

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Sheila Natalia
de Silva E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 28.07.2000
Celamart
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA



1150044511



BAE

T/UNICAMP L971e

Estudo da Influência do Tratamento Térmico sobre a Resistência à Corrosão do Revestimento de Liga 55Al-Zn em Água do Mar Sintética

Autora: **Sheila Natalia da Silva**

Orientadora: **Célia Marina de Alvarenga Freire**

Co-orientadora: **Margarita Ballester**

o programa de atuação

Sheila Natalia da Silva

69/00

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Estudo da Influência do Tratamento Térmico
Sobre a Resistência à Corrosão do
Revestimento de Liga 55Al-Zn em Água do
Mar Sintética**

**Autora: Sheila Natalia da Silva
Orientadora: Célia Marina de Alvarenga Freire
Co-orientadora: Margarita Ballester**

**Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Engenharia de Materiais**

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção de título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2000
S.P. - Brasil.

iii



UNIDADE BAE-FEM
 N.º CHAMADA: 931A
 V. Ex.
 TOMBO BC/ 44511
 PROC. 16.392.104
 C D
 PREÇ. R\$ 14,00
 DATA 16/05/04
 N.º GPD

CM-00155195-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Si38e

931A

Silva, Sheila Natalia da

Estudo da influência do tratamento térmico sobre a resistência à corrosão do revestimento de liga 55Al-Zn em água do mar sintética / Sheila Natalia da Silva.-- Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientadoras: Célia Marina de Alvarenga Freire, Margarita Ballester.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de alumínio-zinco. 2. Materiais resistentes à corrosão. 3. Ligas de não-ferrosos. 4. Ligas de alumínio - Tratamento térmico. 5. Impedância (Eletricidade). I. Freire, Célia Marina de Alvarenga. II. Ballester, Margarita. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS**

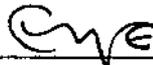
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo da Influência do Tratamento Térmico
Sobre a Resistência à Corrosão do
Revestimento de Liga 55Al-Zn em Água do
Mar Sintética**

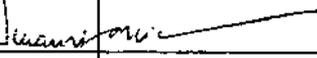
Autora: Sheila Natalia da Silva
Orientadora: Célia Marina de Alvarenga Freire
Co-orientadora: Margarita Ballester



Profa. Dra. Célia Marina de A. Freire, Presidente.



Profa. Dra. Elisabete Jorge Pessine...
Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares



Prof. Dr. Amauri Garcia
Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica

Campinas, 28 de Julho de 2000

Dedicatória

A Deus,

a minha mãe, amiga e sempre companheira *Roseli A. Ahlgrimm*.

ao meu pai *Mario Ahlgrimm* que tanto me apoiou em todos os momentos

e a minha querida irmã *Christine A. Ahlgrimm*.

*Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo
para todo o propósito debaixo do céu. Ecles. (3-1)*

Agradecimentos

Agradeço aos meus familiares, em especial à minha querida tia *Erika Ahlgrimm*, que sempre me incentivou.

Às Profas. Dra. *Célia Marina A. Freire* e Dra. *Margarita Ballester*, por todo carinho e ensinamentos que me foram dados durante todo o curso.

Ao amigo *Carlos Tasso DeAquino*, pela indicação e incentivo.

À amiga *Rita B. Jacon e Sérgio G. da Cruz*, responsáveis pelo Laboratório de Metalografia do DEMA. Aos amigos *Carmo R. P. de Lima, Wislei R. Osório, Natal N. Regone e Rafael Silva Barros* e a todos os meus amigos que contribuíram para o desenvolvimento do meu trabalho. À amiga *Kedma C. Rix* pelos ensinamentos, amizade e apoio.

Aos amigos *Carlos R. Bezerra* e *Claudemir A. Gasparoto* (Laboratório de Hidrogênio-UNICAMP), além de muitos que contribuíram com idéias e amizade durante o convívio diário.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), à Companhia Siderúrgica Nacional, à Universidade Federal Fluminense, à CAPES e a rede RECOPE/FINEP, com a sub-área Melhoria das Propriedades Superficiais de Metais, pelo apoio financeiro e suporte técnico, durante todo o projeto.

Resumo:

SILVA, Sheila Natalia, *Estudo da Influência do Tratamento Térmico Sobre a Resistência à Corrosão do Revestimento de Liga 55Al-Zn, em Água do Mar Simétrica*.

Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 68 p.
Dissertação (Mestrado).

O revestimento de liga 55Al-Zn é produzido pelo processo de imersão à quente, de uma forma muito semelhante à produção do revestimento galvanizado. O produto final combina a resistência à corrosão atmosférica do alumínio com a proteção galvânica do zinco, oferecendo excelente resistência à corrosão quando comparado à outros revestimentos semelhantes. De acordo com a velocidade de resfriamento do revestimento, o mesmo pode sofrer um envelhecimento logo após ser produzido, tornando necessário então um procedimento adequado para melhorar suas propriedades mecânicas ao final do processo. Um tratamento térmico, por exemplo, pode melhorar a ductibilidade do material, modificando-o microestruturalmente.

Os objetivos deste trabalho são realizar um estudo sobre a resistência à corrosão de chapas de aço revestidas com a liga 55Al-Zn (*Galvalume*®), em água do mar sintética por métodos eletroquímicos, a partir do levantamento de curvas de Polarização e de Impedância Eletroquímica e teste de imersão onde as chapas recobertas de *Galvalume*® foram imersas em água do mar sintética durante o período de 18 meses.

Para a avaliação microestrutural, foi utilizada a análise de microscopia eletrônica de varredura que tornou possível a investigação das mudanças microestruturais ocorridas no *Galvalume*® submetido a tratamentos térmicos. Tais mudanças implicaram em variações nas propriedades de resistência à corrosão do material. Foram utilizadas como amostras, chapas de aço revestidas de

Galvalume® cromatizadas, sem tratamento térmico, tratadas termicamente à 200°C e 360°C, durante um período de 16 horas. Observou-se pelas curvas de polarização que amostras tratadas à 360°C são menos resistentes à corrosão, o que é confirmado pela análise dos diagramas de Bode de Impedância Eletroquímica.

Os resultados obtidos a partir do ensaio de imersão em água do mar sintética comprovaram que a resistência do *Galvalume*® sem tratamento térmico é maior que quando tratado à 200°C e 360°C.

Abstract:

SILVA, Sheila Natalia, *Estudo da Influência do Tratamento Térmico Sobre a Resistência à Corrosão do Revestimento de Liga 55Al-Zn, em Água do Mar Sintética*. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 68 p. Dissertação (Mestrado).

The 55Al-Zn coating, known as Galvalume®, is produced by a hot dip process. The final product combines the Al atmospheric corrosion resistance with the zinc galvanic protection, offering an excellent corrosion resistance when compared to other similar coatings. According to the cooling speed of the coating, it may suffer an aging as soon as it is produced, making it necessary an adequate procedure to improve its mechanical properties at the end of the process.

The purpose of this work is the study of the effect of the thermal treatment on the resistance of 55Al-Zn coated carbon steel plates in synthetic ocean water using electrochemical methods (Polarization curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy).

The microstructure changes of the alloy caused by thermal treatment were observed by SEM. These changes affected the corrosion resistance of the coated material.

The samples used were carbon steel plates coated with Galvalume® chromium-plated annealed at 200°C and 360°C for 16 hours, and without treatment. The polarization curves showed that the corrosion resistance of Galvalume® without thermal treatment and annealed at 200°C is greater than when annealed at 360°C, what is confirmed by the Electrochemical Impedance analysis.

Immersion assays were performed in synthetic ocean water for a period of one year and it is concluded that the samples annealed at 360°C are less corrosion resistant than the ones annealed at 200°C, which are less resistant than the samples without thermal treatment.

Índice:

Lista de Figuras...	ii
Lista de Tabelas	vi
1 Objetivos e Justificativas.- Introdução.	1
2 Revisão da Literatura	5
3 Análise Experimental	45
4 Resultados e Discussões	52
5 Conclusões e Sugestões	68
Referências Bibliográficas	70

Lista de Figuras

- 2.1 Ilustração esquemática da interface difusa sólido/líquido[13].
- 2.2 Comparação esquemática da morfologia da interface sólido/líquido plana(A) (onde o gradiente térmico é maior que o da temperatura “liquidus”), e interface sólido-líquido não plana (B) (gradiente menor que o da temperatura “liquidus”, assim ocorre o superesfriamento)[13].
- 2.3 Representação da formação de células microestruturais[13].
- 2.4 Secção transversal do revestimento *Galvalume*®[22].
- 2.5 Diagrama de fases Zn-Al[22].
- 2.6 Comparação entre revestimentos Zn-Al[22].
- 2.7 Representação da polarização catódica e anódica de um eletrodo[22].
- 2.8 Perfil de variação de energia livre eletroquímica G_{ef} de um metal polarizado anodicamente de η_a (α é o coeficiente de transferência ou de simetria)[23].
- 2.9 Estrutura da dupla camada[23].
- 2.10 (a) Representação da dependência da densidade de corrente com o sobrepotencial (b) forma de função hiperbólica seno.

2.11 Representação de curvas de polarização (Lei de Tafel)[3].

2.12 Esquema curvas anódicas e catódicas[8].

2.13 Impedância de elementos elétricos[7].

2.14 Defasagem entre corrente I e potencial E.[7].

2.15 (a) Constante de tempo no domínio temporal, (b) constante de tempo no domínio da frequência..

2.16 Vetor Impedância [10].

2.17 Esquema de perturbação de um sistema [7].

2.18 Curva de polarização de um sistema[7].

2.19 Perturbação em torno de um ponto de um sistema[7].

2.20 Diagrama de Bode e de Nyquist para sistema metal/eletrólito [7].

2.21 Circuito equivalente do sistema metal-eletrólito.

2.22 Representação de Bode[23].

2.23 Representação de Bode-Phase.[23].

3.1 Célula eletroquímica.

3.2 Representação da preparação das amostras para imersão.

- 4.1 Micrografia de superfície do *Galvalume*® sem tratamento térmico.
- 4.2 Micrografia de superfície do *Galvalume*® tratado à 200°C.
- 4.3 Micrografia de superfície do *Galvalume*® tratado à 360°C.
- 4.4: Curvas de polarização do *Galvalume*® sem tratamento, tratado à 200°C , tratado à 360°C, do alumínio e do zinco puros,(em água do mar sintética).
- 4.5: Curvas de impedância (Bode) de amostras de *Galvalume*® sem tratamento, tratamento à 200°C, e tratado à 360°C, de zinco e alumínio puros. (em água do mar sintética).
- 4.6: Curvas de impedância (Bode-Phase), do *Galvalume*® tratado à 200°C, 360°C, do zinco e do alumínio puros, (em água do mar sintética).
- 4.7 (a) Micrografia em corte transversal do *Galvalume*® sem tratamento térmico (b) micrografia do galvalume polarizado em água do mar sintética, sem tratamento térmico.
- 4.8 (a) Micrografia em corte transversal do *Galvalume*® tratado à 200°C. (b) micrografia do *Galvalume*® tratado à 200°C, polarizado em água do mar sintética.
- 4.9 (a) Micrografia em corte transversal do *Galvalume*® tratado à 360°C. (b) micrografia do *Galvalume*® tratado à 360°C, polarizado em água do mar sintética.
- 4.10 Teste de imersão em água do mar sintética durante o período de 6 meses: (a) liga 55Al-Zn sem tratamento térmico, (b) liga 55Al-Zn tratada à 200°C e (c) liga 55Al-Zn tratada à 360°C.

4.11 Teste de imersão em água do mar sintética durante o período de 18 meses: (a) liga 55Al-Zn sem tratamento térmico, (b) liga 55Al-Zn tratado à 200°C e (c) liga 55Al-Zn tratado à 360°C.

4.12 Teste de imersão em água do mar sintética durante o período de 18 meses (chapas com incisão). (a) liga 55Al-Zn sem tratamento, (b) liga 55Al-Zn tratada à 360°C e (c) liga 55Al-Zn tratada à 360°C.

Lista de Tabelas

2.1 Tempo de vida de revestimentos galvanizados e de ligas Zn-Al[22].

4.1 Composição superficial das amostras de *Galvalume*® sem tratamento térmico, tratadas à 200°C e à 360°C, por microscopia eletrônica de varredura.

4.2 Composição do *Galvalume*® sem tratamento térmico, tratado à 200°C e 360°C, por Microscopia Eletrônica de Varredura(em corte transversal).

4.3 Espessura das camadas do revestimento de *Galvalume*® sem tratamento térmico, tratado à 200°C e 360°C, obtida por MEV.

Capítulo 1

Objetivos:

- 1)-Verificar a mudança microestrutural que o tratamento térmico pode causar no revestimento de Galvalume®, comparando a microestrutura do revestimento sem tratamento e quando submetido a tratamento térmico.
- 2)-Verificar o comportamento de resistência à corrosão do *Galvalume*® quando imerso em soluções salinas como água do mar sintética, a partir de teste de imersão.
- 3)-Analisar os processo corrosivo à partir dos ensaios eletroquímicos de polarização e impedância eletroquímica

Justificativas:

O Galvalume® é uma liga (55Al-Zn) utilizada como revestimento para aços, ela combina a resistência a corrosão atmosférica do alumínio com a proteção galvânica do zinco em um único revestimento. Sua tecnologia de produção foi patenteada nos EUA, desde 1972 pela Bethlehem International Engineering Corporation (BIEC); no Brasil, esta liga ainda não é produzida, porém, há grande interesse em sua produção por parte da Companhia Siderúrgica Nacional.

Uma das vantagens deste revestimento é sua obtenção pelo processo de imersão à quente que é semelhante ao da produção do revestimento galvanizado, onde o metal base é imerso em um banho, formado a partir da liga fundida, e retirado posteriormente para resfriamento. Apresenta baixo custo de produção industrial pois o Galvalume® possui menor densidade o que resulta em um revestimento de menor peso (comparando-se ao revestimento galvanizado), e portanto há possibilidade de revestir-se muito mais chapas com menor quantidade de liga.

Os revestimentos de Galvalume® possuem resistência à corrosão 2 à 4 vezes maior que o revestimento galvanizado devido a presença do alumínio, que forma filme óxido protetor, além da proteção galvânica do zinco que proporciona proteção como ânodo de sacrifício pelo fato de o zinco ser eletroquimicamente mais ativo que o aço sendo corroído preferencialmente. O efeito barreira que os precipitados de corrosão podem proporcionar para a superfície metálica revestida por zinco, também auxiliam nas propriedades de resistência à corrosão.

A liga 55Al-Zn é utilizada como revestimento em construção civil (em telhados), na indústria automotiva (em escapamentos e carrocerias), em aparelhos eletrodomésticos como gabinetes de fornos de microondas e na agricultura para a construção de silos. Estudos realizados anteriormente [CRUZ, 1998][6], demonstraram que o tratamento térmico pode aumentar a ductilidade deste revestimento, tornando mais fácil a sua conformação. Porém, verifica-se que aumentando a ductilidade do material, perde-se na sua resistência à corrosão.

Introdução

A liga 55Al-Zn, utilizada principalmente como revestimento para aços, é conhecida comercialmente pela marca registrada *Galvalume*®. Sua produção se iniciou em 1972, nos Estados Unidos e foi patenteada pela Bethlehem International Engineering Corporation (BIEC) (subsidiária da Bethlehem Steel Corporation). O produto também pode ser conhecido como *Cinacum*®, *Algafort*®, *Aluzinc*®, *Zincalume*®, *Aluzink*®, *Zintro-Alum*®, *Zincalit*®, entre outros.[6]

O revestimento pode ser obtido pelo processo de imersão à quente, onde o metal base é imerso em banho da liga fundida[11]. Trata-se de um revestimento de chapas de aço em banho fundido composto pela liga (55%Al-43,4%Zn-1,6%Si), sendo um processo contínuo similar ao da zincagem, onde são feitos o recozimento, a limpeza e o revestimento do aço laminado a frio.

Foram estudadas várias composições para esta liga, porém, a composição tida como ótima foi: 55%Al – 43,4%Zn – 1,6%Si (% em peso)[18]. O revestimento pode ter uma espessura entre 20 e 25 μm (0,8 à 1 mil(milésimos de polegada)). Cerca de 80% (% em volume), da microestrutura da liga é composta por dendritas, representando o primeiro sólido a se formar durante o resfriamento; o líquido resfriado no final (das regiões interdendríticas), é rico em zinco[23]. Pode-se ver no diagrama de fases Figura 2.5.

O alumínio confere a proteção atmosférica ao metal substrato(aço) devido a sua resistência e durabilidade em meios considerados corrosivos. O zinco é utilizado como ânodo de sacrifício, ou seja, sofre corrosão preferencialmente em relação ao alumínio oferecendo então proteção galvânica ao substrato; o silício, presente na microestrutura em forma dispersa e em maiores proporções nas regiões interdendríticas, é acrescentado ao banho de imersão para conter o crescimento das camadas de liga durante a imersão[23].

