



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA, QUÍMICA E  
MORFOLÓGICA DE AÇO “GALVANNEALED” COMERCIAL**

**FERNANDA MARTINS QUEIROZ**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientadora:  
Dra. Isolda Costa**

**São Paulo  
2003**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS NUCLEARES**  
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Caracterização eletroquímica, química e  
morfológica de aço “galvannealed” comercial.**

***Fernanda Martins Queiroz***



Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para obtenção  
do grau de Mestre em Ciências na  
Área de Tecnologia Nuclear –  
Materiais.

Orientadora:  
Dra. Isolda Costa

São Paulo  
2003

*Aos meus pais, aos meus irmãos e ao  
Ronaldo pela confiança, apoio,  
incentivo e paciência.*

À Dra. Isolda Costa pela orientação, confiança, incentivo e pela presença constante em todos os momentos da execução deste trabalho.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

Ao técnico Olandir Vercino Corrêa, pela amizade e disposição em colaborar sempre que foi necessário.

Ao Professor Dr. Hercílio G. de Melo, pela atenção e comentários valiosos para compreensão dos resultados obtidos.

Aos amigos e colegas de trabalho do Laboratório de Corrosão Mara C. L. de Oliveira, Renato A. Antunes, Sérgio L. de Assis, Stela Maria C. Fernandez, Clarice T. Kunioshi, Marcos Crivelaro, Fernando Moraes dos Reis, Lorenzo de Michelli, Hamilta O. Santos, Felipe Dias e Judith C. da Silva, principalmente pelo companherismo.

Aos amigos do Centro de Ciência e Tecnologia do IPEN, dos Laboratórios de Insumos, Metalografia, Centro de Processamento de Pós e Microscopia Eletrônica de Varredura e, em particular aos técnicos deste último pela execução dos ensaios.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e, em particular a Clarice T. Kunioshi pela execução dos ensaios.

Aos funcionários sempre atenciosos da Biblioteca “Terezine Arantes Ferraz” do IPEN/SP.

À USIMINAS/UNIGAL pelo fornecimento da amostras.

Ao IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade e a todos os seus funcionários que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA DE AÇO “GALVANNEALED” COMERCIAL.

**Fernanda Martins Queiroz**

As fases intermetálicas presentes nos revestimentos “galvanneal” são de grande importância no seu desempenho final. No presente estudo, um revestimento “galvanneal” nacional sobre aço, para aplicação na indústria automotiva, foi caracterizado eletroquimicamente. Adicionalmente, a composição química das várias fases no revestimento e sua morfologia, foram avaliadas. Foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de polarização anódica potenciodinâmica, polarização potencioestática e “stripping” eletroquímico. Esta última técnica tem sido muito utilizada para a caracterização deste tipo de revestimento. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), também foi empregada na caracterização eletroquímica deste revestimento, e, segundo a literatura, esta técnica tem sido pouco utilizada com esta aplicação. A difratometria de raios – X (DRX), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram utilizadas para análise química e morfológica das fases presentes. Os resultados obtidos indicaram que para as fases mais ricas em zinco, o mecanismo de dissolução foi semelhante em todos os ensaios utilizados, apresentando alargamento das trincas e aumento dos poros. Composição química similar foi obtida para os produtos de corrosão nas camadas mais externas, que estavam presentes como um filme preto. Estes produtos devem-se provavelmente a produtos de dissolução depositados sobre a superfície das amostras. Quando realizado o “stripping” eletroquímico no potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ), nos primeiros platôs de potencial, dois tipos de morfologia presentes no revestimento “galvanneal” destacaram-se, bastonetes e uma camada compacta, que por suas composições em ferro e zinco foram associadas às fases

zeta e delta, respectivamente. Quanto aos resultados obtidos por EIE, respostas relacionadas aos processos faradáicos, de transferência de carga e à camada de produtos de corrosão (filme preto), foram indicadas nos diagramas obtidos. Ao serem analisadas amostras durante "stripping" no  $E_{ca}$ , em um mesmo patamar, mudanças nos processos envolvidos foram detectadas. Os resultados obtidos, descritos neste trabalho, forneceram informações importantes sobre o comportamento de corrosão de um revestimento "galvanneal" produzido industrialmente, sua morfologia e composição.

**ELECTROCHEMICAL, CHEMICAL AND MORPHOLOGICAL  
CHARACTERIZATION OF COMMERCIAL GALVANNEAL STEEL.****Fernanda Martins Queiroz**

The intermetallic phases present in galvanneal coatings are of great importance to their final performance. In the present study, a galvanneal coating on steel, for use in the automotive industry, has been electrochemically characterized. Additionally, its morphology and the chemical composition of the various phases in the coating, have been evaluated. The electrochemical techniques employed were potentiodynamic polarization, potentiostatic polarization and electrochemical "stripping". This last technique has been largely used for the characterization of this type of coating. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was also used in the electrochemical characterization of this coating, and according to the literature, this technique has not been much used with this application. X-ray diffraction analysis (DRX), scanning electron microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray analysis (EDX) were carried out for chemical and morphological characterization of the phase presents. The results obtained indicated that for the zinc richer phases, the dissolution mechanism was similar in all tests used, showing enlargement of cracks and pores. Similar chemical composition was obtained for the corrosion products in the outer layers, that were present as a black film. These products were likely due to dissolution products that were deposited on the specimens surface. Two morphology types were associated to the galvanneal coating for specimens after electrochemical stripping at the open circuit potential, in the first plateaus of potential, rod – like morphology and a compact layer. Their chemical composition indicated that they were related to the zeta and delta phases, respectively. Charge transfer, faradic processes and the presence of a corrosion product layer (black film), were indicated in the EIS diagrams obtained. Changes in

the processes occurring during the duration of a potential plateau were indicated in the EIS results. The results obtained and presented herein provide important information on the corrosion behavior of a industrially produced galvanneal coating and its morphology and composition.

	Página	
<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisão da literatura</b>	<b>3</b>
2.1	Revestimentos de zinco.....	3
2.2	Galvanização por imersão a quente.....	3
2.2.1	Galvanização por imersão a quente – em banhos.....	4
2.2.2	Galvanização por imersão a quente – linhas contínuas.....	4
2.2.3	Eletro galvanizados.....	6
2.3	Aços galvanizados na indústria automotiva.....	7
2.4	Aços “galvannealed”.....	8
2.4.1	Processo “galvannealing”.....	14
2.4.2	Fases do revestimento “galvannealed”.....	16
2.4.3	Caracterização das fases intermetálicas Fe-Zn no revestimento “galvanneal”.....	20
<b>3</b>	<b>Materiais e métodos.....</b>	<b>28</b>
3.1	Aço com revestimento HDGA – Hot Dip Galvanized and Annealed... ..	28
3.2	Preparação das amostras e arranjo experimental para os ensaios eletroquímicos.....	29
3.3	Limpeza das amostras após ensaios eletroquímicos.....	31
3.4	Medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução de “stripping”.....	32
3.5	Polarização galvanostática (“stripping” coulométrico).....	32
3.6	Polarização anódica potenciodinâmica.....	33
3.7	Polarização potencioestática.....	33
3.8	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	34
3.9	Microscopia eletrônica de varredura.....	34
3.9.1	Caracterização do revestimento como recebido.....	34
3.9.2	Caracterização do revestimento após ensaios eletroquímicos.....	35
3.10	Difratometria de raios – X .....	35
3.10.1	Difratometria de raios – X do aço com revestimento “galvanneal” como recebido.....	35
3.10.2	Difratometria de raios – X do aço com revestimento “galvanneal”, após polarização potencioestática.....	36
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>37</b>
4.1	Caracterização do revestimento “galvanneal” como recebido.....	37
4.1.1	Caracterização por espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura do revestimento “galvanneal”, como recebido.....	37
4.1.2	Caracterização por difratometria de raios - X do revestimento “galvanneal”, como recebido.....	39
4.2	“Stripping” no potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão.....	41

**SUMÁRIO**

	<b>Página</b>
4.3	“Stripping” coulométrico – polarização galvanostática anódica..... 51
4.4	Curvas de polarização anódica potenciodinâmica..... 61
4.5	Polarização potencioestática..... 69
4.5.1	Análise por difratometria de raios – X após polarização de amostras nos potenciais correspondentes às diferentes fases..... 75
4.6	Espectroscopia de impedância eletroquímica..... 76
4.6.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica durante acompanhamento do potencial de circuito aberto, em solução de “stripping”..... 76
4.6.2	Efeito do tempo de “stripping” na resposta de espectroscopia de impedância eletroquímica..... 83
4.6.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica de amostras polarizadas nos potenciais correspondentes aos picos das diversas fases presentes no revestimento..... 84
4.6.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica de amostras em meio de cloreto de sódio e em potencial de circuito aberto, após polarização em solução de “stripping” nos potenciais correspondentes aos picos das diversas fases presentes no revestimento..... 89
<b>5</b>	<b>Discussão geral..... 94</b>
<b>6</b>	<b>Conclusões..... 103</b>
<b>7</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros..... 105</b>
	<b>Referências bibliográficas..... 106</b>

	Página
<b>Tabela 1</b> Composição das fases do revestimento galvanizado por imersão a quente.....	5
<b>Tabela 2</b> Linhas de eletro galvanização no mundo.....	9
<b>Tabela 3</b> Linhas modernas implantadas na siderurgia mundial que produzem "galvanneal".....	10
<b>Tabela 4</b> Composição das fases intermetálicas Fe-Zn do revestimento "galvanneal".....	10
<b>Tabela 5</b> Composição do aço substrato e características do revestimento "galvanneal".....	29
<b>Tabela 6</b> Valores de potencial, tempo para ocorrência e duração dos patamares obtidos em solução de "stripping", para ensaio no potencial de circuito aberto, figura 9.....	42
<b>Tabela 7</b> Valores médios de potencial, tempo para ocorrência e duração dos patamares obtidos em solução de "stripping" a $(20 \pm 2)^\circ \text{C}$ , figura 10.....	43
<b>Tabela 8</b> Concentrações de ferro e zinco de amostras imersas em solução de "stripping" por diferentes períodos.....	47
<b>Tabela 9</b> Potenciais dos patamares obtidos através de polarização galvanostática, comparados a resultados obtidos da literatura.	54
<b>Tabela 10</b> Potenciais das ligas homogêneas, polarizadas a $5 \text{ mA/cm}^2$ .....	54
<b>Tabela 11</b> Potencial dos patamares obtidos a $5 \text{ mA/cm}^2$ .....	55
<b>Tabela 12</b> Composição em ferro e zinco das amostras analisadas após interrupção do "stripping" coulométrico em cada um dos patamares de potencial.....	59
<b>Tabela 13</b> Potenciais dos patamares e associação com as fases Fe-Zn presentes no revestimento "galvanneal" ( $i = 7,5 \text{ mA/cm}^2$ ).....	61
<b>Tabela 14</b> Potenciais correspondentes a picos de corrente, obtidos da figura 17, para taxa de varredura de $0,02 \text{ mV/s}$ .....	62
<b>Tabela 15</b> Comparação entre os resultados deste estudo e os de Besseyrias.....	62

## LISTA DE TABELAS

	<b>Página</b>
<b>Tabela 16</b> Comparação entre os valores de potencial obtidos dos picos das curvas de polarização e dos patamares obtidos por dissolução coulométrica com $i = 7,5 \text{ mA/cm}^2$ .....	63
<b>Tabela 17</b> Evolução das concentrações de ferro e zinco após polarização até os potenciais dos picos das diversas fases.....	68
<b>Tabela 18</b> Evolução da composição de ferro e zinco das amostras polarizadas potencioestaticamente.....	72
<b>Tabela 19</b> Densidade de carga obtida das curvas de polarização potencioestática.....	75
<b>Tabela 20</b> Evolução da composição das lâminas com o potencial.....	82

	Página
<b>Figura 1</b> Esquema das fases do revestimento “galvanneal”.....	12
<b>Figura 2</b> Esquema do processo contínuo de galvanização por imersão a quente incluindo a etapa de recozimento para obtenção do revestimento “galvanneal”.....	15
<b>Figura 3</b> Diagrama de fase ferro-zinco.....	19
<b>Figura 4</b> Esquema do modelo qualitativo proposto por Zhang e Bravo para dissolução do revestimento “galvanneal”.....	24
<b>Figura 5</b> Modelo proposto por Xhoffer para os processos químicos e eletroquímicos que ocorrem durante o “stripping” coulométrico..	26
<b>Figura 6</b> (a) “Flat-cell” modelo K0235 utilizada em parte dos ensaios eletroquímicos. Área exposta ao eletrólito = 0,98 cm <sup>2</sup> ; (b) célula eletroquímica fabricada no laboratório. Área exposta ao eletrólito d= 2,40 cm <sup>2</sup> .....	30
<b>Figura 7</b> Micrografias do aço com revestimento “galvanneal”: (a) e (b) superfície do revestimento; (c) secção transversal. Setas indicam a camada compacta (1), os bastonetes (2), poros (3) e trincas (4).....	38
<b>Figura 8</b> Difratograma do aço “galvanneal” como recebido.....	39
<b>Figura 9</b> Curva de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução 3,42 mol.L <sup>-1</sup> de NaCl e 0,35 mol.L <sup>-1</sup> de ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, a 20°C ± 2°C.....	41
<b>Figura 10</b> Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução 3,42 mol.L <sup>-1</sup> de NaCl e 0,35 mol.L <sup>-1</sup> de ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, a 20°C ± 2°C.....	43
<b>Figura 11</b> Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução 3,42 mol.L <sup>-1</sup> de NaCl e 0,35 mol.L <sup>-1</sup> de ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O à (20 ± 2)°C. Estas curvas foram obtidas durante preparação de amostras para posterior análise por MEV e EDS.....	44
<b>Figura 12</b> Micrografia da superfície da amostra B4 (aço com revestimento “galvanneal”), após 43 horas de imersão em solução de “stripping”.....	44

## LISTA DE FIGURAS

	Página
<p><b>Figura 13</b> (a) Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão para amostras removidas após 18, 24 e 43 horas de imersão em solução de “stripping”; (b) revestimento como recebido; (c) revestimento como recebido, detalhe das trincas e morfologia inicial; (d) superfície após 18 horas de imersão, (e) superfície após 24 horas de imersão e (f) superfície após 43 horas de imersão.....</p>	48
<p><b>Figura 14</b> Curvas de variação do potencial em função do tempo de “stripping” coulométrico, com densidade de corrente de 7,5 mA/cm<sup>2</sup>.....</p>	54
<p><b>Figura 15</b> Curvas de variação de potencial em função do tempo para “stripping” coulométrico com densidade de corrente de 5 mA/cm<sup>2</sup>.....</p>	55
<p><b>Figura 16</b> (a) Curva de variação de potencial em função do tempo de “stripping” coulométrico. Morfologia da superfície: (b) no patamar A; (c) no patamar B; (d) no patamar C; (e) no patamar D e (f) do substrato. Setas indicam onde as análises por EDS foram realizadas.....</p>	56
<p><b>Figura 17</b> (a) Micrografia do aço IF utilizado como substrato para o revestimento “galvanneal” em estudo, após ataque metalográfico; (b) micrografia de amostra de aço como revestimento “galvanneal”, após atingir o último patamar do “stripping” eletroquímico.....</p>	58
<p><b>Figura 18</b> Curvas de polarização anódica potenciodinâmica do revestimento “galvanneal” em solução 3,42 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl e 0,35 mol.L<sup>-1</sup> de ZnSO<sub>4</sub> . 7H<sub>2</sub>O (taxa de varredura de 0,02 mV/s).</p>	62
<p><b>Figura 19</b> Evolução da morfologia do revestimento “galvanneal” durante polarização anódica: (a) HDGA como recebido; (b) HDGA polarizado até - 876 mV<sub>ECS</sub>; (c) HDGA polarizado até - 836 mV<sub>ECS</sub> e (d) HDGA polarizado até - 766 mV<sub>ECS</sub>.....</p>	66
<p><b>Figura 20</b> Micrografias do aço com revestimento “galvanneal” submetido a polarização potenciodinâmica anódica até -876 mV<sub>ECS</sub>. Setas indicam as regiões analisadas por EDS: (a) camada esponjosa; (b) lâminas e (c) substrato.....</p>	67

## LISTA DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 21</b> Curvas de polarização potenciostática para amostras com revestimento “galvanneal” em solução de “stripping” e micrografias após polarização em cada um dos potenciais: (a) e (b) polarizadas a $-876\text{mV}_{\text{ECS}}$ ; (c) e (d) polarizadas a $-836\text{mV}_{\text{ECS}}$ e, (e) e (f) polarizadas a $-766\text{mV}_{\text{ECS}}$ .....	71
<b>Figura 22</b> Difrátogramas do aço com revestimento “galvanneal”: (a) como recebido (HDGA) e de amostras polarizadas potenciostaticamente nos potenciais dos picos das diversas fases do revestimento; (b) polarizada a $-876\text{mV}_{\text{ECS}}$ , (c) polarizada a $-836\text{mV}_{\text{ECS}}$ e (d) polarizada a $-766\text{mV}_{\text{ECS}}$ .....	76
<b>Figura 23</b> Diagramas de Nyquist e de Bode (-ângulo de fase versus logaritmo da frequência com a resistência da solução), para amostras imersas em solução $3,42\text{mol.L}^{-1}$ de NaCl e $0,35\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : (a) e (b) 18 horas de imersão (c) e (d); 24 horas de imersão (e) e (f) e 41 horas de imersão (c) e (f).....	78
<b>Figura 24</b> Diagramas Bode, (-ângulo de fase vs. log. da frequência e $ Z $ vs. logaritmo da frequência descontada a resistência ôhmica), para amostras imersas em solução $3,42\text{mol.L}^{-1}$ de NaCl e $0,35\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : (a) e (b) 18 horas de imersão (c) e (d); 24 horas de imersão (e) e (f) e 41 horas de imersão.....	79
<b>Figura 25</b> Micrografias da superfície de aço com revestimento “galvanneal” submetido a polarização: (a) até $-876\text{mV}_{\text{ECS}}$ ; (b) até $-836\text{mV}_{\text{ECS}}$ e (c) até $-766\text{mV}_{\text{ECS}}$ , mostrando detalhe de produtos de corrosão na forma de lâminas.....	82
<b>Figura 26</b> Diagramas de impedância para as amostras de HDGA (B4 e B7) após 18, 24 e 41 horas de imersão em solução de “stripping”: (a) e (b) Nyquist, $Z_{\text{real}}$ vs. $Z_{\text{imag}}$ ; (c) e (d) Bode fase, -ângulo de fase vs. logaritmo da frequência (com a resistência ôhmica); (e) e (f) Bode fase, -ângulo de fase vs. logaritmo da frequência (sem a resistência ôhmica) e (g) e (h) Bode $ Z $ , módulo de Z vs. logaritmo da frequência.....	85
<b>Figura 27</b> Diagramas de Nyquist: (a) com a resistência ôhmica e (b) descontada a resistência ôhmica.....	86
<b>Figura 28</b> Diagramas e de Bode (-ângulo de fase vs. logaritmo da frequência com a resistência ôhmica), para amostras polarizadas potiodinamicamente em solução de “stripping”: (a) e (b) polarizadas até $-876\text{mV}_{\text{ECS}}$ ; (c) e (d) polarizadas até $-836\text{mV}_{\text{ECS}}$ e (e) e (f) polarizadas até $-766\text{mV}_{\text{ECS}}$ .....	87

---

**LISTA DE FIGURAS**


---

	Página
<b>Figura 29</b> Diagramas de Bode (desconsiderando a resistência ôhmica), para amostras polarizadas até $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ : (a), (b) e (c) $ Z $ vs. log. da frequência; (d), (e) e (f) $-\hat{\text{a}}\text{ngulo de fase vs. logaritmo da frequ\^encia}$ .....	88
<b>Figura 30</b> (a) Micrografia do revestimento “galvanneal” após polarização em solução de “stripping” a $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Diagramas de impedância para amostras imersas em NaCl 3,5%, após polarização a $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ : (b) diagramas de Nyquist; (c) diagramas de Bode ( $-\hat{\text{a}}\text{ngulo de fase vs. logaritmo da frequ\^encia com a resist\^encia da solu\^c\~ao}$ ); (d) diagramas de Bode ( $-\hat{\text{a}}\text{ngulo de fase vs. logaritmo da frequ\^encia descontada a resist\^encia da solu\^c\~ao}$ ) e (e) diagramas de Bode ( $ Z $ vs logaritmo da frequência).	91
<b>Figura 31</b> (a) Micrografia do revestimento “galvanneal” após polarização em solução de “stripping” a $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Diagramas de impedância para amostras imersas em NaCl 3,5%, após polarização a $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ : (b) diagramas de Nyquist, descontada a resistência da solução; (c) diagramas de Bode ( $-\hat{\text{a}}\text{ngulo de fase vs logaritmo da frequ\^encia com a resist\^encia da solu\^c\~ao}$ ); (d) diagramas de Bode ( $-\hat{\text{a}}\text{ngulo de fase vs logaritmo da frequ\^encia descontada a resist\^encia da solu\^c\~ao}$ ) e (e) diagramas de Bode ( $ Z $ .vs log f descontada a resistência da solução).....	92
<b>Figura 32</b> (a) Micrografia do revestimento “galvanneal” após polarização em solução de “stripping” a $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Diagramas de impedância para amostras imersas em NaCl 3,5%, após polarização a $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ : (a) diagramas de Nyquist, descontada a resistência da solução; (b) diagramas de Bode ( $-\hat{\text{a}}\text{ngulo de fase vs logaritmo da frequ\^encia com a resist\^encia da solu\^c\~ao}$ ); (c) diagramas de Bode ( $-\hat{\text{a}}\text{ngulo de fase vs logaritmo da frequ\^encia descontada a resist\^encia da solu\^c\~ao}$ ) e (e) diagramas de Bode ( $ Z $ .vs logaritmo da frequência) descontada a resistência da solução.....	93

## 1.Introdução

A grande concorrência no mercado exige cada vez mais produtos duráveis e de qualidade. No que se refere ao consumo de aço, a aplicação de revestimentos é crescente em diversos segmentos, visando principalmente reduzir os problemas de corrosão[1].

Os revestimentos utilizados precisam ser fortemente resistentes à ação corrosiva do meio e suficientemente impermeáveis para dificultar a penetração de vapor d'água e oxigênio e a chegada destes na superfície do metal. Entre os revestimentos utilizados para proteção do aço estão os de zinco metálico, que são também uns dos mais econômicos na prevenção contra corrosão.

No Brasil o consumo de zinco tem crescido em virtude da entrada de produtos importados que são revestidos e cerca de 55% do zinco consumido no Brasil destina-se a revestimentos[2].

O segmento automotivo é um dos grandes consumidores de aços revestidos com zinco visando atender garantias cada vez maiores de suas carrocerias contra corrosão[2]. Nas últimas décadas, chapas revestidas com zinco por galvanização por imersão a quente e eletrogalvanizadas vêm sendo as mais utilizadas[6,7].

Um fator limitante no uso dos eletrogalvanizados é o custo elevado. Assim, o processo de galvanização por imersão a quente passou por um aprimoramento tecnológico conduzindo ao desenvolvimento do aço com revestimento "galvanneal" que atende às mesmas exigências do aço eletrogalvanizado.

O revestimento "galvanneal" é obtido por recozimento da chapa de aço após imersão em banho de zinco. Quatro fases de intermetálicos Fe-Zn são obtidas: zeta, delta, gama 1 e gama[14].

As características de resistência à corrosão, ductibilidade, formabilidade, soldabilidade e pintabilidade do revestimento "galvanneal"

dependem da morfologia, composição e estrutura das fases. Devido a esta interdependência entre as características do revestimento e as propriedades de interesse tecnológico do material, justifica-se uma caracterização detalhada do revestimento.

O objetivo deste trabalho é, portanto, caracterizar quimicamente, eletroquimicamente e quanto à morfologia um aço "galvanneal" comercial fabricado por indústria nacional.

## **2. Revisão da literatura**

### **2.1 Revestimentos de zinco**

O zinco oferece três formas de proteção:

- uma forte e dura camada de revestimento que protege o metal do contato com o ambiente corrosivo;
- proteção galvânica (sacrificial), quando o revestimento é sujeito a danos mecânicos e o metal base, mais nobre que o zinco, fica exposto ao meio, e,
- ação protetora adicional às menores discontinuidades no revestimento, como resultado da formação de produtos de corrosão acumulados na área danificada, que tendem a formar uma barreira para proteção eletroquímica adicional[1].

De maneira geral os aços revestidos com zinco, “galvanizados” , como são chamados, vêm sendo utilizados há mais de cem anos, e por sua longa história de uso, têm sido estudados e expostos a uma série de meios e ambientes corrosivos[3].

Muitos processos são empregados na aplicação deste revestimento. Cada um atribui uma característica à camada protetora. A seguir serão descritos os processos mais utilizados.

### **2.2 Galvanização por imersão a quente**

O processo de galvanização a quente é um dos mais antigos e considerado um dos mais econômicos. Praticado há quase dois séculos, é de longe o processo mais utilizado para revestimentos de zinco[1,2].

O processo por imersão a quente pode ser realizado em banhos ou em linhas contínuas.

### **2.2.1 Galvanização por imersão a quente – em banhos**

Consiste de duas etapas básicas, preparação da superfície, referindo-se a limpeza do material a ser revestido, e imersão no banho de zinco fundido. Cada uma destas etapas é composta por uma série de operações essenciais para obtenção de um revestimento de qualidade.

O zinco fundido é mantido em uma caldeira a uma temperatura entre 445°C e 460°C. O material é imerso diretamente na caldeira ou passa através de uma cortina de zinco fundido onde é molhado e, quando atinge a temperatura do banho, as reações de interdifusão têm início, resultando em uma série de ligas ferro-zinco.

A porcentagem de ferro diminui nas camadas do revestimento, do substrato até a superfície, onde se tem zinco quase puro. Quando o material é retirado da caldeira e resfriado rapidamente ao ar ou a água, dependendo do tamanho, uma fina camada de zinco permanece sobre as ligas, atribuindo as características de brilho e luminosidade do acabamento galvanizado. A espessura da camada de zinco varia com a velocidade de retirada do banho[1, 3].

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

Quando pintados, os revestimentos galvanizados têm seu tempo de vida aumentado significativamente, pois a barreira de tinta retarda a reação do zinco com o meio[3].

### **2.2.2 Galvanização por imersão a quente- linhas contínuas**

Em 1936, um processo revolucionário para revestimento contínuo por imersão a quente, de bobinas de aço, foi introduzido nos Estados Unidos. Conhecido como Sendzimir, utilizava uma pequena quantidade de alumínio (0,1% a 0,2%) no banho de zinco, diminuindo a formação de ligas ferro-zinco, com ductibilidade suficiente para permitir trabalhar sem danificar o

revestimento. Outros processos contínuos foram mais tarde desenvolvidos e incorporados ao Sendzimir. Atualmente, quase toda chapa de aço galvanizada por imersão a quente é produzida pelo processo contínuo[1].

Neste processo, o aço, após rigorosa limpeza, entra no banho por uma esteira sem fim, e permanece tempo suficiente para que haja o molhamento da superfície e reação com o zinco fundido, permitindo a interdifusão do ferro e zinco, formando as camadas de liga do revestimento[1, 3].

Os banhos têm controle de temperatura e, como no processo por imersão em banho, operam entre 445°C e 460°C. Para manutenção desta faixa de temperatura, utiliza-se gases quentes circulando em volta do banho, ou gás direto, ou ainda, sistemas elétricos de aquecimento[1].

Os desenvolvimentos em galvanização resultaram em melhora da qualidade dos revestimentos através de melhorias nos fluxos de processo, controles de temperatura, técnicas de limpeza, caldeiras maiores e fabricadas com materiais melhores, possibilitando galvanizar peças grandes[1].

As fases formadas, do substrato à superfície do revestimento, tanto no processo de imersão em banhos quanto no processo contínuo, e sua composição em ferro, são apresentadas na Tabela 1.

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

A estrutura do revestimento e sua espessura dependem da composição do aço e de inúmeros fatores controlados pelo galvanizador, como por exemplo, tempo e velocidade de retirada do banho e taxa de resfriamento[1].

Tabela 1 - Composição das fases do revestimento galvanizado por imersão a quente[1, 3].

<b>Fase</b>	<b><math>\eta</math> (eta)</b>	<b><math>\zeta</math> (zeta)</b>	<b><math>\delta</math> (delta)</b>	<b><math>\Gamma</math> (gama)</b>
<b>Fe % (peso)</b>	$\leq 0,03$	5 a 6	7 a 12	21 a 28

### 2.2.3 Eletro galvanizados

O eletro galvanizado é produzido pela eletro deposição de um filme aderente de zinco sobre o substrato metálico. Estes revestimentos não são tão espessos quanto os produzidos por galvanização por imersão a quente e são principalmente utilizados como base para tinta. O zinco puro depositado é altamente dúctil e por sua excelente adesão, o revestimento permanece intacto após inúmeras deformações[1].

A estrutura do revestimento eletro galvanizado é mais homogênea e simples por ser composta de zinco puro. Sua aparência pode variar de acordo com aditivos e tratamentos especiais quando um fino acabamento for necessário. Geralmente são tratados com cromato para melhorar a aparência, reduzir manchamento e retardar a formação de corrosão branca, que ocorre sob condições de alta umidade. Já o tratamento com fosfato, melhora a aderência de acabamentos orgânicos, além de aumentar a resistência à corrosão atmosférica do aço[1].

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

Existem muitas geometrias de células para o processo de eletro galvanização, como a vertical, a horizontal e a radial. Há muitas variações de projeto, no entanto as linhas utilizadas hoje, podem ser classificadas nestes três tipos de células[4].

Dentre os processos para eletro galvanização, o Gravitel tem grande aceitação na indústria do aço. Caracteriza-se por uma célula vertical com caixas de anodo, que ficam vazias e, somente o espaço entre a chapa e o anodo é preenchido com eletrólito, podendo-se revestir um ou os dois lados da chapa. O processo permite ajuste das caixas, dependendo do formato da chapa, e evita sistemas complicados de reparos nas extremidades, e danos no revestimento pelas garras. A alta densidade de corrente ( $15000 \text{ A/m}^2$ ) usada, juntamente com a alta velocidade de fluxo do eletrólito, resulta em finos e densos cristais de zinco sobre a chapa de aço[5].

## 2.3 Aços galvanizados na indústria automotiva

Nos anos 50, os fabricantes de automóveis tinham o desafio de reduzir os problemas de corrosão das carrocerias. A resposta veio através da utilização de chapas de aço revestidas, especialmente as revestidas com zinco, pelo processo de galvanização por imersão a quente. Desde então, o uso de revestimentos de zinco na indústria automobilística, tem aumentado constantemente[6].

Já nos anos 70, as montadoras americanas chegaram à conclusão de que o aço eletrogalvanizado, até então com sua aplicação limitada em virtude do alto custo de processo em relação ao galvanizado por imersão, era o produto ideal para seus veículos. A eletrogalvanização possuía a capacidade de apresentar um revestimento de zinco uniforme e mais fino que o obtido da galvanização por imersão a quente, proporcionando um melhor acabamento dos veículos[6,7].

A demanda da indústria automobilística foi crescente e, de forma a atendê-la, produtores no mundo todo instalaram linhas de eletrogalvanização. A Tabela 2 apresenta um levantamento das linhas de eletrogalvanização em funcionamento em diversas regiões do mundo[4].

No entanto, uma das restrições às chapas eletrogalvanizadas eram os problemas causados durante a soldagem, uma vez que o tempo de vida dos eletrodos de solda utilizados era afetado. Isto ocorria devido à reação entre o cobre do eletrodo e o zinco da chapa, formando ligas Cu-Zn sobre o eletrodo e sobre a superfície soldada[8,9]. A principal desvantagem, todavia, do eletrogalvanizado é o custo elevado.

Nos últimos anos a garantia das carrocerias dos automóveis aumentou. Em países desenvolvidos o tempo de uso de um carro excede 10 anos. Há alguns anos, grandes produtores de automóveis dos EUA anunciaram 10 anos de garantia para perfurações por corrosão, e 5 anos para corrosão estética. Para atender às extensões das garantias, a porcentagem de chapas revestidas utilizadas na fabricação dos veículos vem aumentando de aproximadamente 10%, em 1985, para mais de 70% nos anos 90, tendendo a 95% nos próximos anos. O crescimento do uso de chapas galvanizadas nos

automóveis brasileiros segue padrões internacionais, assim também há tendência ao aumento na porcentagem de chapas revestidas na produção dos automóveis nacionais [2].

Estudos[10-13] avaliaram veículos em circulação com diferentes porcentagens de aços revestidos com zinco e concluíram que de um modo geral a corrosão diminui com o aumento da porcentagem de chapa revestida com zinco utilizada nos veículos.

Um relatório de 2001 do Swedish Corrosion Institute[13], que analisou veículos fabricados entre 1994 e 1997 por montadoras de diferentes nacionalidades, indicou que um dos fatores que conduziram a uma melhora na resistência à corrosão dos veículos avaliados neste período foi o uso de revestimentos metálicos e o aumento na espessura dos mesmos, fornecendo maior proteção.

Paralelamente ao aumento na utilização de chapas revestidas com zinco, principalmente as eletrogalvanizadas, foram conduzidos estudos visando o desenvolvimento tecnológico do processo de imersão a quente, em busca de uma reação ao crescimento do uso das chapas produzidas por eletrogalvanização. O produto foi aprimorado quanto às características de conformabilidade, soldabilidade e pintabilidade, para voltar a disputar o mercado automotivo com os eletrogalvanizados.

## **2.4 Aços “galvanneal”**

Na retomada da utilização de aços galvanizados por imersão a quente, o revestimento “galvanneal” desempenha papel importante. Em busca de garantias cada vez maiores da resistência à corrosão para as carrocerias dos automóveis, tornou-se necessário o aumento do peso do revestimento eletrogalvanizado ou sua utilização nos dois lados da chapa, elevando o custo de produção. Neste momento, o “galvanneal”, produzido por imersão a quente, atraiu a atenção das indústrias siderúrgicas e montadoras. Algumas das linhas mais modernas da siderurgia mundial, já produzem o revestimento “galvanneal” para diversos mercados, como mostra a Tabela 3[7].

