coating of automotive sheet steel. *Metallurgical Plant Technological*, v. 1, p.48-51, 1993.

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

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

KEE-HYUN, K.; VAN-DAELE, B.; VAN-TENDELOO, G.; JONG-KYU, Y. Observations of Intermetallic Compound Formation of Hot Dip Aluminized Steel. *Materials Science Forum*, v. 519-521, p. 1871-1875, 2006.

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

KUBASCHEWSKI, O. *Iron Binary Phase Diagrams*. p. 172-175, 1985.

LEE, H. H.; HIAM, D. Corrosion resistance of galvannealed steel. *Corrosion*, v. 45, p. 852-856, 1989.

HA, HY.; PARK, SJ.; KANG, JY.; KIM, HD.; MOON, MB. Interpretation of the corrosion process of a galvanized coating layer on dual-phase steel. *Corrosion Science*, v. 53, p. 2430-2436, 2011.

LEE, H.; JUN, C. H.; SONG, J.; HONG, J. W. The estimation of phase fractions in a galvanized steel sheet using independent component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 87, p. 81-87, 2007.

LOWENHEIM, F. A. *Modern Electroplating*, Third Edition, 1974.

MARDER, A. R. The metallurgy of zinc-coated steel. *Materials Science*, V. 45, p.191-271, 2000.

MENEZES, T. L. *Elaboração e caracterização de revestimentos compósitos de zinco com talco e bentonita*. Dissertação de mestrado. UFRGS, 2008.

MOREIRA, A. R.; PANOSSIAN, Z.; CAMARGO, P. L.; MOREIRA, M. F.; SILVA, I. C.; CARVALHO, J. E. R. Zn/55Al coating microstructure and corrosion mechanism, *Corrosion Science*. v. 48, p. 564-576, 2006.

MOUANGA, M.; BERÇOT, P.; RAUCH, J. Y. Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: Corrosion layer characterization. *Corrosion Science*, v. 52, p. 3984-3992, 2010.

NATORSKI, T. J. Zinc and zinc alloy plating in the '90s. *Metal Finishing*, v. 30, p.15-17, 1992.

NEVISON, C. H. Corrosion of zinc, *Metals Handbook*, v. 13, ed. 9, p. 755-769, 1987.

ODNEVALL, I. *Atmospheric corrosion of field exposed zinc-A multianalytical characterization of corrosion products from initial films to fully developed layers*. Doctoral Thesis, 1994.

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

PALMA, E.; PUENTE, J. M.; MORCILLO M. The atmospheric corrosion mechanism of 55% Al-Zn coating on steel. *Corrosion Science*, v. 40, p. 61-68, 1998.

PENNEY, D. J.; SULLIVAN, J. H.; WORSLEY, D. A. Investigation into the effects of metallic coating thickness on the corrosion properties of Zn–Al alloy galvanising coatings. *Corrosion Science*, v. 49, p. 1321-1339, 2006.

PERSSON, D.; THIERRY, D.; LEBOZEC, N. Corrosion product formation on Zn55Al coated steel upon exposure in a marine atmosphere. *Corrosion Science*, v. 53, p. 720-726, 2011.

PHILIP, A.; SCHWEITZER, P. E. *Paint and coatings: applications and corrosion resistance*, 2006.

PORTER, F. C. *Corrosion resistance of zinc and zinc alloys*. Corrosion Technology, Marcel Dekker, New York, 1994.

QIU, P.; LEYGRAF, C.; WALLINDER, I. O. Evolution of corrosion products and metal release from Galvalume coatings on steel during short and long-term atmospheric exposures. *Materials Chemistry and Physics*, v. 133, p. 419-428, 2012.

QU, Q.; LI, L.; BAI, W.; YAN, C.; CAO, C. N. Effects of NaCl and NH<sub>4</sub>Cl on the initial atmospheric corrosion of zinc. *Corrosion Science*, v. 47, p. 2832-2840, 2005.

RABELO, G. B. Avaliação comparativa de aços livres de interstícios (IF) e aços endurecíveis por envelhecimento na cura da pintura (BH) da classe de 220 MPa de limite de escoamento. Dissertação de Mestrado. UFMG, 1999.

RAMANAUSKAS, R.; MULESHKOVA, L.; MALDONADO, L.; DOBROVOLSKIS, P. Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: atmospheric and accelerated tests. *Corrosion Science*, v. 40, p. 401-410, 1998.

REUMONT, G.; PERROT, P.; FOCT, J. Thermodynamic study of the galvanizing process in a Zn-0,1% Ni bath. *Journal of Materials Science*, v. 33, p. 4759-4768, 1998.

RODRIGUES, J. S. Estudo da corrosão de revestimentos de zinco-ligas obtidos por imersão a quente sobre aço baixo-carbono. Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2011.

ROSSI, S.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; VADILLO, Md. C. Localized electrochemical techniques: Theory and practical examples in corrosion studies. *C. R. Chim*, v. 11, p. 984-994, 2008.

SACCO, E. A.; ALVAREZ, N. B.; CULCASI, J. D.; ELSNER, C. I.; DI SARLI, A. R. Effect of the plastic deformation on the electrochemical behavior of metal coated steel sheets. *Surface and Coatings Technology*, v. 168, p. 115-122, 2003.

SELVERIAN, J. H.; NOTIS, M. R.; MARDER, A. The microstructure of 55 w/o Al-Zn-Si (Galvalume) hot dip coatings. *Journal of Materials Engineering*, v. 9, p. 133-140, 1987.

SOUTO, R. M.; FERNÁNDEZ-MÉRIDA, L.; GONZÁLEZ, S.; SCANTLEBURY, D. J. Comparative EIS study of different Zn-based intermediate metallic layers in coil-coated steels. *Corrosion Science*, v. 48, p. 1182-1192, 2006.

TOWNSEND H. E.; Coated steel sheets for corrosion resistant automobiles. *Materials Performance*, v. 30, p. 60-65, 1991.

TOURNIER, R. Les Fiches Techniques, La Librairie de Traitements de Surface, 1992.

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

VERDEJA, J. I.; MARTINEZ, V.; DELGADO, M. R.; PERO-SANZ, J. Annealing texture for draw ability influence of the degree of cold rolling reduction for low-carbon and extra low carbon ferritic Steels. *Materials Characterization*, p. 303-309, 1999.

YASUDA, A.; UMINO, S.; KYONO, K.; YOMATO, K. Cosmetic corrosion of Zn alloy coated sheet steels. *Corrosion - Resistant Automotive Sheet Steels*, p. 31-37, 1988.

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

WENZLOFF, G.J.; VAN TYNE, C. J.; MATLOCK, D. K. The importance of microstructure and properties on the formability of electrogalvanized sheet steels” – *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, p. 275-291, 1993

WILCOX, G. D.; GABE, D. R. Electrodeposited zinc alloy coatings. *Corrosion Science*, v. 35, p. 1251-1258, 1993.

WILLEY, J. *Modern Electroplating*; Fourth edition. The Electrochemical Society, 2000.

ZHANG. X. Cr (VI) and Cr (III) - Based conversion coatings on zinc. *Dissertação*, 2005.

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

ZHANG, X. G.; BRAVO, I. C. Electrochemical stripping of galvanized coatings on Steel. *Corrosion*, v. 50 p. 308-317, 1994.