Uma camada rica em compostos intermetálicos (ferro-alumínio-zinco), de espessura entre 1 e 2 μm , pode ser observada na interface revestimento-aço. A corrosão formada nesta liga é mais acentuada nas regiões interdendríticas ricas em zinco.

Assim, o revestimento pode ser conformado e pintado usando-se práticas industriais semelhantes às utilizadas para obtenção de chapas galvanizadas ou mesmo revestidas de alumínio [21]

O custo de sua produção é menor que o de um revestimento zincado, pois a liga 55Al-Zn tem menor densidade, o que resulta em um revestimento de menor peso para uma espessura equivalente de revestimento galvanizado. Assim, são obtidas chapas recobertas com maior área do produto, em menor custo.

Devido a proteção à corrosão atmosférica que esta liga proporciona, a mesma é utilizada principalmente em construção civil; também bastante utilizada na indústria automobilística (carrocerias e escapamentos), em eletrodomésticos (gabinetes para fornos de microondas) e também na agricultura para a construção de silos[6].

A resistência a corrosão da liga 55Al-Zn, é geralmente de duas a quatro vezes maior quando comparada ao aço zincado comum[23]. Devido a estas vantagens, o revestimento vem apresentando grande aceitação no mercado mundial. Até 1995, tinta e dois dos maiores produtores de aço no mundo, em vinte e dois países, já haviam sido licenciados pela BIEC, para o uso da tecnologia de produção do Galvalume®[6].

Assim, é grande o interesse por parte da Companhia Siderúrgica Nacional(CSN) de implantar no país a tecnologia para a produção de revestimentos de liga 55Al-Zn.

Capítulo 2

2 Revisão da Literatura

2.1 - Revestimento de liga Zn55Al – Galvalume®

2.1.1 - Processo de Imersão à Quente

O revestimento de liga 55Al-Zn é obtido pelo processo contínuo de imersão à quente, ou seja, as chapas de aço são imersas em um banho da liga fundida com composição 55%Al-43,4%Zn-1,6%Si contido em um pote refratário. As chapas são então retiradas e passam por navalhas de ar, onde o excesso de revestimento é removido. Posteriormente, a chapa entra em uma seção de resfriamento controlado e após solidificação, pode ser passivada.

Sua espessura padrão (definida em peso), pode variar entre 150-165 g/m² para as duas faces da chapa, com uma espessura de 20 à 25 µm em cada face[6].

Logo após a remoção da chapa do banho, inicia-se a solidificação do revestimento. A mudança para o estado sólido tem início com o aparecimento de partículas da nova fase (sólida) dentro da fase já existente (líquida), formando então os núcleos da nova fase. Estes núcleos crescem até o final da transformação, momento em que ocorre a substituição total da fase pré-existente pela nova fase[17].

A nucleação envolve portanto etapas como movimentação de átomos por difusão, mudança da estrutura original em uma ou mais estruturas intermediárias instáveis e a formação dos núcleos da nova fase[17].

O crescimento do núcleo sólido é fortemente influenciado pela estrutura atômica da interface sólido/ líquido. Assim, o fator cinético de acomodação ou empilhamento de átomos pode ser representado da seguinte maneira: a cinética de adição de átomos da fase líquida à interface sólido/líquido existe em função da estrutura atômica desta interface, que é definida pelo modelo teórico que prevê a existência da interface difusa (rugosa) que pode ser vista na figura 2.1. [15].

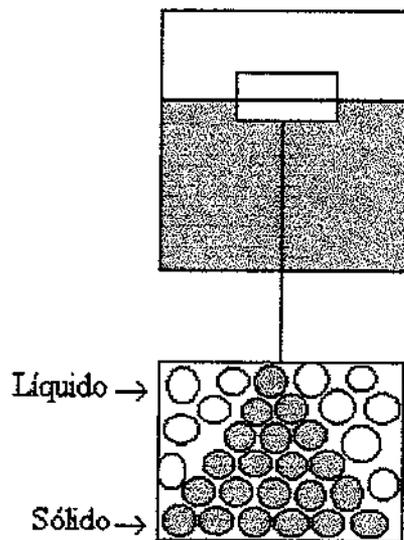


Figura 2.1: Ilustração esquemática da interface difusa sólido/líquido[12]

A interface difusa, é caracterizada pela existência de uma região mista, sólido/líquido (ordem/desordem) espessa, formada por algumas camadas de átomos, que separam a fase sólida da fase líquida, expondo grande quantidade de sítios favoráveis à adição de átomos.

Esta interface é típica dos metais e ligas; após sua formação, inicia-se o processo de rejeição de soluto ou rejeição de solvente, dependendo do sistema binário metálico. Esta rejeição de soluto pode propiciar o superesfriamento constitucional (SRC), que na interface difusa apresenta valor muito baixo, ou seja, bem próximo a temperatura de fusão ou transformação “liquidus”(ver Fig. 2.5)[15].

A interface sólido/líquido tende a se instabilizar quando o gradiente térmico for menor que o gradiente da temperatura “liquidus”, conforme mostrado qualitativamente na figura 2.2.

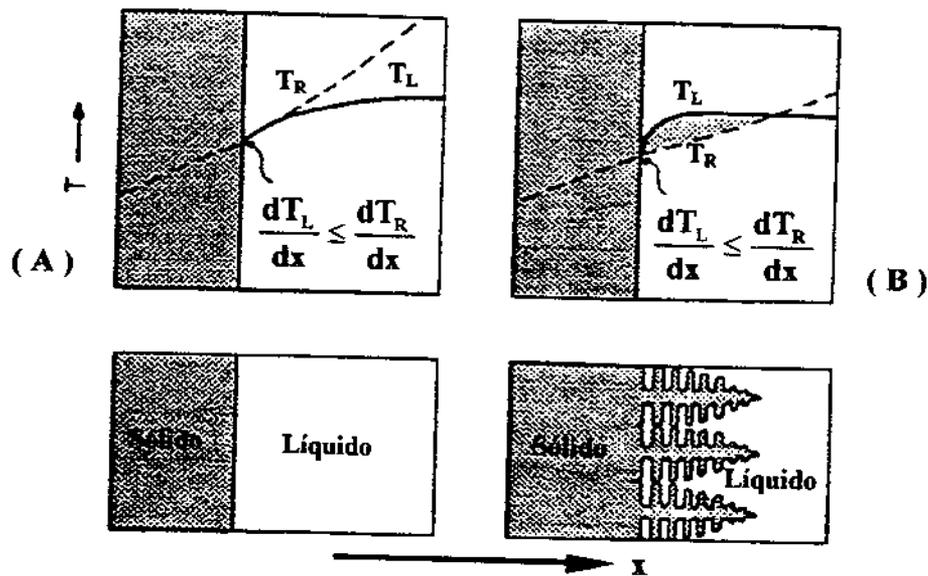


Figura 2.2: Comparação esquemática da morfologia da interface sólido/líquido plana(A) (onde o gradiente térmico é maior que o da temperatura “liquidus”), e interface sólido líquido não plana (B) (gradiente menor que o da temperatura “liquidus”, assim ocorre o superesfriamento)[12][24]

A interface não plana pode desenvolver as células representadas na figura 2.3, que são perturbações cujas amplitudes aumentam progressivamente à medida que as condições de crescimento afastam-se do valor crítico que determina a instabilidade da interface, seja através de alterações na velocidade da interface, no gradiente térmico do líquido. Além disso, nas regiões adjacentes às perturbações, há acúmulo de soluto à medida que estas perturbações crescem[15].

Aumentando-se a velocidade de solidificação pode-se diminuir o espaçamento entre as regiões ricas em soluto, até o momento que ocorre a transição morfológica de celular para dendrítica. Esta transformação ocorre quando as condições de solidificação de crescimento dos cristais passam a exercer influência sobre as suas direções. Assim, a direção de crescimento das dendritas é determinada pela direção de crescimento cristalográfico mais favorável e não pela direção do fluxo de calor.

Surgem então as ramificações dendríticas primárias, estas também sofrem perturbações gerando as ramificações secundárias e terciárias.

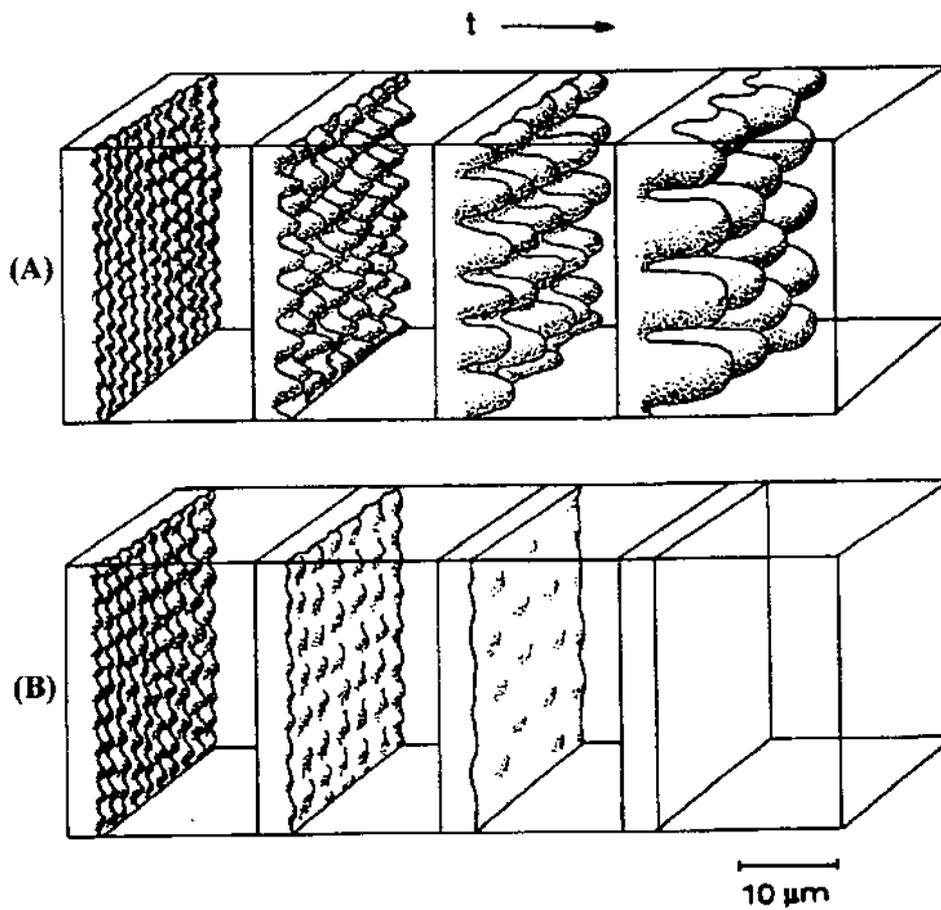


Figura 2.3: Representação da formação de células microestruturais[12]

A figura 2.3 mostra a evolução esquemática da morfologia da interface sólido/líquido instável, passando de plana para não plana.

2.1.2 A Microestrutura do Revestimento de *Galvalume*®

O revestimento 55Al-Zn pode ser microestruturalmente dividido em duas partes: a camada de liga (alloy layer) e a camada de sobrearraste (overlay layer). A camada de liga é a primeira a se formar sobre o substrato e faz a ligação do depósito solidificado com o aço-base, e a camada de sobrearraste, localiza-se acima da camada de liga quando a chapa é retirada do banho [6][23]. A Figura 2.4 mostra a secção transversal do revestimento.

A camada de sobrearraste ocupa cerca de 90% (em volume) do revestimento, sendo que 80% dela é composta de uma microestrutura rica em dendritas de alumínio e 20% de regiões interdendríticas rica em zinco.

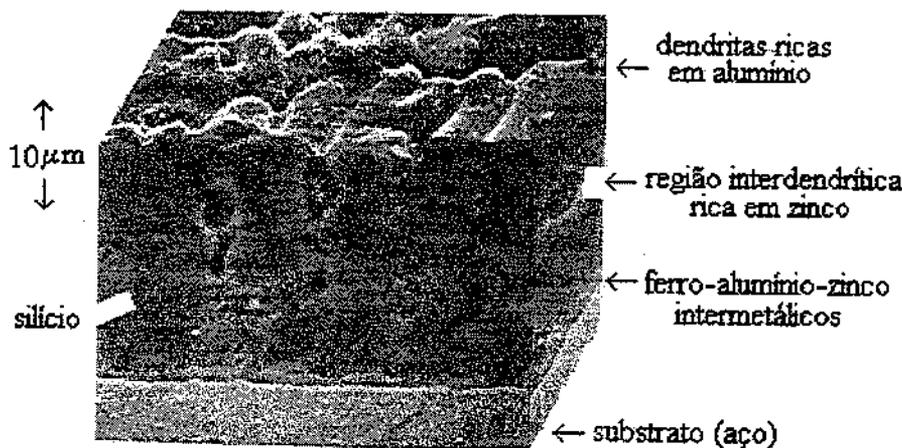


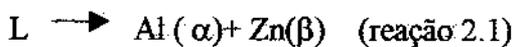
Figura 2.4 Secção transversal do revestimento *Galvalume*® [23]

A primeira forma sólida que ocorre durante o resfriamento a (570°C), (com 10% Zn (% atômica) em solução sólida), é representada pelas dendritas (ricas em alumínio) denominada fase α (solução sólida substitucional de zinco em alumínio; de estrutura cúbica de face centrada).

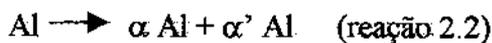
Reduzindo a temperatura a aproximadamente 440°C, ocorre o crescimento destas dendritas e a porcentagem do zinco permanece então em torno de 20% (% atômica).

O líquido final que se solidifica é a região interdendrítica (rica em zinco), e esta fase final é chamada fase β hexagonal compacta, como previsto no diagrama de fases Al-Zn figura 2.5, Esta transformação ocorre a 381°C, e este último líquido a se solidificar terá a composição eutética de aproximadamente 95% Zn.

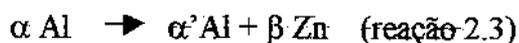
Segundo o diagrama de fases, o sistema Al-Zn é um sistema eutético que envolve uma reação eutetóide, sendo que à 381°C ocorre a reação eutética. [6]



à 351,5°C ocorre a reação crítica para a separação das fases de estrutura CFC



Reduzindo a temperatura de 351,5°C para 277°C há um decaimento do teor de zinco na fase α' e um aumento no teor deste na fase α , para então à 277°C ocorrer a reação eutetóide.



A solubilidade do zinco (β) no alumínio (α) aumenta de 2,2% (% atômica) à 110°C para 16,5% na temperatura de 277°C. Acima dessa temperatura, a solubilidade aumenta de 59% Zn (% atômica) à 277°C para 67% Zn à temperatura eutética(381°C). O máximo de solubilidade do alumínio no zinco é 2,8% (% atômica) na temperatura eutética, decaindo para 1,6% à 277°C e 0,07% à 20°C. [6]

Segundo Townsend[23], o silício encontra-se na camada de sobrecarga na forma de partículas nos espaços interdendríticos, dando origem à sítios heterogêneos de nucleação (%Si=3% em peso do teor de alumínio).

O banho fundido e o aço reagem formando uma zona de reação, chamada de liga, medindo cerca de 3 μm , contendo Fe-Al-Zn-Si como compostos intermetálicos (sem o Si, a zona de reação não possuiria aderência característica de quando há adição do mesmo). [6][23]

O silício é adicionado ao banho de imersão, com objetivo de conter o crescimento das camadas de liga durante os primeiros tempos de imersão. [23]

Embora sejam conhecidos os efeitos protetivos da liga Zn-Al, a mesma não foi utilizada até a descoberta dos efeitos da adição de silício como inibidor da rápida reação na interface que ocorre entre os compostos intermediários com o aço, como já dito anteriormente. [18]

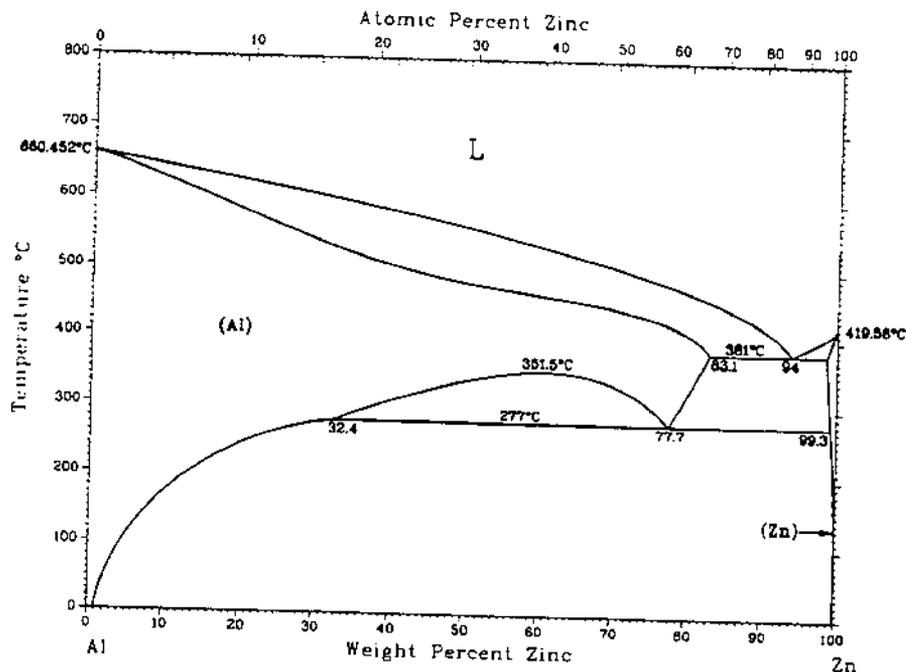


Figura 2.5: Diagrama de fases das ligas Zn-Al

2.1.3 - Tratamento Térmico:

Para melhorar propriedades mecânicas sem prejudicar a resistência à corrosão e se possível aprimorá-la, pode-se fazer uso de tratamentos térmicos. Este tratamento modifica a microestrutura alterando a distribuição das fases presentes, bem como a solubilidade do soluto no solvente. Pode promover precipitação de elementos de liga e modificar o tamanho dos grãos presentes na microestrutura.