Tabela 2 – Linhas de eletro galvanização no mundo

Empresa	Ano de partida	Capacidade (ton/mês)	Tipo de depósito
Armco 2	1991	-	Zn, liga Zn
Bethlehem	1987	-	Zn, Zn-Ni
I/N Kote	1991	33 300	Zn, Zn-Ni
LSE, LTV/Sumitomo	1986	33 300	Zn
LTV Steel	1991	30 000	Zn, liga Zn
National Steel	1987	-	Zn, Zn-Fe
USS Gary Works	1976	35 500	Zn
USX/Rouge Steel	1987	58 300	Zn, liga Zn
Kawasaki Steel	1987	30 000	Zn, liga Zn
Kobe steel	1986	30 000	Zn, liga Zn
Nippon steel	1983	30 000	Zn, liga Zn
Nishin steel	1986	12 000	Zn, liga Zn
NKK	1983	30 000	Zn, liga Zn
Sumitomo Metal	1988	15 000	Zn, liga Zn+revest. orgânico
Ewald Giebel	1983	-	Zn
Hoesch Stahl	1986	-	Zn
ILVA	1987	-	Zn, ZnCrO <sub>x</sub>
Krupp Stahl	1987	-	Zn
Persud	1988	-	Zn
SIDMED	1986	-	Zn
Sollac	1986(modernizada)	-	Zn, Zn-Ni
Stahlwerk Peine- Salzgitter	1987	-	Zn
Thyssen Stahl	1987	-	Zn
Voest-Alpine	1985	-	Zn, Zn-Ni
Zincor	1983	60	Zn, ZnCrO <sub>x</sub>

Tabela 3 – Linhas modernas implantadas na siderurgia mundial que produzem “galvanneal”[7]

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

O produto resulta do recozimento da chapa revestida de zinco, onde ocorre uma interdifusão do ferro e do zinco, convertendo o revestimento de zinco em quatro fases de liga Fe-Zn distintas. Da morfologia, composição e estrutura das fases, dependem as características de resistência à corrosão, ductibilidade, formabilidade, soldabilidade e pintabilidade do “galvanneal”[14 -16].

Segundo a literatura[17,18], as fases obtidas desde a superfície externa do revestimento até o substrato são as apresentadas na Tabela 4 e ilustradas na Figura 1.

Tabela 4 – Composição das fases intermetálicas Fe-Zn do revestimento “galvanneal”[17].

Fase	$\zeta$ (zeta)	$\delta$ (delta)	$\Gamma_1$ (gama)	$\Gamma$ (gama)
Fe % (peso)	6 a 7	8 a 13	19-24	18 a 31

A presença de cada fase ferro-zinco no revestimento controla a performance do material revestido de diferentes modos. A fase gama é geralmente uma fina camada dura e tem a maior concentração de ferro de todas as quatro fases. É portanto, a mais fácil de soldar mas, a mais dura para

conformar, e sua resistência à corrosão é baixa. Aumentando a espessura da fase gama, tem-se um revestimento mais duro mas, acredita-se que isto promova trincamento, esfarelamento e lascamento do “galvanneal”. A resistência à corrosão e conformabilidade melhoram para as fases com mais zinco. Alguns autores citam como ideal o revestimento “galvanneal” com uma grande espessura de fase zeta[19]. No entanto, outros atribuem os problemas de adesão, conformabilidade e soldabilidade ao aumento da espessura desta fase[14,20]. A fase delta é a mais dúctil e resistente à corrosão. Para garantir a boa formabilidade do “galvanneal” é necessário reduzir tanto quanto possível as fases zeta e gama, tendo como predominante a fase delta[21]. Desta forma, o revestimento “galvanneal” comercial, satisfatório para a indústria automobilística, é constituído principalmente da fase intermetálica delta e as melhores propriedades do revestimento são conseguidas com teores de ferro entre 10 e 11% no mesmo[14,22].

Uma forma de controlar o crescimento de algumas fases é através da adição de alumínio. A presença de alumínio no banho de zinco forma compostos de ferro e alumínio e retardam o crescimento das fases ferro-zinco[21].

Estudo utilizando curvas de dissolução coulométrica[15] indicou “patamares” menores para a fase gama nas amostras onde o banho continha maior concentração de alumínio. Também concluiu que o ferro contido no “galvanneal” diminui com o aumento do alumínio no banho[15].

Cook e Coddington[23,24] citam em seus trabalhos a possibilidade de supressão das fases zeta e gama devido à adição de alumínio nos banhos de zinco no processo comercial dos revestimentos “galvanneal”. Na prática, entre 0,1 e 0,3% de Al é adicionado ao banho de galvanização para inibir tais fases[29]. Esta inibição ocorre devido à seletividade da reação entre o ferro e o alumínio, retardando a reação entre Fe-Zn[23].

Outro fator referente ao controle na formação das fases zeta e gama foi observado por Kanamura e Nakayama[21]. Estes autores sugeriram que a taxa de aquecimento durante o processo “galvannealing” deve ser tão alta quanto possível para limitar o crescimento de tais fases, indesejadas no revestimento.

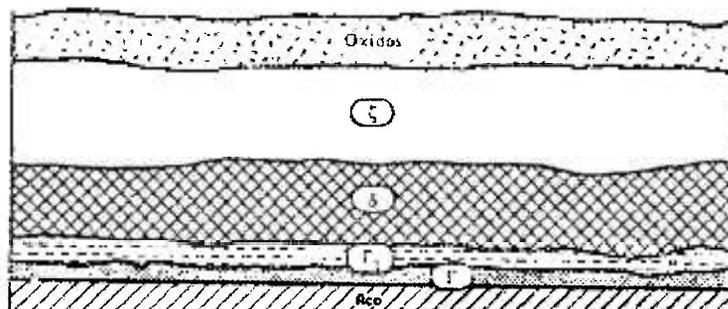


Figura 1 – Esquema das fases do revestimento “galvanneal” [18].

Um grande salto foi dado por vários setores industriais ao substituírem os revestimentos de Zn por ligas de zinco, entre elas o Fe-Zn, principalmente no setor automobilístico. As vantagens destes revestimentos são os mecanismos de proteção por barreira associados à proteção catódica. Estes revestimentos conferem boa ductilidade, maleabilidade, resistência à corrosão, além de melhora na soldabilidade, que era um dos problemas da utilização dos eletro galvanizados[16,25].

No que se refere à pintabilidade, uma maior resistência pode ser conseguida quando uma boa adesão da tinta é alcançada[11]. A soldabilidade e resistência à corrosão após pintado aumenta significativamente quando são utilizadas ligas Fe-Zn[26].

O aumento do uso do “galvanneal” se deu principalmente por suas características de resistência à corrosão e soldabilidade. Este revestimento apresentou um aumento no tempo de vida dos eletrodos de solda. Estudos mostraram que os intermetálicos formados permanecem na ponta do eletrodo sem difundirem-se para a superfície soldada[8,9,27,28]. Além disto, é mais difícil para os intermetálicos ferro-zinco ligarem-se ao cobre do eletrodo de solda, aumentando assim o tempo de vida do mesmo[29].

Na indústria automotiva a pintabilidade do “galvanneal” apresentou-se superior à do galvanizado comum, auxiliando na resistência à corrosão[29].

O aço eletro galvanizado é um revestimento de zinco tradicional que vem sendo utilizado por muitas décadas. Já o uso do “galvanneal” é mais recente. No início o revestimento “galvanneal” era aplicado em regiões não expostas e atualmente está sendo desenvolvido para partes externas, particularmente nas carrocerias dos automóveis, tanto pelos benefícios

tecnológicos quanto por razões econômicas[27,28]. Além do interesse pelas características de soldabilidade, pintabilidade e resistência à corrosão, o aço “galvanneal” possui baixo custo de produção[9,11,30].

O mercado do revestimento “galvanneal” cresceu continuamente nos anos 90. Tomando como exemplo uma das siderúrgicas que fabricam o tal aço, foi observado que mais de 60% das vendas do produto até 1996 destinaram-se ao setor automotivo e estas continuaram crescendo até 2000[7].

De um modo geral, os aços revestidos com Fe-Zn vêm sendo utilizados já há algum tempo, principalmente por montadoras japonesas, como Honda, Toyota e Mitsubishi, que só utilizam este tipo de aço revestido[13]. As montadoras européias ainda têm algumas restrições no que se refere à estampagem, pelo fato de ocorrer maior desprendimento de zinco na prensa que o eletrogalvanizado, e também quanto à pintura devido ao efeito “casca de laranja”, que estas montadoras atribuem ao “galvanneal”. Tanto o desprendimento de zinco quanto o problema da pintura podem ser contornados. Na estampagem, a redução do peso do revestimento evita o desprendimento de zinco, e o efeito “casca de laranja” pode ser melhorado na pintura. Este último efeito também é atribuído pela siderúrgica à qualidade do aço substrato, que uma vez sendo boa, não acarretará problemas com o revestimento e, conseqüentemente, com a pintura [9].

Quanto a outras montadoras, como FORD e General Motors, estas estão migrando para a utilização de “galvanneal”, e a FIAT encontra-se em fase final de testes[9].

A partir do interesse em sua aplicação, diversos estudos vêm sendo realizados com o revestimento “galvanneal” visando avaliar seu desempenho e resistência à corrosão. Um estudo realizado com materiais revestidos com zinco em juntas sobrepostas para automóveis, concluiu que a corrosão, quando o revestimento é o “galvanneal”, é mais moderada[27].

Quando testado por ensaio de névoa salina (ASTM B117), as amostras pintadas revelaram bom desempenho. Isto pode ser explicado em termos de melhor adesão da tinta, em combinação com o mais nobre potencial de corrosão do “galvanneal” em relação ao do zinco puro[16]. As ligas ferro-zinco corroem a uma taxa menor que o zinco puro. A menor taxa de corrosão e

a boa adesão da tinta são os dois fatores principais que tornam o aço com revestimento “galvanneal” mais resistente que o galvanizado comum e que o eletrogalvanizado[16].

As propriedades do revestimento “galvanneal” estão fortemente relacionadas às fases presentes no revestimento, que variam de acordo com a composição e a textura superficial do substrato, com a composição do banho de Zn e as condições de operação[2]. Desta forma, torna-se muito importante ter ferramentas para controle do processo durante a formação das fases.

#### **2.4.1 Processo “galvannealing”**

O processo “galvannealing” ocorre em três estágios. No primeiro, a tira passa por um forno de pré-aquecimento, em seguida por um forno de aquecimento direto, com tubos radiantes, então por uma zona de resfriamento a jato de gás, e finalmente uma zona de resfriamento controlado. No segundo estágio, a tira é submetida a um banho de zinco e secagem do revestimento, com regulagem automática de peso do revestimento, com total controle de espessura dos dois lados da chapa. A tira segue então para o recozimento e resfriamento controlado. Finalmente, a tira passa por uma laminação de encruamento e de desempenamento sob tensão, que vão conferir propriedades mecânicas, qualidade superficial adequada e a forma da tira. Um processo opcional de eletrodeposição de camada superior, para melhorar a aparência e conformabilidade do “galvanneal”, pode também ser empregado[7, 31].

Diversos fatores metalúrgicos são importantes na cinética do enriquecimento de ferro do revestimento, dentre estes fatores estão[29]:

- teor de Al do banho,
- substrato,
- peso do revestimento,
- temperatura do banho,
- temperatura de entrada da chapa no banho de zinco,
- velocidade da chapa,
- ciclo térmico no forno de “galvannealing”.

Marder[29], em sua revisão sobre revestimentos de zinco, apresenta um esquema do processo de galvanização por imersão a quente, incluindo o forno de recozimento para produção do revestimento “galvanneal”, como mostra a Figura 2.

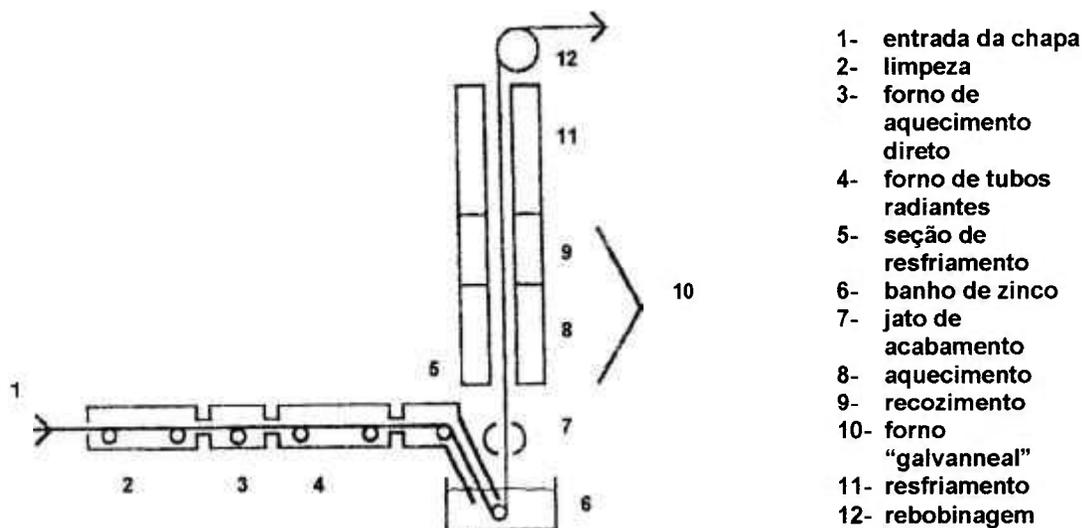


Figura 2: Esquema do processo contínuo de galvanização por imersão a quente incluindo a etapa de recozimento para obtenção do revestimento “galvanneal”[29].

A maior parte da espessura da camada forma-se no período inicial e depois torna-se lenta. A velocidade de imersão e remoção também afetam a espessura e uniformidade da camada, assim, a imersão deve ser rápida e a remoção lenta e constante. Quanto ao resfriamento, se a velocidade for baixa a reação das fases gama, delta e zeta continuam[2,29].

Este processo é contínuo e a imersão à quente da chapa é feita a cerca de 465°C. O recozimento se dá entre 475°C e 600°C, por tempo que varia de acordo com o fabricante. Isto permite a interdifusão do ferro e do zinco, e forma um revestimento de 6 a 11 micrometros, contendo as quatro fases mencionadas anteriormente. A qualidade e as características do revestimento “galvanneal” são principalmente influenciadas pelo total de ferro e respectiva quantidade deste elemento em cada fase. Isto é controlado por vários fatores, incluindo temperatura e tempo de recozimento, a química do banho de zinco e o tipo de aço utilizado[10,14].

As características do revestimento “galvanneal” são afetadas pela quantidade de ferro contida no mesmo, que por sua vez é afetada pela quantidade de alumínio no banho e pelo tipo de substrato utilizado[10]. Alumínio é colocado no banho para suprimir o desenvolvimento da fase gama e zeta, conforme já citado.

Além da composição do banho de zinco e condições de operação, a camada de liga varia de acordo com a composição e a textura superficial do substrato[2]. Dentre os aços que recebem o revestimento “galvanneal” estão os “interstitial free” (IF), que formam um dos maiores grupos de aços conformáveis para a indústria automotiva[29,32]. Estes aços podem conter como elementos de liga apenas Nb, Ti ou Ti-Nb [10,24,32]. A mistura dos dois elementos fornece ao aço IF uma combinação das melhores propriedades de cada um deles, tornando-o o substrato ideal para operações de imersão a quente e para o processo “galvannealing”[32].

Chang et al[15] citam que nestes substratos (IF), a difusão do ferro ocorre mais rapidamente, formando camadas de fase gama mais espessas. Assim, indicam temperaturas menores para o recozimento do revestimento quando são utilizados substratos IF (Ti/Nb ou Ti). Também citam que o processo de difusão do ferro é controlado por temperatura e tempo de recozimento.

Um outro estudo[20] constatou que em um aço IF, um revestimento com uma estrutura de três fases é obtido, sendo gama na interface com o aço, gama 1 e delta juntas como uma segunda camada e, finalmente uma fase delta espessa, na parte mais externa. A fase zeta foi ocasionalmente observada na superfície.

#### **2.4.2 Fases do revestimento “galvanneal”**

Conforme descrito anteriormente, o revestimento “galvanneal” é formado por quatro fases de liga Fe-Zn, como indicam o diagrama de fases ferro – zinco da Figura 3 e a Tabela 4. As fases de intermetálicos são zeta (monoclínica), delta (hexagonal), gama 1 (cúbica de face centrada) e gama

(cúbica de corpo centrado) e não ocorrem perfeitamente delimitadas, como apresentado no esquema da Figura 1[25,33,34].

Pode-se observar na Tabela 4 que a composição das fases gama e gama 1 não permitem uma diferenciação entre si por análise química.

Lin et al[36] citam que a técnica de difração de raios – X falha ao identificar a existência de camadas finas de intermetálicos próximas ao substrato e que a espessura das camadas não é corretamente estimada pelo “stripping” eletroquímico. Distinguir as fases gama e gama1 é considerado problemático por alguns autores devido à similaridade cristalográfica das mesmas[36]. A técnica reportada na literatura[30,37] que permite a diferenciação destas fases é a microscopia eletrônica de transmissão. Os autores[36] também citam que a fase delta é predominante no revestimento analisado.

Mesmo considerando a grande correlação da performance do “galvanneal” com sua microestrutura, o sucesso dos estudos deste revestimento é limitado pela falta de detalhamento da microestrutura da mesma[36].

A espessura total do revestimento “galvanneal” varia entre 6  $\mu\text{m}$  e 11  $\mu\text{m}$ . O revestimento é irregular e trincado, consistindo de um emaranhado de grãos colunares que crescem do interior do revestimento para a superfície[28,34].

Durante o processo “galvannealing” as reações são extremamente rápidas e algumas delas ocorrem em menos de um segundo. As fases eta e zeta desaparecem gradualmente com o aumento da temperatura de processo, acima de 500 °C[26].

Lin e Meshii[20] citam que diferentes condições térmicas resultam em diferentes misturas de fase com uma mesma taxa de Fe no revestimento. Além disso indicam que a composição química do substrato afeta as reações do “galvanneal”, qualitativamente e quantitativamente. Estes autores[20] sugerem que um revestimento “galvanneal” de ótima performance teria a fase gama 1 na interface e a fase delta, com uma quantidade moderada de ferro, como fase mais externa. Citam ainda que muitos parâmetros microestruturais podem ser controlados através das técnicas e ferramentas disponíveis.

Como se pode observar diversas são as variáveis envolvidas na produção do aço “galvanneal”. A obtenção da estrutura e propriedades desejadas é complexa.

Marder[29] apresenta uma classificação para o revestimento “galvanneal” de acordo com as fases formadas:

- tipo 0 : revestimento subligado contendo predominantemente fase zeta ( $\zeta$ );
- tipo 1 : revestimento ótimo com menos de 1  $\mu\text{m}$  de fase gama ( $\Gamma$ ) interfacial e uma sobrecamada contendo fase delta ( $\delta$ ), com uma pequena quantidade de fase zeta ( $\zeta$ ) misturada;
- tipo 2 : revestimento superligado com a camada gama > 1  $\mu\text{m}$  e uma sobrecamada contendo fase delta com trincas no plano basal perpendicular à interface revestimento/substrato e com uma ocasional camada zeta mais externa.

Pode-se concluir que ainda que seja considerado o diagrama de fases Fe-Zn, é necessário caracterizar o revestimento após sua obtenção[38]. Nesta caracterização inicial do revestimento é importante avaliar a textura do material, a morfologia da superfície e a composição em ferro e zinco do revestimento, que influenciam fortemente a resistência à corrosão e demais propriedades do mesmo[27]. O revestimento classificado por Marder[29] como tipo 1 é o considerado ideal para atender as aplicações a que se destina, e também é o mais próximo daquele sugerido por Lin e Meshii[20].

Um estudo[38] cita que a estampabilidade do “galvanneal” pode ser afetada negativamente quando a concentração de ferro presente no revestimento ultrapassa 11%, e a fase gama forma-se na interface substrato-revestimento.

Angeli et al [39] também mencionam que as propriedades do revestimento “galvanneal” são afetadas pelas fases formadas, e consideram a importância do controle da formação das fases e das variáveis de processo nas características deste revestimento. A caracterização das fases por aqueles autores[39] foi feita por difração de raios – X de baixo ângulo, de forma a analisar espessuras menores que a difração usual, podendo caracterizar fases

menos espessas e mais superficiais. Segundo os mesmos autores[39], a preparação das amostras mecanicamente ou por dissolução eletroquímica são ferramentas importantes para caracterização das fases do revestimento.

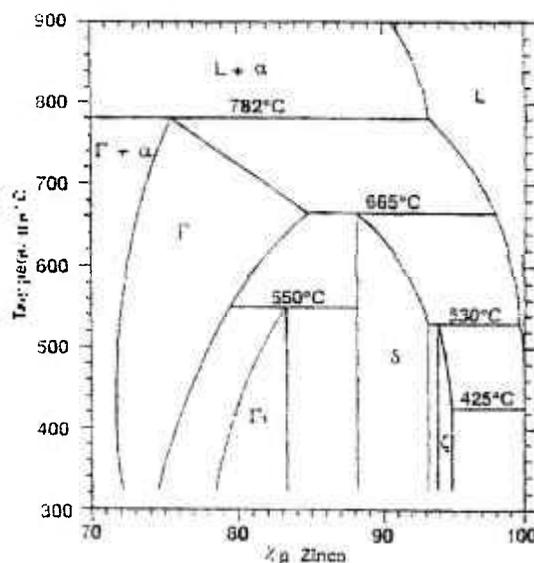


Figura 3 – Diagrama de fase ferro-zinco [29].

Os mesmos autores[39] distinguiram as morfologias da fase zeta e delta, sendo a fase zeta caracterizada por uma morfologia em forma de pilares, enquanto a fase delta formaria cristaltos menores, sendo mais compacta. Conforme já mencionado, é difícil distinguir a fase gama da fase gama 1 pelas técnicas mais usuais. Todavia a literatura[38] indica que quanto mais espesso o revestimento, mais espessa é a fase gama. Segundo aqueles autores[39] a existência de zinco puro na superfície pode ser reconhecida através das grandes diferenças de erosão, em muitos casos representadas por buracos.

Townsend et al[33] utilizaram espectroscopia Mössbauer, entre outras técnicas, para identificar as fases e indicam a espectroscopia Raman como técnica apropriada para caracterizar a fase zeta.

Cook et al[34,40] caracterizaram as fases de aço “galvanneal” comercial por espectroscopia Mössbauer e constataram a dificuldade em separar as fases gama e gama 1, conforme já citado por Angeli et al [39]. Nos revestimentos analisados por aqueles autores[34,40] a fase delta era predominante, e quando esta fase continha baixa concentração de ferro, a

micrografia permitia visualizar uma fase rugosa mais externa, atribuída por estes autores à fase zeta. Com o aumento da concentração de ferro na fase delta a fase zeta não foi detectada.

Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi aplicada por alguns autores[30] para caracterizar as fases gama, gama 1 e delta. Lin et al[37], utilizando tal técnica identificaram as fases do revestimento “galvanneal” e observaram que a fase delta é predominante nos revestimentos comerciais com morfologia de grão retangular que cresce na direção perpendicular ao substrato de aço. Quanto à fase gama é geralmente observada próxima ao substrato disposta em grãos colunares. Também sugeriram que a morfologia da superfície não é um indicador válido do desempenho real do revestimento, uma vez que, a mesma morfologia não necessariamente garante a mesma distribuição de fase nem estrutura cristalina idêntica na mesma fase.

É possível perceber que diversas técnicas podem ser aplicadas na caracterização das fases do revestimento “galvanneal”, cada uma destas técnicas adequa-se mais à caracterização de determinadas fases. Entre estas, as técnicas eletroquímicas têm grande destaque, como será descrito a seguir.

### **2.4.3 Caracterização eletroquímica das fases intermetálicas ferro-zinco no revestimento “galvanneal”.**

Os estudos da composição e da estrutura das camadas intermetálicas do revestimento “galvanneal”, conduzidos por alguns autores, estão voltados para a determinação das propriedades do processo de obtenção destes revestimentos. Estes estudos utilizam diversas técnicas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios - X, associadas às técnicas eletroquímicas, para auxiliar na caracterização dos intermetálicos Fe-Zn[15,18,41-43].

Para a caracterização eletroquímica das ligas Zn-Fe, vem sendo utilizado, há pelo menos cinco décadas, o “stripping” eletroquímico, também chamado “stripping” coulométrico ou galvanostático. O princípio básico desta

técnica consiste na dissolução preferencial das fases mais ricas em zinco, com as diversas fases do revestimento sendo consumidas de forma sequencial. As diferentes fases intermetálicas do revestimento possuem potenciais eletroquímicos distintos, e estes aparecem como “patamares” ou como mudança na inclinação nas curvas de variação de potencial versus tempo, em uma solução eletrolítica contendo  $0,35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $3,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$  [18,41- 43].

Segundo Zhang e Bravo[41], se uma relação entre a estrutura morfológica e as curvas galvanostáticas de revestimento “galvanneal” pudesse ser estabelecida, a técnica do “stripping” coulométrico poderia ser usada de forma muito mais simples para caracterizar revestimentos Fe-Zn, pois esta não requer muito tempo para preparação da amostra. Todavia, esta correlação tem sido inadequada.

Zhang e Bravo [41] investigaram a influência de alguns parâmetros utilizados no “stripping”, como a composição e pH do eletrólito, densidade de corrente e temperatura, sobre as curvas de variação do potencial com o tempo, obtidas do “stripping” galvanostático. O objetivo daqueles autores[41] era otimizar as condições de operação e, conseqüentemente, melhorar a correlação entre os “patamares” de potencial obtidos e as características do revestimento. Concluíram que a presença de íons zinco na solução melhora a resolução dos “patamares” de algumas fases, e que íons cloreto em alta concentração, em torno de  $3,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , separam melhor estes “patamares”. Densidades de corrente inferiores a  $25,4 \text{ mA/cm}^2$  e temperaturas em torno de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  foram sugeridas. Segundo aqueles autores[41], aparentemente, o controle por ativação é uma condição importante para o “stripping”. Assim, quanto ao pH, se o ensaio for realizado com solução dentro da faixa onde pode ocorrer passivação do zinco, o “stripping” pode deixar de ser controlado por ativação.

Besseyrias et al[18], trabalhando com densidades de corrente inferiores às sugeridas por Zhang e Bravo[41], confirmaram a influência do aumento do pH e da composição do eletrólito, com relação a íons zinco e cloreto, na dissolução coulométrica das camadas. Também apresentaram

resultados de polarização potenciodinâmica com picos que surgem a potenciais que coincidem com os potenciais obtidos da dissolução coulométrica.

Em outro trabalho, Besseyrias et al[42] considerando que os “patamares” sucessivos de potencial obtidos na dissolução anódica não são característicos de uma única fase do “galvanneal”, avaliaram ligas puras e homogêneas por medidas do potencial em função do tempo, além de polarização galvanostática anódica e polarização potenciodinâmica anódica, visando comparar as propriedades eletroquímicas obtidas com aquelas geradas do revestimento multicamada durante o “stripping” eletroquímico, em solução cloreto-sulfato. Aqueles autores[41] propuseram mecanismos de dissolução para as fases, e indicaram a que potenciais estas dissoluções ocorreriam. A dissolução coulométrica foi sugerida como técnica para identificação de zinco puro ou de camada gama de ferro-zinco espessa, podendo qualificar o revestimento “galvanneal”.

Chang et al[15] utilizando a dissolução coulométrica obtiveram “patamares” maiores para a fase gama quando o substrato era aço “IF” em comparação ao aço acalmado ao alumínio.

Alguns trabalhos[39,44] consideram que a espessura das fases pode ser obtida pela lei de Faraday e que, caso haja zinco puro sobre a fase zeta, esta última não é dissolvida até que todo o zinco seja consumido. Já outros estudos[9,36] citam que a estimativa da espessura das camadas não é corretamente estimada pelo “stripping” eletroquímico.

Conforme citado por Besseyrias[18], o revestimento “galvanneal” sendo formado por diferentes fases, quando o eletrólito entra em contato com tais fases há a formação de células galvânicas e a dissolução da fase mais ativa. A porosidade do revestimento permite a entrada do eletrólito e a precipitação dos produtos de corrosão.

Os revestimentos “galvanneal” apresentam trincas originadas do processo de recozimento[45]. O consumo das fases mais ricas em zinco durante o “stripping” eletroquímico promove o alargamento das trincas ao redor das fases menos ativas. A dissolução das fases ocorreria simultaneamente e os patamares de potencial não corresponderiam à dissolução de uma única

fase, e portanto impossibilitariam a determinação da espessura das várias fases pela lei de Faraday[18].

Elias e Vela[38] acreditam não ser possível identificar o potencial de dissolução de cada fase a partir dos “patamares” de potencial. Segundo aqueles autores[38] o método galvanostático para identificação das fases do revestimento “galvanneal” deve ser associado a outras técnicas. Assim, utilizaram o “stripping” eletroquímico no preparo das amostras para caracterização através da técnica de difração de raios – X de baixo ângulo. Outros autores também associaram estas duas técnicas para caracterização do revestimento[38,44,46]. Em um destes estudos, Angermayer et al[44] utilizando difração de raios – X e “stripping” coulométrico obtiveram valores de potencial próximos para as fases zeta e delta no revestimento “galvanneal”. Além disto, citam a presença de uma pseudo fase gama com potencial entre  $-665 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-690 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Estes autores[44] não conseguiram diferenciar a presença da fase gama no revestimento, uma vez que os picos da fase gama 1 e da fase gama, aparecem sobrepostos.

Análise por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios – X também foram utilizadas por Angeli et al[39] após preparo das amostras por “stripping” eletroquímico. Os autores chamam a atenção para a importância da preparação da amostra para a obtenção de melhores resultados e não distinguiram entre as fases zeta e delta e entre as fases gama e gama1 através dos ensaios realizados.

Besseyrias et al[42] avaliaram ligas homogêneas Fe-Zn, preparadas separadamente em laboratório e observaram que os potenciais das fases zeta e delta eram muito próximos e com base nestes resultados, concluíram que a utilização do “stripping” coulométrico para distinguir estas fases não é a técnica mais adequada. Já para a fase gama, cujo potencial de dissolução se diferenciava mais das outras duas fases, propôs que esta técnica poderia ser indicada.

Zhang e Bravo[41] propuseram um modelo qualitativo para a dissolução do revestimento “galvanneal” durante o “stripping” eletroquímico, o qual será discutido a seguir. No início do “stripping” a superfície é relativamente lisa. Uma vez que as fases mais ricas em zinco dissolvem preferencialmente, e

que o revestimento já contém inicialmente algumas trincas e poros, o eletrólito pode penetrar no revestimento e a dissolução pode ocorrer em todas as direções, Figura 4 (a). Uma vez que as diversas fases da liga têm diferentes concentrações de ferro e estruturas cristalinas, elas dissolvem a diferentes taxas e em potenciais específicos. A dezincificação causa um acúmulo de átomos de ferro na superfície em dissolução, Figura 4 (b). Estes processos tornam o material muito poroso. Além disto, a deposição das partículas de ferro e a penetração do eletrólito no revestimento pode levar à perda do revestimento em algumas áreas, deixando a superfície com seções isoladas de revestimento, Figura 4 (c). As Figuras 4 (d) e 4 (e) apresentam a deposição de produtos de dissolução durante o “stripping” eletroquímico.

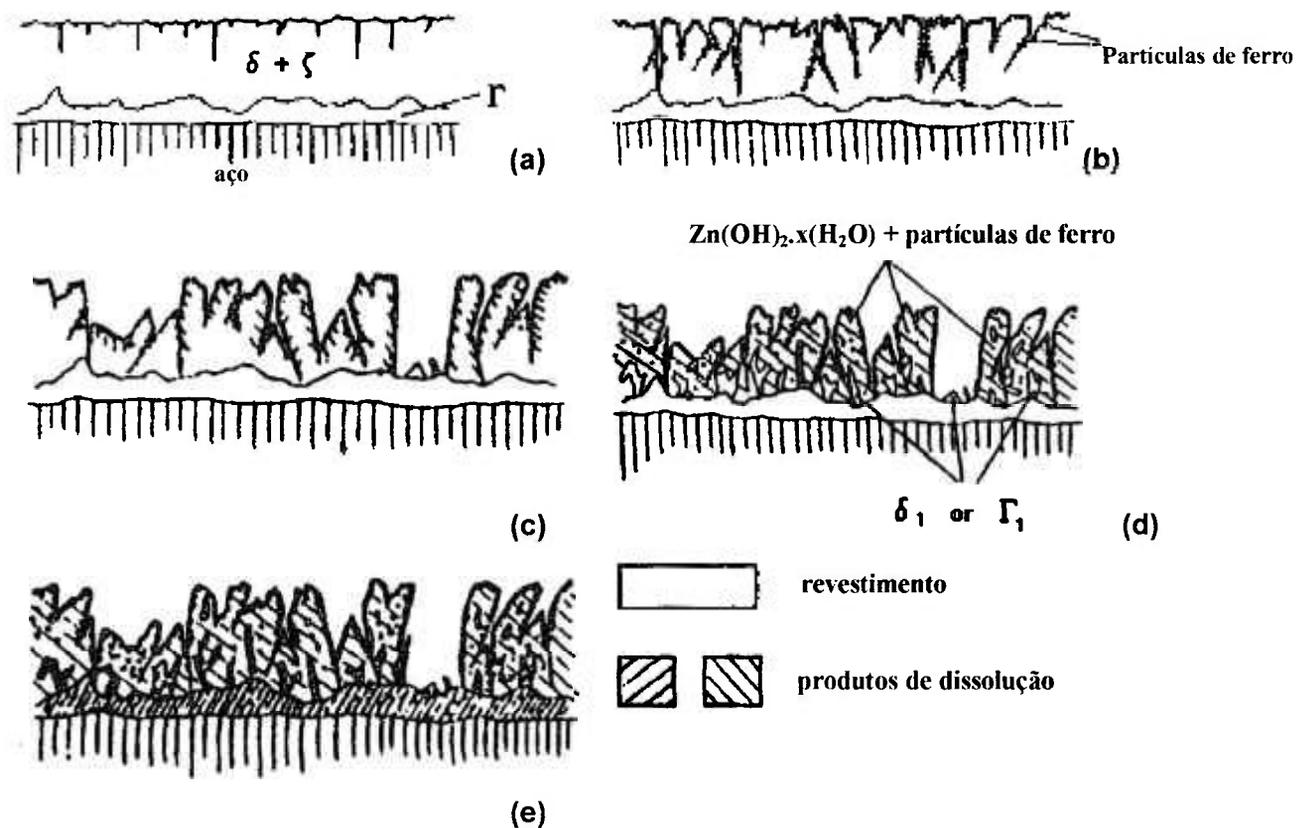


Figura 4 – Esquema do modelo qualitativo proposto por Zhang e Bravo[41] para dissolução do revestimento “galvanneal”.

