

FÁBIO ELISEU CARDOSO DE AGUIAR

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA CORROSÃO EM CHAPAS DE AÇO  
GALVANIZADO E FOSFATIZADO POR COIL-COATING

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Projetos e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

Co-Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

Guaratinguetá  
2003

## **DADOS CURRICULARES**

### **FÁBIO ELISEU CARDOSO DE AGUIAR**

<b>NASCIMENTO</b>	30.01.1975 - JACAREÍ / SP
<b>FILIAÇÃO</b>	Elizeo Albino de Siqueira (in memorian) Dirce Maria Cardoso de Aguiar
1995 / 1998	Curso de Graduação em Licenciatura e Bacharelado em Química Instituto de Ciências Exatas - UMC / SP
2001 / 2002	Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, na área de Projetos e Materiais em nível de Mestrado. Departamento de Física e Química - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP.

de modo especial, à minha esposa Fátima, que soube compreender os momentos em que estive ausente, ou mesmo presente, mas em completa dedicação a este trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, nosso pai, criador da vida e fonte da graça. Agradeço pela minha vida, minha saúde e disposição para trabalhar, agradeço ainda pela minha família e meus amigos;

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro e Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato que foram bastante compreensivos e antes de tudo foram meus amigos. Sem suas orientações, dedicações e auxílios, a execução do trabalho aqui apresentado seria muito mais difícil;

À minha querida mãe, Dirce, que sempre soube me dizer palavras de esperança e incentivo nos momentos difíceis;

A todos os colegas de trabalho do DFQ, em especial à Conceição Aparecida Matsumoto Dutra pela dedicação e suporte técnico prestado, José Benedito Galhardo pela confecção do suporte para amostras, utilizado nos ensaios eletroquímicos e aos colegas do DMT em especial ao Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein pelo suporte na caracterização microestrutural do material deste trabalho;

Às funcionárias da biblioteca, em especial a Sra. Ana Maria Ramos Antunes pelo atendimento prestado;

Às funcionárias da seção de pós-graduação Regina Célia Galvão Faria, Maria Auxiliadora Neves Carvalho Alves da Silva e Elisa Mara Carvalho Nunes pela dedicação e simpatia no atendimento;

Ao departamento de materiais da FAENQUIL, DEMAR, pelas imagens de MEV, em especial ao técnico Rosinei Batista Ribeiro e também aos doutorandos Leonardo Kyo Kabayama e André Luis Moreira de Carvalho;

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, IPT em especial a Prof. Dra. Zehbour Panossian pelo grande suporte e orientação na preparação das superfícies para MEV e por todo o material didático fornecido;

À Industria Tekno S.A, em especial ao Sr. Fábio Carvalho Rezende, Sr. Benedito de Carvalho Castro, Sr. José Fernando R. da Silva, Flávio Galvão e Jefferson Wilian de Campos, pelo fornecimento de todo o material utilizado nessa pesquisa além do grande e valioso suporte técnico fornecido.

Este trabalho contou com apoio financeiro das seguintes entidades:

FAPESP – através do processo 98/14969-1

CAPES – através do programa de bolsas de mestrado.

“Não está na natureza das coisas que o homem realize um descobrimento súbito e inesperado; a ciência avança passo a passo e cada homem depende do trabalho de seus predecessores”.

Sir Ernest Rutherford.

AGUIAR, F. E. C. **Estudo eletroquímico da corrosão em chapas de aço galvanizado e fosfatizado por coil-coating**. 2003. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

## RESUMO

Neste trabalho estudou-se o comportamento eletroquímico e as características microestruturais de chapas de aço eletrozincado e zincado sem e com revestimentos de fosfatos, oriundos de diferentes banhos fosfatizantes, aplicados pelo processo industrial coil-coating utilizado pela TEKNO S.A. Este trabalho também traz contribuições referentes ao estudo da chapa revestida com Galvalume® que é um revestimento composto de uma liga constituída de 55% de alumínio, 43% de zinco e 2% de outros constituintes, entre eles o Silício. Com o estudo desse material pode-se comprovar e determinar qual revestimento com e/ou sem fosfatos tem maior resistência à corrosão. A análise metalográfica superficial das chapas e revestimentos foi realizada por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS. Ensaio normalizados de rugosidade e de dureza Vickers também foram realizados. A resistência à corrosão proporcionada pelos diferentes revestimentos de zinco e fosfatos foi avaliada por ensaios eletroquímicos como potencial vs tempo em circuito aberto e em corrente controlada, polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de cloreto de sódio 3,5% e pH ~ 8,1, equivalente à água marinha. Todo este trabalho teve como objetivo principal, comparar quanto à resistência a corrosão, três diferentes banhos fosfatizantes aplicados nas chapas zincadas, com o intuito de propor ajustes no processo vigente da TEKNO que forneceu todo suporte necessário para realização deste estudo.