Um outro objetivo de realizar tratamento térmico é aumentar a ductilidade do revestimento, melhorando sua resistência ao dobramento possibilitando uma conformação que não promova o surgimento de um número grande de microtrincas que afetam a ação de proteção do revestimento.

O tratamento térmico reduz a formação da ferrugem vermelha que é a oxidação do ferro nos estágios de corrosão mais avançados. Durante o tratamento térmico, as regiões interdendríticas (do *Galvalume®*) ricas em Zn transformam-se em uma dispersão fina e uniforme de partículas ricas em zinco numa matriz rica em alumínio, formando então, uma fase incoerente com a matriz.

Assim, pode haver uma melhora na resistência à corrosão do revestimento, devido à eliminação dos caminhos preferenciais de corrosão (regiões interdendríticas), e essa homogeneização também aumenta a ductilidade do revestimento. [6] Esta eliminação, resulta em um mecanismo de corrosão uniforme do revestimento Al-Zn.

Para se obter um produto com boa resistência à corrosão, a BIEC (Bethlehen International Engineering Corporation) recomenda que as chapas sofram um recozimento em caixa sob temperaturas entre 343°C e 386°C por 16 horas, e que sejam resfriadas dentro do forno. Se o tempo de tratamento e a temperatura forem muito baixos, o zinco interdendrítico é retido na microestrutura. [6]

Quando o resfriamento é muito rápido, o zinco fica retido em solução sólida provocando assim o endurecimento por envelhecimento.

2.1.4 - Resistência à corrosão:

A escolha de um bom revestimento pode ser feita levando-se em conta que o tempo de uso prolongado obtido em baixo custo é o parâmetro primordial do mercado. De acordo com Zapponi[18], a estabilidade de metais e ligas depende das propriedades protetivas da superfície do filme formado quando o metal é exposto em meio agressivo.

A composição química, a condutividade, a aderência, solubilidade, higroscopicidade e características morfológicas determinam a capacidade deste filme atuar como barreira protetiva. [18]

Desde 1972, vem-se buscando o aperfeiçoamento dos revestimentos de ligas de alumínio e zinco. Porém seu uso apenas foi possível, ao descobrir-se que o silício inibe a rápida reação da liga com o aço. Assim, surgiu a liga comercialmente conhecida como Galvalume® ou Cinalume® e sua composição: 55%Al-43,4%Zn-1,6%Si, foi selecionada a partir de estudos, proporcionando uma excelente combinação da proteção galvânica com baixa velocidade de corrosão.[18]

O Galvalume® combina a resistência à corrosão atmosférica do alumínio com a proteção galvânica do zinco em um único revestimento[23]; não apenas pelo fato de o zinco ser eletroquimicamente mais ativo que o aço, sendo corroído preferencialmente, mas também pelo efeito barreira que os precipitados de corrosão podem proporcionar a superfície metálica revestida.

Quando exposto a meios ricos em íons considerados muito reativos como cloreto, brometo, sulfeto e iodeto; o zinco dissolve-se tornando-se menos denso e praticamente deixa de atuar como barreira, podendo levar a corrosão localizada, isso foi comprovado em estudos realizados em ambientes marinhos e industriais. [18]

Já os revestimentos de alumínio têm superado estes fatores. Como não podem fornecer proteção catódica ao substrato, ocorre a formação de ferrugem nas incisões, bordas e

descontinuidades do revestimento. Além disso, estes revestimentos estão sujeitos a corrosão por frestas em ambientes marinhos.

Segundo Palma e Townsend[16][23], o Galvalume® apresenta resistência à corrosão duas à quatro vezes maior que o revestimento galvanizado. [16] [23] Sendo que a maioria dos produtos de corrosão ficam retidos na região interdendrítica (rica em zinco) do revestimento, ou seja o zinco atua no revestimento como ânodo de sacrifício.

A liga 55Al-Zn proporciona uma proteção de longa duração em relação a outros revestimentos. Pode-se perceber que a velocidade de corrosão de ligas de 55Al-Zn é maior que a do revestimento de alumínio puro. De qualquer modo, ao contrário de um revestimento de alumínio, as ligas 55Al-Zn são capazes de prevenir as manchas de ferrugem nas incisões e arranhões feitos acidentalmente nas chapas revestidas, assim como corrosão por frestas em ambientes marinhos. A figura 2.6 mostra uma comparação entre a resistência a corrosão de um revestimento de alumínio, um de zinco e um de 55Al-Zn.

Por muitos anos estudou-se a resistência do zinco e do alumínio através das ligas que estes elementos podem formar, a tabela 2.1, mostra o tempo de vida de revestimentos galvanizados e produzidos a partir de ligas Al-Zn, obtidos por imersão à quente. [18]

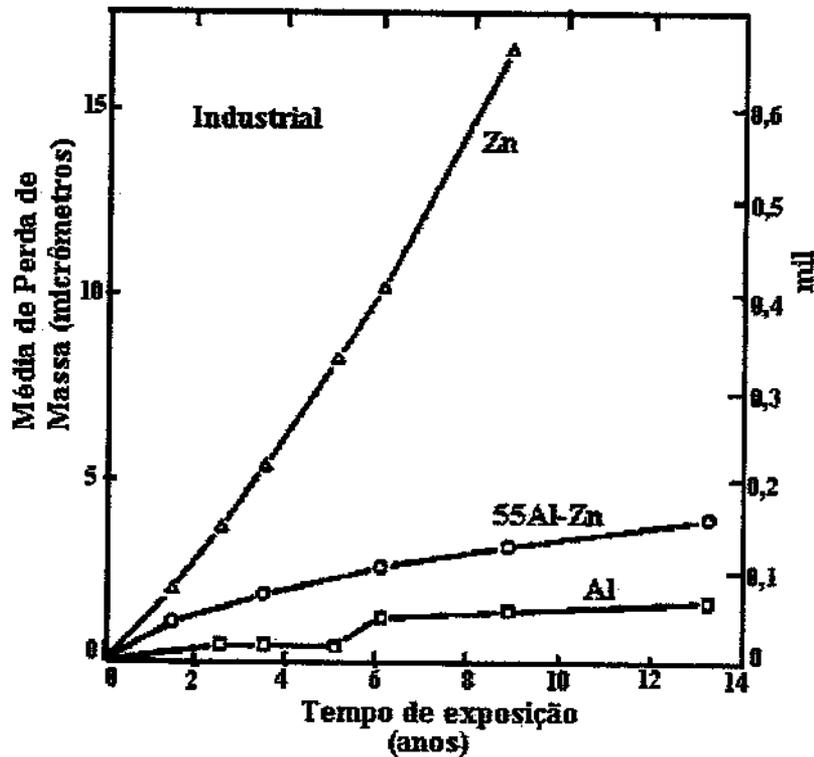


Figura. 2.6: Comparação entre os revestimentos de zinco, alumínio e 55Al-Zn[23].

Na figura 2.6, as curvas do zinco, do alumínio e da liga 55Al-Zn apresentam comportamento linear. A perda de massa de zinco é aproximadamente três vezes maior que a perda de massa da liga 55Al-Zn, em período de 10 anos de exposição em ambientes industriais. Enquanto o alumínio apresenta menor perda de massa e conseqüentemente maior resistência à corrosão.

A tabela 2.1 representa o tempo de vida do revestimento galvanizado e de ligas Zn-Al. Pode-se observar que o revestimento galvanizado apresenta um período de aparecimento da primeira forma de corrosão três vezes menor (4 anos) que o revestimento de liga 55Al-Zn(15 anos); em ambiente marinho severo.

Enquanto as ligas Zn-4Al e Zn-7Al apresentam um período de resistência menor (de 14-15 anos) em ambiente marinho moderado, a liga 55Al-Zn apresenta um período de resistência

aproximadamente duas vezes maior. Já em ambientes rurais e industriais, a liga 55Al-Zn apresenta-se mais resistente à corrosão do que o revestimento galvanizado e do que as ligas Zn-Al.

Tabela 2.1 - Tempo de vida de revestimentos galvanizados e de ligas Zn-Al: [23]

Ambiente	Número de anos para aparecimento da primeira forma de corrosão			
	Zn	Zn-4Al	Zn-7Al	Zn-55Al
Marinho Severo 25m do oceano Kure Beach, NC	4	9	9	15
Marinho moderado 250m do oceano Kure Beach, NC	16	15	14	acima de 25
Rural Saylorsburg, Pa	14	14	14	acima de 25
Industrial Bethlehem, PA	10	10	10	acima de 25

2.2- Ensaios Eletroquímicos

2.2.1 - Método de Polarização:

A imersão de um metal em soluções eletrolíticas determina o estabelecimento de uma diferença de potencial entre as duas fases, a sólida e a líquida. Esta diferença é simultaneamente de natureza elétrica e de natureza química, por isso denomina-se diferença de potencial eletroquímico.[8]

O sistema constituído entre o metal e a solução tende a evoluir espontaneamente de modo a atingir um estado de equilíbrio. Assim, estabelece-se uma diferença de potencial entre as camadas de cargas de sinais contrários que existem na interface metal-solução, formando então uma dupla camada elétrica representada na figura 2.7[4].

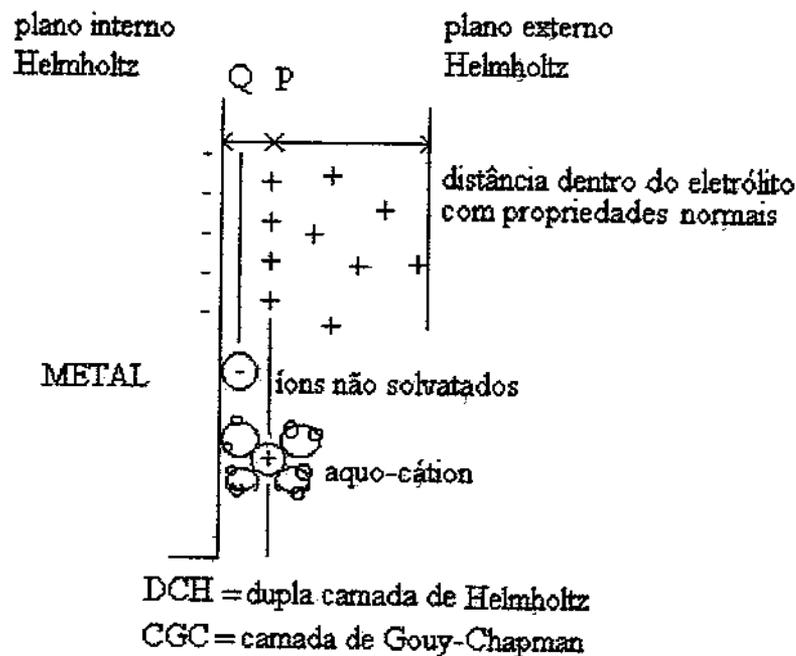


Figura 2.7: Estrutura da dupla camada elétrica[25]

Com o passar do tempo, essa diferença de potencial diminui, de forma que o potencial do anodo se aproxima do catodo, e vice - versa. Assim tem-se a polarização dos eletrodos (polarização anódica no anodo(quando η é positivo e catódica no catodo(quando η é negativo). Na figura 2.8 é mostrada a variação de potencial de eletrodo detalhando as polarizações catódica e anódica.

Todo metal quando imerso em solução contendo seus próprios íons, na ausência de reações que interfiram, possui um potencial (E) dado pela equação de Nernst. O potencial variará, ao circular uma corrente por este eletrodo e o novo valor de potencial E' dependerá da corrente aplicada. A diferença entre o potencial inicial (E) e o novo potencial E' é conhecida como **sobrepotencial** [8]:

$$\eta = E' - E \text{ (equação 2.1)}$$

Em casos mais comuns em corrosão, o potencial inicial é diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, isso ocorre devido as reações e fenômenos que interferem no processo. Sendo este valor portanto, conhecido como **potencial misto**. O potencial misto também varia ao circular uma corrente pelo eletrodo, e esta variação é conhecida como **polarização**.

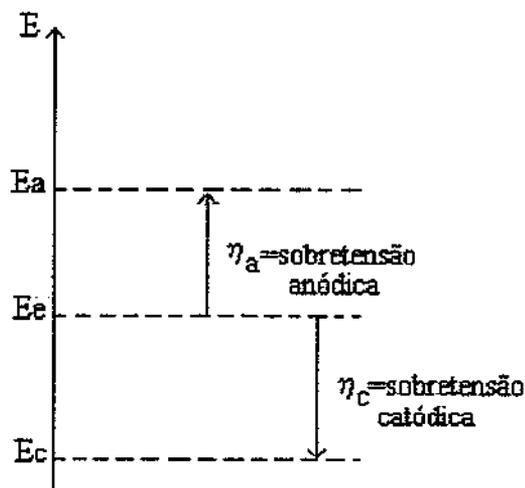
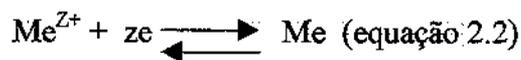


Figura 2.8 – Representação da polarização catódica e anódica de um eletrodo[25]

Polarização por Ativação:

A polarização por ativação (η_{ativ}) é decorrente de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação)[8].

Assim, quando um eletrodo metálico é polarizado, suas condições de equilíbrio não são mais mantidas. Se a polarização do metal for anódica, (quando o potencial do metal é mais nobre), criam-se condições para a remoção dos elétrons produzidos na reação (2.2):



Assim essa reação procederá no sentido de dissolução anódica, com uma densidade de corrente:

$$i_a = i_{ox} - |i_{red}| > 0 \text{ (equação 2.3)}$$

Deste mesmo modo, se a polarização for catódica, ou seja, se o potencial do metal for tornado menos nobre, tem-se um suprimento de elétrons e a reação procederá no sentido inverso da reação dada pela equação 2.2, (de deposição), com uma densidade de corrente:

$$i_c = i_{ox} - |i_{red}| < 0 \text{ (equação 2.4)}$$

A densidade de corrente i (i_a (anódica) ou i_c (catódica)) varia com a sobretensão η (η_a (anódica) ou η_c (catódica)). Quando ocorre a polarização, há uma alteração na variação da energia livre eletroquímica na interface metal/solução. A energia livre é a energia de ativação necessária para que as reações eletroquímicas se processem. Essa energia de ativação conduz a um desequilíbrio entre as barreiras energéticas dos processos catódico e anódico. [25]

Esta alteração é mostrada na Fig. 2.9; para o caso de polarização anódica.

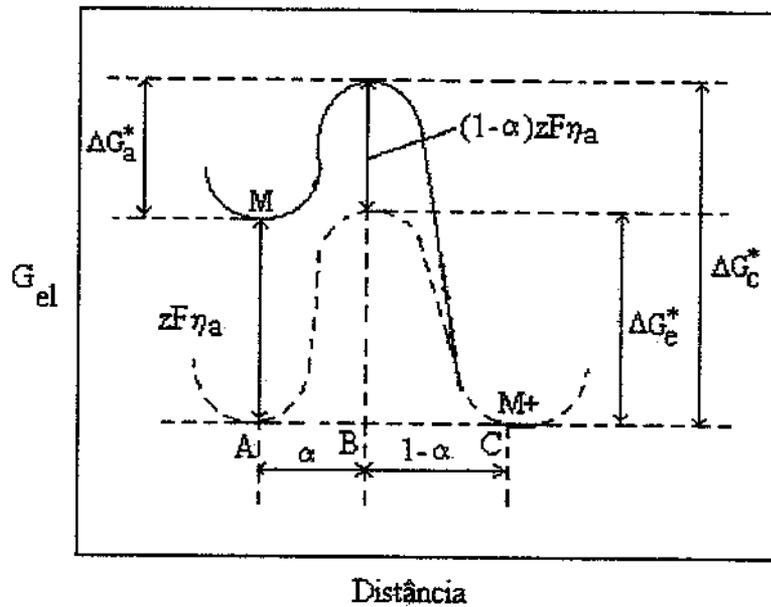


Figura 2.9: Perfil de variação da energia livre eletroquímica G_{el} de um metal polarizado anodicamente de η_a , α é o coeficiente de transferência ou de simetria. [25]

A figura 2.9 é uma representação da energia livre na interface metal/solução, em um caso de polarização anódica. O ponto M representa o metal, o ponto B está a uma distância α (também chamado coeficiente de simetria ou de transferência) a partir da superfície metálica e a distância AC representa a distância entre o plano externo de Helmholtz e o metal. (ver figuras 2.7 e 2.9)[25].