Um outro modelo foi proposto por Xhoffer et al[45] e este é ilustrado na Figura 5. Segundo aqueles autores[45] durante o “stripping” vários processos químicos e eletroquímicos ocorrem simultaneamente. Supondo que

o revestimento seja composto de fase delta e gama e que trincas estejam presentes, no início do “stripping” ocorre a oxidação do Zn, Figura 5 (a). À medida que a dissolução ocorre, a superfície torna-se pobre em zinco, e ferro acumula-se na superfície, inibindo parcialmente a continuidade da reação de dissolução do zinco. A dissolução do ferro torna-se então uma reação competitiva. Devido ao deslocamento galvânico, Zn será oxidado e íons  $\text{Fe}^{2+}$  serão reduzidos, com a redeposição de ferro metálico na superfície. As reações de redução do oxigênio dissolvido e redução da água fornecem íons hidroxila, Figura 5 (b), e a deposição de hidróxidos de ferro e zinco na superfície é muito provável. Na presença de íons cloreto, outras reações de zinco e ferro também tornam-se possíveis, Figura 5 (c).

Zhang e Xhoffer [41,45] também citam em seus estudos a presença de um filme preto que ocorre na superfície das amostras durante o “stripping” eletroquímico. Segundo Zhang[41] este filme seria formado por partículas de ferro e sais de zinco. Durante o ensaio a superfície começa a ficar preta indicando o início da formação do filme. Xhoffer[45] ainda cita que este filme não pode ser removido enquanto a camada gama não for dissolvida. Quanto à composição do filme preto, estes autores[41,45] sugerem tratar-se de uma combinação de diferentes óxidos e hidróxidos de Zn e Fe e possivelmente ferro metálico. Tal filme também foi notado por Besseyrias[42] em seu estudo de ligas Fe-Zn homogêneas. Este autor atribuiu a formação do filme aos clorohidroxissulfatos de zinco que podem ser encontrados como produtos de dissolução do zinco em meios ricos em cloreto e sulfato, como é o caso do eletrólito em questão[47,48].

Segundo a literatura[18,41,42], os “patamares” de potencial fornecem poucas informações quantitativas sobre as ligas do revestimento. A literatura também adverte que o uso do “stripping” galvanostático deve ser feito com cautela e que tais medidas são perigosas para a identificação das fases do revestimento “galvanneal”.

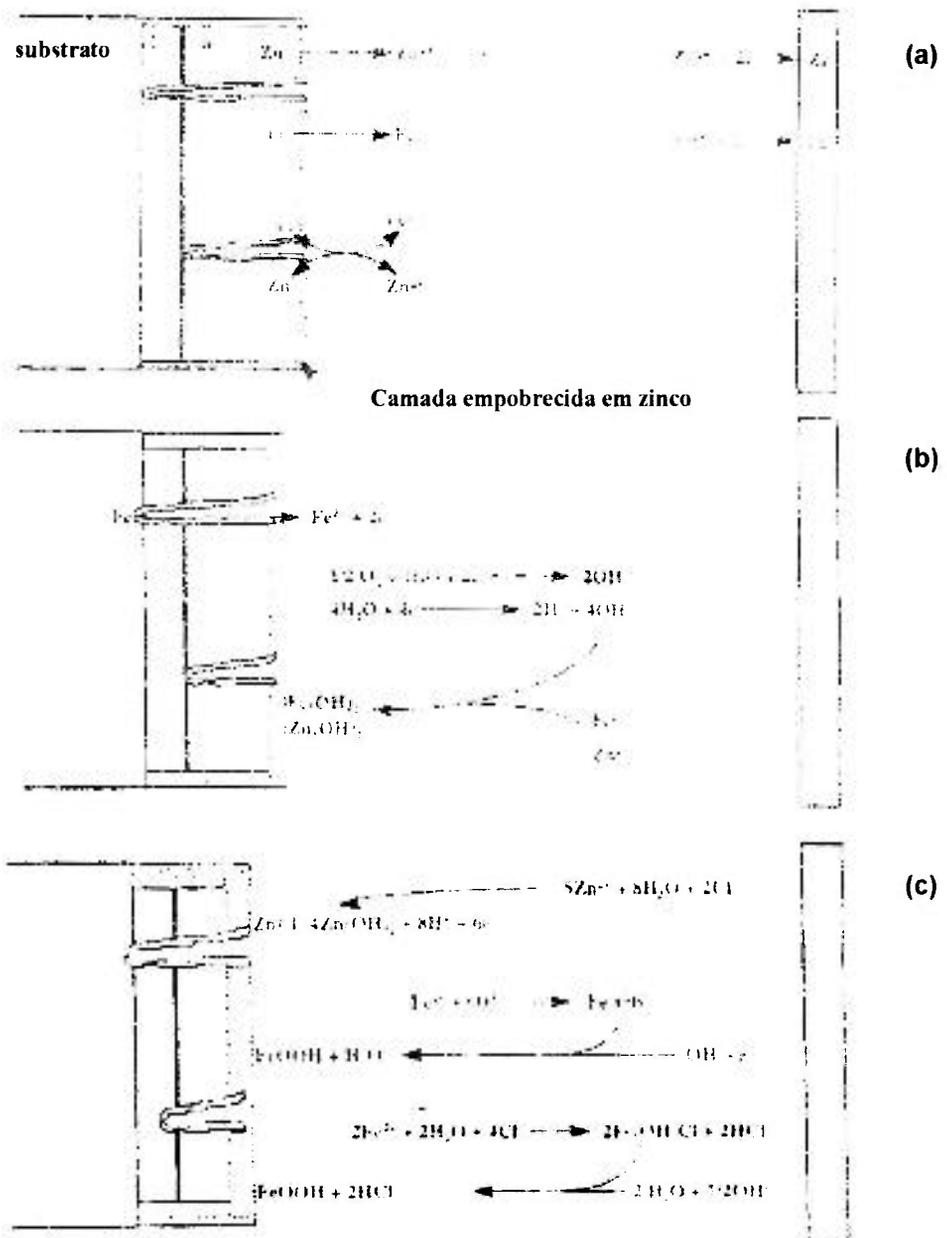


Figura 5 – Modelo proposto por Xhoffer para os processos químicos e eletroquímicos que ocorrem durante o “stripping” coulométrico[45].

Nogueira et al[43], baseados nas dificuldades encontradas para caracterizar as fases de liga Fe-Zn pela técnica galvanostática, realizaram ensaios onde o potencial foi controlado na interfase eletroquímica, através da aplicação de corrente direta (DC) voltamétrica anódica. Segundo os autores[43], a dissolução de uma fase em contato com o eletrólito, ocorre quando o potencial atinge valores acima do potencial de repouso desta, o mesmo devendo acontecer com as demais fases. Os autores chamam atenção

para a taxa de varredura de potencial anódico adotado que deveria ser suficientemente baixa de forma a concluir a dissolução de uma fase antes de ser atingido o potencial da próxima. Segundo opinião daqueles autores[43], a técnica mostrou-se capaz de dissolver seletivamente as fases do “galvanneal”, resultando em voltamogramas com picos bem definidos, relativos a cada fase.

Silva et al[49] avaliaram amostras de aço com revestimento “galvanneal” em meio contendo cloreto e sulfato por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e observaram que a impedância total do revestimento aumentava com o tempo de imersão, indicando a presença de produtos de corrosão sobre a superfície da camada, os quais limitam a dissolução mas não impedem a continuidade do processo corrosivo.

Traverso et al[50] também estudaram aço “galvanneal” por EIE e perda de massa. De acordo com aqueles autores, os produtos de corrosão de Fe-Zn podem ser menores que os formados a partir de zinco pura e apresentam boa resistência à corrosão. Eles chamaram atenção para o fato de que as fases do revestimento Fe-Zn possuem diferentes estruturas, potenciais de eletrodo e composição, formando um revestimento não homogêneo e gerando microcélulas galvânicas entre as regiões ricas em ferro e as ricas em zinco. A camada de corrosão, tanto do “galvanneal” quanto do galvanizado por imersão a quente, é formada principalmente por produtos de corrosão do zinco[50].

As técnicas eletroquímicas apresentam resultados representativos das fases do revestimento “galvanneal”, quando aplicadas criteriosamente, e em associação com outras técnicas. Entre as técnicas eletroquímicas a mais usada na caracterização do revestimento “galvanneal” é o “stripping” coulométrico. Já a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido muito pouco usada para a caracterização destes revestimentos[49, 50]. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para a caracterização destas fases de liga, nos “patamares” de potencial de dissolução preferencial de cada fase, pode ser uma importante ferramenta para análise das características das fases Fe-Zn quanto ao comportamento de corrosão.

### 3. Materiais e métodos

#### 3.1 Aço com revestimento HDGA – Hot Dip Galvanized and Annealed (“galvanneal”)

Dentre as várias aplicações do aço “galvanneal” o maior destaque é dado à indústria automotiva onde a estampabilidade do aço é muito importante. Um dos tipos de aço que mais vem sendo utilizado neste setor é o IF (“interstitial free”)[32]. Assim, optou-se pela caracterização de revestimento “galvanneal” tendo como substrato um aço IF.

Entre os diversos produtores mundiais do aço “galvanneal” encontram-se dois fabricantes nacionais que fornecem para as principais montadoras do Brasil[9,10]. As amostras de aço utilizado neste estudo foram obtidas junto a um destes fabricantes, a USIMINAS, originadas de um único lote, no estado “galvanneal”, nas dimensões de 100 mm x 150 mm. Todas as chapas foram limpas com algodão embebido em acetona. Após limpeza, foram avaliadas visualmente com o objetivo de selecionar aquelas com o menor número de riscos e manchas, visando maior homogeneidade das amostras testadas.

A composição do aço e algumas das características do revestimento são apresentadas na Tabela 5. Os valores de tempo e temperatura de recozimento foram informados pelo fabricante. O fabricante também informou a concentração de Al adicionada no pote de zinco que está entre 0,10 e 0,12%. Também informações sobre a morfologia foram obtidas com o fabricante do aço estudado[35,51].

Tabela 5 – Composição do aço substrato e características do revestimento “galvanneal”.

Aço Substrato – IF <sup>(1)</sup>								
Elemento	Mn	P	S	Al	Nb	Ti	N	C
(%)	0,15	0,0142	0,0078	0,041	0,015	0,016	0,022	0,0028
Revestimento								
Peso, lado/lado, g/m <sup>2</sup>	Teor de Fe visado, (%)			Temperatura de recozimento, °C		Tempo médio de recozimento, seg.		
57,2/51,5	15 ± 2			490		45		

(1) intersticial-free

### 3.2 Preparação das amostras e arranjo experimental para os ensaios eletroquímicos.

Amostras de aço “galvanneal” foram cortadas com dimensões de aproximadamente 2 cm x 2 cm, e 3 cm x 3 cm, em cortadeira metalográfica. Após o corte, as amostras foram lavadas com água deionizada em limpador ultrassônico, em seguida lavadas com acetona, enxaguadas com água deionizada e secadas com ar quente. As amostras permaneceram armazenadas em dessecador até a utilização.

Dois tipos de células eletroquímicas foram empregadas, uma do tipo “flat cell”, (EG&G modelo K0235), Figura 6(a), e outra fabricada em laboratório Figura 6(b). A “flat cell”, com capacidade de 250 mL, foi utilizada para as medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo, polarização galvanostática, polarização potenciodinâmica, polarização potenciostática e espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de “stripping”. Esta célula permite a exposição ao eletrólito de uma área de aproximadamente 0,98 cm<sup>2</sup> da superfície da amostra, limitada por um “O-ring”. As amostras utilizadas nesta célula eram de 2 cm x 2 cm. A outra célula, ilustrada na Figura 6(b), com capacidade de 200 mL, foi utilizada para os ensaios de polarização potenciodinâmica até o potencial correspondente a cada um dos picos das diversas fases, em solução de “stripping”. Após polarização potenciodinâmica foi realizada análise por espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaCl 3,5% (m/v). As amostras empregadas nestes últimos ensaios

eram de 3 cm x 3 cm. Esta célula permite a exposição de uma área de aproximadamente 2,40 cm<sup>2</sup> da superfície da amostra, limitada por um “O-ring”.

Uma solução composta por 3,42 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl (cloreto de sódio) e 0,35 mol.L<sup>-1</sup> de ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (sulfato de zinco heptahidratado), que dissolve preferencialmente zinco ou fases ricas em zinco, foi utilizada como eletrólito para obtenção das curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo, das curvas de polarização galvanostática anódica, das curvas de polarização potenciodinâmica anódica, para polarização potencioestática e para alguns dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Esta solução é citada na maioria dos estudos de caracterização de aço com revestimento “galvanneal” e será chamada durante este trabalho de solução de “stripping”[41,43]. O pH da solução de “stripping”, quando utilizada sem ajuste, ficou na faixa de 4,7 ± 0,2.

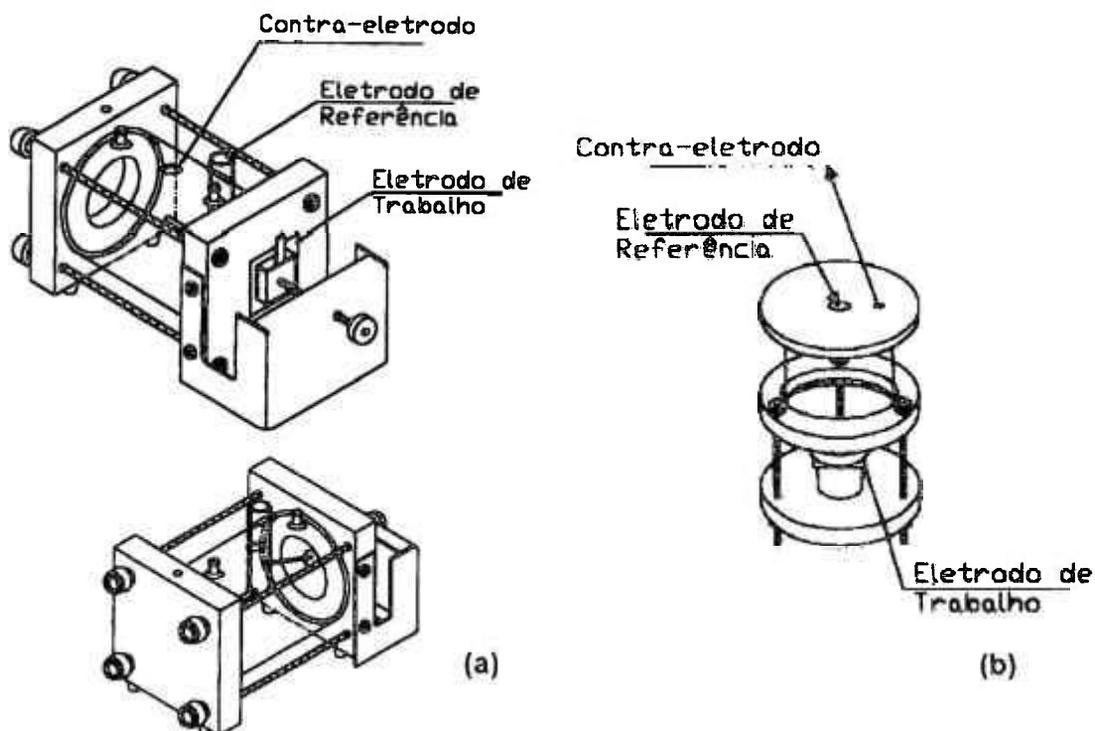


Figura 6 – (a) “Flat-cell” EG&G, modelo K0235 utilizada em parte dos ensaios eletroquímicos. Área exposta ao eletrólito = 0,98 cm<sup>2</sup>; (b) célula eletroquímica fabricada no laboratório. Área exposta ao eletrólito d= 2,40 cm<sup>2</sup>.

Visando analisar o revestimento em um meio de menor agressividade, também foi utilizado como eletrólito uma solução de NaCl 3,5% (m/v). Medidas do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão

e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram conduzidos neste eletrólito. A solução de NaCl 3,5% (m/v), apresentou pH de 6,6. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico.

Para as medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão e obtenção das curvas de polarização galvanostática, potenciostática, e potenciodinâmica, utilizou-se um potenciostato (EG&G 273A). Quando das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), utilizou-se um analisador de respostas em frequência (Solartron 1255) acoplado ao potenciostato EG&G 273A.

Um arranjo de três eletrodos foi usado para as medidas eletroquímicas com um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e uma tela de platina para os ensaios conduzidos na "flat-cell", ou um fio de platina enrolado em espiral, para os ensaios conduzidos na célula fabricada no laboratório, como contra-eletrodos. A temperatura do ensaio foi de  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Tanto a solução de "stripping" quanto a solução de NaCl 3,5% (m/v) mantiveram-se naturalmente aeradas durante os ensaios.

### **3.3 Limpeza das amostras após ensaios eletroquímicos**

Após os ensaios eletroquímicos, as amostras apresentavam, na maioria das vezes, um filme preto sobre a superfície exposta ao eletrólito. Tão logo os ensaios eram concluídos, as amostras eram retiradas da célula e enxaguadas com água deionizada. O filme preto observado à vista desarmada era retirado através de limpeza manual. A retirada do filme preto, total ou parcial, dependia da aderência do mesmo à superfície da amostra. Em seguida, as amostras eram enxaguadas com água deionizada, acetona, novamente água deionizada e secadas com ar quente. As amostras eram mantidas em dessecador para posterior análise por MEV e EDS. O mesmo procedimento foi usado para limpeza das amostras, após todos os ensaios eletroquímicos usados.

### 3.4 Medidas do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução de “stripping”.

O potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) dos eletrodos foi medido em função do tempo de imersão em solução de “stripping” por períodos suficientes para ocorrência dos “patamares” relativos às diversas fases intermetálicas Fe-Zn no revestimento.

Inicialmente obteve-se uma curva de  $E_{ca}$  em função do tempo de imersão, para 160 horas consecutivas, visando detectar quantos “patamares” estariam presentes durante a dissolução do revestimento, bem como identificar o início e duração de cada um deles. Após período de 160 horas, o  $E_{ca}$  já havia assumido valores de potencial próximos ao do substrato no eletrólito usado. Tempos menores são obviamente obtidos quando aplica-se corrente durante o processo de “stripping”. Nesta etapa do trabalho optou-se apenas pela obtenção de resultados no potencial de circuito aberto, isto é, sem imposição de corrente externa.

Com base na curva obtida, novas medidas de potencial em função do tempo foram realizadas, a fim de avaliar a reprodutibilidade das mesmas.

### 3.5 Polarização galvanostática (“stripping” coulométrico)

Diversos valores de densidade de corrente são sugeridos na literatura para realização do “stripping” coulométrico[18,41-43]. Xhoffer et al. [45] otimizaram a densidade de corrente na faixa de 2 a 20 mA/cm<sup>2</sup>, de forma a combinar tempos relativamente curtos de ensaio com alta velocidade de “stripping”, mantendo uma boa resolução dos “patamares” de potencial. Concluíram que a densidade de corrente ideal é de 7,5 mA/cm<sup>2</sup>. Decidiu-se, portanto, empregar esta densidade de corrente para os ensaios de “stripping” coulométrico realizados neste trabalho, durante tempo suficiente para definição de todos os “patamares” representativos das possíveis fases presentes no revestimento. Seis amostras foram polarizadas galvanostaticamente para avaliar a reprodutibilidade dos resultados.

Após a determinação dos potenciais dos “patamares” presentes nas curvas de “stripping” coulométrico, outras cinco amostras foram polarizadas até cada um destes potenciais, quando então o ensaio foi interrompido. Estas amostras passaram por limpeza, conforme indicado no item 3.3, para remoção dos produtos de dissolução depositados sobre a superfície e posterior análise por MEV e EDS.

### **3.6 Polarização anódica potenciodinâmica**

Curvas de polarização anódica potenciodinâmica foram obtidas em solução de “stripping”, numa faixa de potencial de  $-990 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  a  $-600 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . A faixa de potencial selecionada visou garantir que todas as fases do revestimento fossem detectadas durante a obtenção da curva, desde os picos correspondentes às fases mais externas, ricas em zinco, até as mais internas (próximas ao substrato), ricas em ferro.

As velocidades de varredura empregadas foram baixas,  $0,01 \text{ mV/s}$  e  $0,02 \text{ mV/s}$ , com o objetivo de obter melhor definição dos picos de corrente nas curvas de polarização[43]. Também foram obtidas curvas de polarização na faixa de  $-990 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  até o potencial correspondente a cada pico, quando a polarização foi interrompida para posterior análise da amostra por MEV e EDS.

### **3.7 Polarização potencioestática**

Amostras foram também polarizadas potencioestaticamente por 30 minutos nos potenciais correspondentes aos picos de corrente das curvas de polarização anódica potenciodinâmica. O eletrólito utilizado para este ensaio foi a solução de “stripping”. Ao final dos 30 minutos, o ensaio era interrompido, as amostras eram limpas e secadas, e em seguida mantidas em dessecador até serem analisadas por MEV, EDS e difratometria de raios - X. O objetivo destes ensaios foi verificar as possíveis alterações na morfologia e composição das fases com o potencial de polarização.

### **3.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica**

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foram realizados em três condições. A primeira, durante “stripping” em potencial de circuito aberto, após vários tempos de imersão, quando era atingido um potencial estacionário por tempo superior ao da duração do ensaio. A segunda, durante polarização potencioestática em solução de “stripping”, nos potenciais correspondentes aos picos das diversas fases do revestimento. A terceira e última condição, após estabilização do potencial de circuito aberto em solução de cloreto de sódio 3,5% (m/v), de amostras que haviam sido polarizadas potenciodinamicamente em solução de “stripping”, desde o potencial de circuito aberto até os potenciais dos picos das diversas fases. As amostras foram limpas conforme descrito no ítem 3.3 e mantidas em dessecador até o momento da preparação destas para análise por MEV e EDS.

Vale ressaltar que uma das condições para a validação dos resultados de EIE é a estabilidade do potencial. Assim, quando os potenciais de corrosão mantiveram-se constantes por um período suficiente para a realização do ensaio de EIE na faixa de frequências de interesse, o ensaio foi realizado.

As medidas de EIE foram conduzidas com uma amplitude de sinal de tensão de 10 mV em uma faixa de frequência de 20 kHz a 10 mHz, com uma taxa de leitura de 6 pontos por década.

### **3.9 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva**

#### **3.9.1 Caracterização do revestimento como recebido**

Inicialmente, a caracterização do aço com revestimento “galvanneal” foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com o objetivo de avaliar a morfologia e a composição da camada. Para tal, amostras do aço com revestimento “galvanneal” foram cortadas nas dimensões de 1 cm x 1 cm, embutidas em

resina epóxi, fixadas por clips metalográfico, e polidas até acabamento com pasta de diamante de  $1\mu\text{m}$ , de forma a permitir a observação de sua secção transversal por MEV. A espessura da camada foi estimada por MEV.

A superfície externa do revestimento também foi analisada por MEV e EDS. Para esta análise também foram utilizadas amostras de 1 cm x 1 cm, após limpeza em limpador ultrassônico, lavagem com acetona, enxágüe com água deionizada e secagem com fluxo de ar quente.

Foram obtidas micrografias da secção transversal e da superfície das amostras, e as análises por EDS foram realizadas em diferentes regiões da superfície e ao longo da secção transversal das mesmas.

Para estas análises foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Phillips modelo XL30 e a energia utilizada foi entre 10 kV e 20 kV, dependendo da amostra. A análise da superfície foi realizada através de elétrons secundários e a da secção transversal através de elétrons retroespalhados.

### **3.9.2 Caracterização dos revestimentos após ensaios eletroquímicos**

O revestimento também foi analisado por MEV e EDS após finalização dos ensaios de “stripping” seja em potencial de circuito aberto, por polarização galvanostática, polarização potenciodinâmica ou polarização potenciostática, visando avaliar as alterações provocadas por cada um destes ensaios eletroquímicos, tanto no aspecto do revestimento quanto em sua composição.

## **3.10 Difratometria de raios-X**

### **3.10.1 Difratometria de raios-X do aço com revestimento “galvanneal”, como recebido**

As superfícies de duas amostras do material como recebido, foram analisadas por difratometria de raios - X com o objetivo de determinar quais

fases estavam presentes no mesmo. As amostras foram analisadas de 5° a 80° com um passo de 0,02°.

### **3.10.2 Difractometria de raios – X do aço com revestimento “galvanneal”, após polarização potencioestática**

Amostras polarizadas potencioestaticamente por 30 minutos, nos potenciais correspondentes às diversas fases do revestimento, foram analisadas por difratometria de raios–X , com o objetivo de verificar quais as fases permaneciam na superfície após este ensaio eletroquímico. As amostras analisadas por esta técnica tiveram os produtos de corrosão que eram visíveis à vista desarmada, removidos por limpeza manual, conforme descrito no item 3.3, antes de serem encaminhadas para a difratometria de raios–X, visando evitar interferências.

As condições do ensaio de difração de raios–X foram as mesmas utilizadas para a caracterização do revestimento como recebido.

## **4. Resultados e Discussão**

### **4.1 Caracterização do revestimento “galvanneal” como recebido.**

As fases presentes no revestimento “galvanneal” dependem do tipo de aço utilizado como substrato e das variáveis de processo[15,24,43]. Com a finalidade de identificar quais fases estavam presentes no material em estudo, foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difratometria de raios - X.

#### **4.1.1 Caracterização por espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura do revestimento “galvanneal”, como recebido.**

Amostras de revestimento “galvanneal” foram analisadas por MEV e EDS, sendo avaliadas a superfície e a secção transversal, a fim de determinar a composição química e a morfologia do revestimento. A Figura 7 apresenta micrografias obtidas da superfície e da secção transversal do revestimento.

Observando a superfície do revestimento, Figura 7(a) e 7(b), é possível notar algumas regiões mais compactas e, em maior quantidade, estruturas mais alongadas, como bastonetes. Diversas trincas podem ser notadas em toda a superfície, além de poros. Tais trincas, foram citadas por vários autores[18,29,45,49] e foram atribuídas às tensões do processo de recozimento, que é uma das etapas do processo “galvannealing”. Segundo Marder[29], as trincas formariam-se ao longo do plano basal da camada delta podendo estender-se a zeta e gama.

A análise da secção transversal do revestimento, Figura 7(c), permitiu observar que as fases Fe-Zn não ocorrem em seqüência,

perfeitamente separadas e delimitadas, o que deve dificultar a dissolução fase a fase do revestimento durante o “stripping” eletroquímico. O que pode-se notar também da micrografia da secção transversal é que as trincas do revestimento são profundas, algumas chegando a atingir o substrato.

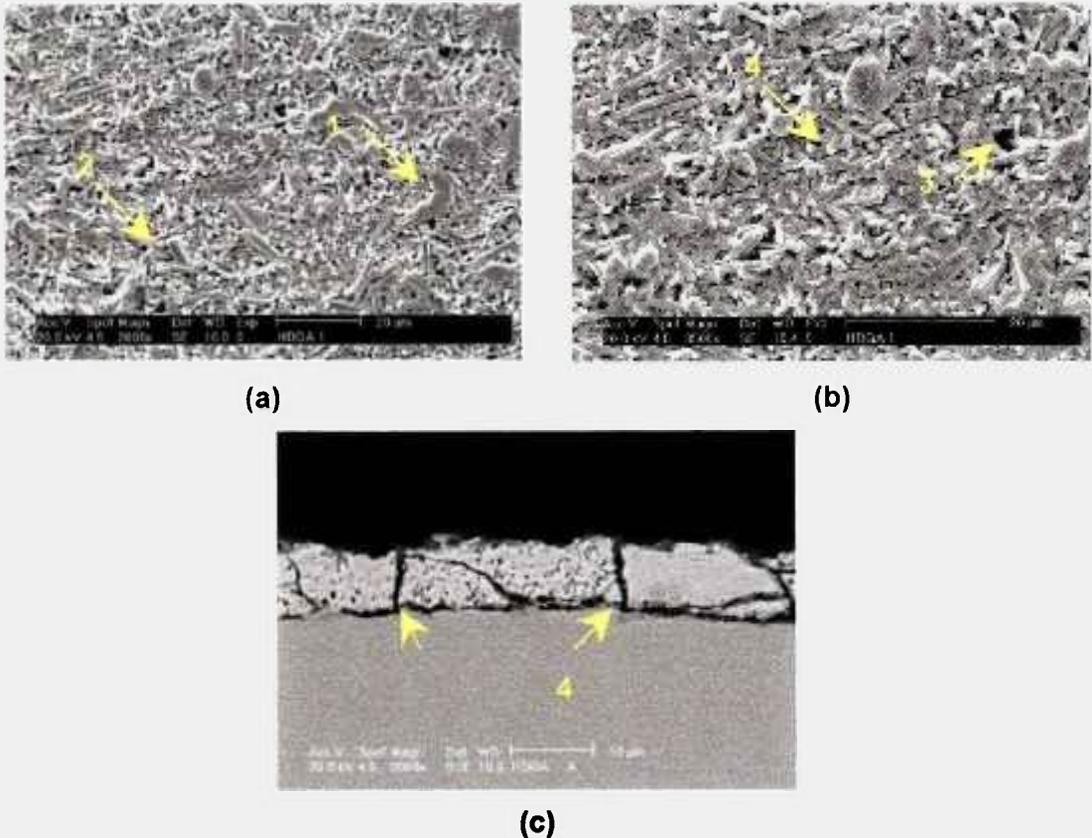


Figura 7 – Micrografias do aço com revestimento “galvanneal”: (a) e (b) superfície do revestimento; (c) secção transversal. Setas indicam a camada compacta (1), os bastonetes (2), poros (3) e trincas (4).

As análises por EDS foram feitas de duas maneiras: na superfície das amostras e ao longo da espessura na secção transversal. As concentrações de ferro obtidas da análise na superfície de várias amostras estão entre 10% e 12% em peso. Já os resultados da análise da secção transversal indicaram valores de ferro em torno de 12% da superfície externa até aproximadamente 50% da espessura. Esta porcentagem aumentava para valores entre 20% e 22% de ferro, em regiões mais próximas do substrato de aço. A espessura do revestimento, estimada com auxílio de MEV, foi de aproximadamente  $7\mu\text{m}$ .

As concentrações de ferro obtidas por EDS, para o revestimento “galvanneal” em estudo, comparadas com os valores indicados na literatura[34] indicam que as fases presentes no mesmo são a fase delta (7 a 12 % de Fe) e a fase gama (21 a 28% de Fe), com predominância da fase delta. No entanto, os resultados de difratometria de raios - X, descritos a seguir, conduziram a outras conclusões.

#### 4.1.2 Caracterização por difratometria de raios - X do revestimento “galvanneal”, como recebido.

A difratometria de raios - X é indicada por muitos autores como forma de identificar as fases presentes no revestimento “galvanneal”[17,39]. Três amostras do revestimento aqui estudado tiveram a superfície analisada por esta técnica. O difratograma típico obtido para tais amostras é apresentado na Figura 8.

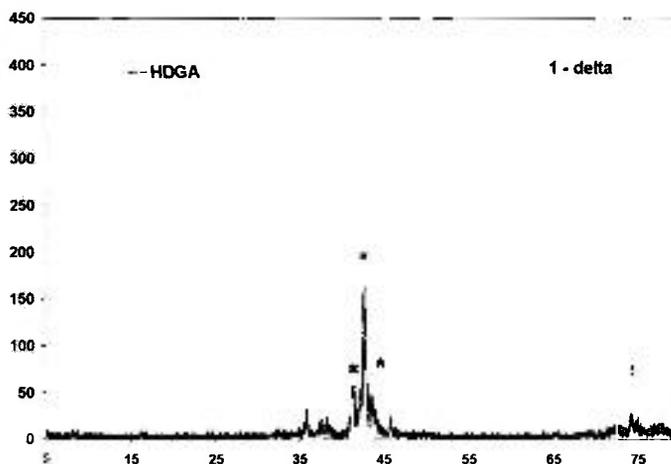


Figura 8- Difratograma do aço “galvanneal” como recebido.

A análise dos picos do difratograma da Figura 8 indicam a presença das fases zeta e delta na superfície das amostras, com predominância da fase zeta. A fase gama não foi detectada na superfície de nenhuma das amostras.

Segundo informações do fabricante do aço com revestimento “galvanneal”, estudado neste trabalho, as fases que deveriam ser encontradas durante a caracterização do material como recebido seriam zeta, delta, gama 1 e gama[51]. No entanto, tanto na superfície quanto na secção transversal das

amostras analisadas, os teores de Fe obtidos por EDS não indicaram a presença da fase zeta. Quanto aos resultados de difratometria de raios - X, a fase gama não foi detectada na superfície das amostras.

Uma das prováveis causas para não se detectar a fase zeta na superfície do revestimento "galvanneal" por EDS é que pode ter havido interferência da fase delta nas regiões subjacente e circunvizinha uma vez que as fases zeta e delta ocorrem de forma distribuída, aparecendo ambas na superfície externa do revestimento. A penetração do feixe de elétrons incidentes pode ter sido maior que a espessura da fase zeta. A literatura[34] relata que a fase zeta nos revestimentos comerciais é uma camada muito fina e rugosa. É provável que o volume da gota analisado refira-se à camada subjacente do revestimento, mais rica em ferro, interferindo na análise da fase mais externa.

Quanto à secção transversal, durante a obtenção dos dados por EDS não foi possível analisar pontos mais externos da camada onde provavelmente predominava a fase zeta. Cook et al[34], analisando revestimentos "galvanneal" comerciais concluiu que a fase delta corresponde a cerca de 40% da espessura do revestimento. Os resultados aqui obtidos das análises por EDS na secção transversal, apontaram para valores próximos aos obtidos por Cook, para a fase delta, porém, a detecção da fase zeta ao longo da espessura pode ter sido comprometida da mesma forma como ocorreu na superfície.

A presença da fase zeta no revestimento foi confirmada pelos resultados da análise de difração de raios - X de amostras polarizadas potenciostaticamente, onde a fase não se extinguiu, mesmo após polarização a potenciais muito acima dos atribuídos à fase zeta.

A ausência de picos da fase gama nos espectros de difratometria de raios - X da superfície do material como recebido, pode ser explicada pelo fato de a fase gama ser uma fase mais interna do revestimento, próxima ao substrato, sendo coberta pelas fases zeta e delta.

Analisando os resultados obtidos pelas duas técnicas pode-se notar que a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) não é a técnica mais adequada para determinação das fases presentes no revestimento

“galvanneal”, principalmente as menos espessas, como é o caso de zeta. A difratometria de raios - X mostrou-se mais eficiente para este propósito.

#### 4.2 “Stripping” no potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão

Na fase inicial da caracterização eletroquímica do revestimento “galvanneal” conduziu-se o “stripping” eletroquímico, em solução  $3,42 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl e  $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , (solução de “stripping”), em potencial de circuito aberto. Na maioria dos estudos já realizados[18,41,43,52] o “stripping” é feito com aplicação de corrente. No início do trabalho experimental optou-se por avaliar o comportamento das fases do revestimento quando em contato com a solução de “stripping”, sem aplicar-se corrente externa.

O primeiro ensaio realizado teve como objetivo avaliar o potencial e tempo de duração dos “patamares” de potencial, além do número de “patamares” que poderiam surgir com o tempo de imersão. Procurou-se posteriormente associá-los, com auxílio de MEV e EDS, às fases presentes no revestimento “galvanneal”. A Figura 8 apresenta a curva de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão referente a este primeiro ensaio (curva B1).

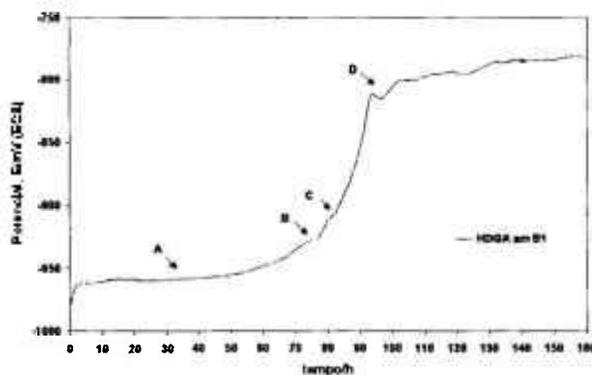


Figura 9 – Curva de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução  $3,42 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl e  $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ .

Os valores aproximados de potencial correspondentes a estes “patamares” são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de potencial, tempo para ocorrência e duração dos “patamares” obtidos em solução de “stripping”, para ensaio no potencial de circuito aberto, Figura 9.

“Patamar”	A	B	C	D
Potencial, mV, (ECS)	-965	-925	-908	-812
Tempo para início após imersão, horas	12	73	81	93
Duração, horas	30	3	1,5	3

Até aproximadamente 12 horas de imersão o potencial aumentou constantemente, e então teve início o primeiro patamar (Figura 9). Esta primeira etapa deve estar relacionada com a dissolução da fase mais rica em zinco do revestimento e, portanto, muito mais ativa na solução de “stripping”. Considerando que a fase mais externa detectada por difração de raios - X foi a fase zeta, o que deve estar dissolvendo-se preferencialmente nas primeiras 12 horas de imersão é zinco residual que não reagiu durante o recozimento, como já foi relatado por outros autores[42], a fase eta ou mesmo ambos.

O ensaio de “stripping” no potencial de circuito aberto teve duração de 160 horas e quatro “patamares” foram detectados.

Como pode-se notar na Tabela 6, o primeiro patamar de potencial (A) é o mais longo e deve estar relacionado a uma fase mais externa do revestimento “galvanneal”. O terceiro patamar (C) quase não é percebido, sendo o de menor duração e apresentando-se como uma mudança na inclinação da curva de  $E_{ca}$  vs. tempo. Após a ocorrência do último “patamar” (D) o potencial de circuito aberto começou a subir lentamente, apresentando algumas oscilações até o final do ensaio.

Visando avaliar a reprodutibilidade dos resultados, outras duas curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução de “stripping”, foram obtidas. Os valores de potencial correspondentes aos “patamares” das curvas B2 e B3, Figura 10, foram próximos aos da curva B1, porém, o tempo de imersão decorrido até o início de tais “patamares”, foi mais próximo para as amostras B2 e B3, e estes tempos foram inferiores aos

obtidos para a amostra B1. A amostra B3 foi avaliada por um período maior de imersão e foi possível verificar que após o patamar D, o potencial sobe lentamente até atingir valores de potencial próximos aos do aço, correspondendo ao substrato.

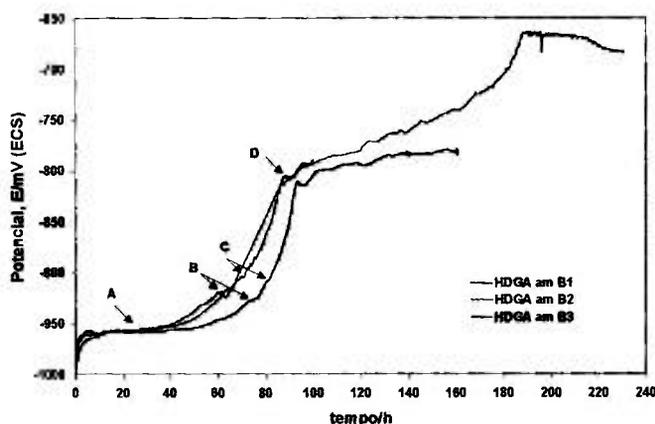


Figura 10 – Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução  $3,42 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl e  $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ .

A Tabela 7 apresenta os valores médios de potencial e tempo de início dos “patamares” para as curvas da Figura 10.

Tabela 7 – Valores médios de potencial, tempo para ocorrência e duração dos “patamares” obtidos em solução de “stripping” a  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ , Figura10.

Patamar	A	B	C	D
Potencial, mV, (ECS)	$-958 \pm 2$	$-921 \pm 6$	$-906 \pm 1$	$-808 \pm 4$
Tempo para início após imersão, horas	$13 \pm 1$	$66 \pm 7$	$76 \pm 8$	$90 \pm 3$
Duração, horas	30	3	1,5	3

Uma vez obtidos quatro “patamares” de potencial nas três primeiras curvas de “stripping”, novas amostras foram expostas à solução de “stripping”, para análise da superfície e composição, por MEV e EDS, após ser atingido cada um dos “patamares”. As curvas são apresentadas na Figura 11.

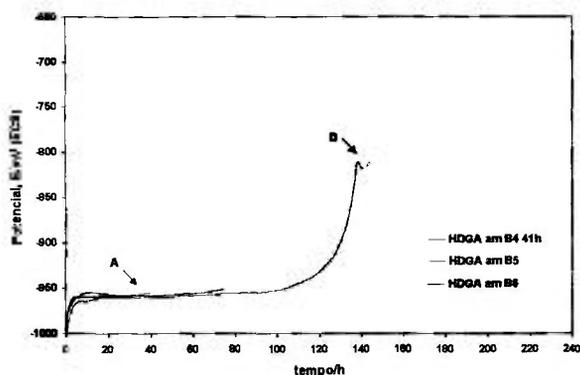


Figura 11 – Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução  $3,42 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl e  $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Estas curvas foram obtidas durante preparação de amostras para posterior análise por MEV e EDS.

A amostra B4 corresponde àquela que foi removida da solução de “stripping” após ser atingido o patamar A. Esta amostra permaneceu imersa na solução, por 43 horas. Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas durante a imersão e tais resultados serão discutidos mais adiante. Também foi realizada análise por MEV e EDS da superfície ao final das 43 horas de imersão, Figura 12.



Figura 12 – Micrografia da superfície da amostra B4 (aço com revestimento “galvanneal”), após 43 horas de imersão em solução de “stripping”.

Os “patamares” B, C e D, de novas amostras, deveriam ser avaliados pelo mesmo procedimento, interrompendo as medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo e removendo-se as amostras da solução, assim que fossem atingidos. No entanto, houve um aumento no tempo

de duração do patamar A para as amostras B5 e B6, como é possível notar na Figura 11.

Para a amostra B5 o patamar A estendeu-se até aproximadamente, 100 horas, e só então o potencial começou a aumentar, até atingir o patamar D, sem que B e C viessem a ocorrer. A amostra B6, apresentou tendência semelhante à da amostra B5 e, após aproximadamente 80 horas de imersão o ensaio foi interrompido.

O que pode-se perceber dos resultados obtidos das curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução de “stripping” é que, ainda que as seis amostras acima tenham sido retiradas de uma mesma chapa de revestimento “galvanneal”, sendo removidas de uma distância aproximadamente fixa das bordas, uma grande variabilidade no que diz respeito à duração e tempo para início dos diversos “patamares”, provavelmente decorrente de heterogeneidades no revestimento, foi detectada pelo ensaio eletroquímico.

O revestimento “galvanneal” avaliado neste estudo foi produzido industrialmente. Em processos industriais de fabricação, pequenas variações de composição, tempo e temperatura de recozimento, e fatores da etapa de resfriamento, podem gerar variações ao longo da chapa revestida, em termos dos intermetálicos formados e suas quantidades relativas[15,24,43]. Assim, espera-se que o revestimento apresente heterogeneidades. Devido às heterogeneidades intrínsecas ao processo “galvannealing”, as quantidades das fases presentes no revestimento podem variar de região para região.

Neste estudo, as diferenças na duração do primeiro patamar, embora este tenha ocorrido sempre em potenciais muito próximos, indicam que este está relacionado com uma mesma fase, porém em diferentes quantidades nas diversas amostras analisadas. Esta variação deve ser considerada, uma vez que o “stripping” eletroquímico é utilizado para estimar a espessura das fases do revestimento em função do tempo de duração dos “patamares”, como citam alguns autores[41]. Esta estimativa pode ser incorreta com base nos resultados aqui obtidos, conforme foi também alertado em outros estudos[17,45].

Xhoffer et al[45] sugerem que a utilização de curvas diferenciais a partir das curvas de potencial versus tempo podem auxiliar na determinação, com maior exatidão, dos tempos de dissolução de cada fase, porém, sendo a dissolução das fases simultânea os tempos podem não corresponder a dissolução de uma única fase.

A dificuldade em reproduzir os “patamares” B, C e D, permitiu que apenas o patamar A fosse estudado mais detalhadamente. Além da amostra B4 já citada, três amostras foram expostas à solução de “stripping” e cada uma delas foi removida em tempos diferentes de imersão, a saber, 18, 24 e 43 horas, para avaliação da composição e da morfologia da superfície por MEV e EDS, visando determinar se todo o patamar A corresponderia a uma única fase.

Os resultados das análises por EDS indicaram pouca variação, com o tempo de imersão, das quantidades de ferro referente ao patamar A na camada do revestimento “galvanneal”. Os dados foram obtidos analisando-se a superfície por análise pontual em determinadas regiões. As porcentagens de ferro e zinco no revestimento após o “stripping”, durante os três tempos de imersão, são apresentados na Tabela 8.

As concentrações de ferro, quando comparadas com a obtida para o revestimento como recebido (~11%), sofreram poucas alterações com o tempo de imersão, Tabela 8. Na camada mais compacta do revestimento ocorreu um pequeno aumento no teor deste elemento de 18 para 43 horas de ensaio. O mesmo ocorreu com a concentração de ferro referente aos bastonetes, onde um aumento pouco mais significativo se deu entre 24 e 43 horas de imersão.

As Figuras 13(b) a 13(f) apresentam a morfologia do revestimento antes e após tempos crescentes de imersão na solução de “stripping”, no potencial de circuito aberto.

A morfologia do revestimento após vários períodos de imersão parece diferenciar-se daquela observada para o revestimento como recebido. Observando as micrografias da Figura 13, onde setas numeradas indicam o efeito do tempo nas características da superfície, nota-se que com o aumento no tempo de imersão ocorre também o aumento na quantidade de uma camada mais compacta (1). Esta camada é detectada de forma mais

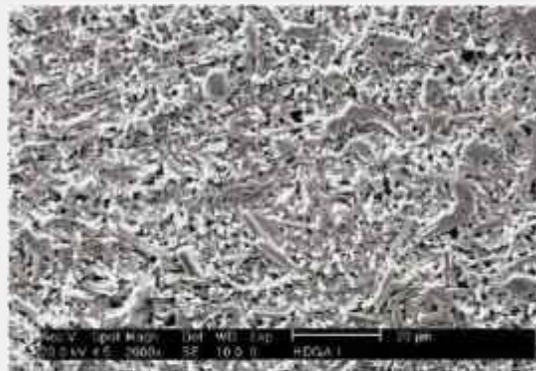
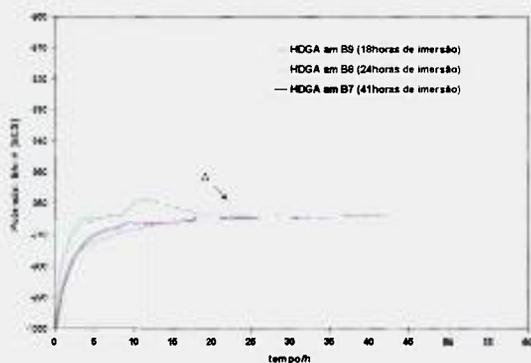
distribuída e em menor quantidade no revestimento como recebido. À medida que o tempo de “stripping” aumenta há aumento na porosidade (2) e diminuição da quantidade de bastonetes (3), além de um aumento na quantidade das trincas (4), que estavam presentes antes do início do ensaio (Figura 13 c). É possível também perceber que com o aumento do tempo de imersão há um alargamento das trincas no revestimento.

As micrografias da Figura 13 também permitem observar um aumento na porosidade do revestimento com o tempo de imersão. Assim como nas amostras aqui analisadas, Besseyrias et al[42], em seu estudo de intermetálicos Fe-Zn homogêneos, detectaram um aumento na porosidade da fase delta.

Tabela 8 – Concentrações de ferro e zinco de amostras imersas em solução de “stripping” por diferentes períodos.

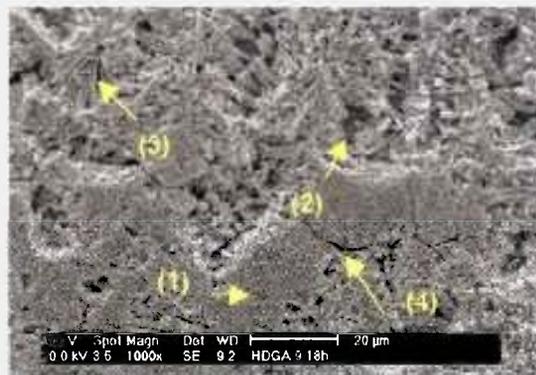
<b>Composição (% peso)</b>	<b>Camada compacta</b>	<b>Bastonetes</b>	<b>Tempo de imersão (horas)</b>
<b>Fe</b>	10,54	8,64	<b>18</b>
<b>Zn</b>	89,46	91,36	
<b>Fe</b>	10,67	8,75	<b>24</b>
<b>Zn</b>	89,33	91,25	
<b>Fe</b>	11,78	11,53	<b>43</b>
<b>Zn</b>	88,22	88,47	

Considerando-se o potencial médio referente ao primeiro patamar (A) para as três amostras, pode-se dizer que este é de aproximadamente  $-958 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , nas condições deste ensaio (sem corrente externa). Segundo Besseyrias[42], “patamares” em potenciais desta ordem foram relacionados com a fase zeta do revestimento “galvanneal”. A análise por difração de raios - X comprovou a presença desta fase no revestimento



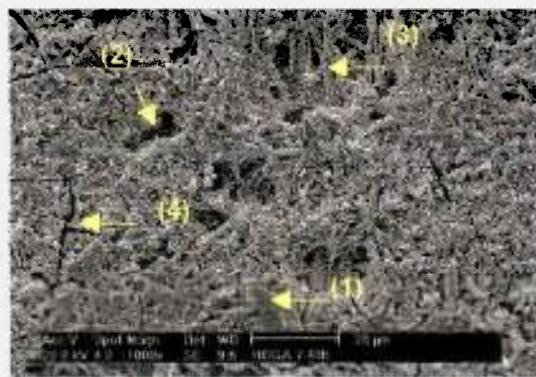
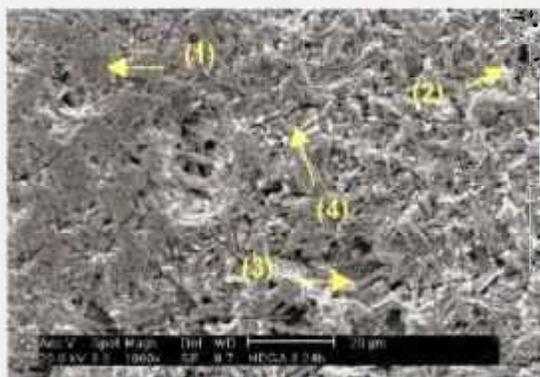
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Figura 13: (a) Curva de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão para amostras removidas após 18, 24 e 43 horas de imersão em solução de “stripping”; (b) revestimento como recebido; (c) revestimento como recebido, detalhe das trincas e morfologia inicial; (d) superfície após 18 horas de imersão, (e) superfície após 24 horas de imersão e (f) superfície após 43 horas de imersão.

O aumento na concentração de ferro nas amostras removidas após tempos crescentes de imersão em potenciais referentes ao patamar A, detectado por EDS é resultante da dissolução preferencial das fases ricas em zinco na solução de “stripping”. Partículas de ferro depositadas na superfície

podem também contribuir para o aumento no teor de Fe com o tempo de imersão. Outra possível contribuição para o aumento no teor de Fe é a presença de um filme preto observado na superfície após remoção da solução de "stripping" que, muito provavelmente, trata-se de produtos de corrosão formados durante a dissolução da fase zeta e delta[42]. Este filme preto pode ser notado para tempos curtos de ensaio, porém torna-se menos aderente com o aumento do tempo de contato com a solução de "stripping".

Diversos autores[41,42,45] citam a formação deste filme sobre a superfície do revestimento "galvanneal" durante o "stripping" eletroquímico, principalmente ao referirem-se à fase delta que torna-se gradualmente porosa[42]. Tal filme seria formado por produtos de corrosão (óxidos e hidróxidos de Fe e Zn) e por Fe metálico, o que explicaria parcialmente o aumento da concentração de Fe com o tempo de imersão, observado nas análises por EDS. Aqueles autores[41,45] também detectaram a perda da aderência do filme com o tempo de imersão, o que está de acordo com os resultados acima descritos.

Zhang e Bravo[41], estudando chapas galvanizadas por imersão a quente não recozidas, observaram que o filme preto não ocorre na fase eta, rica em zinco (99,97% Zn), tendo início na fase subsequente, provavelmente zeta. Assim, indicam haver uma dependência da concentração de ferro na fase do revestimento para que o filme preto ocorra durante a dissolução, dependência esta afirmada por Xhoffer et al[45].

Além das concentrações de ferro e zinco, apresentadas na Tabela 8, cloro e enxofre estavam presentes em algumas regiões da superfície das amostras. Estes elementos são advindos do eletrólito utilizado ( $3,45 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl e  $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) que, segundo Odnevall et al[47,48], favorece a formação de clorohidroxissulfato de zinco como produto de corrosão. Além disso, clorohidroxissulfato de zinco e sódio também podem formar-se no meio utilizado[53-55]. Besseyrias et al[42], também detectaram cloro e enxofre no filme de produtos de corrosão de suas ligas homogêneas.

Um detalhe que pode-se notar ao avaliar as amostras B4 e B7 submetidas à solução de "stripping" por 43 horas, foi uma maior quantidade de lâminas sobre a superfície da amostra B4. Estas lâminas eram ricas em zinco e

interferiam nos resultados das análises por EDS da camada compacta e também foram observadas por Perkins[51]. Neste estudo[51], as lâminas foram atribuídas a um mecanismo de dissolução-precipitação do zinco dos eletrodos que pode estar ocorrendo com as fases mais ricas em zinco do revestimento "galvanneal". A camada compacta era observada abaixo das lâminas ricas em zinco. A maior quantidade de lâminas na amostra B4 pode ser atribuída à forma como foi feita a lavagem desta amostra, após a retirada da célula eletroquímica. Uma vez comprovada a remoção desta camada por enxágüe e a interferência desta na análise das fases do revestimento, passou-se a remover manualmente esta camada antes da análise por EDS. Ainda assim, a concentração média de ferro na camada compacta da amostra B4 (patamar A), após 43 horas de imersão, estava em torno de 11,5%. Isto está de acordo com os resultados obtidos para a amostra B7 (11,78%), após o mesmo tempo de imersão.

Propõe-se, através dos resultados descritos, que o revestimento em estudo tem como fases mais externas as fases zeta e delta, com predominância da fase zeta, conforme detectado por difração de raios - X. Resultados de MEV e EDS indicaram que os bastonetes mostrados na Figura 13, corresponderiam à fase zeta e, estes são observados em maior quantidade no revestimento como recebido, Figuras 13(b) e 13(c). A quantidade destes diminui com o aumento do tempo de exposição à solução de "stripping", Figuras 13(d) a 13(f). A fase delta passaria então a predominar. Os resultados sugerem que esta última fase seja correspondente à camada compacta, segundo resultados de MEV e EDS. Esta também está presente no revestimento como recebido, porém em menor quantidade. A camada compacta aumenta em proporção com o aumento do tempo de imersão, como seria esperado.

Angeli et al[39], analisando a morfologia da superfície do revestimento "galvanneal", identificou a fase delta através da presença de cristalitos compactos e a fase zeta através de uma morfologia alongada, estes resultados apoiam as fases atribuídas aos bastonetes e à camada compacta, neste estudo. Outro argumento para esta proposição são os resultados das análises por EDS, realizadas pontualmente nos bastonetes e na camada

compacta, apresentados na Tabela 8. Os bastonetes analisados até 24 horas de imersão apresentaram quantidades de ferro sempre inferiores aos da camada compacta e próximos ao limite inferior associado à fase delta. Já os resultados do teor de ferro da camada compacta sempre estiveram dentro da faixa de concentração de ferro da fase delta, para todos os tempos de imersão.

A porcentagem de ferro de 11,53% para os bastonetes analisados nas amostras após 43 horas de imersão, que equivaleria à concentração de ferro na camada compacta, pode ser explicada pelo mesmo motivo que a fase zeta no material como recebido não pôde ser detectada por EDS, item 4.1.1. Os resultados de EDS mostraram valores de porcentagem em peso de ferro da mesma ordem para os bastonetes e para a camada compacta, principalmente para maiores tempos de "stripping". Isto pode ser atribuído à interferência da fase delta, subjacente e nas circunvizinhanças da fase zeta. O feixe de elétrons incidente sobre o ponto a ser analisado ativa um volume de material que pode incluir outras fases da vizinhança e, portanto, sofre interferência de outras fases próximas. É importante ressaltar que após 43 horas de imersão a espessura da camada zeta (bastonetes), já é bem menor que no início do ensaio.

#### **4.3 "Stripping" coulométrico - polarização galvanostática anódica**

Como descrito no item anterior, a reprodução dos "patamares" de potencial referente às diversas fases do revestimento "galvanneal" no potencial de circuito aberto foi bastante dificultada, provavelmente pelas heterogeneidades do revestimento.

A grande maioria dos estudos[15,18,41,46] realizados com o revestimento "galvanneal" utilizam polarização galvanostática, aplicando corrente constante por determinado tempo, obtendo-se assim os "patamares" de potencial atribuídos às diferentes fases do revestimento. Esta técnica é chamada "stripping" coulométrico ou "stripping" eletroquímico[18,41,45]. Não há na literatura um valor único de densidade de corrente recomendado para ser aplicado, e a maioria dos trabalhos utiliza densidades de corrente que foram associadas a uma boa definição dos "patamares".

Zhang e Bravo[41], estudaram os parâmetros que influenciam os resultados obtidos do "stripping" eletroquímico e concluíram que os "patamares" de potencial são melhores definidos trabalhando a uma temperatura de 40° C e densidades de corrente anódica inferiores a 25,4 mA/cm<sup>2</sup>. Outros estudos[18,52], onde os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, indicam valores inferiores a 10 mA/cm<sup>2</sup>. Xhoffer et al[45] estudaram densidades de corrente na faixa de 2 a 20 mA/cm<sup>2</sup>, buscando combinar tempos relativamente curtos de ensaio com alta velocidade de "stripping" e manter uma boa resolução das variações de potencial de uma fase para outra. Segundo Xhoffer[45] a densidade de corrente anódica que atende à estas condições é 7,5 mA/cm<sup>2</sup>. Por este motivo, este valor de densidade de corrente também foi utilizado no presente trabalho.

Os resultados de seis amostras de aço com revestimento "galvanneal" submetidas ao "stripping" coulométrico, na forma de curvas de variação de potencial em função do tempo, são apresentadas na Figura 14.

Analisando as curvas apresentadas na Figura 14, é possível notar que nos primeiros minutos de "stripping" ocorre uma queda no potencial seguida de estabilização, que gera o primeiro patamar de potencial. Segundo Zhang e Bravo[41], no início do ensaio a superfície é mais regular, mas, com o tempo de "stripping" e a dissolução preferencial do zinco, a área da superfície aumenta devido ao aumento de trincas e poros. A corrente aplicada no "stripping" coulométrico é constante; portanto, se a área aumenta, a densidade de corrente ( $i$ ), diminui. Uma vez que o potencial para dissolução do material depende da densidade de corrente, a redução em  $i$  produz uma diminuição no potencial, ou seja, o potencial torna-se mais negativo. Quando a área superficial e a composição da superfície tornam-se relativamente constantes, o processo é estabilizado e o potencial também apresenta-se relativamente constante.

Na Figura 14(a) são apresentados cinco "patamares" de potencial, identificados de A a E, sendo que os "patamares" B a D apresentam-se de fato como mudanças na inclinação da curva  $E_{ca}$  em função do tempo, e a duração de C é muito pequena sendo quase imperceptível. A Figura 14(b) mostra 6 curvas obtidas nas mesmas condições (densidade de corrente de 7,5 mA/cm<sup>2</sup>),

e pode-se perceber boa reprodutibilidade dos resultados. Os potenciais de ocorrência dos “patamares” são apresentados na Tabela 9, que também apresenta valores da literatura[18] dos quais mais se aproximaram.

Apesar de os valores de potencial para os “patamares” obtidos neste trabalho serem um pouco superiores aos da literatura, pode-se considerar que estão de acordo com os obtidos por Zhang e Bravo[41] e por Besseyrias[18]. As pequenas diferenças são atribuídas ao valor de densidade de corrente aplicada por cada autor. Sabe-se que para densidades de corrente mais altas os valores de potencial obtidos são mais anódicos[18], assim, os potenciais mais altos encontrados neste trabalho já eram esperados. Uma boa aproximação é obtida quando a comparação é feita com o trabalho de Besseyrias[18] que aplicou densidade de corrente anódica ( $7,35 \text{ mA/cm}^2$ ), próxima à utilizada neste trabalho, ( $7,50 \text{ mA/cm}^2$ ). Outra justificativa para as diferenças entre os resultados dos estudos da Tabela 9 é a procedência dos materiais. Como descrito no item 4.2, pequenas variações entre amostras de uma mesma chapa podem ser detectadas pelos ensaios eletroquímicos. Ao comparar os resultados deste trabalho aos da literatura é necessário considerar que os materiais utilizados são de diferentes fabricantes.

O estudo[42] de ligas Fe-Zn homogêneas, correspondentes às composições das fases  $\zeta$ ,  $\delta$ ,  $\Gamma_1$  e  $\Gamma$ , polarizadas a  $5 \text{ mA/cm}^2$ , apresentou os potenciais descritos na Tabela 10.

Como pode-se notar, os valores de potencial obtidos para as ligas homogêneas são inferiores aos encontrados nos revestimentos multicamadas, apresentados na Tabela 9. Neste caso, o fato de a densidade de corrente utilizada pelo autor[42] ser inferior aos da Tabela 9, o que conduziria a “patamares” de potencial mais catódicos, não foi o que gerou tal diferença. Isto pode ser comprovado ao se analisar as curvas da Figura 15 e os valores de potencial da Tabela 11, obtidos de tais curvas. Estes valores foram gerados para “stripping” coulométrico com densidade de corrente anódica de  $5 \text{ mA/cm}^2$ , isto é, nas mesmas condições do “stripping” com as ligas homogêneas.

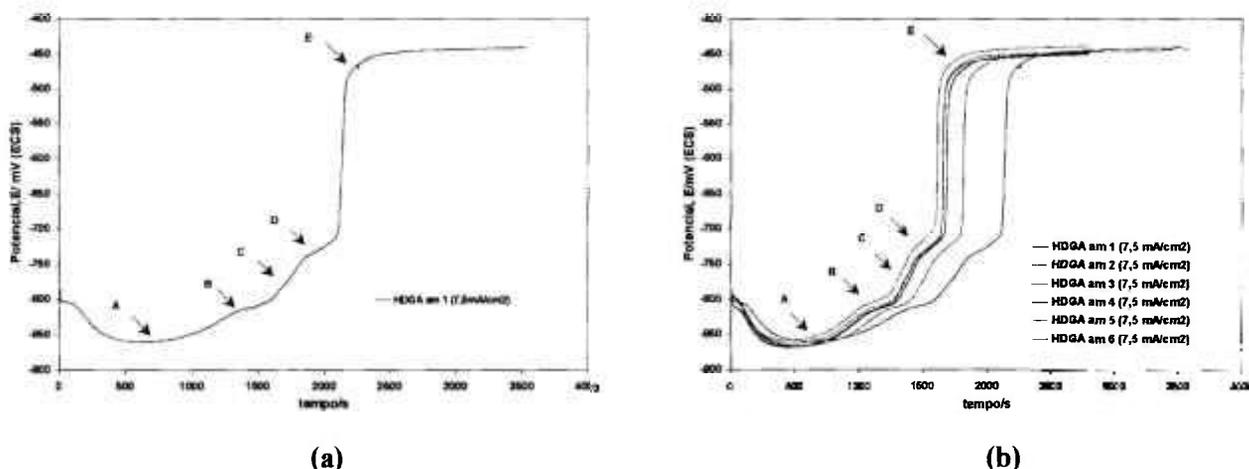


Figura 14: Curvas de variação do potencial em função do tempo de “stripping” coulométrico, com densidade de corrente anódica de  $7,5 \text{ mA/cm}^2$ .

Tabela 9 - Potenciais dos “patamares” obtidos através de polarização galvanostática, comparados a resultados obtidos da literatura.

Patamar	Potencial, mV, ECS					i/ $\text{mA.cm}^{-2}$
	A	B	C	D	E	
Zhang e Bravo[41]	- 875	- 824	- 800	- 762	- 475	6,30
Besseyrias[18]	- 873	- 812	- 780	- 740	- 464	7,35
Este trabalho	$- 863 \pm 4$	$- 812 \pm 3$	$- 770 \pm 4$	$- 730 \pm 3$	$- 449 \pm 4$	7,50

Tabela 10 - Potenciais das ligas homogêneas, polarizadas a  $5 \text{ mA/cm}^2$ [42].

Liga Fe-Zn homogênea	$\zeta$ (zeta)	$\delta$ (delta)	$\Gamma_1$ (gama 1)	$\Gamma$ (gama)
Potencial, mV, ECS	- 900	- 900 a -870	- 770	- 840

Tanto os resultados da Tabela 11 quanto os da Tabela 9, para o aço com revestimento “galvanneal” estudado neste trabalho, não permitiram uma boa correlação com os potenciais das ligas homogêneas analisadas por Besseyrias[42]. Isto pode ser atribuído às heterogeneidades dos revestimentos fabricados industrialmente.

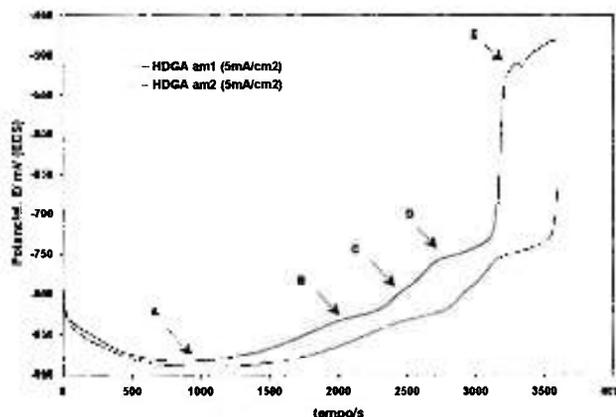


Figura 15 - Curvas de variação de potencial em função do tempo para “stripping” coulométrico com densidade de corrente anódica de  $5 \text{ mA/cm}^2$ .

Tabela 11 – Potencial dos “patamares” obtidos a  $5 \text{ mA/cm}^2$ .

Patamar	A	B	C	D
Potencial, mV, ECS	- 887	- 830	- 794	- 752

Neste ponto é importante salientar que as curvas obtidas por “stripping” coulométrico apresentaram reprodutibilidade superior àquelas obtidas em potencial de circuito aberto, Figuras 10 e 11, analisadas no item 4.2 deste trabalho. Todos os “patamares” representativos das diversas fases do revestimento “galvanneal” estavam presentes nas curvas de “stripping” coulométrico, com valores de potencial bem próximos e início em tempos que pouco variaram, para as várias amostras analisadas.

Besseyrias[42] em seu estudo de ligas homogêneas observou que quando as ligas eram avaliadas em potencial de repouso, levavam cerca de 30 minutos para atingir valores de potencial obtidos após poucos minutos de imersão, quando aplicada uma densidade de corrente anódica de  $5 \text{ mA/cm}^2$ . Isto sugere que a condição de polarização galvanostática, sendo mais agressiva, favorece uma homogeneização mais rápida do material, em relação ao que ocorre em condições de potencial de circuito aberto.

No caso do “stripping” coulométrico a análise da morfologia e composição química do revestimento em cada um dos “patamares” pode ser realizada com interrupção do “stripping” em cada um destes, para posterior

análise por MEV e EDS. As micrografias referentes às amostras removidas em cada “patamar” de potencial são apresentadas na Figura 16.