Assim, observando-se a linha tracejada, pode-se verificar uma situação de equilíbrio, enquanto que a linha cheia ilustra o pico de energia livre a partir da aplicação de um sobrepotencial (η_a) no mesmo sistema. Verifica-se então que o nível da energia livre eletroquímica na superfície do metal, sofre um acréscimo de $zF\eta_a$ quando da aplicação de um sobrepotencial; enquanto no plano de Helmholtz externo ele permanece inalterado.

O acréscimo energético com relação à curva tracejada então, é uma fração de $zF\eta_a$ proporcional a distância da superfície do metal. Assim, do ponto B este acréscimo será

Desta forma, a energia de ativação catódica ΔG_c^* será acrescida de $(1-\alpha)zF\eta_a$. E pode ser calculada pela equação:

$$\Delta G_c^* = \Delta G_e^* + (1-\alpha)zF\eta_a \quad (\text{equação 2.5})$$

enquanto a anódica ΔG_a^* assumirá o valor:

$$\Delta G_a^* = \Delta G_e^* - zF\eta_a \quad \text{ou seja:} \quad (\text{equação 2.6})$$

$$\Delta G_a^* = \Delta G_e^* - \alpha zF\eta_a \quad (\text{equação 2.7})$$

Assim, em relação à energia de ativação do equilíbrio, a energia de ativação anódica diminui de $\alpha zF\eta_a$, enquanto a catódica aumentou de $(1-\alpha)zF\eta_a$.

Deste modo, a densidade de corrente anódica será dada por:

$$i_{\alpha} = zFK \exp \frac{-\Delta G_a^*}{RT} = (\text{equação 2.8})$$

$$= zFK \exp \frac{-\Delta G_e^*}{RT} \exp \frac{\alpha zF\eta_a}{RT} \quad (\text{equação 2.9})$$

Tendo-se a equação 2.9, resulta:

$$i_{\alpha} = i_0 \exp \frac{\alpha zF\eta_a}{RT} \quad (\text{equação 2.10})$$

de modo que :

$$i_{red} = i_0 \exp \frac{-(1-\alpha)zF\eta_a}{RT} \quad (\text{equação 2.11})$$

Substituindo as equações 2.10 e 2.11 na 2.4 resulta:

$$i_a = i_o \left(\exp \frac{\alpha z F \eta_a}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta_a}{RT} \right) \text{ (equação 2.12)}$$

A relação entre i_c e η_c é do mesmo tipo, de modo que, independentemente do tipo de polarização (anódica ou catódica), a equação geral que correlaciona a densidade de corrente resultante i (i_a ou i_c) com a sobretensão aplicada η (η_a ou η_c) é dada por [25]:

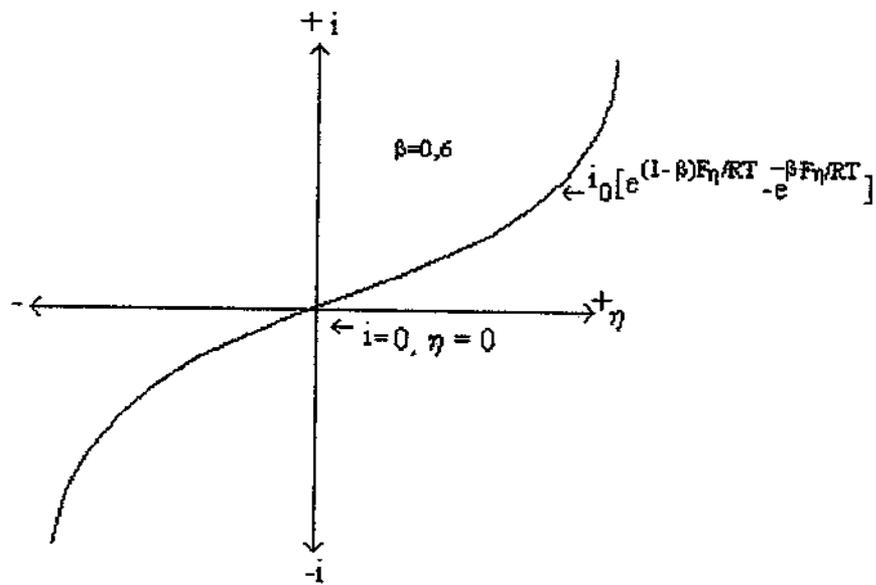
$$i = i_o \left(\exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right) \text{ (equação 2.13)}$$

A relação entre corrente e sobretensão de ativação foi deduzida por Butler-Volmer, para casos de equilíbrio eletroquímico. Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer verificada empiricamente por Tafel.

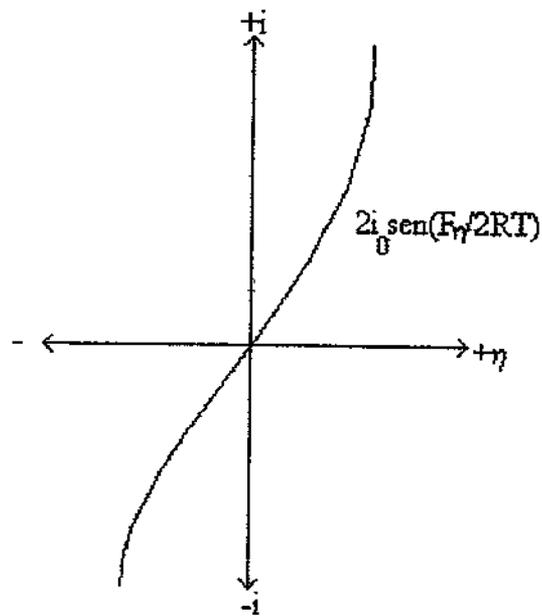
Equação de Butler-Volmer:

A equação de Butler-Volmer mostra como a densidade de corrente (através da interface metal solução) depende da diferença entre o atual potencial e o potencial em equilíbrio η (sobrepotencial). Assim, pequenas mudanças em η fazem grandes mudanças em i . [3]

A melhor forma de representar a relação de Butler-Volmer é a partir de um gráfico i x η (representado na figura 2.10). A curva i x η se assemelha a uma curva hiperbólica da função seno; que é uma curva simétrica, com fator de simetria (correspondente a um campo barreira) de valor ($1/2$), como segue:



(a)



(b)

Figura 2.10: (a) Representação da dependência da densidade de corrente com o sobrepotencial (b) forma de uma função hiperbólica seno[3].

$$i = i_0 \left(e^{+F\eta/2RT} - e^{-F\eta/2RT} \right) \quad (\text{equação 2.14})$$

desde que:

$$\frac{e^x - e^{-x}}{2} = \text{sen } x \quad (\text{equação 2.15})$$

$$i = 2i_0 \text{sen} \frac{F\eta}{2RT} \quad (\text{equação 2.16})$$

Consequentemente, em magnitudes iguais de η em qualquer lado do eixo produzem correntes iguais, e, reciprocamente, as correntes iguais (anódica e catódica) podem produzir sobrepotenciais iguais, ou produção de potenciais de corrente, η . Isto significa que a interface não pode retificar uma variação periódica de potencial ou corrente. Por outro lado, se $\beta \neq 1/2$, então a curva $i \cdot x \cdot \eta$ não será simétrica e a interface não pode ter propriedades retificadas. O efeito, conhecido como retificação faradaica, foi descoberto por Doss[3].

A função hiperbólica seno tem dois casos limitantes interessantes:

O primeiro caso é quando o sobrepotencial η ou excesso de campo δX é numericamente grande. Este é o alto sobrepotencial ou alto campo de aproximação. Sob estas condições de grande valor de η , (se o exemplo de uma rede de reação de oxidação é tomado), pode-se adotar :

$$e^{F\eta/2RT} \gg e^{-F\eta/2RT} \quad (\text{equação 2.17})$$

e, desde que o termo $e^{-F\eta/2RT}$ tenda a zero,

$$2 \text{sen} \frac{F\eta}{2RT} \cong e^{-F\eta/2RT} \quad (\text{equação 2.18})$$

Consequentemente, sob campos altos, a equação de Butler -Volmer é reduzida a:

$$i \cong i_0 e^{F\eta/2RT} \quad (\text{equação 2.19})$$

A densidade de corrente aumenta exponencialmente com o sobrepotencial η ou com a força motriz do excesso de campo de corrente elétrica através da dupla camada.

Então, a condição para o alto sobrepotencial é:

$$e^{F\eta/2RT} \gg e^{-F\eta/2RT} \quad (\text{equação 2.20})$$

$$\frac{F\eta}{RT} \gg 2 \ln_e 10 \quad (\text{equação 2.21})$$

ou

$$\eta > 0,12 \text{ V}$$

Onde $2,303RT/F$ é igual a $0,058\text{V}$ a 298K . Porém, quando a diferença de potencial da interface $\Delta\phi$ excede o potencial de equilíbrio $\Delta\phi_e$ até $0,12\text{V}$ para um processo de transferência de elétrons, podemos usar a Lei de exponencial $i \propto \eta$ alto campo que pode ser aplicada para 99% dos casos.

No segundo caso, quando o sobrepotencial η ou o excesso de campo δX é pequeno. Este é o baixo sobrepotencial ou baixo campo de aproximação. Sobre estas condições de pequeno η , podemos considerar que $(F\eta/2RT) \ll 1$ e pode-se usar a seguinte aproximação:

$$\text{sen} \frac{F\eta}{2RT} \cong \frac{F\eta}{2RT} \quad (\text{equação 2.22})$$

O baixo campo de aproximação, assim reduz a equação de Butler-Volmer em um caso especial:

$$i = \frac{i_0 F \eta}{RT} \quad (\text{equação 2.23})$$

A condição de baixo sobrepotencial $(F\eta/2RT) \ll 1$. É dada por:

$$\frac{F\eta}{RT} < 1/5 \quad (\text{equação 2.24})$$

então, $\eta < 0,01V$

Então, quando o sobrepotencial η for aproximadamente 0,01V ou menor para uma reação de transferência de elétrons, a Lei linear $i \times \eta$ pode ser usada com boa justificativa.

Basta recordar que o sobrepotencial η é relacionado como força motriz para a reação eletroquímica e é assim relacionado com o campo elétrico em excesso que está presente no equilíbrio.

$$\eta = l\delta X$$

Assim, a magnitude da força motriz é uma medida de como sistema está distante do equilíbrio. Consequentemente, o baixo sobrepotencial (pequeno η ou δX) indica uma interface próxima do equilíbrio, e o alto sobrepotencial (um grande η ou δ), indica em que a interface foi tirada do equilíbrio.

2.5.3 Lei de Tafel

A relação entre a sobrevoltagem de um metal em corrosão e densidade de corrente elétrica correspondente foi estabelecida empiricamente segundo a equação proposta por Tafel, o logaritmo da corrente observada num processo eletroquímico é diretamente relacionado à diferença do potencial aplicado e o potencial redox para uma reação eletroquímica. [10] Ao circular então uma corrente pelos eletrodos, os mesmos apresentarão então um variação de potencial que pode ser chamado polarização.[3]

A Lei de Tafel pode ser representada graficamente na figura 2.11, da seguinte forma:

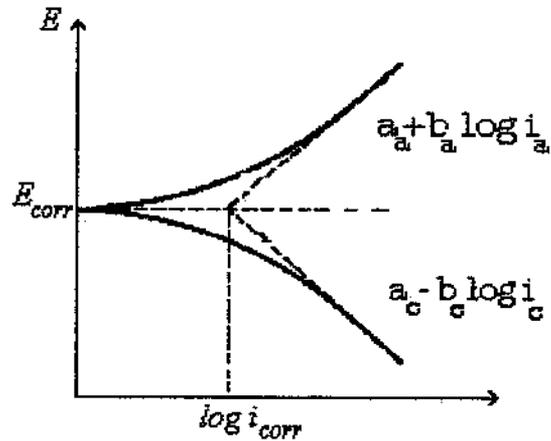
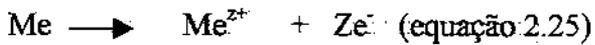
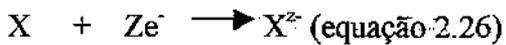


Figura 2.11 Representação de curvas de polarização (Lei de Tafel)[3]

Como já mencionado anteriormente, em um sistema, onde a reação anódica é representada pela equação:



e a reação catódica pela equação:



Sendo a corrente de Corrosão I^* determinada quando a corrente anódica (I_a), tem o mesmo valor(em módulo) da corrente catódica (I_c):[11]

$$I_a = I_c = I^* \text{ (equação 2.27)}$$

O potencial de corrosão E^* é o potencial onde as curvas $E \times I$ das reações catódica e anódica se encontram: [11] A figura 2.12 pode ilustrar essa representação:

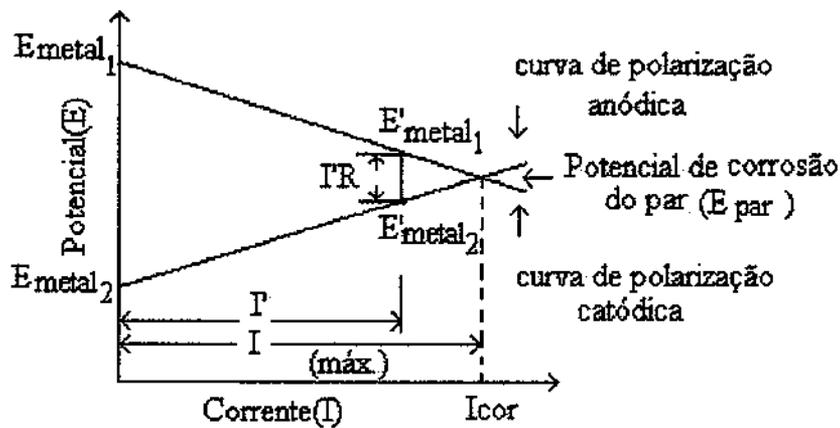


Figura 2.12. Esquema curvas anódicas e catódicas[8]

Assim, quando aplica-se um potencial E qualquer, diferente de E^* , obtém-se o valor de ΔI , que é a diferença entre a corrente de polarização anódica (I_α), e a polarização catódica (I_c).

$$\Delta I = I_\alpha - I_c \text{ (equação 2.28)}$$

Se β_α e β_c forem as constantes de Tafel, (que serão apresentadas na extrapolação de Tafel(Fig. 2.11), das retas de polarização das reações anódicas e catódicas, respectivamente, e se:

$$\Delta E = E - E^* \text{ (equação 2.29)}$$

então:

$$\Delta E = \beta_\alpha \log \frac{I_\alpha}{I^*} \text{ (equação 2.30)}$$

e

$$\Delta E = -\beta c \log \frac{I^*}{I_c} = \beta c \log \frac{I_c}{I^*} \quad (\text{equação 2.31})$$

resultando em:

$$I\alpha = I^* \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{\beta\alpha}\right) \quad (\text{equação 2.32})$$

e

$$Ic = I^* \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{\beta c}\right) \quad (\text{equação 2.33})$$

e finalmente:

$$I = I^* \left[\exp\left(\frac{2,303\Delta E}{\beta\alpha}\right) - \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{\beta c}\right) \right] \quad (\text{equação 2.34})$$

A equação 2.37 é denominada Equação de Stern Geary. Se E é suficientemente próximo de E*(ΔE<10mV) é possível simplificar-se esta equação por expansão exponencial em série obtendo-se:

$$I = 2,303I^* (\beta\alpha + \beta c)(E - E^*) / \beta\alpha\beta c \quad (\text{equação 2.35})$$

Esta equação (2.38) mostra que a corrente e o potencial são linearmente proporcionais, para sobrepotenciais pequenos. A inclinação da reta E x I é chamada de Resistência de Polarização (Rp), porque a relação entre E/I tem unidade de resistência e a unidade de Rp é ohms.

$$Rp = \beta\alpha\beta c / [2,303I^* (\beta\alpha + \beta c)] \quad (\text{equação 2.36})$$

Existem casos em que a equação de Stern e Geary não pode ser aplicada:

Quando o potencial de Corrosão está próximo a um dos potenciais reversíveis (E_m e E_x). Assim, caso a equação de Tafel não é válida, sendo necessário buscar expressões mais gerais, das quais a equação de Tafel é uma aproximação.

Quando a reação catódica está sob controle misto, ou seja, polarização de ativação mais polarização de concentração e a reação anódica está sob controle de polarização de ativação, a equação derivada é a seguinte:

$$\frac{1}{R_p} = 2,303I^* \left\{ \frac{1}{\beta\alpha} + \frac{1}{\beta c} \left[1 + \frac{i_0}{i_L} \exp\left(\frac{2,303\Delta E_0}{\beta c}\right) \right]^{-1} \right\} \text{ (equação 2.37)}$$

Onde i_0 é a densidade de corrente de troca da reação catódica e i_L é a densidade de corrente limite desta reação. Sendo:

$$\Delta E_0 = E_0 - E^* \text{ (equação 2.38)}$$

Onde, E_0 é o potencial reversível catódico.