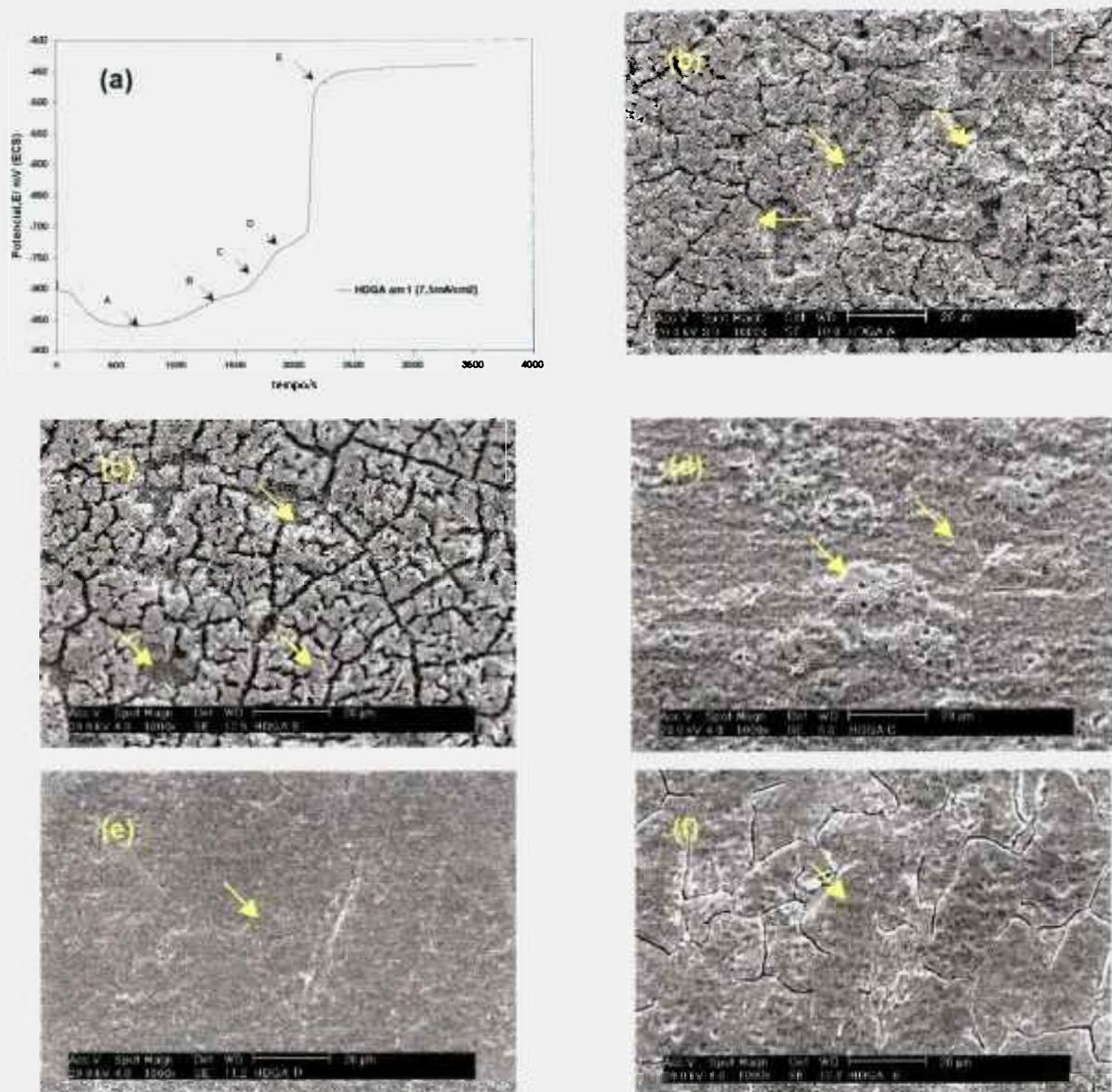


Figura 16 – (a) Curva de variação de potencial em função do tempo de “stripping” coulométrico. Morfologia da superfície: (b) no patamar A; (c) no patamar B; (d) no patamar C; (e) no patamar D e (f) do substrato. Setas indicam onde as análises por EDS foram realizadas.

Observando as micrografias das Figuras 16 (b) e 16 (c) pode-se notar que há um alargamento, além de aumento do número, de trincas no revestimento. Besseyrias et al[18] ao estudarem a dissolução coulométrica do revestimento “galvanneal” citam que tais trincas surgem durante o ensaio. No entanto, Xhoffer et al[45] afirmam que estas trincas encontram-se no

revestimento desde o início, como uma característica adquirida durante o processo, devido à tensão térmica sofrida no recozimento, e estas atuam como canais através dos quais o eletrólito penetra. Ao analisar o revestimento "galvanneal" em estudo, como recebido, Figura 6, pode-se notar que as trincas já estavam presentes neste, como afirmado por Xhoffer et al[45], e estas são alargadas durante o "stripping" eletroquímico. Também o fato de o revestimento ser trincado, não nos permite conhecer a área real da superfície que está reagindo, conseqüentemente não é possível estimar a espessura do revestimento utilizando a lei de Faraday, pois a dissolução não é uniforme. Além disso, ocorreu evolução de H<sub>2</sub> durante o "stripping" gerando incertezas adicionais para uma estimativa quantitativa do material dissolvido em cada estágio[41].

Em alguns pontos também é possível perceber a ocorrência de poros e provável perda do revestimento, como proposto pelo modelo de Zhang e Bravo[41]. Estes últimos autores detectaram que a perda de revestimento e o aumento das trincas ocorre entre os "patamares" A e B, em virtude de dissolução preferencial, das fases mais ricas em zinco, até que a fase gama seja atingida, onde a dissolução é mais uniforme. Segundo estes autores[41], a fase gama não se dissolve até que as fases acima sejam consumidas. Tal ocorrência também é citada por Xhoffer[45].

O aparecimento de poros e alargamento das trincas, observados por MEV, nos "patamares" A e B são também indícios de que tais "patamares" correspondam às fases zeta e delta na primeira etapa de dissolução, e que segundo Besseyrias[42], é uma dissolução seletiva do zinco. As observações feitas por Zhang e Bravo[41], baseadas em resultados de MEV, no primeiro patamar do "stripping" coulométrico, também indicam poros e trincas de dissolução preferencial do zinco do revestimento.

Observando as Figuras 16 (d) e 16 (e) pode-se notar que praticamente todo o revestimento foi consumido quando atingidos os "patamares" C e D. Nas micrografias das Figuras 16 (f) e 17 é possível observar o aço utilizado como substrato.

Zhang e Bravo[41] citam ainda a formação de um filme preto, sólido e poroso durante o "stripping", composto de produtos de dissolução de zinco e

partículas de ferro. Este filme foi detectado por vários autores. Neste trabalho este filme também estava presente, tendo sua formação indicada pelo escurecimento da superfície das amostras, observados após interrupção do ensaio nos “patamares” A e B. Quando da interrupção nos “patamares” C, D e E, o filme apresentou-se em maior quantidade, com coloração bem mais escura que nos “patamares” A e B, assemelhando-se ao filme preto citado na literatura[41,45].

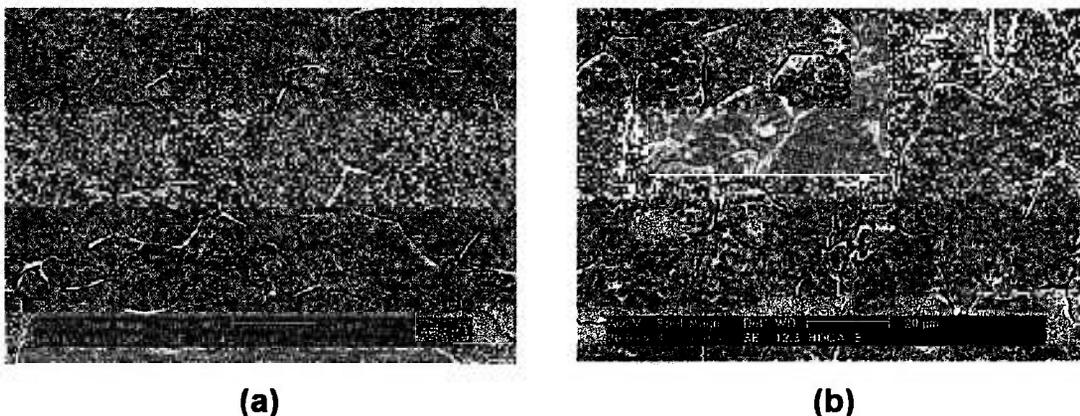


Figura 17 – (a) Micrografia do aço IF utilizado como substrato para o revestimento “galvanneal” em estudo, após ataque metalográfico; (b) micrografia de amostra de aço como revestimento “galvanneal”, após atingir o último patamar do “stripping” eletroquímico.

A aderência do filme preto diminui com o aumento do potencial, tendo sido mais facilmente removido da superfície quando o “stripping” foi interrompido nos “patamares” finais. Todavia, parte deste filme ainda foi observada por MEV na superfície das amostras removidas em potenciais referentes aos últimos “patamares”.

A perda de aderência do filme preto a partir do “patamar” C, pode ser indício de que este “patamar” é de dissolução da fase gama. Xhoffer et al[45] citam que tal filme só pode ser removido quando tem início a dissolução da fase gama e, Besseyrias[42], estudando a liga homogênea, referente à fase gama, concluiu que esta tem dissolução uniforme. Neste mesmo estudo[42], Besseyrias concluiu que as fases zeta e delta têm potenciais e mecanismos de dissolução próximos. Ambas passariam por duas etapas de dissolução, gerando dois “patamares” de potencial. O primeiro patamar seria correspondente a uma dissolução seletiva do componente menos nobre, o zinco, das fases zeta e delta, e o segundo patamar corresponderia a uma

dissolução uniforme caracterizada pela co-dissolução de ambos componentes, zinco e ferro e pelo aparecimento de íons  $\text{Fe}^{2+}$  no eletrólito.

As amostras retiradas em cada um dos “patamares” do “stripping” eletroquímico, também foram analisadas por EDS quanto à sua composição química. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12.

Os resultados da Tabela 12 indicam que no “patamar” A a concentração de ferro na camada compacta e nos bastonetes é próxima à atribuída à fase delta, principalmente para os bastonetes. Vale ressaltar que mesmo que haja ainda presença da fase zeta, a interferência da fase delta na análise não permite que a mesma seja identificada por EDS, conforme descrito no item 4.1 deste trabalho. Observa-se também regiões onde houve perda do revestimento e início da exposição do substrato, notando-se uma alta concentração de ferro associada a estas regiões.

Tabela 12 – Composição em ferro e zinco das amostras analisadas por EDS após interrupção do “stripping” coulométrico em cada um dos “patamares” de potencial.

Composição (% peso)	Camada			Patamar
	Bastonetes	esponjosa	Substrato	
<b>Fe</b>	12,90	18,00	82,70	<b>A</b>
<b>Zn</b>	87,10	82,00	17,30	
<b>Fe</b>	27,07	48,02	94,73	<b>B</b>
<b>Zn</b>	72,93	51,98	5,27	
<b>Fe</b>	-	-	96,62	<b>C</b>
<b>Zn</b>	-	-	3,38	
<b>Fe</b>	-	-	96,53	<b>D</b>
<b>Zn</b>	-	-	3,47	
<b>Fe</b>	-	-	100	<b>E</b>
<b>Zn</b>	-	-	-	

Durante o “stripping” coulométrico a camada inicialmente compacta e relacionada com a fase delta, desenvolveu um aspecto esponjoso. A

diminuição significativa no teor de zinco desta camada, entre o patamar A e o B, indicam a dissolução seletiva do zinco nesta fase.

Para o patamar B, as composições de ferro e zinco das regiões identificadas como camada esponjosa foram próximas. É possível que produtos de dissolução redepositados sobre a superfície da amostra tenham também influenciado na composição de ferro determinada para o “patamar” B. Composições desta ordem foram detectadas por outros autores para interrupções no meio do patamar A[41]. Quanto aos bastonetes, também houve redução na composição de zinco entre os “patamares” A e B, indicando dissolução seletiva do zinco nesta fase.

Nos “patamares” de C a E o revestimento foi praticamente todo consumido, não sendo mais possível identificar a camada esponjosa nem os bastonetes. As concentrações de ferro dos “patamares” C e D aproximaram-se de 100% e no patamar E, atingiu 100%.

A maior parte dos trabalhos[18,41] realizados sobre o revestimento “galvanneal”, apenas identifica os “patamares” de potencial. Poucos[45] atribuem tais “patamares” a cada uma das fases presentes no revestimento. Para relacionarmos cada patamar de potencial, observado nas curvas de “stripping”, a uma fase presente no revestimento “galvanneal” em estudo, foi necessário considerar os resultados de difratometria de raios – X e de espectroscopia de energia dispersiva. Estas técnicas indicaram a presença das fases zeta, delta e gama, deste modo, “patamares” de potencial correspondentes a estas fases eram esperados nas curvas de “stripping”. Para as duas densidades de corrente utilizadas, 5 “patamares” foram obtidos. Considerando que os mesmos ocorrem das fases mais externas (mais ricas em zinco) para as mais internas (mais ricas em ferro), os potenciais obtidos foram relacionados às diversas fases de intermetálicos Fe-Zn para o revestimento “galvanneal” em estudo, conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Potenciais dos “patamares” e associação com as fases Fe-Zn presentes no revestimento “galvanneal” ( $i = 7,5 \text{ mA/cm}^2$ ).

Patamar	A	B	C	D	E
Fase Fe-Zn propostas com base na literatura	zeta	delta	gama 1	gama	substrato
Potencial, mV, ECS	$- 863 \pm 4$	$- 812 \pm 3$	$- 770 \pm 4$	$- 730 \pm 3$	$- 449 \pm 4$

#### 4.4 Curvas de polarização anódica potenciodinâmica

A técnica de polarização anódica potenciodinâmica, que tem sido utilizada por alguns autores[18,43] para caracterização das fases do revestimento “galvanneal”, também foi empregada neste estudo visando associar os picos de corrente em determinados potenciais, com as fases do revestimento.

Inicialmente, duas condições de ensaio foram testadas:

- ajuste do pH da solução eletrolítica ( $3,42 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl e  $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), para pH 4,0, e
- redução da velocidade de varredura de  $0,02 \text{ mV/s}$  para  $0,01 \text{ mV/s}$ , para obtenção das curvas.

Após análise dos resultados, decidiu-se utilizar a solução sem ajuste de pH, (pH da solução  $4,7 \pm 0,2$ ), pois o ajuste para pH 4,0 com  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , sugerido na literatura[42] não alterou os resultados. Quanto à velocidade de varredura, a redução de  $0,02 \text{ mV/s}$  para  $0,01 \text{ mV/s}$ , não melhorou a definição dos picos.

A Figura 18 apresenta as curvas de polarização obtidas para 3 amostras de HDGA. As curvas apresentaram boa reprodutibilidade e nota-se a ocorrência de três picos de corrente em potenciais dados na Tabela 14.

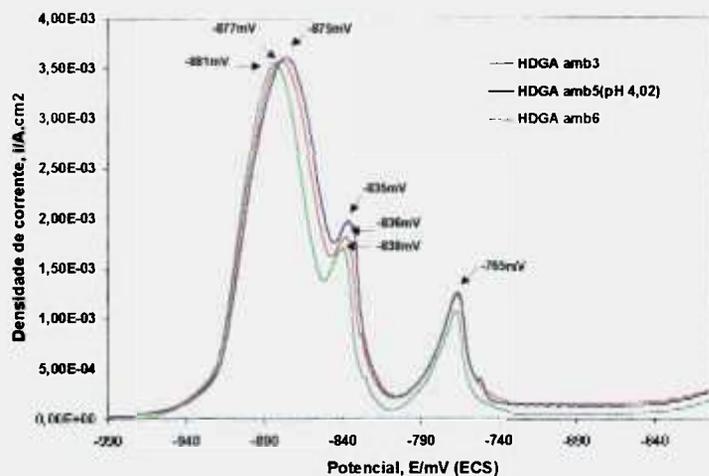


Figura 18 – Curvas de polarização anódica potenciodinâmica do revestimento “galvanneal” em solução  $3,42 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl e  $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (taxa de varredura de  $0,02 \text{ mV/s}$ ).

Tabela 14 – Potenciais correspondentes a picos de corrente, obtidos da Figura 17, para taxa de varredura de  $0,02 \text{ mV/s}$ .

	Faixa de potencial, mV, (ECS)
1º pico	-881 a -875
2º pico	-838 a -835
3º pico	-766 a -765

Besseyrias et al[18] também obtiveram três picos de corrente e atribuíram a proximidade entre o primeiro e o segundo pico, à dificuldade de separação das duas primeiras fases de intermetálicos Fe-Zn presentes no revestimento. Os dados da Tabela 15 comparam os valores dos picos obtidos neste trabalho com os de Besseyrias et al.

Tabela 15 – Comparação entre os resultados deste estudo e os de Besseyrias[18]

	Potencial, mV, (ECS)		
Besseyrias et al[18]	- 870	- 810	-740
Este trabalho	-875 a -881 (1º pico)	-835 a -838 (2º pico)	-765 a -766 (3º pico)

O potencial do primeiro pico é próximo ao potencial do pico apresentado por Besseyrias[18]. Já os dois picos seguintes apresentaram maiores diferenças entre este e o outro trabalho. Estas diferenças podem ser explicadas pelo fato de haverem sido testadas amostras de fabricantes diferentes. A heterogeneidade entre as amostras de chapas produzidas por um mesmo fabricante, caso das amostras utilizadas neste estudo, por sua vez, explicaria as pequenas diferenças obtidas nos valores de potenciais de pico para diversas amostras.

Nogueira et al[43], realizaram ensaios de “stripping” voltamétrico anódico e associaram os valores de potencial dos picos àqueles obtidos dos “patamares” gerados durante “stripping” coulométrico. Analogamente, neste trabalho também é feita uma associação entre os valores de potencial obtidos das curvas de polarização e os obtidos por dissolução coulométrica. Os resultados são apresentados na Tabela 16.

Analisando-se os resultados da Tabela 16, nota-se que o primeiro e o terceiro pico, obtidos por polarização potenciodinâmica anódica, tiveram boa correlação com os “patamares” A e C, respectivamente, observados para a dissolução coulométrica. Estes “patamares” foram atribuídos às fases zeta e gama 1 do revestimento “galvanneal”, item 4.3. Já o 2º pico apresentou potenciais mais distantes do correspondente ao do patamar B.

Tabela 16 – Comparação entre os valores de potencial obtidos dos picos das curvas de polarização e dos “patamares” obtidos por dissolução coulométrica com  $i = 7,5 \text{ mA/cm}^2$ .

Patamar	A	B	C	D	E
“Stripping” coulométrico E/mV, ECS	- 863±4	- 812±3	- 770±4	- 730±3	- 449±4
Polarização potenciodinâmica E/mV, ECS	- 875 a -881	- 835 a -838	-765 a -766	-	-
Pico	1º	2º	3º	-	-

Lembrando que a análise por difração de raios – X do revestimento em estudo, detectou a presença da fase zeta, o primeiro pico de potencial da curva de polarização anódica deve ser atribuído à esta fase. Além disto, pode-se dizer que houve uma boa correlação do valor de potencial deste pico com o potencial do patamar obtido da curva de “stripping” coulométrico. Desta forma, é provável que os dois picos seguintes representem a dissolução da fase delta e gama, respectivamente. Segundo a literatura[42], a dissolução da fase delta pode ocorrer em duas etapas, gerando dois “patamares”, cujos potenciais estão na faixa de  $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  a  $-870 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  para o primeiro patamar, e correspondem a  $-770 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  para o segundo, sendo que este último também é o valor de potencial de dissolução da fase gama 1.

Ainda considerando os potenciais das ligas homogêneas[42], o terceiro pico da curva de polarização anódica pode também referir-se à dissolução da fase gama 1, pois tal ocorre no mesmo potencial que o correspondente à segunda etapa de dissolução da fase delta ( $-770 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ). Não houve ocorrência de pico de potencial que pudesse ser relacionado diretamente com a fase gama, ou talvez, em virtude das de gama e gama 1 ocorrerem praticamente juntas, o terceiro pico de potencial pode corresponder às duas fases.

Landriault[52] relacionou os dois primeiros picos obtidos de curvas de “stripping” à fase delta diferenciando-a como delta p e delta c, e o terceiro pico à fase gama. Deve-se ressaltar que os valores obtidos por aquele autor[52] foram muito abaixo dos que têm sido apresentados na literatura[10,11] para “stripping” coulométrico. No estudo de Landriault[52], apesar de aplicada uma densidade de corrente de  $5 \text{ mA/cm}^2$ , os valores de potencial dos “patamares” foram da mesma ordem daqueles obtidos em potencial de circuito aberto, ou seja, muito mais negativos do que era esperado para a densidade de corrente aplicada. Os resultados deste último autor[52] mostram a variabilidade encontrada na literatura para os valores de potencial associados ao “stripping” do revestimento “galvanneal”. Quanto à separação da fase delta em delta p e delta c o autor[52] não cita o que as diferencia, todavia, esta descrição da fase delta é apresentada também em outros trabalhos[36,37].

Uma vez determinados os potenciais referentes a cada fase do revestimento “galvanneal”, a partir das curvas de “stripping” coulométrico, amostras foram polarizadas até estes potenciais e então a polarização foi interrompida e as amostras removidas da solução e guardadas para posterior análise da composição química e morfologia, por EDS e MEV. Antes das análises, os produtos de dissolução depositados sobre as amostras e não aderentes foram removidos por limpeza manual, conforme descrito no item 3.3.

As micrografias das Figuras 19 (b) e 19 (c) mostram alargamento das trincas do revestimento e aumento da porosidade, com o aumento do potencial de polarização de  $-876$  mV (ECS) para  $-836$  mV (ECS), quando comparadas ao revestimento como recebido, Figura 19 (a). Efeito similar também foi observado nas micrografias da Figura 16 após “stripping” coulométrico. Sugere-se que o mesmo mecanismo proposto para a dissolução coulométrica esteja ocorrendo durante polarização anódica, onde a dissolução seletiva do zinco das fases zeta e delta do revestimento, promoveria o aumento dos poros e o alargamento das trincas. Este alargamento das trincas também indica que o processo de corrosão ocorre simultaneamente ao longo da espessura do revestimento, devido à penetração da solução de “stripping” através das falhas do revestimento.

Também nos ensaios de polarização anódica houve a formação de um filme preto de produtos de corrosão sobre a superfície durante a dissolução das fases. Nestes ensaios, a perda de aderência deste filme começou a ocorrer em potenciais correspondentes ao segundo pico. Em potenciais relativos ao terceiro pico o filme podia ser retirado através de simples enxágue com água deionizada. Conforme já descrito, a perda de aderência deste filme é indício de que a fase gama começa a se dissolver[45]. Com base nestas observações, pode-se atribuir o terceiro pico à dissolução de gama. Esta hipótese baseia-se no fato que o filme preto perder aderência quando a fase gama começa a se dissolver[42].

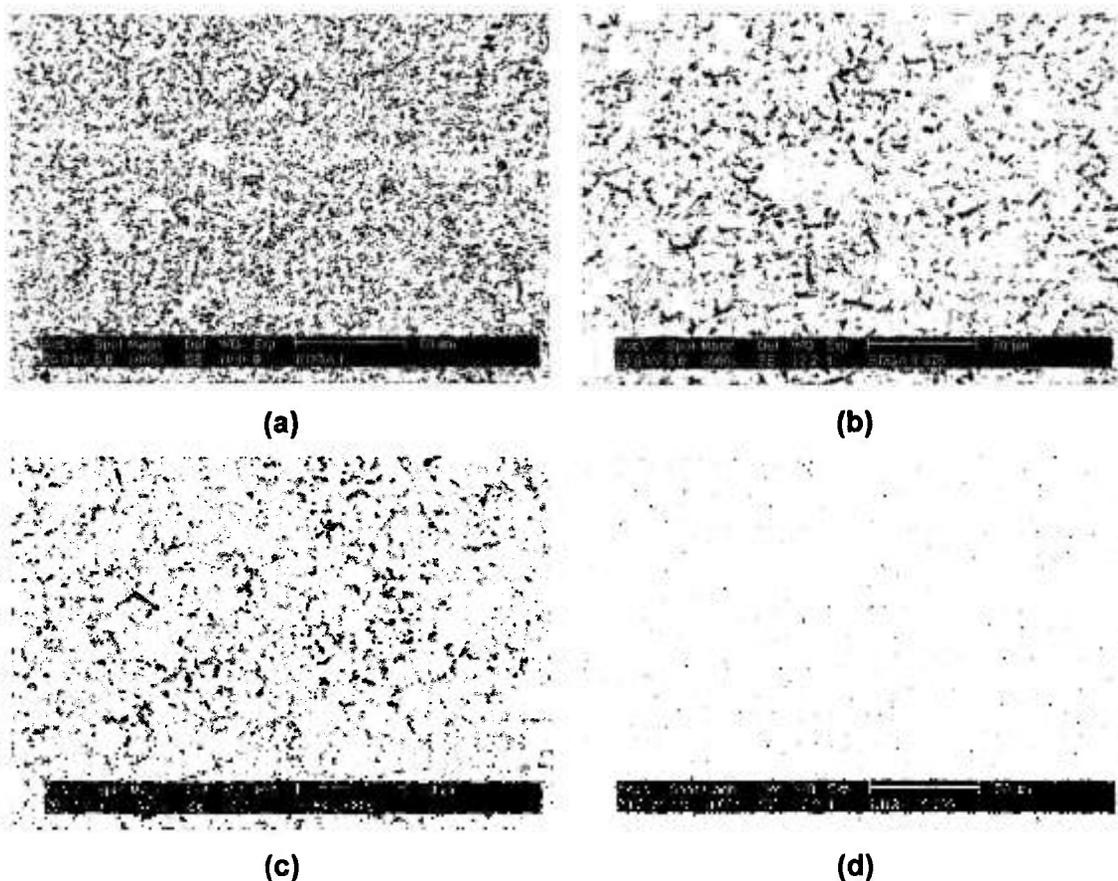


Figura 19 – Evolução da morfologia do revestimento “galvanneal” durante polarização anódica: (a) HDGA como recebido; (b) HDGA polarizado até  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ; (c) HDGA polarizado até  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e (d) HDGA polarizado até  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .

Após polarização até  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , as trincas e poros praticamente se extinguíram, como pode ser visto na Figura 19 (d). O revestimento “galvanneal” nesta etapa da polarização já foi quase todo consumido.

As análises por EDS para ferro e zinco foram realizadas em três regiões distintas, visíveis nas amostras através do MEV, após polarização até cada um dos potenciais: uma camada de aparência esponjosa, lâminas agrupadas e regiões onde havia possibilidade de o substrato ter sido exposto. As micrografias da Figura 20 destacam as regiões selecionadas na amostra polarizada até  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .

Foram analisadas por EDS duas amostras polarizadas até cada um dos potenciais pré-estabelecidos. Os resultados de EDS são apresentados na Tabela 17.

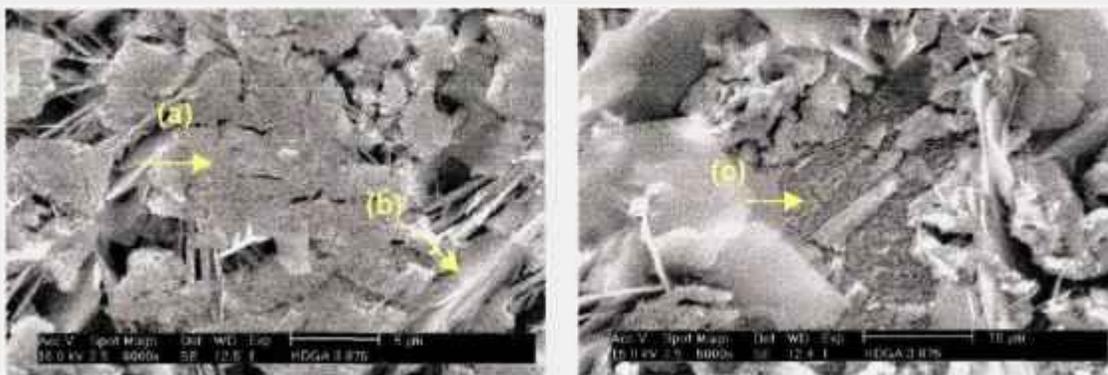


Figura 20 – Micrografias do aço com revestimento “galvanneal” submetido a polarização potenciodinâmica anódica até  $-876$  mV<sub>ECS</sub>. Setas indicam as regiões analisadas por EDS: (a) camada esponjosa; (b) lâminas e (c) substrato.

É possível notar que não há grande variação nas composições das regiões identificadas como lâmina e camada esponjosa, com o aumento do potencial de polarização até  $-766$  mV<sub>ECS</sub>, sendo que as lâminas são predominantemente compostas de zinco e a camada esponjosa apresenta composição próxima para ferro e zinco. As lâminas devem se formar como produto de dissolução seletiva de zinco e formação de precipitados, ricos em zinco ou de zinco, em consequência do ataque na solução de “stripping”, que permanecem sobre a superfície do revestimento, e compõem o filme preto que foi notado durante o ensaio e já citado por diversos autores[41,42,45,51]. A camada esponjosa deve ser resultante da dissolução seletiva da fase delta, que inicialmente aparecia como uma camada compacta. Zhang e Bravo[41] encontraram composições de ferro e zinco da ordem das encontradas na camada esponjosa, Tabela 17, que foram atribuídas aos produtos de dissolução do revestimento.

A concentração de ferro e zinco das lâminas só se altera significativamente ao ser atingido o potencial de  $-600$  mV<sub>ECS</sub> quando estas atingem valores que se aproximam da camada esponjosa. Neste momento a porcentagem de ferro desta camada aumenta, porém, ainda tem-se grande quantidade de zinco.

Tabela 17 – Evolução das concentrações de ferro e zinco após polarização até os potenciais dos picos das diversas fases.

Composição (% peso)	Camada esponjosa	Lâminas	Substrato	Potencial de polarização, mV (ECS)
Fe	52,78	21,88	85,45	<b>- 876</b>
Zn	47,22	78,12	14,55	
Fe	55,80	19,38	92,78	<b>- 836</b>
Zn	44,20	80,62	7,21	
Fe	51,54	15,99	98,58	<b>- 766</b>
Zn	48,46	84,01	1,42	
Fe	69,94 <sup>(1)</sup>	44,58 <sup>(2)</sup>	98,74	<b>- 600</b>
Zn	30,06 <sup>(1)</sup>	55,42 <sup>(2)</sup>	1,26	

(1) Análise realizada em regiões onde ainda havia a camada esponjosa

(2) Análise realizada em regiões onde ainda havia lâminas

Para amostras polarizadas até  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , é possível perceber a predominância da exposição do substrato, Figura 19 (d), o que foi confirmado pelos resultados de EDS. Estes indicaram cerca de 98% de ferro, isto é, o mesmo valor que foi encontrado ao final da polarização ( $-600 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ). As amostras polarizadas até  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e até  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , também apresentaram composição predominante em ferro nas regiões onde o substrato podia ser visualizado. A exposição de várias fases ao eletrólito durante o “stripping” deve ter causado a formação de pares galvânicos entre as fases expostas, como já sugerido por Besseyrias[18], acentuando o processo de dissolução preferencial das fases mais ativas levando a um processo semelhante a dezincificação. Zhang e Bravo[41], também referiram-se ao processo de dezincificação ao estudarem o “stripping” eletroquímico do revestimento “galvanneal”.

Pode-se sugerir, com base nos resultados da Tabela 17 e dos dados da literatura[41] que a composição obtida, para a camada esponjosa e para as lâminas, em amostras removidas da solução de “stripping” após polarização até cada potencial de pico das curvas de polarização, refere-se à dissolução seletiva de zinco e aos produtos de dissolução formados durante o ensaio. Alguns destes permanecem aderidos à superfície mesmo após limpeza da amostra.

Segundo Suzuki et al[53], hidróxidos e clorohidróxidos de zinco formados são produtos de corrosão aderentes e estes últimos não são uma barreira perfeita contra a corrosão. Assim, como foi observado, estes produtos permitem que o processo de dissolução prossiga, não apresentando efeito barreira. Estes produtos apenas diminuem em quantidade com o aumento do potencial de polarização, quando a aderência também começa a ser reduzida, principalmente a aderência das lâminas. Estas dificilmente são observadas em amostras polarizadas em potenciais acima de  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , Figura 19 (d).

O aumento na concentração de zinco nas lâminas, com o potencial de polarização até  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , deve ser atribuído ao consumo preferencial de zinco do revestimento resultando também em uma maior quantidade de produtos de corrosão deste, depositados sobre a superfície. Vale lembrar que as lâminas têm sido relacionadas a produtos de corrosão, principalmente de zinco.

#### **4.5 Polarização potencioestática**

Uma vez determinados os potenciais dos três picos de corrente nas curvas, de polarização potenciodinâmica, várias amostras foram polarizadas potencioestaticamente nestes potenciais por um tempo pré-estabelecido (30 minutos), com o objetivo de avaliar o efeito desta polarização na morfologia e composição da superfície do revestimento, através de MEV e EDS.

A Figura 21 apresenta as curvas de polarização potencioestática e as micrografias de amostras após cada um dos potenciais aos quais foram submetidas.

As amostras polarizadas a  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , Figura 21 (a), apresentaram densidade de corrente inicial em torno de  $1,5 \text{ mA/cm}^2$ , com exceção da amostra 7 que apresentou ruído no início do ensaio. A densidade de corrente aumentou gradativamente até aproximadamente 600 segundos, onde atingiu valor máximo, de  $6 \text{ mA/cm}^2$  a  $7 \text{ mA/cm}^2$ , permanecendo assim até cerca de 800 segundos de polarização, quando começou a diminuir. Entre 0 e 200 segundos o aumento da densidade de corrente foi um pouco menos acentuado gerando um pequeno “ombro” na curva. Ao final do tempo estabelecido para o ensaio, os valores de densidade de corrente estavam entre  $2,5 \text{ mA/cm}^2$  e  $4 \text{ mA/cm}^2$ .