Neste caso é necessário, além das constantes de Tafel, o conhecimento dos parâmetros i_0 , i_L e E_0 , cuja determinação não é simples[25]

2.3 – Impedância Eletroquímica:

A interface metal- solução sempre foi um objeto de estudo, devido aos fenômenos complexos que ocorrem neste meio. Podemos ter em uma interface reações red-ox, adsorção de íons, reações químicas, processos fotoquímicos, transporte de matéria, transferência de cargas, formação de filmes, películas.[7]

Na maioria das técnicas para estudos destes fenômenos, avalia-se um parâmetro em função do tempo, por ex: ΔE (variação de potencial), ou ΔI (variação de corrente), estas técnicas são denominadas estacionárias. Neste trabalho, será abordada a técnica de Impedância Eletroquímica, que caracteriza-se por ser uma técnica não estacionária muito utilizada para caracterização de vários fenômenos e materiais.[7]

A técnica de Impedância AC possibilita monitoramento dos mecanismos das reações de corrosão que ocorrem em materiais expostos a determinados meios agressivos, ou seja, permite comparar a resistência a corrosão de determinados revestimentos.

Esta técnica consiste em excitar uma célula eletroquímica para que se possa medir as constantes e taxas de reações de rápida transferência de elétrons que ocorrem no eletrodo de trabalho.[21]. Assim, pode-se aplicar à uma célula eletroquímica pequenos sinais (de pequena amplitude) que não perturbam as propriedades de seu eletrodo de trabalho, esta é sem dúvida uma das grandes vantagens de sua utilização.[9]

Através de modernos equipamentos, pode-se medir a corrente alternada permitindo então registros contínuos de parâmetros de corrente alternada, sob condições dinâmicas.[10] Aspectos teóricos e práticos de análises de Impedância AC são encontrados na literatura de estudos eletroquímicos para a determinação de parâmetros de baterias, propriedades de revestimentos orgânicos, avaliação do fenômeno de dissolução e passivação e estudos de eletrodeposição.[10]

2.3.1- Técnicas de Corrente Alternada:

Uma grande vantagem das técnicas de Impedância AC é a aplicação de pequenos sinais que não perturbam as propriedades do eletrodo a ser medido; é também possível obter-se a resistência de polarização, assim como a capacitância da dupla camada.[10]

Outra vantagem é que, por ser transiente, ela pode caracterizar as várias etapas de uma reação e não apenas a etapa limitante do processo.[7] Há possibilidade de se estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade [25]

Os termos impedância e resistência significam ambos uma obstrução a passagem da corrente ou fluxo de elétrons. Quando trabalhamos em corrente contínua, apenas os resistores geram este efeito impedimento, entretanto, no caso da corrente alternada, elementos de circuito tais como capacitores e indutores podem também influenciar no fluxo de elétrons[10]. Em um sistema resistivo puro, temos que E encontra-se em fase com a corrente I, sendo que no sistema capacitivo puro, E está a 90° atrasado em relação a corrente I e em um sistema indutivo, E está adiantado 90° em relação a corrente I, conforme ilustra a figura 2.14[7].

Supondo circuitos nos quais só tenhamos um elemento elétrico. As Impedâncias desses circuitos seriam conforme mostram a figura 2.13:

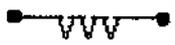
Tipo de Sistema	Representação do elemento	Impedância Total	Impedância do elemento
resistivo		$Z = Z_R$	$Z_R = R = 0j$
capacitivo		$Z = Z_C$	$Z_C = 0 - 1/C\omega j$
indutivo		$Z = Z_L$	$Z_L = 0 + L\omega j$

Figura 2.13 – Impedância de elementos elétricos[7]

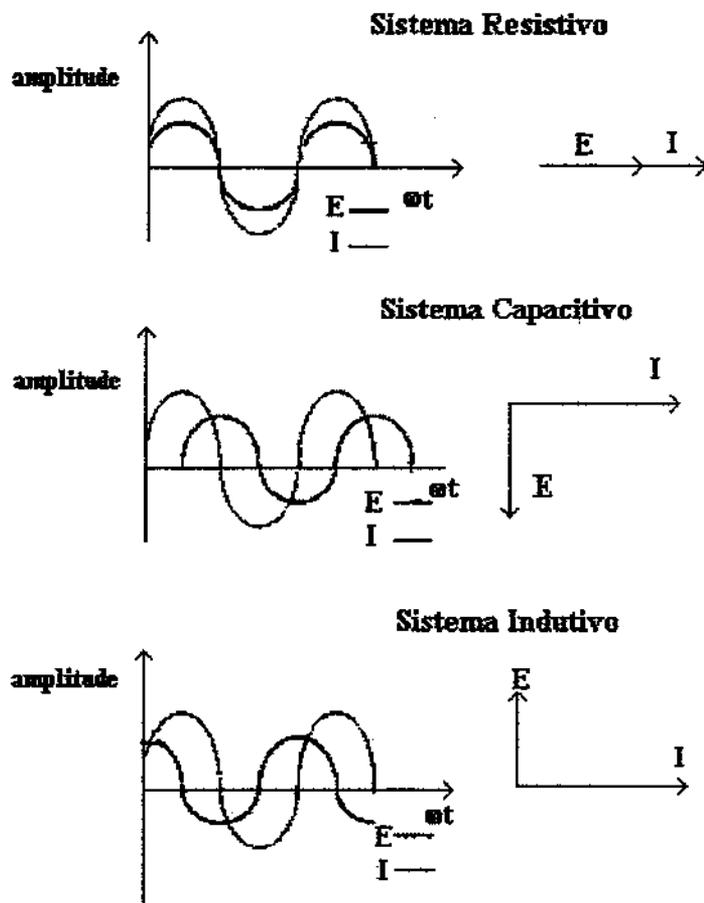


Figura 2.14: Defasagem entre Corrente I e Potencial E[7]

A carga q de um capacitor está em função de sua capacitância C e do potencial E :

$$Q = C E \quad \text{(equação 2.39)}$$

Diferenciando-se a equação 2.39, pode-se obter a corrente, resultando a equação 2.40:

$$i = \frac{dq}{dt} = C \frac{dE}{dt} \quad \text{(equação 2.40)}$$

Então como:

$$i = C \Delta E \cos \omega t \quad \text{(equação 2.41)}$$

Sendo a resistência capacitiva:

$$\frac{1}{\omega C} = X_c \quad (\text{equação 2.42})$$

Teremos:

$$i = \frac{\Delta E}{X_c} \text{sen} \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (\text{equação 2.43})$$

Como o ângulo de fase é positivo dizemos que a corrente está adiantada em relação à tensão.

Para um resistor e um capacitor em série, a soma das tensões através de cada elemento deve ser somada ao total de E , tendo assim a notação em fasor:

$$E = E_r + E_c = i(R - jX_c) \quad (\text{equação 2.44})$$

$$E = iZ \quad (\text{equação 2.45})$$

$$\text{onde } Z = R - jX_c \text{ é a chamada impedância} \quad (\text{equação 2.46})$$

Quando aplica-se corrente contínua em um sistema, a resistência será o único elemento do circuito que irá se carregar e também o único elemento a impedir a passagem do fluxo de elétrons.

Entretanto, em corrente alternada, além da resistência temos a capacitância a se carregar. O tempo para o capacitor carregar é controlado pela constante de tempo (τ). Constante de tempo é um conceito muito utilizado em estudos cinéticos e por definição, é o tempo necessário para que o valor inicial de uma função se aproxime de $1/e$ do seu valor inicial (sendo e o número de Neper). [7]

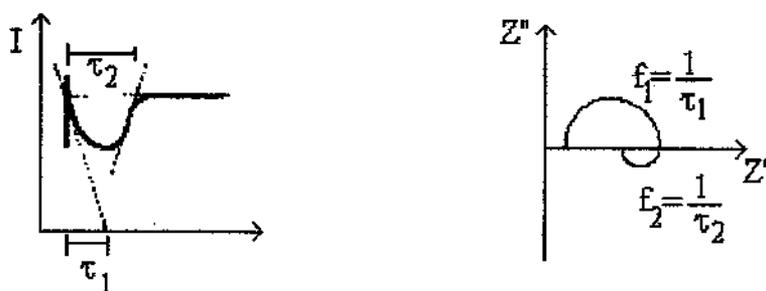


Figura 2.15 (a) Constante de tempo no domínio temporal (b) Constante de tempo no domínio da frequência.

A constante de tempo pode ser medida pela seguinte equação(2.47) e representada pela figura 2.15:

$$\tau = \frac{l}{RC} \quad (\text{equação 2.47})$$

À partir da constante de tempo pode-se controlar a velocidade em que ocorrem as reações de troca de carga no eletrodo de trabalho.

2.3.2 – Definição matemática de impedância:

Em outras palavras, a impedância pode ser definida como uma relação entre uma perturbação (E ou I) e uma resposta à essa perturbação (I ou E). O mais comum é perturbar-se em potencial (E), e medir-se a variação em corrente (I), pois perturbações em potencial são muito mais rápidas.

Assim, temos que impedância Z pode ser definida como uma relação entre E(potencial) e I(corrente), ou seja, $Z = E/I$. Em um circuito elétrico de corrente alternada (C.A), Z desempenha o mesmo papel que uma resistência R em um circuito de corrente contínua, ou seja, representa um obstáculo à passagem de corrente pelo circuito.[10]

A Impedância Z pode ser representada por um número complexo : $Z = Z' + Z''j$, onde Z' é a parte real e Z'' é a parte imaginária, com $j = \sqrt{-1}$. Sendo uma grandeza complexa, pode ser representado vetorialmente, como mostra a figura 2.16:

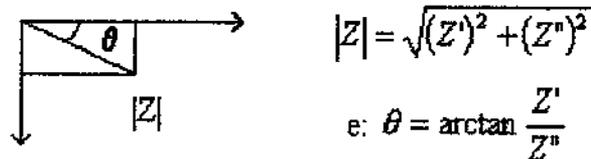


Figura 2.16 : Vetor Impedância [6]

A Corrente e o Potencial são funções periódicas, dependentes da frequência ω e do ângulo θ , como é mostrado a seguir:

$$E = |E| \sin(\omega t) \quad \text{e} \quad I = |I| \sin(\omega t + \theta) \quad (\text{equações 2.48 e 2.49})$$

A obstrução gerada por resistências, capacitores, não afetam apenas a magnitude da CA em forma de onda, mas também suas características dependentes do tempo ou suas fases. [10] De maneira análoga, Z é dependente da frequência ω e do ângulo θ .

2.3.3 A técnica de Impedância Eletroquímica:

Esta técnica consiste em perturbarmos um sistema (Fig. 2.17) e obtermos a Impedância resultante para cada perturbação: A perturbação é feita em potencial (E) (a uma dada frequência), e obtem-se a resposta em corrente (I). Assim, para cada perturbação em E há uma resposta em I .

Sendo Z a relação entre as duas grandezas, temos para cada frequência f (lembrando que $\omega = 2\pi f$) a Impedância total $Z (Z', Z'',\theta)$. [7]



Figura 2.17 Esquema de perturbação de um sistema [7]

Em curvas de polarização, ao aplicarmos uma variação de Potencial $\Delta E = E_2 - E_1$ em um sistema eletroquímico, isso implica em uma variação de corrente, de I_1 para I_2 , conforme mostra a figura 2.18. Normalmente esse tipo de técnica desloca muito o sistema do seu estado original.

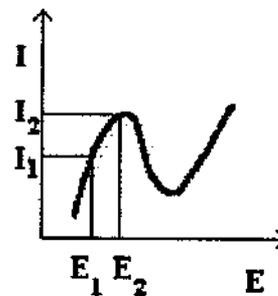


Figura 2.18 Curva de polarização de um sistema [7]

Assim, na utilização da técnica de Impedância, um sinal senoidal de pequena amplitude (no máximo entre 10-20 mV), é aplicado em torno de um ponto da curva (por exemplo, um valor E_0 qualquer). É como se reduzíssemos o ΔE para um valor tão pequeno que praticamente não causasse nenhuma consequência irreversível para o sistema. Esse ΔE , provoca uma resposta ΔI , (Fig. 2.19), também de pequena amplitude. [7].

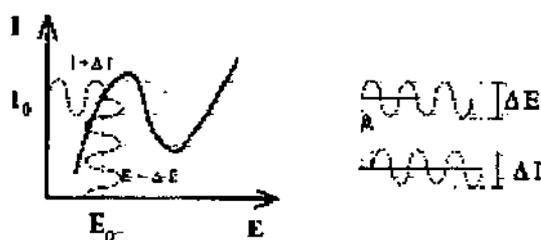


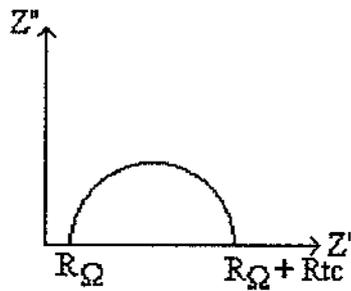
Figura 2.19 Perturbação em torno de um ponto de um sistema.

Assim em torno do ponto E_0, I_0 , o sistema é considerado linear. Esse E_0 pode ser o Potencial de repouso do Sistema (medidas em circuito aberto oC.), ou um potencial imposto, por exemplo um potencial para uma eletrodeposição ou dissolução (sistema polarizado).

Assim, submete-se o sistema estudado à várias perturbações, sempre de mesma amplitude, mas em frequências diferentes, ou seja; para cada frequência temos uma resposta em Impedância correspondente à esta perturbação. [7]

A avaliação e interpretação é feita a partir de tabelas e gráficos. Os mais utilizados são os de Nyquist ($Z^L + Z^R$) e os de Bode ($Z \times f$ e $\theta \times f$), mostrados na Fig. 2.20:

DIAGRAMA DE NYQUIST



$$\omega = 0 \rightarrow Z = R_{\Omega} + R_{tc}$$

$$\omega = \infty \rightarrow Z = R_{\Omega}$$

DIAGRAMA DE BODE

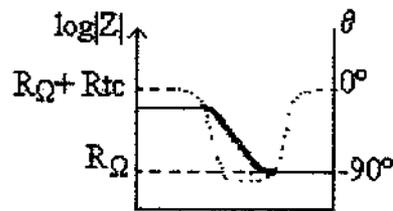


Figura 2.20 Diagrama de Bode e de Nyquist para sistema metal/eletrólito[7]

Para que seja possível entender as reações ocorridas na interface sólido/líquido, bem como a aplicação desta técnica que de corrente alternada, é necessário representar o circuito equivalente do sistema metal/eletrólito. A interface metal/eletrólito pode ser representada esquematicamente por um circuito elétrico equivalente, como o apresentado na figura 2.21:

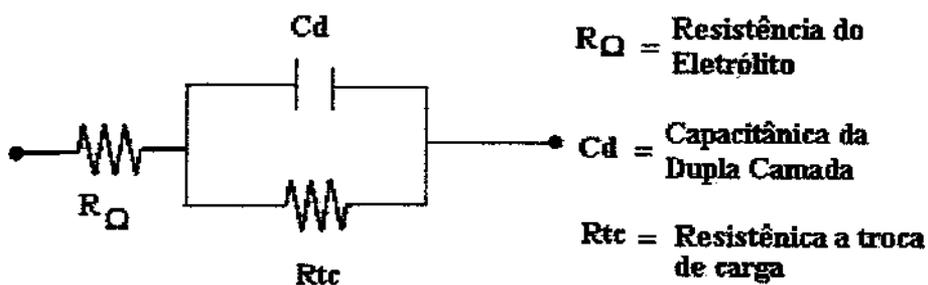


Figura 2.21- Circuito Equivalente do sistema metal-eletrólito[13]

A impedância deste circuito é dada por:

$$Z = Z_r + jZ_i = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dc}} \quad (\text{equação 2.50})$$

Que pode ser descrita como:

$$Z = R_e + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_p^2} - \frac{j\omega C_{dc} R_p^2}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_p^2} \quad (\text{equação 2.51})$$

Eliminando-se ω resulta:

$$\left[Z_r - \left(R_e + \frac{1}{2} R_p \right) \right]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (\text{equação 2.52})$$

Que é a equação de um círculo de raio $\frac{1}{2} R_p$, cujo centro está no eixo Z_r em

$$Z_r^0 = R_e + \frac{1}{2} R_p \quad (\text{equação 2.53})$$

Assim, para um processo corrosivo representado por este circuito, os valores experimentais determinados pela técnica de impedância AC, deverão satisfazer a Eq. (2.54).

2.6.4 - Representações gráficas:

O método de impedância propõe vários tipos de representações gráficas, neste trabalho foram utilizadas as de Bode. A representação de Bode subdivide-se em dois tipos: Bode, onde tem-se o módulo de Impedância em função da frequência ($|Z| \times \log \omega$), e de Bode-Fase, que consiste em representar ângulo em função da frequência ($-\phi \times \log \omega$), resultando assim as curvas das figuras 2.22 e 2.23, respectivamente.

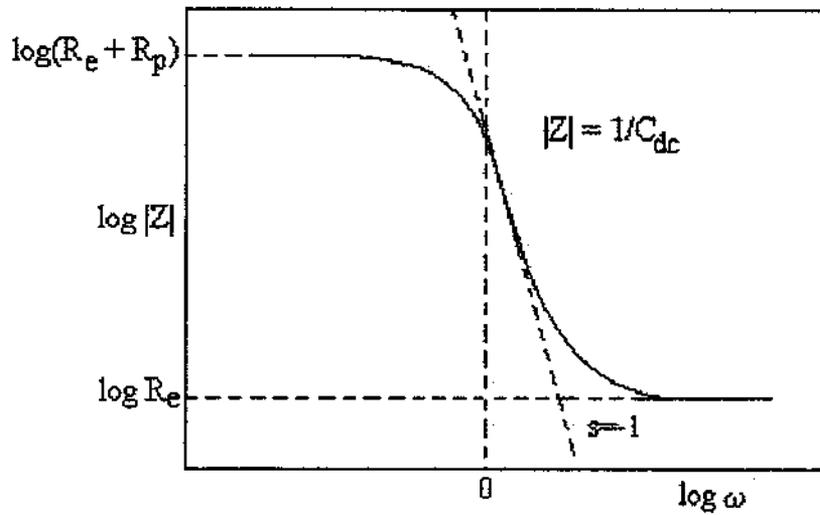


Figura 2.22 Representação de Bode [25]

A curva de Bode (representada na Fig.2.22), é obtida a partir da equação 2.54:

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} \quad (\text{equação 2.54})$$

sendo Z_r (parte real) e Z_i (parte imaginária) dados pelas equações (2.55) e (2.56), respectivamente

$$Z_r = R_e + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_p^2} \quad (\text{equação 2.55})$$

e

$$Z_i = \frac{-\omega C_{dc} R_p^2}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_p^2} \quad (\text{equação 2.56})$$

Pode-se observar a partir destas equações que tanto para baixas como para altas frequências o valor do módulo de Impedância $|Z|$ não depende da frequência ω . Assim, os valores de R_e e R_p podem ser determinados a partir dos patamares horizontais da Fig. 2.22.

Para frequências intermediárias, o módulo de Impedância $|Z|$ é inversamente proporcional a frequência ω e assim, na região entre os patamares horizontais pode obter-se uma reta extrapolada para $\omega=1$ (ou $\log\omega=0$) com declive $s=-1$. Assim, pode-se determinar a capacitância da dupla camada (C_{dc}) usando a seguinte equação:

$$Z=1/C_{dc}\omega \quad (\text{equação 2.57})$$

A partir das equações 2.50 e 2.51 pode-se escrever a equação base da representação de Bode da Fig. 2.23:

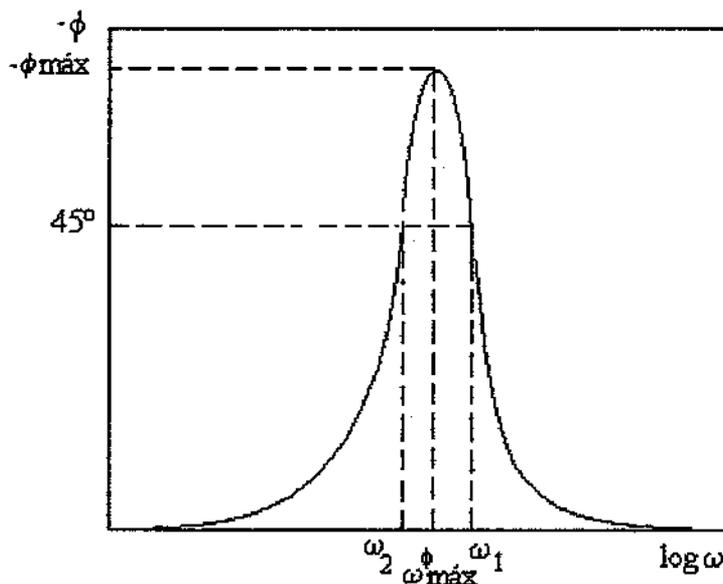


Figura 2.23 Representação de Bode-Phase [25]

Pode-se observar que o ângulo $\phi_{m\acute{a}x}$ é o máximo ângulo de fase mencionado por Nyquist e o valor da frequência que o determina é designado como $\omega_{m\acute{a}x}^{\phi}$. Os valores dos extremos ω_1 e

ω_2 são os valores correspondentes ao valor de $\phi = -45^\circ$, e os mesmos podem ser determinados pela seguinte equação:

$$\omega_{1,2} = \frac{1}{2R_e Cdc} \pm \frac{1}{2R_e R_p C_{dc}} \sqrt{R_p^2 - 4R_e R_p - 4R_e^2} \quad (\text{equação 2.58})$$

Os valores de ω_1 e ω_2 podem ser determinados pelas equações:

$$\phi = \text{arctg} \left[\frac{-\omega Cdc R_p^2}{R_e + R_p + R_e (\omega Cdc R_p)^2} \right] \quad (\text{equação 2.59})$$

$$\phi_{\text{máx}} = \text{arctg} \frac{R_p}{2\sqrt{R_e(R_e + R_p)}} \quad (\text{equação 2.60})$$

$$\omega_{\text{máx}}^\phi = \frac{1}{C_{dc} R_p} \sqrt{1 + \frac{R_p}{R_e}} \quad (\text{equação 2.61})$$

Capítulo 3

3. Análise Experimental:

3.1- Materiais:

Amostras

As amostras utilizadas para análise foram: chapas de aço revestidas com a liga 55Al-Zn, produzidas através do processo de imersão à quente, com posterior cromatização; fornecidas pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). Tais amostras foram identificadas pela CSN como ROSA(amostras que já foram caracterizadas dentro de um projeto financiado pela FAPESP-Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

Parte deste material foi submetido a tratamento térmico à 200°C e 360°C, durante um período de 16 horas, com resfriamento lento(no próprio forno).

Este tratamento foi realizado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT) da seguinte forma: foi disposta no forno em posição horizontal, uma amostra de aço carbono zincado, de dimensões 200mm x 400mm. Sobre as extremidades desta, foram posicionadas quatro pastilhas confeccionadas em sílica com a finalidade de proporcionar uma separação física entre as amostras, permitindo a passagem de ar entre as mesmas.

Sobre as pastilhas foram colocadas, uma a uma, as chapas de aço revestidas de Galvalume® a serem tratadas, com dimensões 200mm x 400mm. Estas também dispostas na posição horizontal, uma sobre a outra, separadas por pastilhas de sílica.

Sobre as quatro últimas pastilhas foi colocada uma amostra de aço carbono zincado, com objetivo de evitar a exposição direta da última amostra de Galvalume® à atmosfera do forno.

Foram preparadas pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), as 30 amostras, sendo 10 sem tratamento, 10 tratadas à 200°C e as outras tratadas à 360°C, de dimensões 70mm x 70mm, utilizadas para os ensaios de polarização e impedância eletroquímica.

Para o ensaio de Imersão foram cortadas 45 amostras nas dimensões 50mm x 100mm, e preparadas pelo IPT de acordo com o item 3.3.3.

3.2- Equipamentos:

Para a microanálise foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura –Jeol – modelo ZXA – 840-A, sendo que as amostras foram metalizadas em equipamento de metalização Sputter Coater Bal-Tec/ SCD050. Para análise quantitativa e qualitativa do revestimento foi utilizada microsonda eletrônica (EDS).

Célula Eletroquímica:

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, utilizou-se a célula eletroquímica (ver Fig. 3.1) composta de três eletrodos: eletrodo de trabalho: chapas de aço revestidas com 55Al-Zn e chapas de alumínio e zinco puros, eletrodo de referência: calomelano(mercúrio/cloreto de mercúrio) saturado em KCl e contra-eletrodo: fio de platina. Estes eletrodos foram imersos no eletrólito água do mar sintética, preparada de acordo com a Norma ASTM 1141 – 1990 – reprovada em 1992.[1]

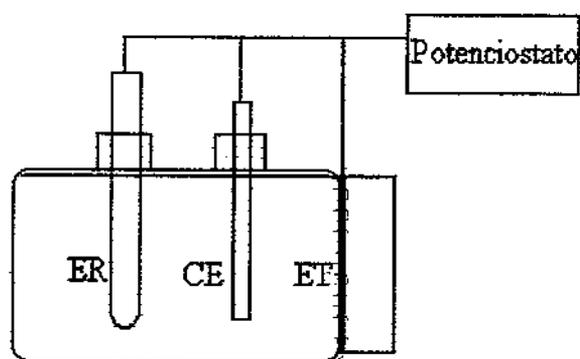


Figura 3.1: Esquema de célula eletroquímica

Para a realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizado como fonte um potenciostato Princeton Applied Research (PAR), modelo PAR- 273A, associado a um computador modelo PC386. Para comandos dos ensaios, coleta de dados e tratamento de resultados fez-se uso do Software de Corrosão da PAR – M352.

Para Impedância Eletroquímica foi utilizado o mesmo potenciostato porém acoplado a um amplificador Lock-in EG&G-PARC -modelo 5210 e software M398.

Tanques de Imersão:

Para ensaios de imersão em água do mar sintética, foram confeccionados três tanques de PVC, de dimensões 300 x 250 x 100 mm.

3.3 Metodologia:

O revestimento foi analisado no microscópio eletrônico de Varredura(MEV), para a verificação de sua morfologia e microestrutura. Chapas de aço revestidas com Galvalume®

foram analisadas superficialmente (análise de topo) e em corte transversal, para a avaliação da microestrutura dendrítica do revestimento, nos diferentes tratamentos.

Foram analisadas também, amostras após a polarização em água do mar (em corte transversal), para verificação do crescimento da espessura da camada de revestimento. Assim, foram obtidas fotomicrografias possibilitando a comparação das espessuras das camadas do revestimento quando submetido ou não a tratamento térmico.

Os métodos eletroquímicos (Impedância e Polarização), possibilitaram a comparação da resistência a corrosão do Galvalume® tratado e não tratado termicamente.

À partir do ensaio de imersão, pode-se avaliar a resistência a corrosão do revestimento em meio agressivo (água do mar sintética), sob condições normais de temperatura e pressão. Os resultados foram comparados com os resultados obtidos pelos métodos eletroquímicos.

3.3.1 – Análise Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análise em corte transversal:

As amostras de Galvalume® sem tratamento, tratadas à 200°C e tratadas à 360°C, foram preparadas para posterior análise (MEV) em corte transversal, da seguinte forma:

- lixamento com lixas grana: 50, 220, 320, 400 e 600-mesh
- polimento com pasta de diamante de 6 e 3µm.
- embutimento em baquelite
- metalização com ouro e paládio

A metalização foi necessária para a obtenção de uma boa imagem. Foram obtidas então, foto-micrografias através de imagens obtidas por elétrons retroespalhados sob aumento de 1000 vezes.

Análise de topo:

As amostras foram cortadas nas dimensões 5mm x 5mm, em sua superfície foi feita limpeza com acetona e foram observadas em MEV. Foram tiradas as fotomicrografias sob aumento de 500 vezes, utilizando-se a técnica de elétrons secundários.

As amostras foram analisadas por Microscópio Eletrônico de Varredura, para possibilitar a observação da influência do tratamento térmico em sua microestrutura. Imagens de superfície (micrografias de topo) foram obtidas utilizando-se a técnica de elétrons secundários.

Análise de composição:

Através de Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando-se da técnica (EDS), microsonda eletrônica foi feita análise da composição superficial e em corte transversal do Galvalume® sem tratamento, tratado à 200°C e tratado à 360°C.

3.3.2 - Métodos Eletroquímicos:

Polarização Eletroquímica:

À análise de polarização consiste em aplicar um potencial sobre a célula eletroquímica com objetivo de obter-se curvas que fornecem as correntes de corrosão que determinam a resistência à corrosão do material, por método comparativo.

Os ensaios de Polarização foram realizados em solução de água do mar sintética[1]. Como parâmetros foram definidas a velocidade de varredura (0,2 m/s) e a área de exposição do eletrodo de trabalho (24 cm²).

Foram analisadas quinze amostras sendo cinco sem tratamento, cinco tratadas à 200°C e as outras tratadas à 360°C. Para cada tipo de amostra foram obtidas cinco curvas, e escolhida apenas uma de cada para a representação comparativa das curvas de polarização.

Impedância Eletroquímica:

Foi montado o mesmo arranjo experimental do teste de polarização (célula eletroquímica) e este foi ligado a um potenciostato EG&G PARC, modelo 273A, e a um amplificador Lock in modelo 5210. A faixa de frequência utilizada foi de 10^{-2} à 10^4 Hz e assim como no ensaio de polarização, foram analisadas quinze amostras, sendo 5 sem tratamento térmico, cinco tratadas à 200°C e as outras tratadas à 360°C. Sendo que foi escolhida apenas uma de cada para a representação das curvas de Impedância Eletroquímica.

3.3.3 Teste de Imersão:

As chapas de aço revestidas de Galvalume®, tiveram suas extremidades protegidas com fita adesiva. Na extremidade superior de cada corpo-de-prova, foi feito um furo para a passagem de um fio de nailón onde foi fixada a etiqueta de identificação(indicada no esquema 1) de cada corpo-de-prova.(vide Figura 3.2).

Após tratamento térmico, para análise de imersão, uma incisão, com espessura de 0,5 mm foi feita na parte central dos corpos-de-prova número: 1,4,7,10 e 13. Esta preparação foi realizada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. Como identificação foi utilizado o esquema:

N – (corpo-de-prova não tratado termicamente) + números de 1 a 15 (número do corpo-de prova)

TA ou TB (corpo de prova tratado termicamente) + números de 1 a 15 (número do corpo-de-prova)

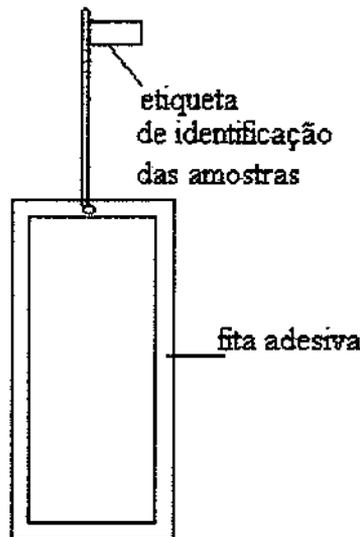


Figura 3.2: Representação das amostras para imersão

Foram confeccionados três tanques de PVC de dimensões já mencionadas. No primeiro tanque, foram colocadas 15 amostras sem tratamento, imersas em solução de água do mar sintética. No segundo tanque foram colocadas 15 amostras tratadas à 200°C e no terceiro tanque outras 15 amostras tratadas à 360°C. O pH da solução foi acertado para 8,2 (segundo norma ASTM D-1141: 1990)[1]. O tempo de imersão foi de 365 dias. E a análise foi visual.

Capítulo 4

4. Resultados e Discussões.

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV):

Análise de topo ou de superfície:

As figuras 4.1 e 4.2 mostram, respectivamente, imagens de topo do revestimento 55Al-Zn sem tratamento térmico e tratado termicamente à 200°C. Pode-se observar então, uma estrutura dendrítica; em que as regiões interdendríticas são ricas em zinco contornando as dendritas ricas em alumínio.

O tratamento térmico não causa modificações morfológicas na microestrutura muito significativas quando compara-se o material não tratado com o tratado à 200°C(Fig 4.1- 4.2), porém, há início de precipitação de zinco, principalmente na região interdendrítica. (ver diagrama de fases (Fig 2.5)).