O potencial de  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  corresponde ao potencial do primeiro pico de corrente obtido através das curvas de polarização potenciodinâmica, Figura 18, e, conforme descrito anteriormente, deve corresponder principalmente à dissolução da fase mais rica em zinco do revestimento “galvanneal”. A polarização potencioestática foi realizada com o intuito de proporcionar o consumo preferencial desta fase, tornando possível observar alterações em sua composição e morfologia com o tempo de polarização, além do início da exposição da fase subsequente. No entanto, os resultados obtidos para este potencial de polarização foram muito próximos daqueles obtidos por polarização potenciodinâmica, como pode ser notado na Figura 21 (b) e Tabela 18.

Após polarização a  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , por 30 minutos, pode-se notar que ocorreu alargamento das trincas e perda do revestimento, Figura 21 (b), assim como foi observado para as amostras do patamar A das curvas de “stripping” coulométrico e para as amostras polarizadas potenciodinamicamente até  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , Figuras 16 (a) e 19 (b).

Isto indica que a dissolução das fases mais ricas em zinco se dá pelo mesmo mecanismo, para as três técnicas aplicadas, ocorrendo dissolução preferencial do zinco destas fases e deposição de produtos de dissolução (filme preto) sobre a superfície[18,45].

Esperava-se com a polarização potencioestática nos potenciais referentes aos picos das diversas fases tornar possível observá-las separadamente. No entanto, como proposto por Besseyrias[18], as trincas e

poros presentes no revestimento conduziram a dissolução simultânea de mais de uma fase.

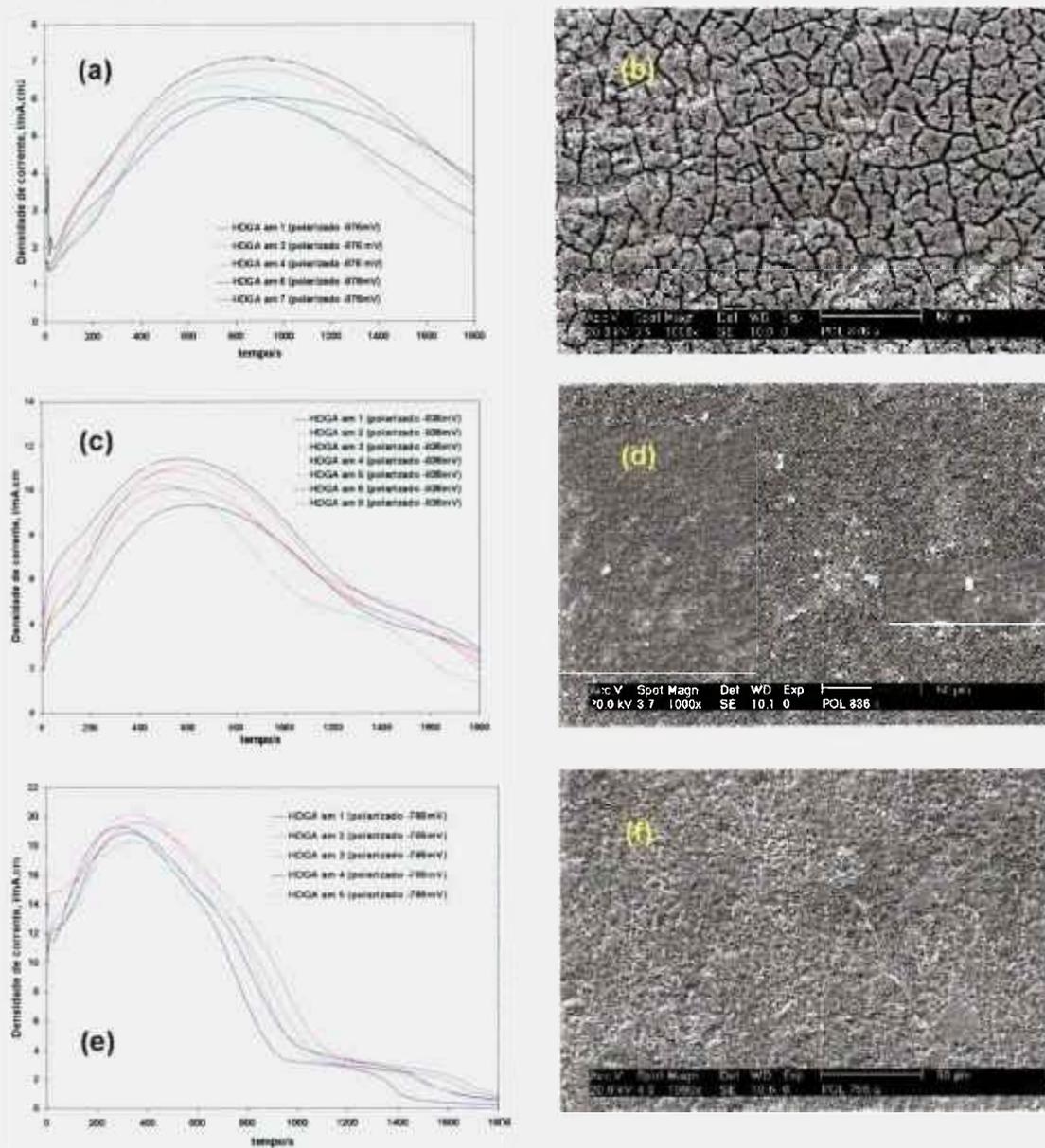


Figura 21 – Curvas de polarização potenciostática para amostras com revestimento “galvanneal” em solução de “stripping” e micrografias após polarização em cada um dos potenciais: (a) e (b) polarizadas a  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ; (c) e (d) polarizadas a  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e, (e) e (f) polarizadas a  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .

Tabela 18 – Evolução da composição de ferro e zinco das amostras polarizadas potencioestaticamente.

Composição (% peso)	Camada esponjosa	Lâminas	Substrato	Potencial de polarização, mV (ECS)
<b>Fe</b>	44,2	20,9	83,7	<b>- 876</b>
<b>Zn</b>	55,8	79,1	16,3	
<b>Fe</b>	54,1 <sup>(1)</sup>	32,1 <sup>(1)</sup>	98,3	<b>- 836</b>
<b>Zn</b>	45,9 <sup>(1)</sup>	67,9 <sup>(1)</sup>	1,7	
<b>Fe</b>	49,5 <sup>(2)</sup>	-	99,0	<b>- 766</b>
<b>Zn</b>	50,5 <sup>(2)</sup>	-	1,0	

(1) análise em uma região da amostra.

(2) análise em alguns pontos da amostra.

As composições em ferro e zinco da camada, lâmina e substrato, apresentadas na Tabela 18, das amostras polarizadas a  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , são próximas àquelas obtidas por polarização potenciodinâmica, (Tabela 17), até o mesmo potencial. Esta é outra indicação de que a dissolução ocorreu de forma análoga para os dois tipos de ensaios, potenciodinâmico e potencioestático, observando-se dissolução seletiva de zinco nas fases zeta e delta. Para os ensaios coulométricos apenas as fases referentes aos “patamares” A e B sofreram dissolução de forma aparentemente semelhante ao observado em ensaios potenciodinâmicos e potencioestáticos, Figura 16 (b) e 16 (c) e Tabela 12.

As curvas das amostras polarizadas a  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , Figura 21 (c), apresentaram comportamento diferente das polarizadas a  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . O “ombro” observado no início do ensaio a  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , ocorreu entre 0 e 100 segundos de polarização para  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . As densidades de corrente iniciais que variaram entre  $2 \text{ mA/cm}^2$  e  $4 \text{ mA/cm}^2$  para as diversas amostras ensaiadas

em  $-876\text{mV}_{\text{ECS}}$ , aumentaram para valores entre  $9,5\text{ mA/cm}^2$  e  $11,5\text{ mA/cm}^2$  até aproximadamente 400 segundos de polarização, permanecendo estável durante um tempo que variou para as diversas amostras, até que a começou a diminuir. Por volta de 1200 segundos de ensaio a diminuição da densidade de corrente tornou-se mais lenta, observando-se uma razoável estabilização da corrente, um segundo “ombro”, com duração aproximada de 200 segundos em densidades de corrente entre  $3\text{ mA/cm}^2$  e  $6\text{ mA/cm}^2$ . As densidades de corrente finais estavam entre  $1\text{ mA/cm}^2$  e  $3\text{ mA/cm}^2$ .

O pico e a região de estabilização da corrente (“ombro” na curva) presentes nas curvas das amostras polarizadas a  $-836\text{ mV}_{\text{ECS}}$ , podem estar relacionados aos dois primeiros picos das curvas de polarização potenciodinâmica, representando desta forma a dissolução das duas fases mais externas do revestimento “galvanneal”. É provável que o pico esteja relacionado à primeira etapa de dissolução das fases zeta e delta, isto é, dissolução seletiva de zinco, segundo mecanismo similar ao apresentado na Figura 21 (a). Segundo Besseyrias[42], este mecanismo deve-se a uma dissolução preferencial do zinco. Por sua vez, o segundo pico de potencial das curvas de polarização potenciodinâmica, e o “ombro” das curvas da Figura 21 (c), podem estar relacionados com a segunda etapa de dissolução da fase delta e dissolução da fase gama 1, que conforme descrito por Besseyrias[42], ocorrem em um mesmo potencial ( $-770\text{ mV}_{\text{ECS}}$ ). Quanto ao “ombro” observado no início das curvas de polarização potencioestática a  $-876\text{ mV}_{\text{ECS}}$  e a  $-836\text{ mV}_{\text{ECS}}$  figura 21 (a) e 21 (c), pode ter se formado em virtude da dissolução de zinco residual presente nas fases mais externas.

Ao contrário do observado para as amostras polarizadas a  $-876\text{ mV}_{\text{ECS}}$ , as amostras polarizadas a  $-836\text{ mV}_{\text{ECS}}$ , tiveram o revestimento quase totalmente consumido durante o tempo de polarização, como pode ser visto na micrografia da Figura 21 (d). Apenas algumas poucas partes das amostras apresentaram as regiões identificadas como camada e como lâminas, após os ensaios eletroquímicos. Os resultados das análises por EDS, na região identificada como substrato, apresentaram ferro como elemento predominante. Onde era possível observar a camada esponjosa, a composição de zinco e ferro foi da mesma ordem daquela obtida para as amostras polarizadas a

-876 mV<sub>ECS</sub>, enquanto que as lâminas apresentavam-se mais enriquecidas em zinco.

Quando polarizadas até -766 mV<sub>ECS</sub>, Figura 21 (e), as amostras apresentaram densidades de corrente iniciais entre 10 mA/cm<sup>2</sup> e 13 mA/cm<sup>2</sup>, isto é, bem mais altas que nos dois potenciais anteriores. No potencial, de -766 mV<sub>ECS</sub> o “ombro” observado no início dos ensaios nas condições anteriores, passou a ser observado com dificuldade e em tempos de polarização bem mais curtos. O aumento na densidade de corrente foi mais rápido para estas amostras e o valor de pico entre 18 mA/cm<sup>2</sup> e 20 mA/cm<sup>2</sup> foi atingido entre 200 e 400 segundos. O segundo “ombro” citado para as amostras polarizadas a -836 mV<sub>ECS</sub>, também foi observado, porém ocorrendo em tempos menores de polarização (entre 600 e 800 segundos), com densidade de corrente de aproximadamente 13 mA/cm<sup>2</sup>. Por volta de 1000 segundos de polarização teve início uma queda lenta na densidade de corrente e observou-se um patamar próximo a 3 mA/cm<sup>2</sup>. As densidades de corrente finais tenderam a zero.

Por analogia, o pico e os “ombros” notados nas amostras polarizadas a -766 mV<sub>ECS</sub>, devem corresponder aos apresentados na Figura 21 (c) para as amostras polarizadas a -836 mV<sub>ECS</sub>, representando as mesmas fases do revestimento descritas anteriormente. Os tempos menores para a ocorrência tanto do pico quanto dos “ombros”, são justificados em virtude do aumento do potencial de polarização causar uma aceleração no processo de dissolução das diversas fases do revestimento. Na curva referente ao potencial de -876 mV<sub>ECS</sub>, Figura 21 (a), o segundo “ombro”, não pode ser notado pois o potencial para dissolução da fase associada a este, ainda não havia sido atingido. O patamar observado a -766 mV<sub>ECS</sub>, deve ser realtivo a dissolução mais uniforme da fase gama.

Em alguns pontos das amostras polarizadas a -766 mV<sub>ECS</sub> ainda era possível notar regiões descritas neste trabalho como camada esponjosa e a composição em ferro e zinco nestas regiões manteve-se próxima à obtida em amostras polarizadas nos demais potenciais. Não foram observadas lâminas e a maior parte da superfície da amostra tinha composição predominante em ferro (99,03%).

A Tabela 19 apresenta as médias da densidade de carga sob as curvas de polarização nos diversos potenciais.

Tabela 19 – Densidade de carga obtida das curvas de polarização potenciostática.

Potencial, mV, ECS	- 876	- 836	- 766
Carga, C/cm <sup>2</sup>	8,9±0,8	12,4±1,1	16,1±1,3

Os resultados da Tabela 19 indicam que ocorreu um aumento na densidade de carga com o aumento do potencial de polarização, em virtude da dissolução durante o ensaio das diversas fases presentes no revestimento.

#### 4.5.1 – Análise por difratometria de raios – X após polarização de amostras nos potenciais correspondentes às diferentes fases

Três amostras foram analisadas por difratometria de raios – X após terem sido polarizadas potenciostaticamente, cada uma em um dos potenciais referentes às diferentes fases do revestimento “galvanneal”. O objetivo desta análise foi verificar quais fases permaneciam no revestimento após polarização em cada potencial. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 22.

Conforme descrito na caracterização do revestimento “galvanneal” como recebido, item 4.1, inicialmente a difratometria de raios – X detectou picos relativos às fases zeta e delta como sendo as mais externas na superfície do revestimento. Após polarização potenciostática, por 30 minutos, nos potenciais de – 876 mV<sub>ECS</sub>, – 836 mV<sub>ECS</sub> e – 766 mV<sub>ECS</sub> as fases zeta e delta ainda foram detectadas pela difração de raios – X . Isto indica que durante o ensaio eletroquímico as fases não dissolvem-se uma a uma e, sim, simultaneamente, estando presentes até em potenciais mais anódicos do que aqueles à elas atribuídos, como foi o caso das fases zeta e delta neste estudo.

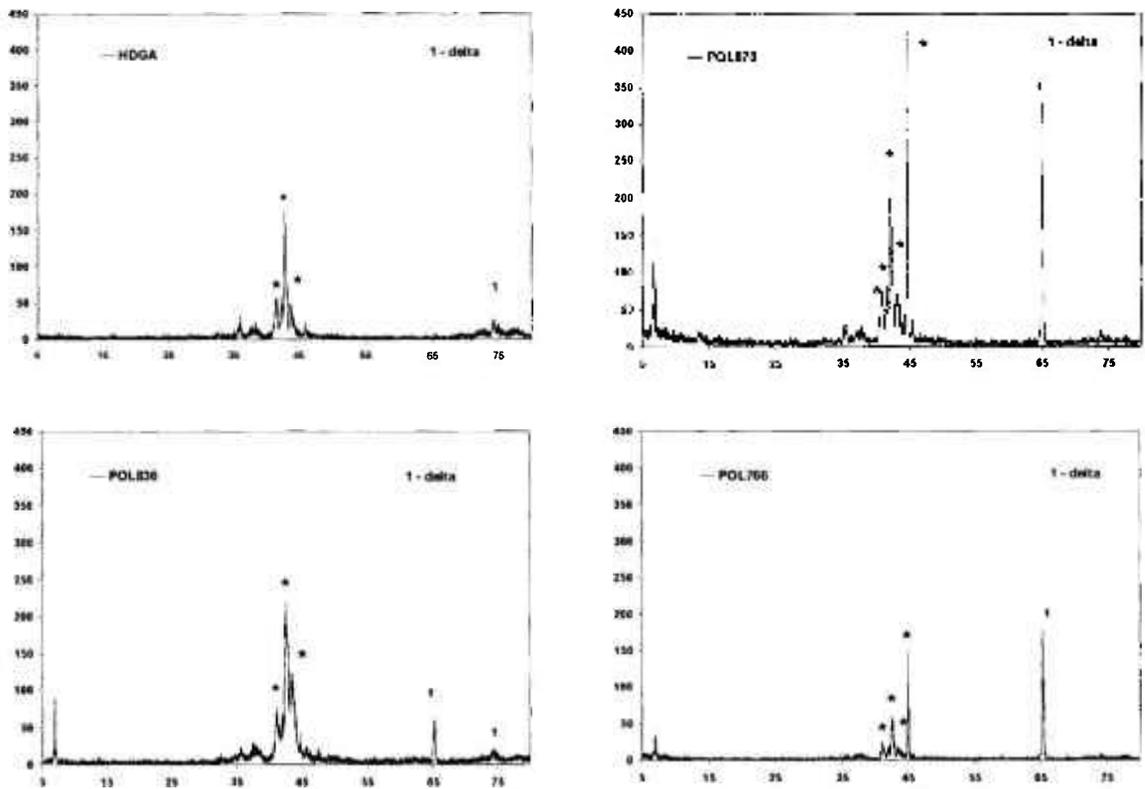


Figura 22 – Difratogramas do aço com revestimento “galvanneal”: (a) como recebido (HDGA) e de amostras polarizadas potenciostaticamente nos potenciais dos picos das diversas fases do revestimento; (b) polarizada a  $-876$   $mV_{ECS}$ , (c) polarizada a  $-836$   $mV_{ECS}$  e (d) polarizada a  $-766$   $mV_{ECS}$ .

## 4.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica

### 4.6.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica durante acompanhamento do potencial de circuito aberto, em solução de “stripping”

Os diagramas de impedância apresentados na Figura 23 (diagramas de Bode sem descontar a resistência ôhmica e de Nyquist), indicam a presença de pelo menos duas constantes de tempo, uma em frequências médias (entre  $10^2$  Hz e  $10^1$  Hz) e outra a baixas frequências (inferiores a  $10^{-1}$  Hz) para tempos de “stripping” no  $E_{ca}$  de até 41 horas. A Figura 24 apresenta os diagramas de Bode após remoção da contribuição da resistência ôhmica. Nota-se nos diagramas (–ângulo de fase vs. logaritmo da frequência - Bode fase), a

indicação de uma terceira constante de tempo em altas frequências ( $>10^3$  Hz), com altos valores de ângulo de fase ( $>70^\circ$ ).

Os diagramas apresentados nas Figuras 23 e 24 sugerem mecanismos semelhantes de dissolução das camadas mais ricas em zinco do revestimento para as diversas amostras avaliadas nos tempos iniciais de ensaio, 18 e 24 horas de imersão. No entanto, observam-se diferenças nos valores de impedância das diversas amostras testadas para um mesmo tempo de imersão, o que é mais facilmente notado nos diagramas de Nyquist e Bode (módulo de Z vs. logaritmo da frequência) das Figuras 23 e 24. Nota-se, todavia, que estes valores são da mesma ordem de grandeza, tanto para 18 quanto para 24 horas de imersão. Tais resultados podem ser explicados pela heterogeneidade do revestimento "galvanneal" avaliado neste estudo, já mencionado anteriormente.

Na maioria das aplicações a que se destina, o aço "galvanneal" é utilizado pintado e, nesta condição, as heterogeneidades não afetam o desempenho do material que tem sido considerado altamente satisfatório[16]. Já as técnicas eletroquímicas são sensíveis às heterogeneidades no revestimento como já discutido nos resultados das medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão (item 4.2).

Para 41 horas de imersão, os resultados de EIE mostraram maior reprodutibilidade apresentando-se bem mais próximos, como mostram os diagramas de Nyquist da Figura 23 (e) e os diagramas de Bode das Figuras 24 (e) e 24 (f). É importante frisar que as amostras B4 e B7, cujas respostas de EIE se aproximaram com 41 horas de imersão, eram as que mais se distanciavam nos diagramas de impedância entre 18 e 24 horas de imersão. Esta maior reprodutibilidade entre os resultados de EIE para as amostras com tempos maiores de imersão deve ser atribuído a uma crescente homogeneização da superfície das amostras, durante o "stripping". Sugere-se que o tempo de ataque teria efeito de diminuir as heterogeneidades no revestimento, inerentes ao processo de fabricação do mesmo. Para o maior período de imersão, pode-se notar três constantes de tempo e os diagramas indicam que os mecanismos eletroquímicos são similares aos relacionados com os tempos menores de imersão.

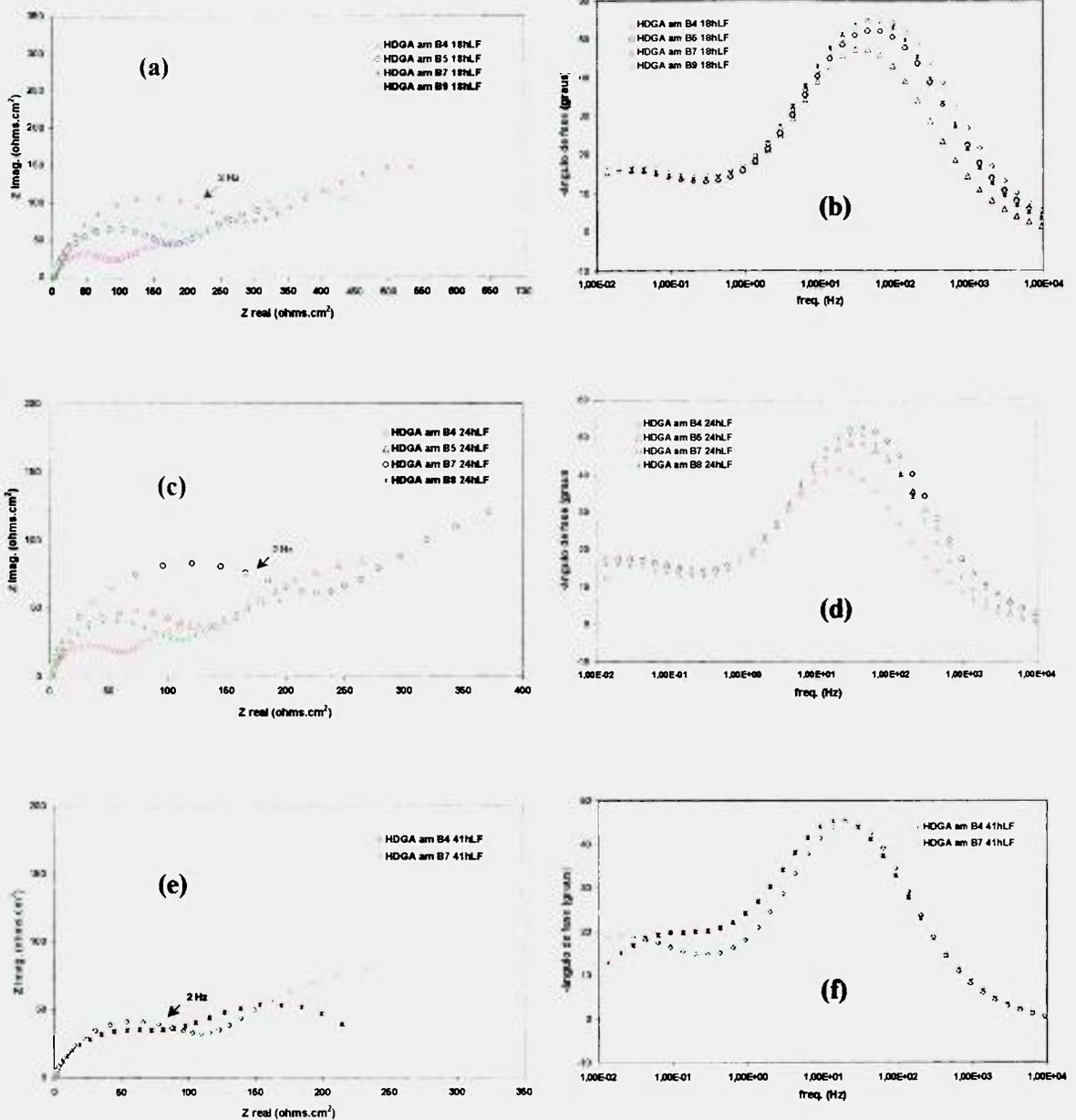


Figura 23: Diagramas de Nyquist e de Bode (-ângulo de fase versus logaritmo da frequência com a resistência da solução), para amostras imersas em solução  $3,42 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$  e  $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : (a) e (b) 18 horas de imersão (c) e (d); 24 horas de imersão (e) e (f) e 41 horas de imersão (c) e (f).

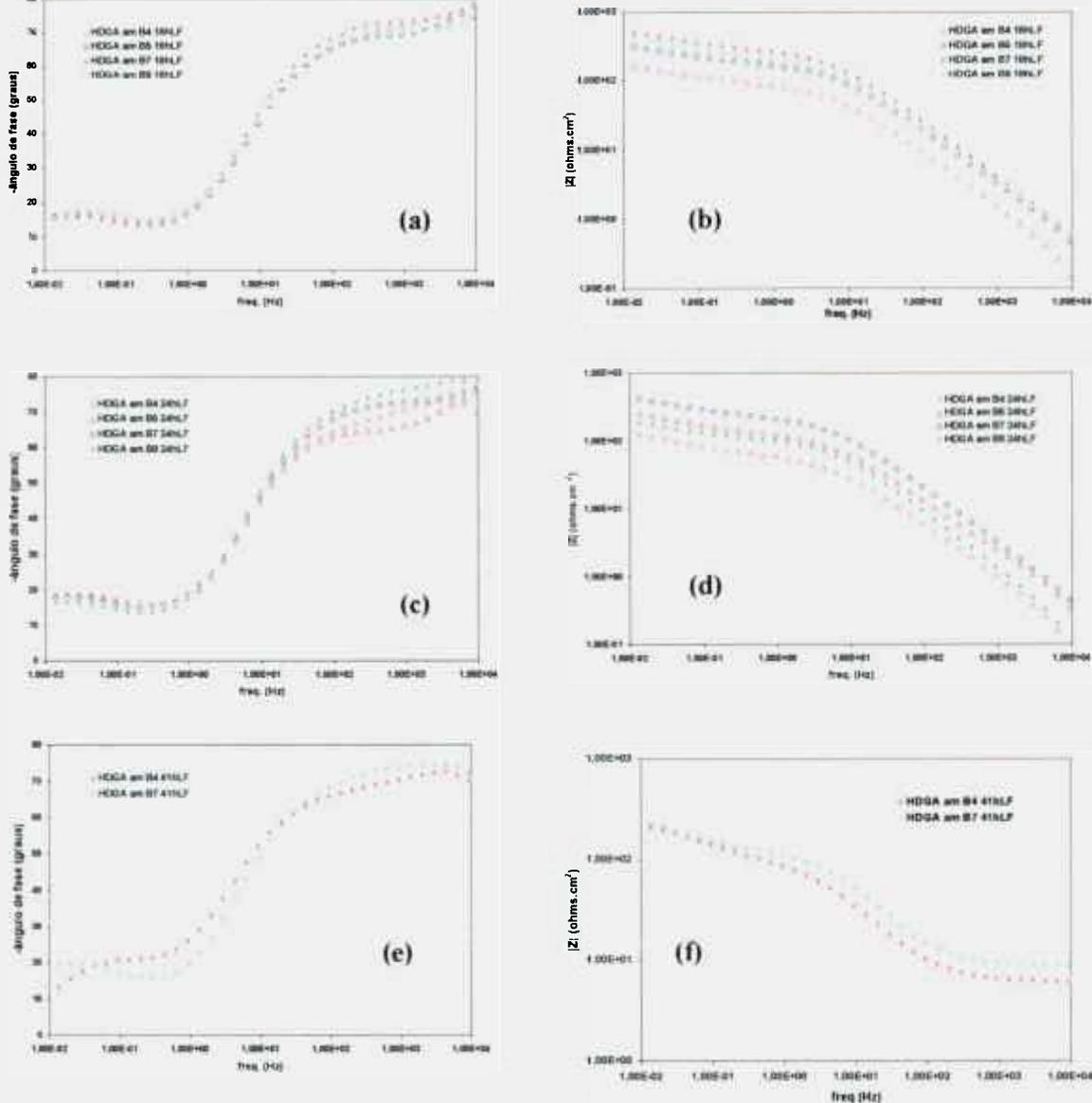


Figura 24: Diagramas Bode, (-ângulo de fase vs. frequência e  $|Z|$  vs. logaritmo da frequência descontada a resistência ôhmica), para amostras imersas em solução 3,42 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl e 0,35 mol.L<sup>-1</sup> de ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O: (a) e (b) 18 horas de imersão (c) e (d); 24 horas de imersão (e) e (f) e 41 horas de imersão.

Propõe-se que a resposta correspondente à constante de tempo em altas frequências ( $>10^3$  Hz), Figura 24, esteja relacionada com a camada de produtos de dissolução das fases mais externas do revestimento "galvanneal", durante o "stripping".

Xhoffer et al[45], propuseram que a deposição de Fe(OH)<sub>2</sub> e Zn(OH)<sub>2</sub> na superfície do revestimento é muito provável. Acrescentam ainda que, em presença de cloreto outras reações paralelas são possíveis, com a

formação de  $\text{FeOOH}$  e  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ , na superfície mais externa do revestimento, à medida que as fases mais ativas vão se dissolvendo. O mecanismo proposto por estes autores sugere que nos estágios iniciais da "stripping" ocorre oxidação do zinco e à medida que esta prossegue, a superfície vai sendo empobrecida neste elemento ao mesmo tempo que o ferro vai se acumulando na superfície. Além disso, devido ao acoplamento galvânico, a oxidação do zinco é também balanceada pela redução do ferro metálico na superfície. Este acúmulo de ferro inibiria parcialmente a dissolução do zinco enquanto que a dissolução do ferro tornar-se-ia uma reação competitiva.

Segundo o modelo proposto por Xhoffer[45] a reação de corrosão seria controlada pela redução combinada de água e oxigênio, ambas reações produzindo íons hidroxila e, portanto, a deposição de hidróxidos de ferro e de zinco na superfície do revestimento teriam alta probabilidade de ocorrer. Na presença de íons cloreto, outras reações de zinco e ferro podem ocorrer, com formação de produtos na superfície como o  $\text{FeOOH}$  e o  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Segundo Xhoffer[45] a dissolução simultânea das subcamadas intermetálicas, somente poderia ocorrer através das trincas/frestas. Porém, uma vez que a área dentro das trincas é pequena quando comparada à área total de dissolução, as fases mais externas e mais ricas em zinco do revestimento "galvanneal" seriam dissolvidas praticamente de forma sequencial, o que seria indicado pelos "patamares" de potencial observados nas curvas de variação do potencial em função do tempo de "stripping"[45].

Zhang e Bravo[41] também propuseram um modelo qualitativo para o "stripping" no qual ocorre acúmulo de partículas de ferro e de  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  nas superfícies mais externas do revestimento. Considerando os modelos propostos, a camada de produtos e/ou partículas depositadas sobre a superfície durante o "stripping" seria responsável pela resposta de impedância a altas frequências observada na forma de altos ângulos de fase nos diagramas de impedância, (diagramas de Bode com remoção da resistência na Figura 24).

Evidências de que uma camada de produtos depositados está presente nas amostras após imersão em solução de "stripping" foram obtidas

dos resultados de MEV e EDS para as amostras polarizadas potenciodinamicamente, até os potenciais correspondentes aos picos de corrente identificados nas curvas de polarização (Figura 18), e que serão discutidos detalhadamente mais adiante. Para todas as amostras polarizadas, independentemente dos potenciais finais de polarização ( $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ;  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ; ou  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ), é possível notar a presença de uma elevada concentração de zinco associada a um depósito na forma de lâminas, como ilustram a Figura 25 e a Tabela 20. Parte deste depósito era retirada manualmente, quando da lavagem das amostras, logo ao final de cada ensaio mas, como mostram as micrografias da Figura 25, não era totalmente retirado. A observação da superfície das amostras polarizadas até potenciais de  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , permitiu identificar uma camada escura sobre estas. Como já mencionado, esta camada é de difícil remoção para as amostras polarizadas até  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  sendo mais facilmente removida quando a polarização se dá até potencial de  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Já para amostras polarizadas até  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , a camada é facilmente removida pelo enxágue com água, não sendo mais possível observá-la à vista desarmada.

A observação por MEV da superfície das amostras polarizadas até  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  permite a identificação de lâminas ricas em zinco, na camada (filme preto) observada à vista desarmada. As lâminas apresentam-se em grande quantidade por toda a superfície. Para as amostras polarizadas até  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , a observação por MEV permite notar que existem regiões da superfície onde as lâminas de zinco ainda estão presentes. Acredita-se que tais lâminas correspondam a produtos formados durante a dissolução do zinco na solução de "stripping", e depositados na superfície os quais permanecem na superfície durante todo o processo, sendo responsáveis pela resposta de impedância em altas frequências.

A resposta de impedância nas frequências intermediárias (entre  $10^2 \text{ Hz}$  e  $10^1 \text{ Hz}$ ) deve-se provavelmente aos fenômenos faradâicos entre eles os fenômenos de transferência de carga, aos quais também correspondem os "patamares" de potencial. No caso específico das respostas de EIE apresentadas nas Figuras 23 e 24, ao patamar A das curvas de variação de potencial de circuito aberto em função do tempo, apresentadas no item 4.2. Já

a constante de tempo na região de frequências menores pode estar relacionada a outros processos, mais lentos.