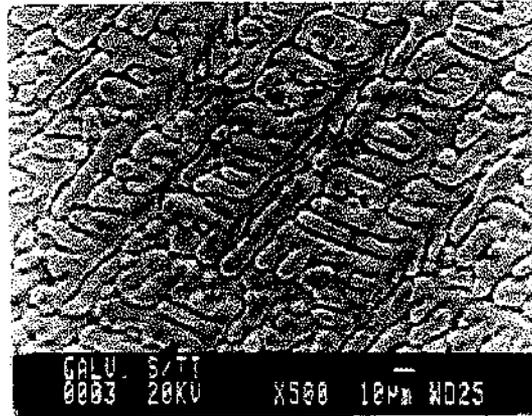


Figura 4.1 Micrografia de superfície do Galvalume® sem tratamento térmico

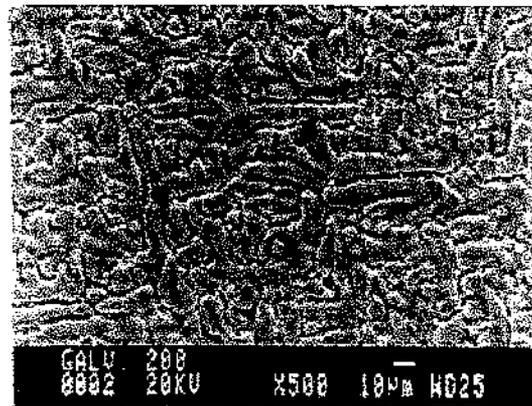


Figura 4.2. Micrografia de superfície do Galvalume® tratado à 200°C

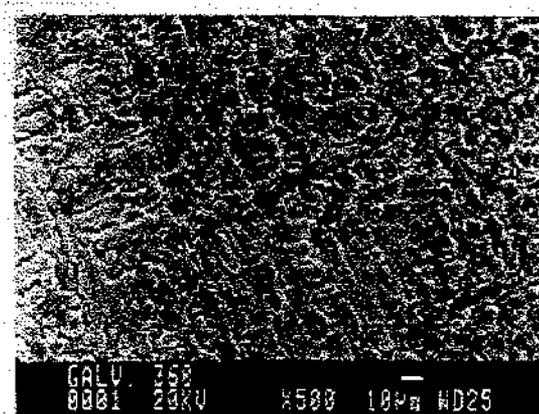


Figura 4.3. Micrografia de superfície do Galvalume® tratado à 360°C

A solubilidade do zinco (β) no alumínio (α) aumenta de 2,2% (% atômica) à 110°C para 16,5 % na temperatura de 277°C, e acima desta temperatura, aumenta de 59% para 63%. Sendo assim, quando tratado à 200°C há precipitação do zinco, mas esta precipitação é ainda insuficiente para promover homogeneização microestrutural.

Já quando tratado à 360°C (Fig. 4.3), há uma mudança microestrutural significativa no Galvalume®, a granulação torna-se visualmente mais refinada devido a temperatura empregada no tratamento. Pode-se então notar pelo diagrama de fases (Fig. 2.5), que este tratamento foi realizado a temperatura acima da temperatura eutetóide (277°C), em que a solubilidade do zinco (β) no alumínio (α) aumenta de 59% Zn (% atômica) à 277°C para 63% Zn à temperatura eutética (381°C).

Isto pode explicar a homogeneização do revestimento, visualmente observada nas fotomicrografias, onde a microestrutura dendrítica deu lugar a uma matriz rica em alumínio abrigando uma dispersão de precipitados de zinco.

O máximo de solubilidade do alumínio no zinco é 2,8% (% atômica) na temperatura eutética, decaindo para 1,6% à 277°C e 0,07% à 20°C. [6] Portanto, a temperaturas abaixo da temperatura eutetóide, o zinco começa a precipitar nas regiões interdendríticas. A temperaturas acima da eutetóide, (360°C), há homogeneização do revestimento, que apresenta uma matriz rica em alumínio com precipitados ricos em zinco.

Composição Superficial(EDS):

Pode-se concluir portanto que as amostras tratadas termicamente à 360°C apresentam na superfície, uma quantidade de silício maior que as amostras sem tratamento térmico e tratadas termicamente à 200°C. A quantidade de cromo, alumínio, ferro e zinco permanecem bem próximas em todas as amostras. É provável que tenha ocorrido segregação do silício após o tratamento em temperatura mais elevada.

A tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos na análise por microsonda eletrônica (EDS), estes foram equivalentes ao resultado teórico: 55%Al-43,4%Zn-1,6%Si .

TABELA 4.1: Composição das amostras de Galvalume® sem tratamento térmico, tratadas à 200°C e à 360°C, por microscopia eletrônica de varredura (EDS):

% (em peso)			
Composto	Galvalume® sem tratamento	Galvalume® tratado à 200°C	Galvalume® tratado à 360°C
alumínio	55,94	54,37	55,61
zinco	42,44	43,91	41,54
silício	0,90	0,91	2,20
cromo	0,20	0,15	0,17
ferro	0,52	0,66	0,48

Composição em corte transversal(EDS)

A partir da análise de composição em corte transversal realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura, pela técnica (EDS); nota-se que a liga 55Al-Zn sem tratamento térmico possui maior quantidade de alumínio na parte interna da camada 65,08%(% em peso)(ver tabela 4.2), e menor quantidade em zinco, elemento que se apresenta em maior teor na superfície da camada.

Quando tratado à 200°C, tanto na interface quanto no meio da camada e na superfície, há menor quantidade de zinco. Pois quando o revestimento é tratado à esta temperatura, há precipitação formando pontos de concentração de zinco.

Quando é tratado à 360°C há um aumento do teor de zinco do revestimento em todas as regiões pois o revestimento quando tratado à esta temperatura torna-se bastante homogêneo.

TABELA 4.2 Composição em corte transversal das camadas de Galvalume® sem tratamento térmico, tratado termicamente à 200°C e 360°C, por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Composto	Região	Galvalume® sem tratamento	Galvalume® tratado a 200°C	Galvalume® tratado a 360°C
Alumínio	Interface	63,08	61,41	56,73
	Meio	65,21	64,87	55,75
	Superfície	59,20	65,10	60,90
Zinco	Interface	34,40	32,87	40,65
	Meio	32,41	31,64	41,26
	Superfície	38,07	30,92	35,44
Silício	Interface	2,52	5,72	2,62
	Meio	2,39	3,49	2,99
	Superfície	2,74	3,99	3,66

4.2 Polarização:

As curvas de polarização em água do mar sintética (Fig.4.4) mostram que o potencial de corrosão do zinco, do Galvalume® sem tratamento térmico e das amostras tratadas à 200°C são praticamente iguais (-1,050V), e que o Galvalume® apresenta baixa densidade de corrente de corrosão para este potencial.

As amostras tratadas à 360°C têm um potencial de corrosão mais catódico (-1,250V) e uma densidade de corrente de corrosão mais elevada. A mais elevada resistência à corrosão do alumínio em água do mar sintética , é mostrada por seu potencial de corrosão mais anódico (-0,830 V).

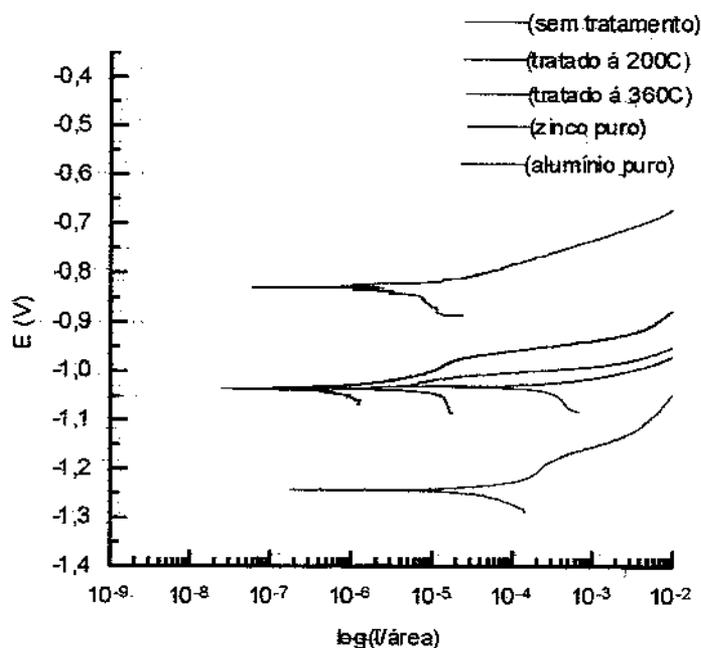


Figura 4.4: Curvas de Polarização do Galvalume® sem tratamento, tratado à 200°C , tratado à 360°C, do alumínio e do zinco puros.(em água do mar sintética)

Pode-se observar que a densidade de corrente de corrosão das amostras de Galvalume® sem tratamento térmico é menor que quando tratado à 200°C. Sendo assim, quando sem tratamento térmico o Galvalume® possui maior resistência à corrosão, pois além de um potencial de corrosão mais anódico(1,050V), sua densidade de corrente de corrosão é mais baixa.

E quando tratado a 200°C, seu potencial de corrosão é igual ao da amostra sem tratamento, porém sua densidade de corrosão é mais alta, diminuindo então sua resistência à corrosão.

Já quando tratado à 360°C, além do potencial de corrosão mais catódico do que os obtidos por todas as outras curvas, sua densidade de corrente de corrosão é maior. Assim, as amostras tratadas à 360°C possuem menor resistência à corrosão em água do mar sintética.

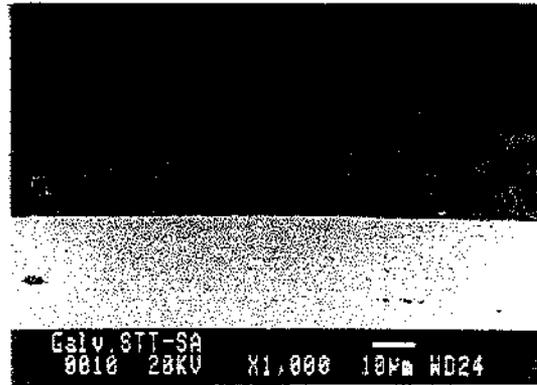
Análise em corte transversal.

Esta análise em MEV teve por objetivo verificar as mudanças microestruturais do revestimento de liga 55Al-Zn (em corte transversal), enquanto material tal como recebido e após ter sido submetido à tratamentos térmicos à 200°C e 360°C.

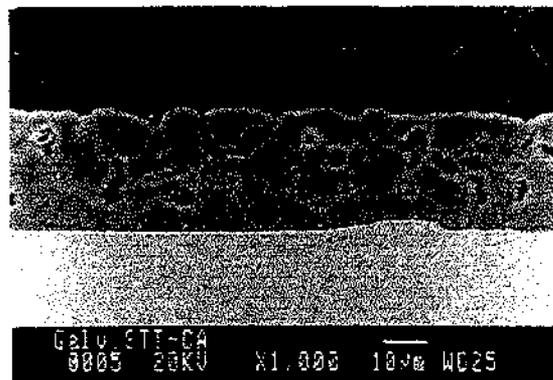
Posteriormente, o comportamento do Galvalume® foi observado após polarização em água do mar sintética. Foram obtidas então, fotomicrografias com aumento de 1000 vezes.

Pode-se observar que nas amostras não polarizadas (Figuras 4.5a, 4.6,a e 4.7a), onde são mostradas micrografias do Galvalume® sem tratamento térmico e tratado à 200°C, a espessura da camada é praticamente igual. Porém a mesma aumentava em amostras tratadas à 360°C. (ver tabela 4.3)

Podemos observar então, que tanto as amostras sem tratamento como as tratadas à 200°C possuem um pequeno aumento de espessura da camada de liga após polarização; e as amostras tratadas à 360°C apresentam um aumento intenso na espessura de camada com grãos cristalinos menores e mais homogêneos, como observado na tabela 4.3 e figura 4.3, respectivamente.

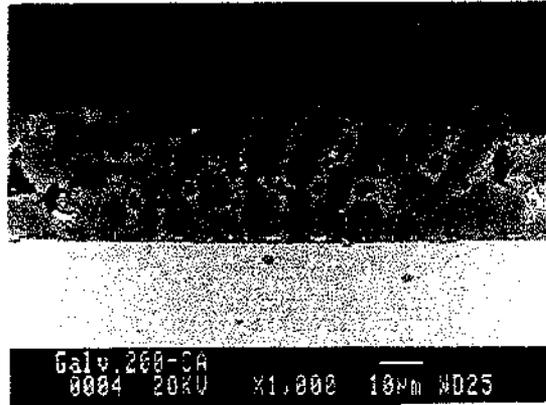


(a)

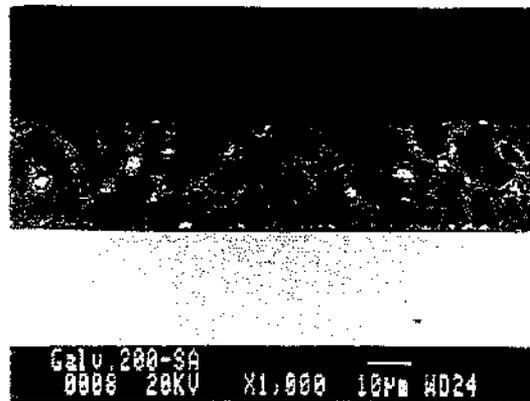


(b)

Figura. 4.5. (a) Micrografia em corte transversal do Galvalume® sem tratamento térmico (b) micrografia do Galvalume após polarização, em água do mar sintética, sem tratamento térmico.

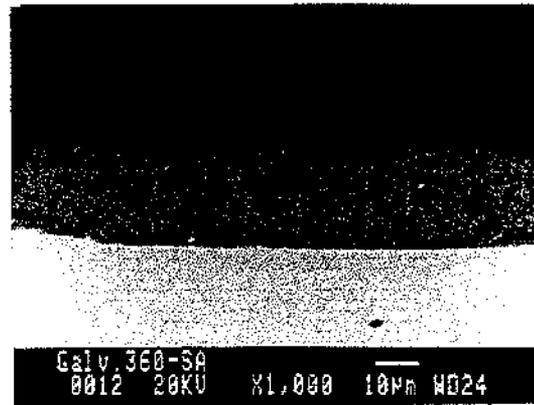


(a)

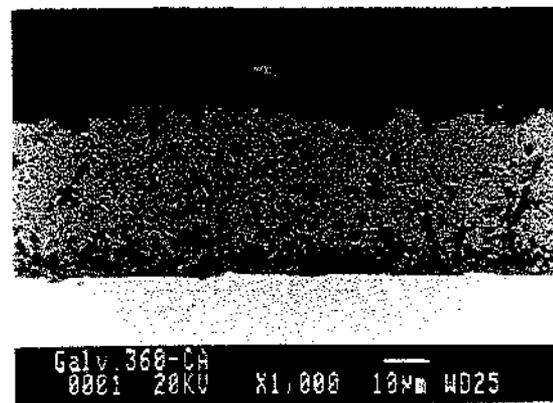


(b)

Figura 4.6. (a) Micrografia em corte transversal do Galvalume® tratado à 200°C. (b) micrografia do Galvalume® tratado à 200°C, após polarização, em água do mar sintética



(a)



(b)

Figura 4.7. (a) Micrografia em corte transversal do Galvalume® tratado à 360°C. (b) micrografia do Galvalume® tratado à 360°C, após polarização em água do mar sintética.

Tabela 4.3: Espessura das camadas do revestimento de galvalume® sem tratamento, tratado à 200°C e 360°C, obtida por MEV

Amostras	Espessura(μm)	
	Não polarizadas	Polarizadas
Galvalume® sem tratamento	18	27
Galvalume® tratado a 200°C	24	28
Galvalume® tratado a 360°C	21	35

Pode-se observar pela tabela 4.3 que a espessura da camada de revestimento está entre 20-25 μm . Porém, após polarização, há um aumento considerável na espessura da camada de Galvalume®, sendo possível a formação de filmes e produtos de corrosão que permaneceram aderidos na superfície do revestimento.

4.3 Impedância Eletroquímica

A representação das curvas de Impedância Eletroquímica, segundo o sistema equivalente (Fig. 2.21) e o diagrama de Bode (Fig. 2.20), pode expressar a altas frequências a resistência da solução e a baixas frequências a resistência a corrosão do material submetido ao ensaio.

Sendo assim, os resultados das curvas de Impedância eletroquímica (Fig.4.9 e Fig. 4.10) revelam que as amostras sem tratamento são mais resistentes, pois à baixas frequências possuem maior módulo de impedância. Já quando tratadas à 200°C, têm reduzidos o valor do módulo de impedância e conseqüentemente sua resistência à corrosão.

As amostras tratadas à 200°C possuem baixo módulo de impedância ($|Z|$), sendo portanto menos resistentes à corrosão. O zinco devido a sua atuação como ânodo de sacrifício, possui o menor módulo de impedância.

Segundo figura 4.10, as amostras tratadas sem tratamento térmico e tratadas à 200°C, são mais resistentes, pois apresentam um maior ângulo de fase (80 graus, aproximadamente), e um maior módulo de Impedância a mais baixas frequências, que é relacionado com as mudanças da reação de corrosão. As tratadas a 360°C e o zinco puro apresentam um menor ângulo de fase (60 e 22 graus, respectivamente), e um menor módulo de Impedância a baixas frequências.