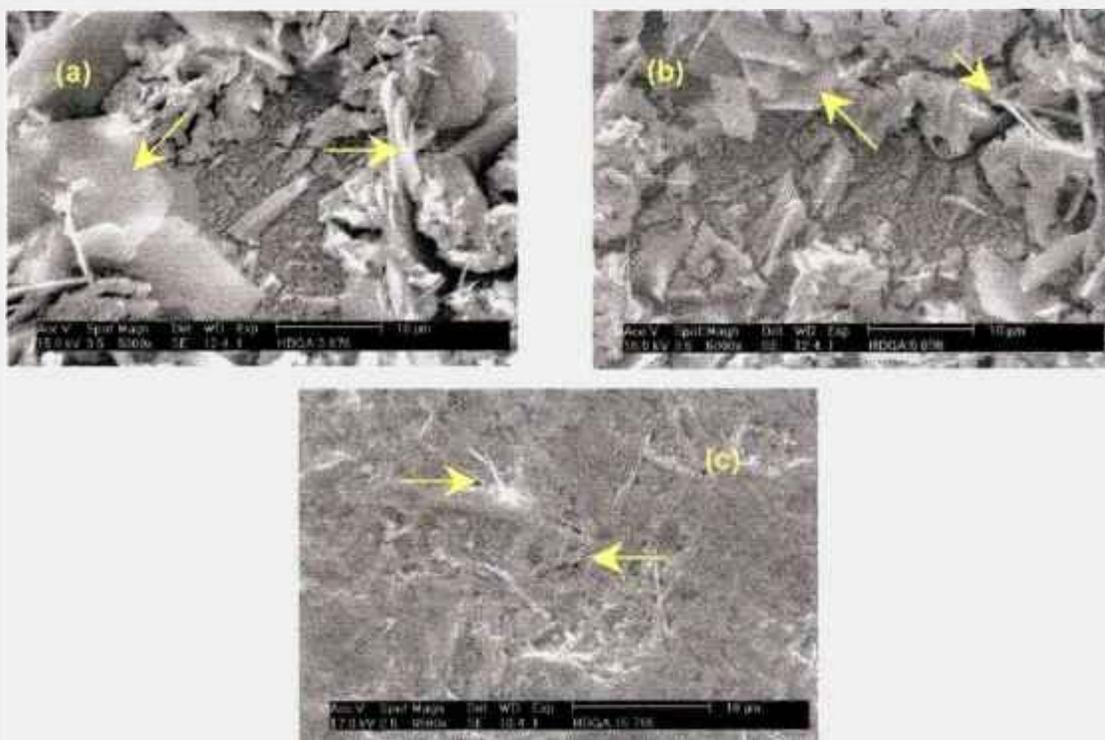


Figura 25 : Micrografias da superfície de aço com revestimento “galvanneal” submetido a polarização: (a) até  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ; (b) até  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e (c) até  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , mostrando detalhe de produtos de corrosão na forma de lâminas.

Tabela 20: Evolução da composição das lâminas com o potencial.

Composição	Lâminas (% peso)	Potencial final de polarização, mV (ECS)
Fe	21,88	<b>-876</b>
Zn	78,12	
Fe	19,38	<b>-836</b>
Zn	80,62	
Fe	15,99	<b>-766</b>
Zn	84,01	
Fe	44,58	<b>-600</b>
Zn	55,42	

#### 4.6.2 Efeito do tempo de “stripping” na resposta de espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 26 mostra o efeito do tempo de “stripping” em um mesmo patamar de potencial (patamar A) na resposta de EIE para duas amostras (B4 e B7). Enquanto para a amostra B7, o aumento no tempo de “stripping” causou uma crescente diminuição no diâmetro do arco capacitivo e nos ângulos de pico a frequências médias, a amostra B4, não apresentou esta tendência. Para a amostra B4 o arco capacitivo diminuiu entre 18 e 24 horas, mas aumentou entre 24 e 41 horas. Tal aumento pode estar relacionado com o início da dissolução da segunda fase com menor teor de zinco, e que por ser mais rica em ferro do que a fase anterior é também mais resistente à dissolução na solução de “stripping”. É importante lembrar que o tempo de imersão de 41 horas já é bem próximo do final do patamar A, Figura 10, e que ocorreu uma grande variação no tempo de duração deste patamar para as amostras testadas, Figura 11. Ainda assim, uma homogeneização da superfície das amostras deve ser destacada, considerando o comportamento semelhante dos diagramas de EIE das amostras B4 e B7, após 41 horas de imersão. A diferença na duração dos “patamares” pode estar relacionada com a quantidade relativa de fases presentes nas diversas amostras. Uma menor proporção da fase mais externa, para a amostra B4 em relação à amostra B7, resultaria em um consumo mais rápido desta e, conseqüentemente, após 41 horas, já ter-se-ia resposta da fase seguinte.

Apesar das diferenças observadas, os resultados sugerem um mesmo mecanismo de dissolução para as duas amostras no período abrangido (de 18 a 41 horas). Os diagramas de Bode para este período, Figura 26 (c) a 26 (d), com a resistência da solução, mostram o deslocamento do pico de ângulo de fase para frequências mais baixas, com o aumento do tempo de “stripping” para as duas amostras (B4 e B7), sugerindo que a cinética do processo de resposta a frequências médias, aqui associado a processos de transferência de carga, torna-se mais lenta com o tempo.

Neste ponto da discussão, vale ressaltar a importância de descontar a resistência ôhmica dos diagramas de impedância. A Figura 27 de um

diagrama de Nyquist para uma das amostras de aço com revestimento “galvanneal” analisadas neste estudo, com (a) e sem (b) a resistência ôhmica. Nota-se que o fato de descontar a resistência ôhmica não afeta a parte imaginária dos diagramas.

Principalmente para análise dos diagramas de Bode de ângulo de fase, na região de alta frequência, é possível notar, observando as Figuras 26 (e) e 26 (f), que estes diagramas ficaram bem mais uniformes na região de alta frequência, após descontada a resistência ôhmica.

#### **4.6.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica de amostras polarizadas nos potenciais correspondentes aos picos das diversas fases presentes no revestimento.**

A Figura 28 mostra os diagramas de Nyquist e de Bode (- ângulo de fase vs. logaritmo da frequência) para amostras mantidas polarizadas nos potenciais correspondentes aos picos, - 876 mV<sub>ECS</sub>, - 836 mV<sub>ECS</sub> e - 766 mV<sub>ECS</sub> das curvas de polarização (Figura 18). Estes diagramas indicam a presença de uma constante de tempo para amostras polarizadas nos três potenciais adotados. Para amostras polarizadas em um mesmo potencial, as Figuras indicam certa variabilidade. Esta variabilidade é menor que aquela detectada para as amostras analisadas em potencial de circuito aberto (item 4.6.1). Isto pode indicar um aumento da homogeneização da superfície pelos processos eletroquímicos, os quais atuam de maneira mais efetiva para as amostras polarizadas. Isto pode ser notado nas Figuras 28 (e) e 28 (f), que apresentaram maior reprodutibilidade e tratam-se de amostras polarizadas a potenciais mais anódicos, nos quais os processos eletroquímicos devem ser mais rápidos e portanto resultam em maior homogeneidade da superfície. Observa-se também comportamentos às vezes muito próximos para as amostras polarizadas a - 876 mV<sub>ECS</sub> e - 836 mV<sub>ECS</sub>. É provável que estes comportamentos estejam relacionados com as quantidades relativas de fases no revestimento/heterogeneidades, conforme discutido no item anterior.

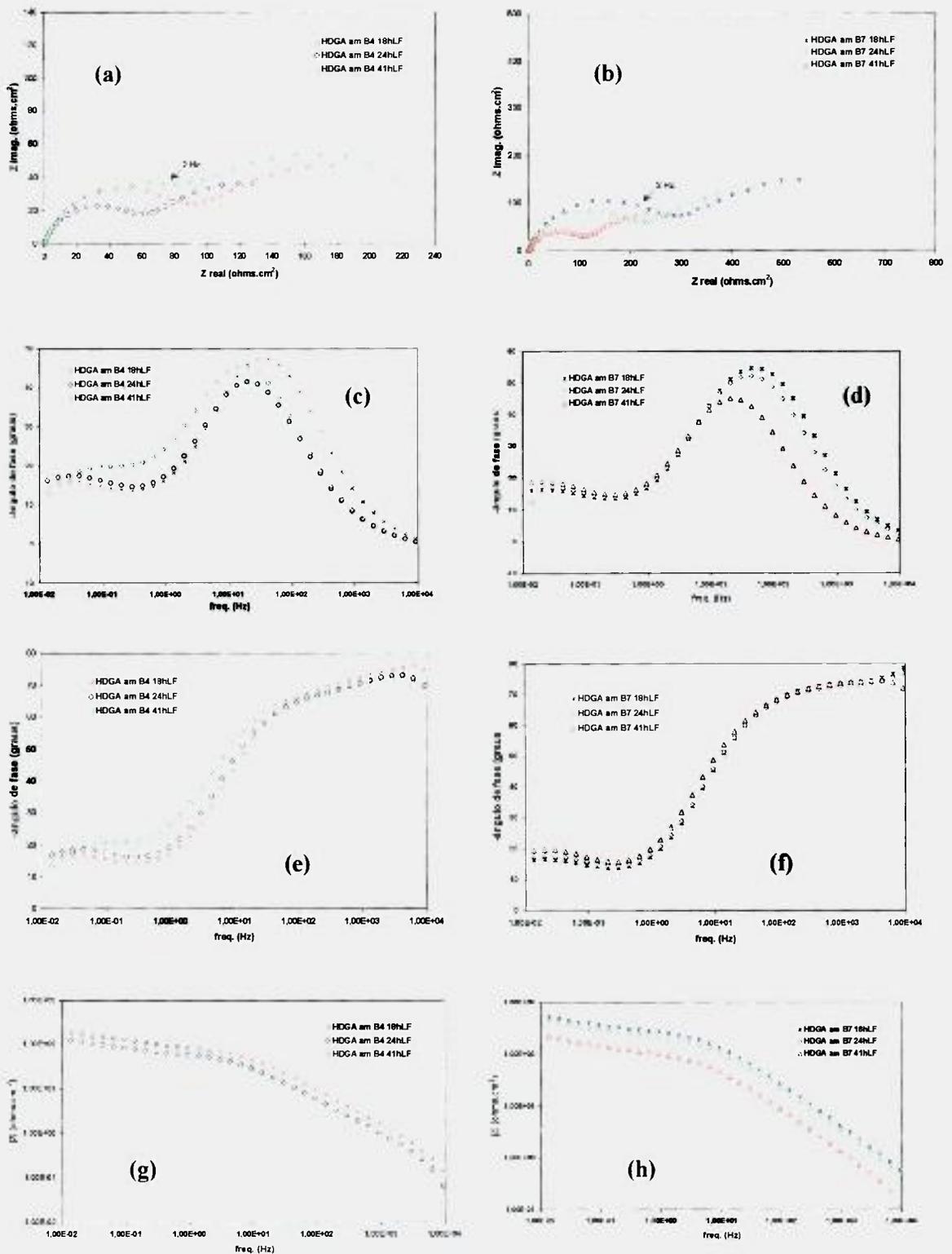


Figura 26: Diagramas de impedância para as amostras de HDGA (B4 e B7) após 18, 24 e 41 horas de imersão em solução de “stripping”: (a) e (b) Nyquist,  $Z_{real}$  vs.  $Z_{imag}$ ; (c) e (d) Bode fase, -ângulo de fase vs. logaritmo da frequência (com a resistência ôhmica); (e) e (f) Bode fase, -ângulo de fase vs. logaritmo da frequência (sem a resistência ôhmica) e (g) e (h) Bode  $|Z|$ , módulo de  $Z$  vs. logaritmo da frequência.

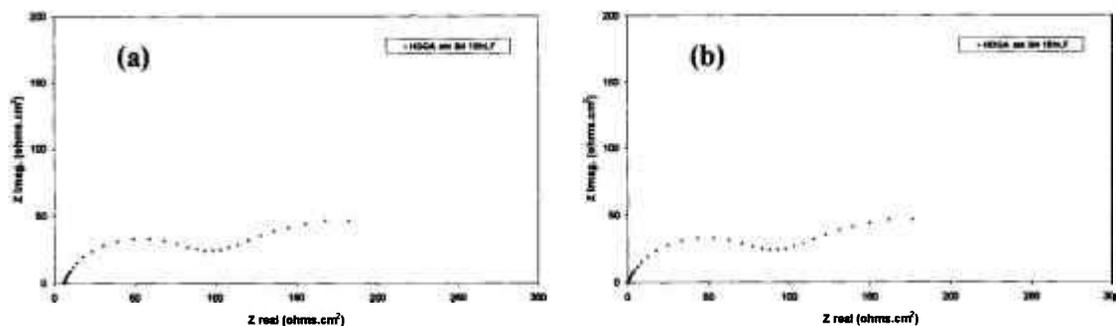


Figura 27: Diagramas de Nyquist: (a) com a resistência ôhmica e (b) descontada a resistência ôhmica.

Observando os diagramas de Nyquist (Figura 28), é possível também notar que a impedância das amostras mantidas polarizadas durante o ensaio em solução de “stripping” é cerca de dez vezes menor que o daquelas analisadas sob potencial de circuito aberto (Figura 23). Os diagramas de Bode (ângulo de fase) mostram ângulos muito baixos (entre  $15^\circ$  e  $35^\circ$ ) para a resposta a frequências médias, também indicando a fácil ocorrência dos processos de transferência de carga sob condições de polarização. A baixas frequências observa-se ruído, resultante provavelmente das alterações na interface metal-meio decorrentes das altas taxas de dissolução nas condições deste ensaio (sob polarização). A alta cinética durante o processo de dissolução e a ocorrência de vários processos, opostos e paralelos, além da heterogeneidade do material, contribuem para a presença de ruído tanto em altas quanto em baixas frequências.

A Figura 29 apresenta os diagramas de Bode ( $|Z|$  vs.  $\log f$  e  $-\text{ângulo de fase vs. } \log f$ ) descontando a resistência ôhmica. Os diagramas de Bode ( $-\text{ângulo de fase vs } \log f$ ) indicam a ocorrência de uma outra constante de tempo em altas frequências. Nesta Figura nota-se também a indicação de um comportamento indutivo na faixa de baixas frequências, para as amostras polarizadas a  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Este comportamento também é observado nos diagramas das Figuras 28 (e) e 28 (f). Tal comportamento poderia ser justificado como resposta característica de ferro em meio ácido, uma vez que no potencial de  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  já observa-se a exposição do substrato de aço. Porém a definição da existência ou não desta constante de tempo indutiva fica

bastante prejudicada pela velocidade e intensidade dos processos que ocorrem, nas condições do ensaio, o que leva a uma grande perturbação do sistema.

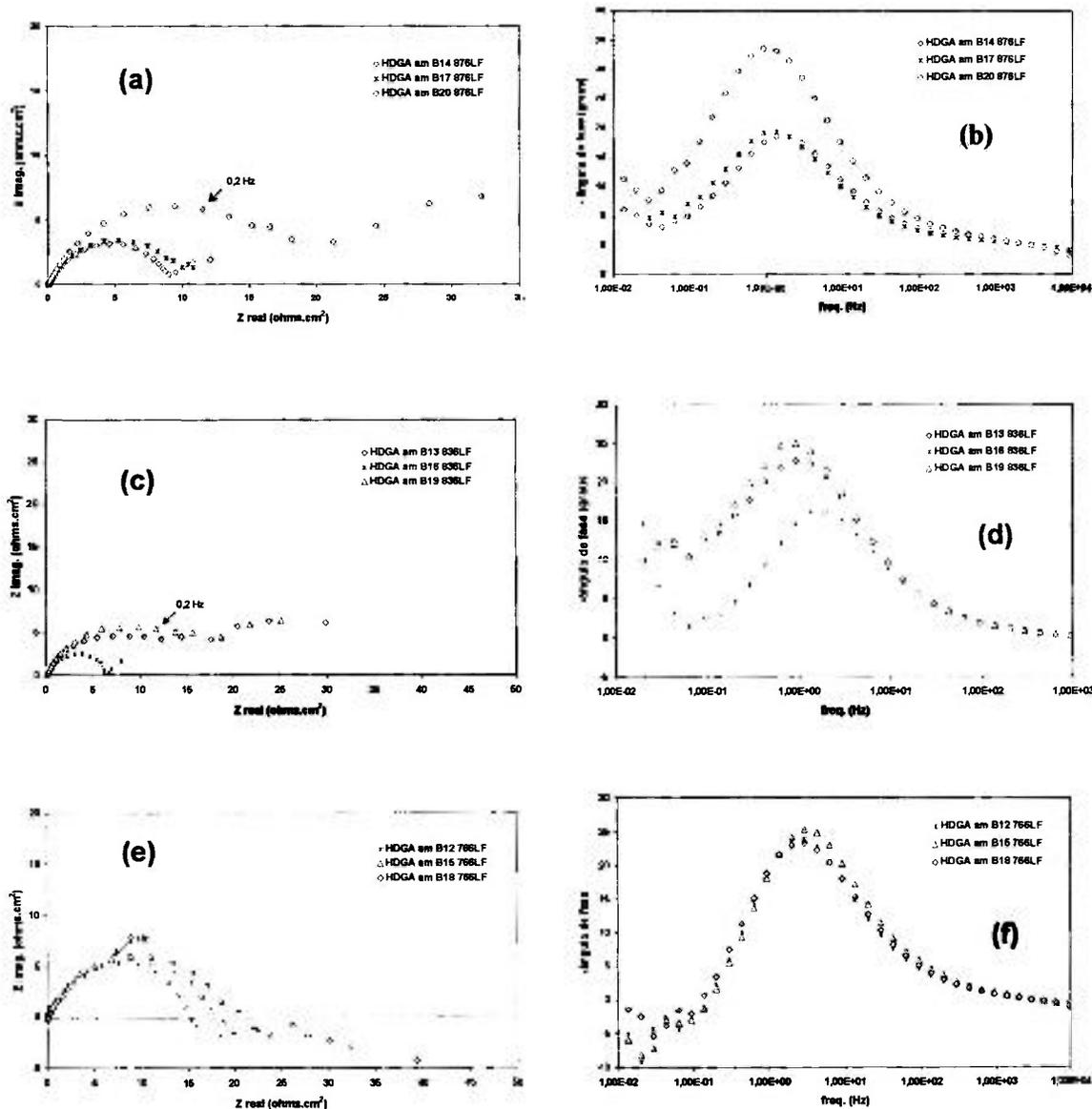


Figura 28: Diagramas e de Bode (- ângulo de fase vs. logaritmo da frequência com a resistência ôhmica), para amostras polarizadas potenciodynamicamente em solução de "stripping": (a) e (b) polarizadas até  $-876 \text{ mV}_{ECS}$ ; (c) e (d) polarizadas até  $-836 \text{ mV}_{ECS}$  e (e) e (f) polarizadas até  $-766 \text{ mV}_{ECS}$ .

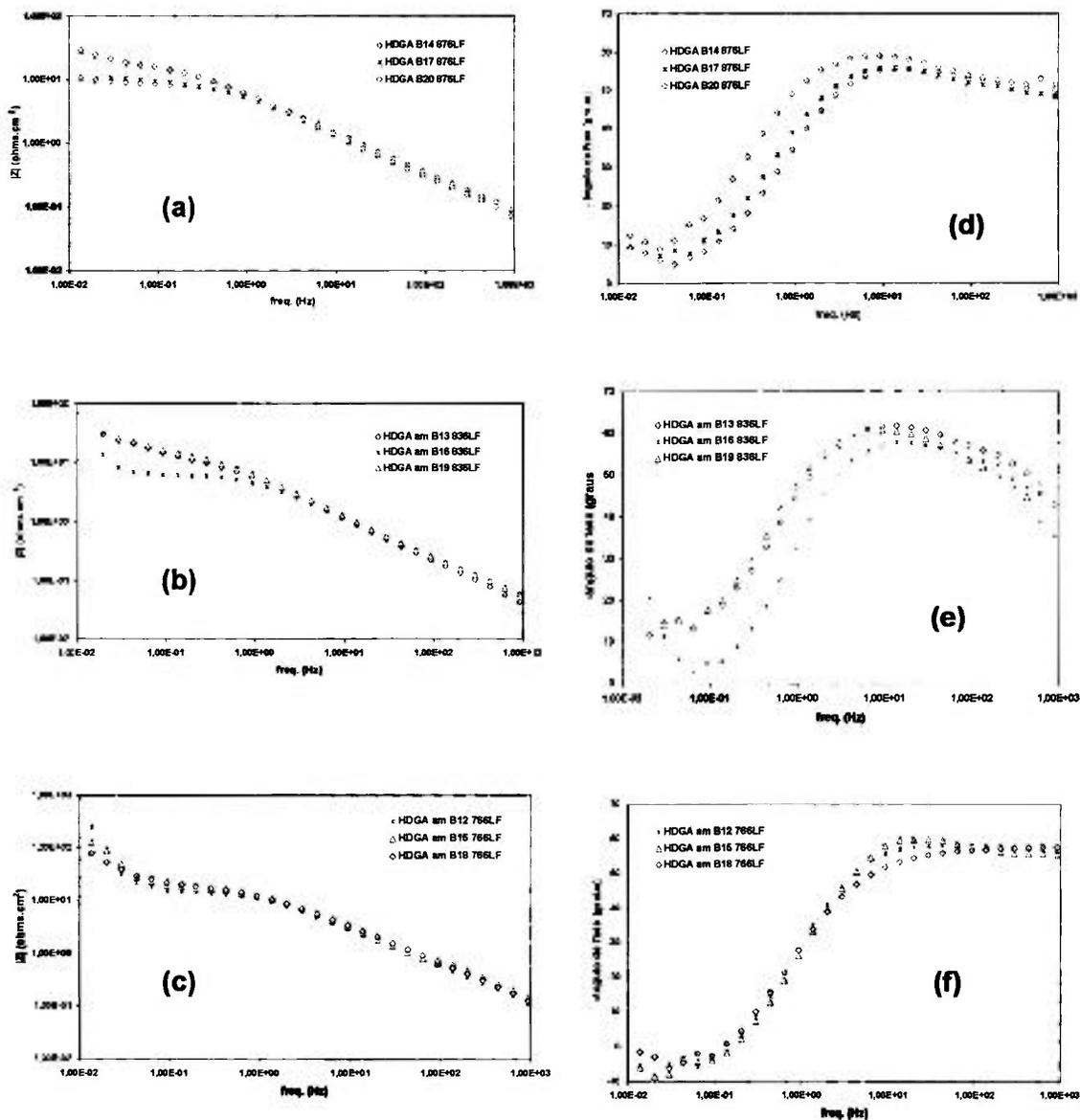


Figura 29: Diagramas de Bode (desconsiderando a resistência ôhmica), para amostras polarizadas até  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ,  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ : (a), (b) e (c)  $|Z|$  vs. log. da frequência; (d), (e) e (f)  $-\text{ângulo de fase}$  vs. logaritmo da frequência.

#### 4.6.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica da amostras em meio de cloreto de sódio e em potencial de circuito aberto, após polarização em solução de “stripping” nos potenciais correspondentes aos picos das diversas fases presentes no revestimento.

As Figuras 30 a 32 mostram os resultados de EIE para amostras que foram polarizadas na solução de “stripping” em potenciais correspondentes aos picos das diversas fases presentes no revestimento ( $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ,  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ) e em seguida imersas em meio de cloreto de sódio (3,5% em peso). Os diagramas foram obtidos após a estabilização do potencial de circuito aberto na solução de cloreto de sódio. As micrografias apresentadas nestas figuras indicam a condição inicial da superfície das amostras após polarização, antes de serem imersas em meio de cloreto.

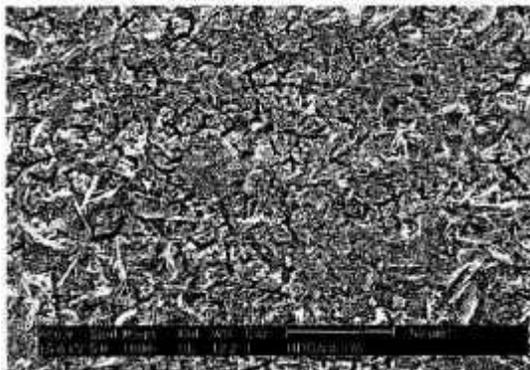
Os diagramas de Bode (ângulo de fase) indicam a presença de apenas duas constantes de tempo para as amostras polarizadas nos potenciais de  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Propõe-se que a constante de tempo a frequências mais altas (entre  $10^2$  e  $10^4$  Hz) seja relacionada com a camada de precipitados na superfície que ocorre na solução de “stripping”. Esta resposta fica mais evidente em virtude da camada de precipitados já estar presente na superfície. Esta camada é formada durante a polarização em solução de “stripping”, realizada antes da transferência para a solução de NaCl 3,5%. Também é possível que a resposta em altas frequências esteja relacionada a comportamento característico de eletrodos porosos, que apresentam ângulos de fase entre  $45^\circ$  e  $90^\circ$  na região da alta frequência[56]. No entanto, um estudo mais detalhado tornar-se-ia necessário, para afirmar tal comportamento. Quanto a resposta em frequências intermediárias (entre  $10^{-1}$  e  $10^1$  Hz) deve-se provavelmente a processos de transferência de carga.

A comparação das respostas de EIE em solução de cloreto para amostras previamente polarizadas, nos potenciais de  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , mostra que o pico de ângulo de fase de ocorrência em frequências médias (inferiores a 10 Hz), desloca-se para frequências menores à medida que o potencial de polarização aumenta, sugerindo uma diminuição

na velocidade dos processos de transferência de carga com a dissolução das fases mais ricas em zinco do revestimento.

Para as amostras polarizadas em  $-766\text{mV}_{\text{ECS}}$ , Figura 32, a condição é bastante diferenciada daquela obtida nos demais potenciais. A resposta de impedância, neste caso, pode ser atribuída ao aço do substrato, pois praticamente não há mais revestimento e lâminas ricas em zinco na superfície da amostra, Figura 32 (a). Estas lâminas estão presentes em maior quantidade nas amostras polarizadas em potenciais de  $-876\text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-836\text{ mV}_{\text{ECS}}$ , comparativamente às polarizadas a  $-766\text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Os diagramas de Bode (ângulo de fase), Figura 32 (c), apresentam duas constantes de tempo sendo que a constante na alta frequência, entre  $10^2$  e  $10^4$  Hz, deve estar relacionada a algum mecanismo do ferro do substrato. Já a segunda constante, encontra-se na região de frequências, entre 1 e  $10^{-2}$  Hz, e pode ser atribuída a fenômenos de transferência de carga. Nota-se também que o processo de resposta a frequências mais altas é muito mais capacitivo para amostras polarizadas a  $-766\text{ mV}_{\text{ECS}}$ , o que deve estar relacionado ao aumento no teor de ferro com a exposição do substrato, após a polarização.

Para os três potenciais utilizados é possível observar que a frequência de ocorrência do pico de ângulo de fase é o mesmo para as duas amostras que foram polarizadas em um mesmo potencial, Figuras 30 (c), 31 (c) e 32 (c). As respostas nesta faixa de frequências foi reprodutível, observando-se uma pequena variação na altura dos picos de ângulo de fase para as amostras polarizadas a  $-876\text{mV}_{\text{ECS}}$  e  $-836\text{mV}_{\text{ECS}}$ . As principais diferenças ocorrem na resposta em frequências mais altas, para os três potenciais.



(a)

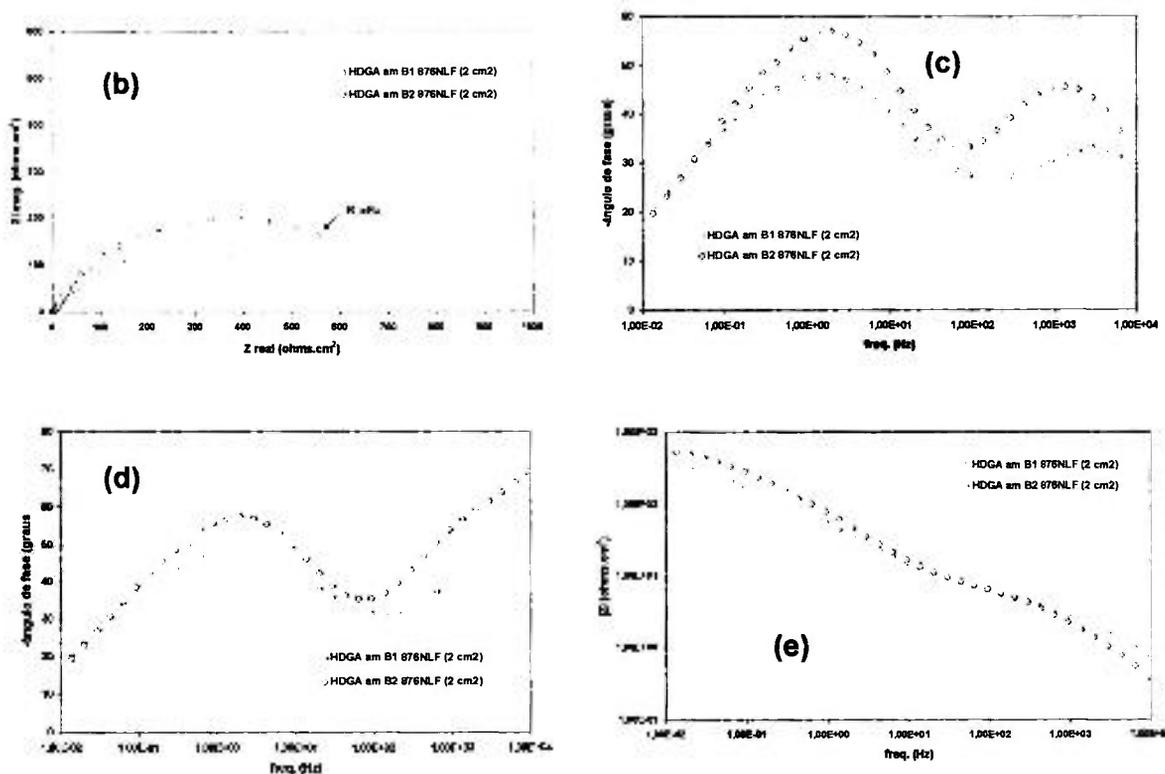
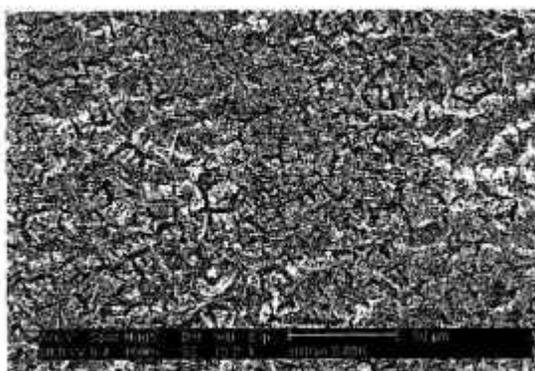


Figura 30 : (a) Micrografia do revestimento “galvanneal” após polarização em solução de “stripping” a  $-876 \text{ mV}_{ECS}$ . Diagramas de impedância para amostras imersas em NaCl 3,5%, após polarização  $-876 \text{ mV}_{ECS}$  (b) diagramas de Nyquist; (c) diagramas de Bode ( $-\text{ângulo de fase}$  vs. logaritmo da frequência com a resistência da solução); (d) diagramas de Bode ( $-\text{ângulo de fase}$  vs. logaritmo da frequência descontada a resistência da solução) e (e) diagramas de Bode ( $|Z|$  vs  $\log f$ ).



(a)

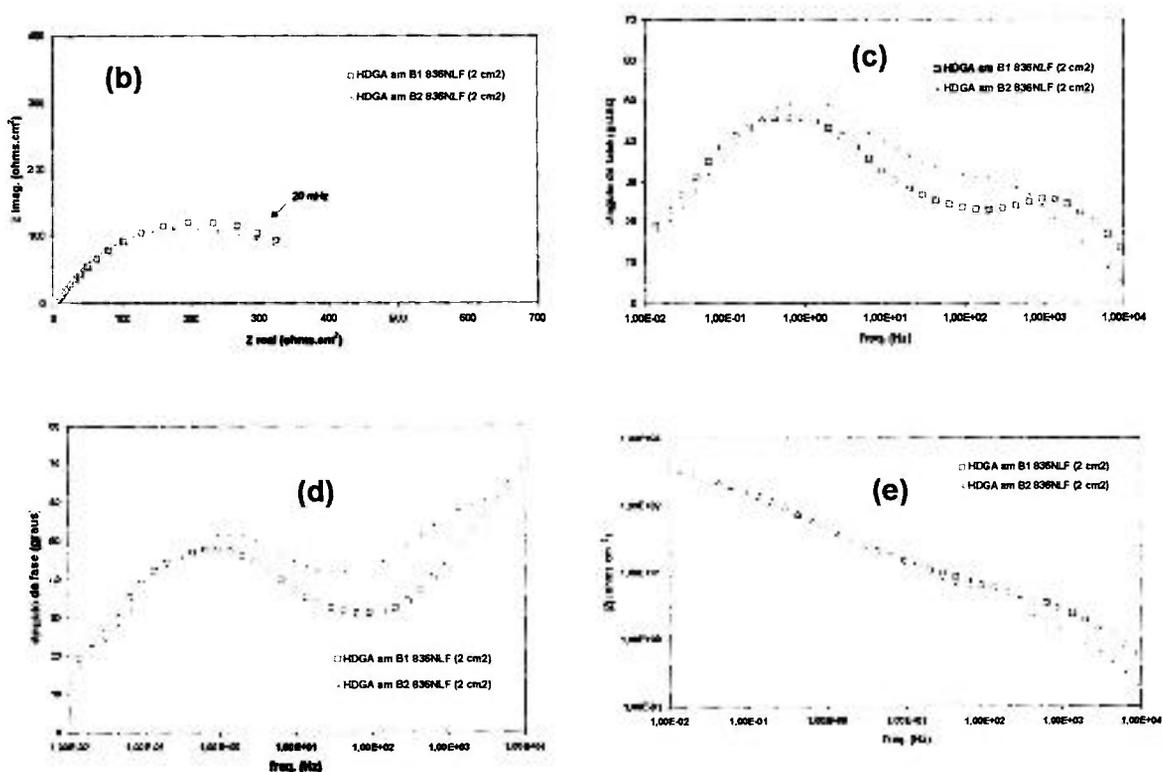
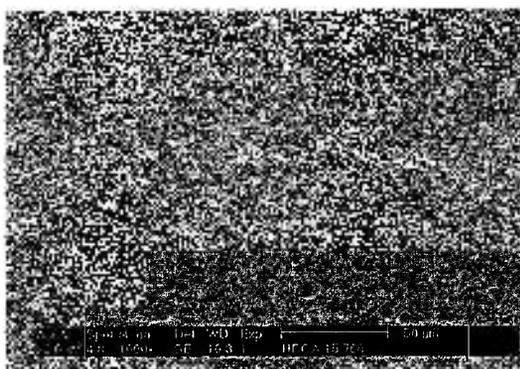


Figura 31 : (a) Micrografia do revestimento “galvanneal” após polarização em solução de “stripping” a  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Diagramas de impedância para amostras imersas em NaCl 3,5%, após polarização a  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ : (b) diagramas de Nyquist, descontada a resistência da solução; (c) diagramas de Bode (-ângulo de fase vs logaritmo da frequência com a resistência da solução); (d) diagramas de Bode (-ângulo de fase vs logaritmo da frequência descontada a resistência da solução) e (e) diagramas de Bode ( $|Z|$  vs log f descontada a resistência da solução).