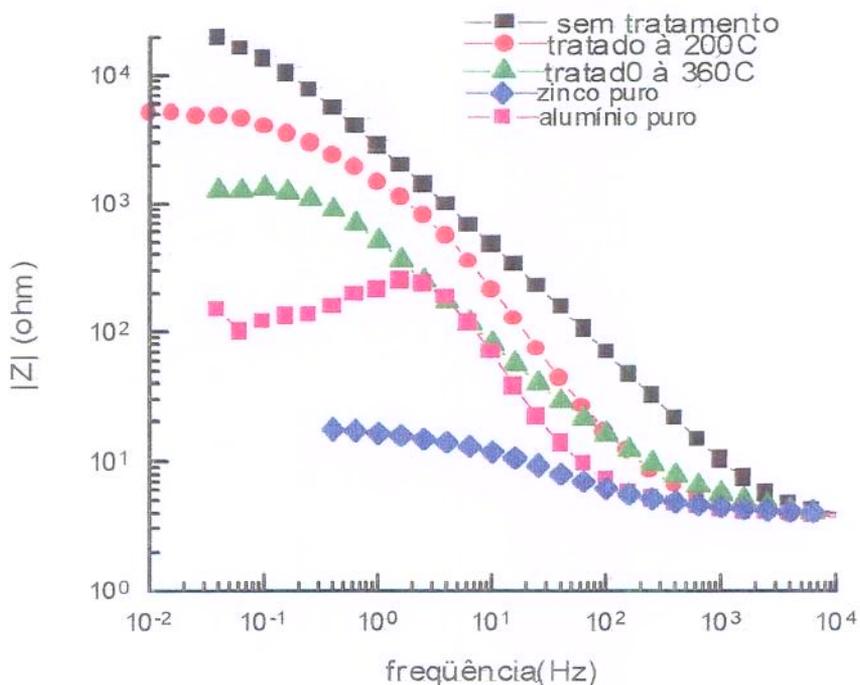


Figura 4.9: Curvas de Impedância (Bode) de amostras de Galvalume® sem tratamento, tratamento à 200°C, e tratado à 360°C, de zinco e alumínio puros. (em água do mar sintética)

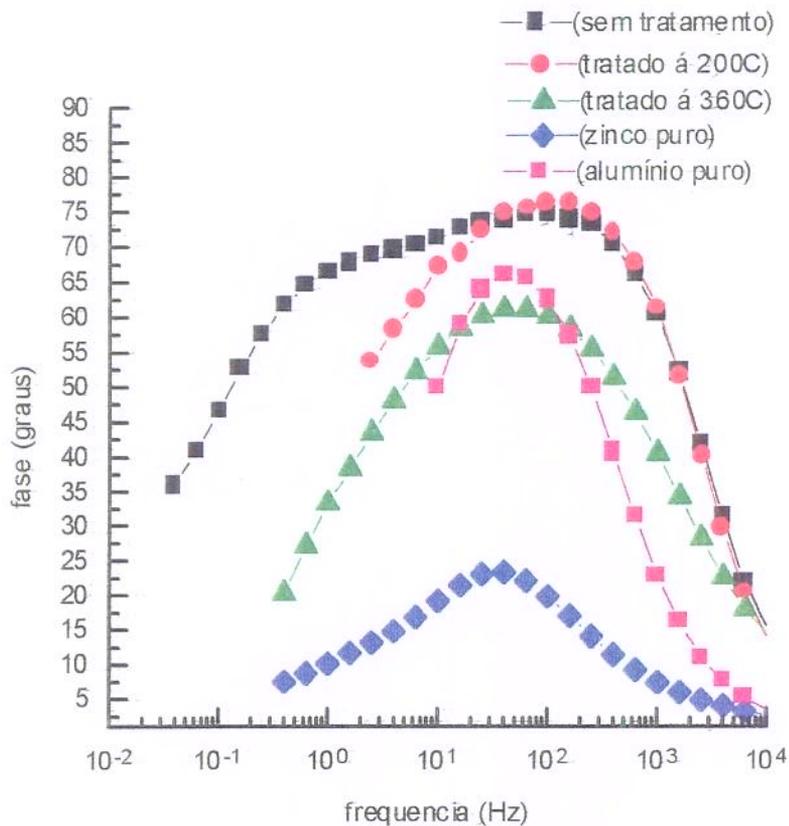


Figura 4.10: Curvas de Impedância (Bode-Phase), do Galvalume® sem tratamento, tratado à 200°C, 360°C, do zinco e do alumínio puros. (em água do mar sintética)

4.4 Teste de Imersão:

Inicialmente, foram feitas observações semanais. Não sendo notadas alterações em tão pouco tempo; passou-se a verificar mensalmente.

A primeira alteração a ser notada foi a formação da corrosão branca, que ocorreu após aproximadamente seis meses de imersão. Caracterizando então, o primeiro estágio da corrosão, em que forma-se um filme rico em hidróxido de zinco que permanece aderido à superfície do

revestimento.

Neste período, constatou-se que a fita adesiva começou a se desprender impedindo então obter-se resultados em termos de perda de massa, como proposto inicialmente pela Norma ASTM G31-72 (reaprovada em 1995) assim, a análise passou de gravimétrica à visual. À partir do desprendimento das fitas adesivas, foram necessária três trocas da água do mar sintética (de quatro em quatro meses).

As chapas de aço revestidas de 55Al-Zn foram imersas em água do mar sintética e fotografadas; primeiramente após um período de seis meses e em seguida após um período de 12 meses, como pode ser visto nas Fig. 4.11 e 4.12, respectivamente.

A Figura 4.13 mostra chapas de aço revestidas (imersas durante um período de 12 meses) nas quais foi feita uma incisão, conforme detalhado no item 3.3.3, capítulo 3. Pode-se analisar visualmente, que o Galvalume® durante todo este período de imersão, apresentou apenas corrosão branca (formação de hidróxido de zinco), que é o primeiro estágio de corrosão, e ausência de corrosão vermelha (produtos de corrosão do ferro).

A corrosão branca entretanto foi menos intensa nas amostras sem tratamento (item (a) das figuras 4.11, 4.12 e 4.13) Já quando tratadas à 200°C e 360°C, houve maior formação de corrosão branca. (ver itens (b) e (c) das figuras 4.11, 4.12 e 4.13). Este fato ocorreu devido à maior quantidade de zinco na região interdendrítica do Galvalume® tratado a 200°C. Quando tratado à 360°C, o zinco encontra-se homogeneizado no revestimento proporcionando a formação de corrosão branca generalizada.

O zinco reagindo então com a solução de água do mar sintética formou maior quantidade de produto de corrosão (hidróxido de zinco). Como o zinco oferece proteção catódica ao revestimento, o mesmo é corroído preferencialmente, e seus produtos de corrosão permanecem aderidos à superfície do revestimento protegendo-o.

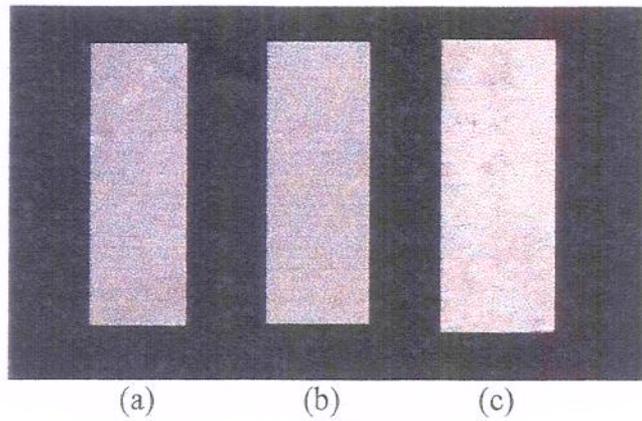


Figura 4.11: Teste de imersão em água do mar sintética durante o período de 6 meses: (a) liga 55Al-Zn sem tratamento térmico, (b) liga 55Al-Zn tratada à 200°C e (c) liga 55Al-Zn tratada à 360°C.

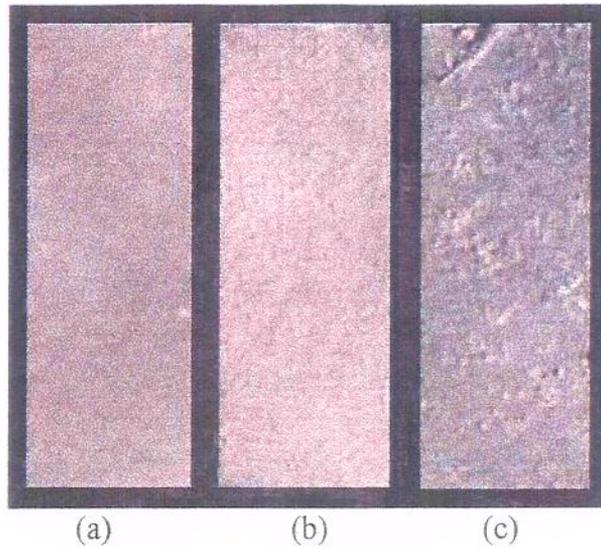


Figura 4.12: Teste de imersão em água do mar sintética durante o período de 18 meses: (a) liga 55AL-Zn sem tratamento térmico, (b) liga 55Al-Zn tratado à 200°C e (c) liga 55Al-Zn tratado à 360°C.

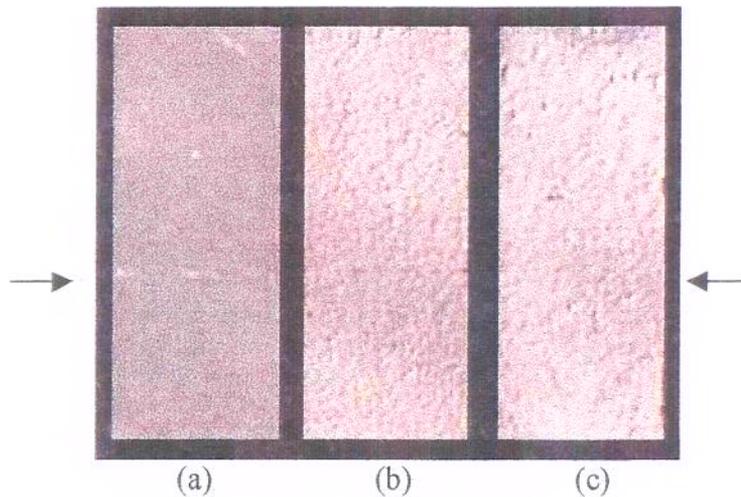


Figura 4.13: Teste de imersão em água do mar sintética durante o período de 18 meses. (chapas com incisão. (a) liga 55Al-Zn sem tratamento, (b) liga 55Al-Zn tratada à 360°C e (c) liga 55Al-Zn tratada à 360°C.

Capítulo 5

5. Conclusões e Sugestões:

- Morfologicamente, o tratamento térmico à 200°C causa precipitação de zinco nas regiões interdendríticas e quando acima da temperatura eutetóide (à 360°C), uma homogeneização do revestimento que diminui a resistência à corrosão da liga 55Al-Zn.

Assim, o tratamento térmico é um dos recursos utilizados para melhorar a ductilidade em revestimentos, porém deve-se levar em consideração o limite da temperatura do tratamento para que não haja interferência em outras propriedades como por exemplo a resistência à corrosão do material tratado.

- A partir dos ensaios de Polarização, pode-se chegar à conclusão de que a liga 55Al-Zn, apresenta maior resistência a ataques corrosivos em água do mar sintética quando sem tratamento térmico, pois quando tratada à 200°C apresenta o mesmo potencial de corrosão mas com densidade de corrente de corrosão maior. E quando tratadas termicamente à 360°C, o potencial de corrosão é mais catódico e sua corrente de corrosão aumenta ainda mais, diminuindo então sua resistência.

- Através da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura em corte transversal pode-se concluir que há um aumento considerável em espessura na camada do revestimento tratado à 360°C, isso pode ser explicado devido a formação de produtos de corrosão.

- Os resultados de impedância eletroquímica estão de acordo com os de polarização, pois foi observado que à baixas frequências a resistência à corrosão do Galvalume® é maior quando sem tratamento térmico e tratado à 200°C.

- Quando expostas em soluções salinas como a água do mar sintética (presença de íons Cl^- , Br^- e S^{2-}), o revestimento de Galvalume® apresentou-se bastante resistente à corrosão, pois mesmo em período prolongado (1 ano) de exposição, apresentou apenas corrosão branca que é apenas o primeiro estágio de corrosão neste tipo de revestimento, em que o substrato ainda não foi atingido. Não houve formação de corrosão vermelha mesmo em amostras onde foram feitas as incisões.

Pode-se observar que as chapas de aço revestidas com Galvalume® sem tratamento térmico apresentam uma quantidade maior de corrosão branca (hidróxido de zinco) do que quando tratadas à 200°C e 360°C .

Sugestões para novos trabalhos:

- Realizar testes de imersão, polarização e impedância eletroquímica do Galvalume® em soluções básicas e ácidas.
- Representar o circuito equivalente dos dados experimentais

Referências Bibliográficas

- [1] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, Philadelphia. **ASTM-D 1141 (reapproved 1992)**: Standard Specification for substitute ocean water. Philadelphia, 1990. 2p.
- [2] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. **NBR — 6023**: referências bibliográficas. Rio de Janeiro, 1989. 19p.
- [3] BOCKRIS, J.O.M., REDDY, A.K.N., Modern Electrochemistry, New York, A. Plenum /Rosetta edition, v. 2, 1973. p. 883-916.
- [4] BONCIOCAT, N. **An introduction to electrochemical science**. Great Britain: Taylor & Francis Group, 1974. Cap 3: Electric double layers. p. 34-52.
- [5] CHAMPION, F. A. **Ensayos de Corrosion**. Ediciones Urmo, Espanã, 1970. p. 337-340.
- [6] CRUZ, M. S. A. **Influência do pós tratamento térmico na microestrutura, comportamento eletroquímico e resistência à corrosão do revestimento 55% Al-Zn**. Rio de Janeiro, UFF, 1998. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, 1998. p.98.
- [7] DOMINGUES, S.R. **Avaliação de revestimentos orgânicos através da técnica de impedância eletroquímica**. Campinas: FEM, UNICAMP, 1994.

Dissertação(Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1994. p.29-32.

[8] GENTIL, V. **Corrosão**. 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1996. 345p..

[9] IZADIAN, J.S, et al. **Microwave transition design**. USA , Artech House , 1988. p. 1-13.

[10] KAWAKAMI, K. **Avaliação dos filmes óxidos crescidos anodicamente na liga Ti-6Al-7Nb, pela técnica de impedância eletroquímica, para aplicação como biomaterial**. Campinas: FEM, UNICAMP, 1996. Tese(Doutorado) – Faculdade Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996. p. 31-51.

[11] KAWAKAMI, K. **Estudo da corrosão do Ti-6Al-4V, com e sem depósito de TiO₂, em solução de Hanks, através de técnicas eletroquímicas**. Campinas, FEM, UNICAMP, 1992. Dissertação (mestrado). – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1992. p. 20-35.

[12] KURZ, W. & FISHER, D.J. Dendrite growth at the limit of stability. Tip radius and spacing, *Acta Metallurgica*, 1981. v. 29, n.1, p. 11-20.

[13] MACDONALD, J.R. **Impedance spectroscopy-emphasizing solid materials and systems**. John Wiley & Sons , 1987, p.13-25.

[14] MERTENS, S. F, et al. Short-term deterioration of polymer-coated 55%Al-Zn. Part 2 – impedance model for inhibitor-modified surface. **The journal of science and engineering corrosion**. Houston, v. 55, n.2, p. 151-156, Feb. 1999.

[15] OSÓRIO, W.R.R. **Correlação entre parâmetros da solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Zn-AL**. Campinas, FEM, UNICAMP, 2000. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. p. 07-65.

- [16] PALMA, E., PUENTE, J.M, et al. The atmospheric corrosion mechanism of 55%Al – Zn-coating on steel. **Corrosion Science**, Great Britain, v 40, n 1, p. 61-68, 1998.
- [17] SANTOS, R.G., Transformação de fase. Edição Gráfica UNICAMP, Campinas, 1998, p. 1.1-1.9
- [18] SERÉ, P.R., ZAPPONI, M., et al. Comparative corrosion behaviour of 55aluminum - zinc alloy and zinc hot – dip coatings deposited on low carbon steel substrates. **Corrosion Science**. Great Britain. v. 40, n. 10, p.1711-1723, Apr.,1998.
- [19] SHAH, S.R., DILEWIJNS, J.A.A , JONES, R.D. The structure and deformation behavior of zinc-rich coatings on steel sheet. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v.05, n.5, p. 601-608. Oct., 1996.
- [20] SHORT, N.R., ZHOU, S., DENNIS, J.K. Electrochemical studies on the corrosion of a range of zinc alloy coated steel in alkaline solutions. **Surface and Coatings & Technology**. Birmingham, UK. n.79, p.218-224, 1996.
- [21] SILVA, S. N., FREIRE, C.M.A , BALLESTER, M., et al. Estudo da resistência à corrosão da liga Zn-55Al em água do mar sintética por métodos eletroquímicos. In: **QUALIFICAÇÃO DE CHAPAS PARA A INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**, 1999, São Paulo. **Anais do II Workshop**. São Paulo: Escola Politécnica da USP, 1999. p. 70- 75.
- [22] SOMLO, P.I , HUNTER, J.D. **Microwave impedance measurement**. Lodon. Short Run Press, 1985. p. 1-16.
- [23] TOWNSEND, H. E. **Continuous hot - Dip coatings**, ASM Handbook, ASM International . ed. Local : editora, 1994, v. 5, p. 340-348.
- [24] VISKANTA, R. Heat-transfer during melting and solidification of metals, **Journal of Heat Transfer**, ASME, 1988. v.110, p.1205-1229.

[25] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: USP, 1992. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Cap. 2 – Noções básicas de eletroquímica: cinética. p. 2.1-2.20.