(a)

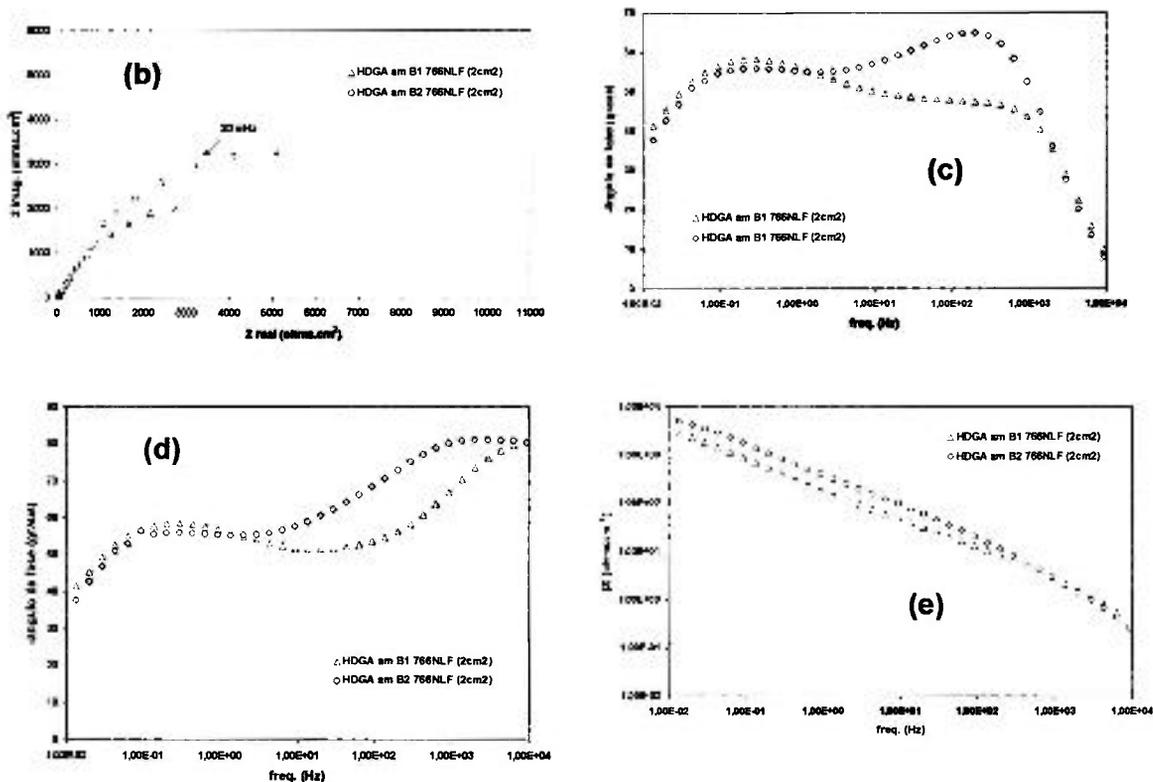


Figura 32 : (a) Micrografia do revestimento “galvanneal” após polarização em solução de “stripping” a  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Diagramas de impedância para amostras imersas em NaCl 3,5%, após polarização a  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ : (a) diagramas de Nyquist, descontada a resistência da solução; (b) diagramas de Bode (-ângulo de fase vs logaritmo da frequência com a resistência da solução); (c) diagramas de Bode (-ângulo de fase vs logaritmo da frequência descontada a resistência da solução) e (e) diagramas de Bode ( $|Z|$  vs log f) descontada a resistência da solução.

## 5. Discussão geral

Tendo em vista as diversas informações obtidas dos ensaios eletroquímicos realizados com o aço “galvannealed” em estudo, este capítulo tem como objetivo reunir as discussões mais relevantes.

Na caracterização inicial, o aço com revestimento “galvanneal” apresentou trincas e poros. As análises por EDS indicaram como predominante a fase delta (10 a 12% de Fe) até aproximadamente 50% da espessura, seguida de gama (20 a 22% de Fe). Já a difratometria de raios – X indicou a presença de zeta e delta. Desta forma, as fases que segundo informação do fabricante deveriam estar presentes no revestimento[51] foram confirmadas pela associação destas duas técnicas.

Uma limitação na utilização da espectroscopia de energia dispersiva na caracterização do revestimento “galvanneal” foi detectada. A fase zeta do revestimento, embora estivesse presente, não foi identificada através desta técnica. Isto pode ter ocorrido em virtude do feixe de elétrons ativar um volume de material com profundidade maior que a espessura da fase zeta, impedindo a detecção da mesma. Já através da difratometria de raios – X, a fase zeta pôde ser confirmada. Com esta última técnica não foi possível detectar a fase gama, provavelmente por esta fase estar localizada mais profundamente e pelo revestimento ser composto em sua maioria pelas fases zeta e delta.

O “stripping” eletroquímico em solução composta por  $3,42 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl (cloreto de sódio) e  $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (sulfato de zinco heptahidratado), no potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ), apresentou quatro “patamares” de potencial que podem referir-se às fases predominantes em fração volumétrica naqueles potenciais. No entanto, houve pouca reprodutibilidade entre as amostras testadas, Figuras 10 e 11. A baixa reprodutibilidade foi atribuída às heterogeneidades no revestimento, com variação nas quantidades das fases de região para região, ainda que as

amostras sejam de uma mesma chapa. Estas variações foram detectadas durante “stripping” eletroquímico no  $E_{ca}$  e isto impede a utilização desta técnica, nestas condições, para estimar a espessura de uma determinada fase presente no revestimento.

Apenas o patamar A, Figura 11, das curvas obtidas por “stripping” eletroquímico no  $E_{ca}$ , pode ser analisado por MEV, EDS por ser o de melhor reprodutibilidade e o de mais longa duração. A morfologia e composição da superfície de amostras removidas durante a duração deste patamar, para vários tempos de imersão (18, 24 e 43 horas), indicaram pouca variação na composição química durante aquele período, com valores de ferro próximos aos das amostras analisadas também por EDS antes do início do ensaio, Tabela 8 e Figura 13. O aumento na porcentagem de ferro nas camadas mais externas do revestimento deve estar relacionado à dissolução seletiva do zinco nestas fases e também ao filme de produtos de corrosão que forma-se sobre a superfície das amostras ou à partículas de ferro depositadas da solução sobre a superfície. Este filme foi citado por vários autores[41,42,45] e perde a aderência com o tempo de ensaio e mudança de fase predominante no potencial do “patamar”.

Produtos de corrosão como clorohidroxissulfato de zinco podem estar presentes no filme preto observado sobre a superfície após remoção da solução de “stripping”, uma vez que o meio com sulfato e cloreto favorece a sua formação[47,48,53,54]. Este produto também foi observado por Ramanauskas et al[55] ao avaliar eletrodepósitos de zinco e Fe-Zn. Nas amostras analisadas por Besseyrias[42], assim como nas deste estudo, cloro e enxofre foram detectados na superfície das amostras, quando analisadas por EDS. A detecção destes elementos dá indício da presença dos produtos de corrosão citados.

O potencial médio obtido para o patamar A, no potencial de circuito aberto foi de  $-958 \text{ mV}_{ECS}$ , e este pode ser relacionado aos resultados obtidos por Besseyrias[42] para a fase zeta, cuja presença foi confirmada por difração de raios - X nas amostras do aço “galvanneal” em estudo.

O aumento no tempo de imersão em potenciais correspondentes ao patamar A indicou aumento na porosidade do revestimento. O aumento na porosidade foi relacionado por Besseyrias[42] à fase delta do revestimento.

Uma grande quantidade de estruturas com morfologia de lâminas, possivelmente associadas ao filme preto na superfície, e que interferiram nas análises por EDS, foi observada na superfície de uma das amostras, Figura. A presença de tais lâminas pode ser atribuída a um mecanismo de dissolução-precipitação do zinco presente no revestimento, conforme citado em estudo de eletrodos de zinco puro[51].

Para obter-se resultados com menor interferência do filme preto, que continha estas lâminas, este passou a ser removido de forma manual. Todavia, algumas destas lâminas ainda permaneciam aderidas à superfície e foram observadas por MEV, embora não pudessem ser vistas à vista desarmada.

Através de análises de amostras removidas durante duração do patamar A, foi proposto que o revestimento estudado tem como fases mais externas, as fases zeta e delta. Os bastonetes observados por MEV, devem corresponder à fase zeta, a qual é consumida preferencialmente durante o primeiro patamar do "stripping", passando a predominar a fase delta, caracterizada por uma camada mais compacta, Figura 13(c). As composições apresentadas na Tabela 8, para os bastonetes e para a camada compacta, apoiam esta proposição.

Quando empregado o "stripping" coulométrico, as curvas obtidas apresentaram boa reprodutibilidade para os 5 "patamares" gerados e identificados de A a E, Figura 14. Estes "patamares", ou mudanças de inclinação da curva de potencial vs. tempo, estão de acordo com aqueles observados na literatura[18,41], considerando-se as diferenças nas densidades de corrente aplicadas e a procedência das amostras. Por tratar-se de diferentes fabricantes, maiores desvios nos resultados quando comparados aos da literatura foram obtidos. Isto também foi relacionado às heterogeneidades do revestimento obtido industrialmente.

A reprodutibilidade do "stripping" coulométrico foi superior àquela obtida pelo "stripping" no  $E_{ca}$ , Figuras 11 e 14. Isto sugere que a condição de polarização, sendo mais agressiva, favorece a rápida homogeneização do

material em relação às condições de  $E_{ca}$ . Tal reprodutibilidade permitiu a análise por MEV e EDS de amostras removidas da solução de “stripping” em cada um dos “patamares” obtidos.

As análises morfológicas indicaram um aumento dos poros e alargamento das trincas, Figuras 16 (b) e 16 (c), que estavam presentes desde o início no material, como uma característica do processo de fabricação[45]. Tais trincas favorecem a penetração do eletrólito, que entra em contato simultâneo com todas as fases do revestimento, e estas podem sofrer alguma forma de ataque simultâneo. Também foi possível notar a perda parcial do revestimento, conforme modelo proposto por Zhang e Bravo[41] Esta perda ocorre até que a fase gama seja atingida, cuja dissolução é uniforme enquanto nas fases zeta e delta ocorre dissolução preferencial do zinco, como proposto por Besseyrias[42].

Assim, o alargamento das trincas e aumento dos poros pode estar ocorrendo pela dissolução preferencial do zinco das fases delta e zeta nos “patamares” A e B.

O filme preto também foi observado para o “stripping” coulométrico nos “patamares” C, D e E. Nos “patamares” A e B apenas um escurecimento da superfície foi notado. A aderência deste filme diminui com o aumento do potencial e, ainda que removido manualmente, alguns resíduos puderam ser observados por MEV. A perda de aderência deste filme, possibilitando a sua remoção, foi associada ao início da dissolução da fase gama[45].

Nos resultados de EDS foi possível analisar zinco apenas nos “patamares” A e B. A partir do patamar C predominava uma quantidade de ferro típica do substrato e praticamente não havia mais revestimento, Tabela 12.

Ao final do “stripping” foi possível observar a microestrutura do substrato, Figura 17.

Associando os resultados de EDS e difratometria de raios – X, que indicam as fases presentes no revestimento aos “patamares” obtidos das curvas de “stripping”, pode-se considerar que embora várias fases estejam em contato com o eletrólito simultaneamente, no potencial de um patamar, uma das quatro fases dissolve-se preferencialmente.

As curvas apresentadas a partir dos resultados de polarização potenciodinâmica apresentaram, com boa reprodutibilidade, três picos de corrente associados a três potenciais, como pode ser visto na Tabela 14. Ao serem comparados os resultados deste trabalho com resultados da literatura, novamente as diferenças foram atribuídas às diferentes procedências das amostras de revestimento.

Uma associação entre os valores obtidos do “stripping” coulométrico e a polarização potenciodinâmica, Tabela 16, mostra uma boa correlação entre o potencial do primeiro e terceiro pico, e os potenciais nos “patamares” A e C, que haviam sido atribuídos às fases zeta e gama 1 na dissolução coulométrica.

O primeiro pico deve portanto estar associado à fase zeta e os dois picos às duas etapas de dissolução da fase delta, sendo que o terceiro pico também pode ter contribuição de dissolução da fase gama 1. No estudo de ligas homogêneas, conduzido por Besseyrias[42], é relatado que a segunda etapa de dissolução da fase delta e a dissolução da fase gama 1 ocorrem em um mesmo potencial.

A polarização de amostras nos potenciais de cada pico para avaliação por MEV e EDS, também causou aumento dos poros e alargamento das trincas de forma similar à observada em consequência do “stripping” coulométrico. Estes resultados sugerem que um mesmo mecanismo é operante nos dois ensaios, com processo de corrosão simultâneo ao longo da espessura do revestimento, em virtude da penetração da solução eletrolítica através das falhas do mesmo.

O filme preto presente na superfície começou a perder aderência a partir do segundo pico, no ensaio de polarização anódica, o que confirma a hipótese deste pico estar associado à segunda etapa de dissolução da fase delta e início de dissolução da fase gama 1. Em potenciais de polarização mais positivos que os correspondentes à dissolução da fase gama, o revestimento já havia sido totalmente consumido.

Quando polarizadas potenciostaticamente nos potenciais de pico obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica, os resultados das análises da morfologia e composição foram muito próximos daqueles obtidos pelo ensaio de polarização potenciodinâmica a  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e do “patamar” A

do "stripping" coulométrico. Também foi notado alargamento das trincas e perda do revestimento, indicando que, independentemente da técnica eletroquímica, a dissolução da fase mais externa se dá pelo mesmo mecanismo, ou seja, dissolução seletiva do zinco da fase.

A polarização de amostras nos potenciais de cada pico não promoveu a dissolução exclusiva de uma única fase, como era esperado, em virtude das falhas do revestimento que conduzem a dissolução simultânea, embora a dissolução da fase mais ativa fosse predominante em cada potencial.

As composições de ferro e zinco para as micro regiões identificadas neste trabalho como camada compacta, lâminas e substrato, após o ensaio de polarização potencioestática, foram análogas às obtidas após a polarização potenciodinâmica, Tabelas 16 e 18. Todavia, para o "stripping" coulométrico esta analogia não ocorreu e também não foram observadas regiões com lâminas, Figura 16 e Tabela 12. Isto pode ser explicado pela alta velocidade com que o processo de dissolução coulométrica ocorre, não permitindo a deposição dos produtos de dissolução sobre a superfície.

As amostras polarizadas potencioestaticamente tiveram o revestimento quase totalmente consumido em potenciais mais nobres que  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e este já não era mais observado após polarização a  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .

As curvas de polarização potencioestática obtidas nos potenciais de  $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ,  $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , apresentaram picos e "ombros" que devem estar associados aos picos de corrente das curvas de polarização potenciodinâmica e às diversas fases do revestimento, Figura 21.

Os resultados de análise por difratometria de raios  $-X$  após polarização potencioestática, permitem concluir que resquícios das fases zeta e delta permaneciam na superfície mesmo em potenciais muito acima daqueles atribuídos a elas, confirmando a hipótese de que a dissolução das fases ocorre simultaneamente.

As análises por EIE em potencial de circuito aberto, Figuras 23 e 24, também apoiaram a hipótese da presença de heterogeneidades intrínsecas do processo de fabricação do revestimento "galvanneal". Os diagramas obtidos no  $E_{ca}$  indicaram mecanismos semelhantes para a dissolução das camadas mais externas, porém com diferentes ordens de grandeza dos valores. A

heterogeneidade diminuiu com o tempo de imersão devido ao ataque que causa a homogeneização da superfície das amostras.

Foi proposto que a resposta correspondente à constante de tempo em altas frequências está relacionada com uma camada mais externa, provavelmente a de produtos depositados sobre a superfície do revestimento “galvanneal”, resultante da dissolução de componentes do revestimento, conforme proposto nos modelos de Xhoffer[45] e Zhang e Bravo[41]. Este filme já foi citado na discussão dos ensaios anteriores e evidências de sua presença são as micrografias da superfície das amostras polarizadas potenciodinamicamente, antes do ensaio de EIE. É possível notar uma elevada concentração de Zn na região de lâminas, mesmo após limpeza das amostras.

A resposta na região de baixa frequência deve estar relacionada a processos mais lentos, e a resposta em frequências intermediárias, deve-se provavelmente aos processos faradâicos, entre eles os fenômenos de transferência de carga.

Os resultados de EIE para amostras em potenciais do patamar A, observado no  $E_{ca}$ , e em tempos diferentes, indicou um mesmo mecanismo de dissolução durante a duração daquele patamar.

Os diagramas de Bode de ângulo de fase, Figura 26, indicaram um deslocamento do pico de ângulo de fase em frequências médias para frequências mais baixas com aumento do tempo de “stripping”, sugerindo que os processos de transferência de carga, associados a este pico, tornam-se mais lentos.

Este estudo também mostrou a importância em remover-se a contribuição da resistência ôhmica dos diagramas de impedância, principalmente para avaliação dos diagramas de Bode (ângulo de fase). Estes ficaram muito mais uniformes na região de alta frequência, após a remoção da resistência da solução, como pode ser visto comparando as Figuras 23 e 24.

Para as análises por EIE das amostras mantidas polarizadas, os diagramas da Figura, indicam três constantes de tempo para as amostras polarizadas a  $-876 \text{ mV}_{ECS}$ ,  $-836 \text{ mV}_{ECS}$  e a  $-766 \text{ mV}_{ECS}$ . Entre as amostras testadas num mesmo potencial há certa variabilidade, porém, menor que para aquelas analisadas no  $E_{ca}$ , Figura 23, indicando maior homogeneização sob

condições de polarização, devido à mais rápida cinética dos processos eletroquímicos sob condição de polarização. Em potenciais mais anódicos a reprodutibilidade aumenta.

A impedância das amostras polarizadas, foi cerca de dez vezes menor que a das amostras analisadas no  $E_{ca}$ , Figuras 26 e 28 pois os processos de transferência de carga são favorecidos sob condições de polarização. Além disso, muito ruído foi associado às baixas frequências resultante provavelmente das alterações na interface metal-meio decorrentes das altas taxas de dissolução, Figuras 28 (e) e 28 (f) A indicação de comportamento indutivo nas amostras polarizadas a  $-766\text{mV}_{ECS}$  foi prejudicada pela deriva do sistema, também associada às altas taxas de dissolução.

Quando os ensaios foram realizados em meio de cloreto e no  $E_{ca}$ , após polarização em solução de "stripping", os diagramas de Bode de ângulo de fase apresentaram apenas duas constantes de tempo, para qualquer dos três potenciais de polarização, Figuras 30 (c, d) a 32 (c, d) A constante em alta frequência para amostras polarizadas em  $-876\text{mV}_{ECS}$  e  $-836\text{mV}_{ECS}$ , foi associada à camada de precipitados na superfície que se forma durante polarização potenciodinâmica. Já a resposta em frequências médias deve-se a processos de transferência de carga. Os picos de ângulo de fase na faixa de médias a baixas frequência, tiveram boa reprodutibilidade, apenas com certa variação na altura dos mesmos. Maiores diferenças ocorreram na faixa de médias a altas frequências e isto também para amostras polarizadas em  $-766\text{mV}_{ECS}$ .

Comparando as respostas de EIE de amostras polarizadas nos potenciais de  $-876\text{mV}_{ECS}$  e  $-836\text{mV}_{ECS}$  e então imersas em solução de cloreto, Figuras 30 e 31, um deslocamento do pico de ângulo de fase na faixa de frequências médias (inferiores a 10 Hz) para frequências menores pode ser notado com o aumento do potencial de polarização, sugerindo uma diminuição na cinética dos processos de transferência de carga após remoção preferencial das fases mais ricas em zinco do revestimento.

O processo responsável pela resposta em altas frequências é mais capacitivo para amostras polarizadas a  $-766\text{mV}_{ECS}$ , Figura 32. Isto pode estar

relacionado à processos do ferro do substrato de aço que foi exposto com a polarização e a remoção quase total das lâminas de zinco depositadas na superfície.

## 6. Conclusões

➤ O aço com revestimento “galvanneal” como recebido apresenta trincas e poros e as fases presentes neste revestimento eram zeta, delta e gama ou gama 1.

➤ A espectroscopia de energia dispersiva mostrou-se limitada para caracterização das fases de intermetálicos Fe-Zn, uma vez que os resultados sofreram interferência das fases circunvizinhas e subjacentes.

➤ O “stripping” eletroquímico no  $E_{ca}$  apresentou quatro “patamares” de potencial em função do tempo porém, com baixa reprodutibilidade entre as várias amostras. Já o “stripping” coulométrico apresentou resultados mais reprodutíveis e cinco “patamares” foram observados, em potenciais próximos aos apresentados na literatura para ensaios semelhantes.

➤ A baixa reprodutibilidade do ensaio de “stripping” no  $E_{ca}$  deve ser resultado das heterogeneidades do revestimento produzido industrialmente. No ensaio coulométrico, a homogeneização da superfície ocorre mais rapidamente, levando a resultados mais reprodutíveis.

➤ O alargamento das trincas e aumento dos poros observado por MEV após todos os ensaios eletroquímicos, indica um mesmo mecanismo de dissolução das fases mais ricas em zinco (dissolução preferencial do zinco) com perda do revestimento. Além disto, as trincas e poros permitem contato simultâneo do eletrólito com as diversas fases do revestimento, o que impede que a espessura das fases seja estimada da duração dos “patamares” de potencial, observados no “stripping” eletroquímico.

➤ O filme preto observado sobre a superfície das amostras é provavelmente formado pelos produtos de dissolução das fases mais ricas em zinco e foi confirmada a perda de sua aderência para potenciais mais elevados de polarização e conseqüentemente com o aumento da porcentagem de ferro nas fases mais externas (aproximação da fase gama).

➤ Estruturas como bastonetes, camada compacta e lâminas foram observadas por MEV. Tais estruturas foram, respectivamente, associadas à fase zeta, à fase delta e a produtos de dissolução do zinco das fases zeta e delta. A presença das lâminas depende da cinética do ensaio, permitindo ou não sua deposição sobre a superfície das amostras.

➤ Os picos de corrente obtidos das curvas de polarização anódica potenciodinâmica, devem corresponder à fase zeta, delta e gama1, assim como os picos e “ombros” observados nas curvas de polarização potencioestática.

➤ A presença das fases zeta e delta, detectada por difratometria de raios – X, após polarização potencioestática mesmo em potenciais mais anódicos que os correspondentes a estas fases, confirma que há dissolução simultânea de mais de uma fase e que as fases não são consumidas totalmente durante os picos e “patamares” dos ensaios eletroquímicos.

➤ A espectroscopia de impedância eletroquímica indicou a presença de heterogeneidades no revestimento “galvanneal” e a homogeneização da superfície com o tempo de imersão. Apesar das variações nos valores de impedância, o mecanismo de dissolução foi sempre semelhante. A constante de tempo observada nas altas frequências foi associada aos produtos de dissolução depositados na superfície (filme preto). Já a constante de tempo nas baixas frequências foi associada aos processos mais lentos e aquela nas frequências intermediárias, aos processos faradâicos entre eles os processos de transferência de carga, estes últimos com tendência a tornarem-se mais lentos com o aumento no tempo e potencial de “stripping” em virtude da remoção das fases mais externas, mais ricas em zinco.

➤ Sob condições de polarização uma mais rápida homogeneização da superfície é conseguida, devido à cinética mais rápida nestas condições e, conseqüentemente, obtem-se maior reprodutibilidade dos resultados.

➤ Os ensaios eletroquímicos mostraram-se muito úteis na caracterização dos revestimentos “galvanneal”, mas devem ser usados conjuntamente com outras técnicas de caracterização tais como DRX, MEV e EDS, entre outras.

## 7. Sugestões para trabalhos futuros

- Caracterizar o aço “galvannealed” através de outras técnicas que permitam a identificação das fases presentes (principalmente a fase zeta), como a microscopia eletrônica de transmissão e a espectroscopia Mössbauer.
- Analisar por DRX a superfície de amostras obtidas por interrupção do “stripping” coulométrico em cada um dos “patamares” de potencial.
- Utilizar a EIE, e a polarização potencioestática para estudo dos intermetálicos Fe-Zn homogêneos, representando as fases do revestimento “galvanneal”, buscando associar o comportamento de dissolução observado nos diagramas de impedância e nas curvas de polarização destes intermetálicos às diversas fases presentes no revestimento multicamada.
- Avaliar comparativamente aços “galvannealed” a aços galvanizados por imersão a quente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NEVISON, C.H., Corrosion of zinc, *Metals Handbook*, v.13, ed.9, p.755-769.
- [2] PENHA JR, F., Processos de aplicação de zinco, Palestra apresentada pela Companhia Mineira de Metais, maio, 2001.
- [3] STRAVOS, A.J., GAMBRELL, J.W., Hot dip coatings, *Metals Handbook*, v.13, ed.9, p.432-445.
- [4] LINDSAY, J.H., O'KEEFE, T.J., Electrogalvanizing, ***Modern aspects of electrochemistry***, n.26, p.165-228, 1994.
- [5] KARNER, W., MARESCH, G., Electroglavanizing of steel strip – The Gravitel process, *Maschinenfabrik Andritz, Ruthner Division, Vienna, Austria*.
- [6] Corrosion in the automotive industry, *Metals Handbook*, v.13, ed.9, p.1011-1018.
- [7] Aços galvanizados, posição no Brasil e no mundo, ***Atualidades siderúrgicas***. Minas Gerais: Usiminas, suplemento 15, fev. 2000.
- [8] GUTH, J., MATAIGNE, J.M., Comparing spot-weldability of galvanized coated steel sheets: mechanisms & base metal influence. In: *GALVATECH 95, Conference Proceedings*, p. 709-715.
- [9] LADEIRA, C., L., Unigal, Comunicação pessoal.
- [10] KLEIN, E., Ford, Comunicação pessoal.
- [11] KANAMARU, T., NAKAYAMA, M., OGAWA, Y., MORITA, J., ARAI, K., Properties of iron-zinc alloy-electroplated galvanized steel sheet, *Nippon Steel Technical Report*, n.63, october, 1994.
- [12] KIKUCHI, K., ISOBE, M., KATO, C., UCHIDA, M., Corrosion of the vehicles used in North America: anti-corrosion performance of galvanized steel sheet in several parts of a vehicle, ***JSAE Review***, n.22, p. 205-210, 2001.
- [13] RENDAHL, BO, Investigation of corrosion damage on cars of 1994-1997 year models, KI report 2001:8E, *Korrosionsinstitutet Swedish Corrosion Institute*, october, 2001.

- [14] 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.
- [15] CHANG, S., CHOI, Y.M., YOO, B.H, BAE, D.C., Behavior of galvanized coatings on various sheet steels, *Surface Modification Technologies VI*, The Minerals, Metals, & Materials Society, p. 429-445, 1993.
- [16] LEE, H.H., HIAM, D., Corrosion resistance of galvanized steel, *Corrosion*, v. 45, n.10, p. 852-856, 1989.
- [17] GRANT, R.G., COOK, D.C., Mössbauer effect and XRD studies of iron-zinc binary alloys, *Hyperfine Interactions*, v.94, p.2309-2315, 1994.
- [18] BESSEYRIAS, A., DALARD, F., RAMEAU, J.J. AND BAUDIN, H., A study of galvanic corrosion during coulometric dissolution of galvanized steel, *Corrosion Science*, v. 37, n.4, p. 587-595, 1995.
- [19] GOEL, R., JAMES, H., On-line measurement of galvanized coatings. In: GALVATECH 95, Conference Proceedings, p. 87-105.
- [20] LIN, C.S., MESHII, M., Effect of steel chemistry on the microstructure and mechanical properties of commercial galvanized coatings. In: GALVATECH 95, Conference Proceedings, p. 477-484.
- [21] KANAMARU, T., NAKAYAMA, M., Alloying reaction control in production of galvanized steel, *Material Science Research International*, v. 1, n. 3, p. 150-156, 1995.
- [22] RIOS, P.R., LOPES, V.S.S., FARIA, M.A., Determinação das condições de tratamento térmico adequadas para a obtenção do revestimento "galvanized" sobre aço IF. In: 54º CONGRESSO ANUAL ABM, 1999.
- [23] CODDINGTON, T.Q., COOK, D.C., Mössbauer spectroscopy of aluminum substituted galvanized steel, In: ICAME 95, Conference Proceedings, v. 50, Bologna, 1996.
- [24] CODDINGTON, T.Q., COOK, D.C., Modification of galvanized steel through aluminum addition, *Hyperfine Interactions*, n. 111, p. 205-209, 1998.
- [25] LIMA NETO, P., SOUSA, A.O., NOGUEIRA, M.I.C., COLARES, R.P., Estudos da corrosão de eletrodépósitos de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co em meio de cloreto e de sulfato. In: 6º CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE

EQUIPAMENTOS, 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, Salvador Bahia, agosto de 2002.

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

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

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

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

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

[31] Unigal já produz galvanizados. **Metalurgia e materiais**, dez. 2000.

[32] HOILE,S., Processing and properties of mild interstitial free steels, **Materials Science and Technology**, v.16, p. 1079-1093, october, 2000.

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

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

[35] CARNEIRO, R. USIMINAS, Comunicação pessoal.

[36] LIN,C.S., MESHII,M., CHENG, C.C., Microestructural Characterization of galvannealed coatings by transmission electron microscopy, **ISIJ International**, v. 35, n. 5, p. 494-502, 1995.

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

- [38] ELIAS, C.N., VELA, J.A., Microstructure characterization and electrochemical stripping of galvanized coatings, **Surface Modification Technologies XII**, p. 143-148, 1998.
- [39] ANGELI, J., FADERL, J., GERDENITSCH, J., Identification of Zinc-Iron phases on galvanized steel sheets, **The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel**, A.R. Marder, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993.
- [40] COOK, D.C., TUSZYNSKI, R.S., TOWNSEND, H.E., Zinc-Iron phases formed on galvanized steel, **Hyperfine Interactions**, n. 54, p. 781-786, 1990.
- [41] ZHANG, X.G., BRAVO, I.C., Electrochemical stripping of galvanized coatings on steel, **Corrosion**, v. 50, n.4, p. 308-317, april, 1994.
- [42] BESSEYRIAS, A., DALARD, F., RAMEAU, J.J. AND BAUDIN, H., Electrochemical behavior of zinc-iron intermetallic compounds in an aqueous solution containing NaCl and ZnSO<sub>4</sub>, **Corrosion Science**, v. 39, n.10-11, p. 1883-1896, 1997.
- [43] NOGUEIRA, T.M.C., SEIXAS, U.R., RIOS, P.R., Application of voltammetric stripping to a galvanized coating on an interstitial free steel sheet, note, **ISIJ International**, v.38, n.7, p. 775-777, 1998.
- [44] ANGERMAYER, P., MAYR, M., ANGELI, J., FADERL, J., Identification of Zn-Fe phases on galvanized steel sheets by low incident angle X-ray diffraction in combination with electrochemical preparation, **Z. Metallkd.**, n. 84, v. 10, 1993.
- [45] XHOFFER, C., DILLEN, H. AND DE COOMAN, B.C. Quantitative phase analysis of galvanized coatings by coulometric stripping, **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 29, p. 209-219, 1999.
- [46] ELIAS, C.N., VELA, J.A., MAETRI, C., Microstructural analysis of galvanized coating by grazing-incidence X-ray diffraction, **Surface Treatment, Computer Methods and Experimental Measurements**, p. 399-408.
- [47] ODNEVALL, I., WESTDAHL, M., Zinc chlorohydroxysulfates: newly-discovered corrosion products on zinc. Structure determination of NaZn<sub>4</sub>Cl(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O and x-ray study of Zn<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, **Corrosion Science**, v. 34, n.8, p. 1231-1242, 1993.

- [48] ODNEVALL, I., WESTDAHL, M., Formation of  $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in marine atmosphere, *Corrosion Science*, v. 34, n.8, p. 1213-1229, 1993.
- [49] SILVA, P.S.G., COSTA, A.N.C., LIMA NETO, P., Estudo de corrosão de revestimentos Zn e Zn-Fe em meio de NaCl e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . In: 5º CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, São Paulo, S.P., agosto de 2001.
- [50] TRAVERSO, P., BECCARIA, A.M., POGGI, G., Effects of the microstructure of Zinc on the corrosion behaviour of galvanised steel in 3,5% sodium chloride, *Organic & Inorganic Coatings for Corrosion Prevention – Research and Experiences*.
- [51] PERKINS, J., BORNHOLDT, A., The corrosion product morphology found on sacrificial Zinc anodes, *Corrosion Science*, v. 17, p. 377-384, 1977.
- [52] LANDRIAULT, J.P., HARRISON, F.W., CIM Bull, n.71, p. 71-78, 1987. apud: Baudin, H., Besseyrias, A., Dalard, F. and Rameau, J.J. A study of galvanic corrosion during coulometric dissolution of galvanized steel, *Corrosion Science*, v. 37, n.4, p. 587-595, 1995.
- [53] SUZUKI, I., WADA, S., Zinc-Zinc-chloride composite electrodeposited steel sheet, *Corrosion Science*, v. 27, n. 5, p. 475-486, 1987.
- [54] BERNARD, M.C., HUGOT-LE, G., PHILLIPS, N., In situ Raman study of the corrosion of Zinc-coated steel in the presence of chloride – characterization and stability of Zinc corrosion products, *Journal of Electrochemical Society*, v. 142, n. 7, july, p. 2162-2170, 1995.
- [55] RAMANAUSKAS, R., QUINTANA, P., PÉREZ, P.B., BALLOTE, L.D., Effect of corrosion products on the atmospheric corrosion of electrodeposited Zinc and Zinc alloy coatings, *Corrosion*, v. 56, n. 6, june, 2000.
- [56] SONG, HYUN-K, JUNG, YONG-HO, LEE, KUN-H, DAO, Le H, *Electrochimica Acta*, v. 20, n. 44, p. 3513-3519, 1999.