**PALAVRAS-CHAVE:** aço galvanizado, Galvalume, fosfatização, coil-coating.

AGUIAR, F. E. C. **Electrochemical corrosion study on galvanized steel plates and phosphatized by coil coating process.** 2003. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

### ABSTRACT

In this work it was studied the electrochemical behavior and the microstructure characteristics of zinc coated steel plates with and without phosphate coatings originating from different baths applied for the coil-coating industrial process used by TEKNO S.A. This work also brings referring contributions to the study of Galvalume® coating, that is a coating composed of 55% of aluminum, 43% of zinc and 2% of other constituent league, among them the silicon. With this material study it was possible to estimate and determinate which coating has larger resistance to the corrosion. The surface metallographic analysis of all the coatings were accomplished by Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectrography techniques. Normalized methods of rugosity and hardness Vickers were also accomplished. The corrosion resistance for the different coatings was evaluated by electrochemical techniques as potential x time in open circuit , potentiodynamic polarization curves, cyclic voltammetric curves, galvanostatic curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy in sodium chloride solution of 3,5% to the pH ~ 8,1 equivalent to the sea water. The main objective, in this work, was to compare the corrosion resistance of three different phosphates baths applied in the galvanized steel sheets, in order improve the effective process of TEKNO that supplied every necessary support for accomplishment of this study.

**KEYWORDS:** galvanized steel, Galvalume, phosphatization, coil-coating



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

### **1 INTRODUÇÃO**

1.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... 17

**1.1.1 Processos de galvanização..... 18**

1.1.1.1 Eletrozincagem ..... 19

1.1.1.2 Imersão a quente e minimização do zinco ..... 20

**1.1.2 A Fosfatização..... 22**

1.1.2.1 Etapas da fosfatização .....23

1.1.2.2 Classificação e propriedades dos processos de fosfatização ..... 24

1.1.2.3 Reações envolvidas no processo .....26

**1.1.3 Definições importantes de eletroquímica para este trabalho ..... 26**

1.1.3.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) ..... 28

**2 MATERIAIS E MÉTODOS ..... 30**

2.1 ANÁLISE METALOGRAFICA SUPERFICIAL .....34

**2.1.1 Rugosidade e dureza Vickers .....36**

2.2 ESTUDO ELETROQUÍMICO ..... 36

**2.2.1 Técnicas eletroquímicas ..... 39**

**3 RESULTADOS E DISCUSSÕES ..... 40**

3.1 ANÁLISE METALOGRAFICA SUPERFICIAL .....40

**3.1.1 Chapa de aço eletrozincado ..... 40**

**3.1.2 Chapa de aço zincado ..... 45**

**3.1.3 Chapa de aço revestida com Galvalumeâ .....49**

**3.1.4 Chapas fosfatizadas ..... 51**

**3.1.5 Rugosidade e dureza Vickers .....57**

3.2	ESTUDO ELETROQUÍMICO .....	60
3.2.1	<b>Curvas de potencial x tempo em circuito aberto .....</b>	<b>60</b>
3.2.2	<b>Curvas de potencial vs tempo com corrente controlada .....</b>	<b>65</b>
3.2.3	<b>Curvas de polarização potenciodinâmica .....</b>	<b>68</b>
3.2.4	<b>Voltametria cíclica .....</b>	<b>72</b>
3.2.5	<b>Curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica .....</b>	<b>76</b>
4	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>85</b>
	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....	86
	REFERÊNCIAS .....	87

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 – Crescimento mundial de fábricas de galvanização
- FIGURA 2 – Cubas de eletrólise
- FIGURA 3 – Processo “Coil Coating”
- FIGURA 4 – Metodologia para processamento e análise dos perfis das chapas
- FIGURA 5 – Célula eletroquímica
- FIGURA 6 – Suporte de corpo de prova
- FIGURA 7 – Micrografia óptica da superfície frontal da chapa eletrozincada
- FIGURA 8 – Micrografia óptica do perfil da chapa eletrozincada
- FIGURA 9 – Micrografia eletrônica da superfície frontal da chapa eletrozincada
- FIGURA 10 – Micrografia eletrônica do perfil da chapa eletrozincada
- FIGURA 11 – EDS da superfície frontal da chapa eletrozincada
- FIGURA 12 – Micrografia óptica da superfície frontal da chapa zincada
- FIGURA 13 – Micrografia eletrônica da superfície frontal da chapa zincada
- FIGURA 14 – Micrografia eletrônica do perfil da chapa zincada
- FIGURA 15 – Micrografia do revestimento, obtido por imersão, da chapa de aço em zinco fundido
- FIGURA 16 – EDS da superfície frontal da chapa zincada
- FIGURA 17 – Micrografia óptica da superfície frontal da chapa com Galvalume®
- FIGURA 18 – Micrografia eletrônica da superfície frontal da chapa com Galvalume®
- FIGURA 19 – Micrografia óptica do perfil da chapa com Galvalume®
- FIGURA 20 – EDS da liga Galvalume®
- FIGURA 21 – Micrografia eletrônica da superfície frontal da chapa eletrozincada fosfatizada com banho bi-catiônico
- FIGURA 22 – Micrografia eletrônica da superfície frontal da chapa eletrozincada fosfatizada com banho tri-catiônico
- FIGURA 23 – Micrografia eletrônica da superfície frontal da chapa zincada fosfatizada com banho tri-catiônico OGC
- FIGURA 24 – EDS da camada fosfatizante formada a partir do banho bi-catiônico

- FIGURA 25 – EDS da camada fosfatizante formada a partir do banho tri-catiônico
- FIGURA 26 – EDS da camada fosfatizante formada a partir do banho tri-catiônico OGC
- FIGURA 27 – Rugosidades da chapa eletrozincada
- FIGURA 28 – Rugosidades da chapa zincada
- FIGURA 29 – Dureza das chapas
- FIGURA 30 – Curvas potencial vs tempo em circuito aberto para a chapa eletrozincada
- FIGURA 31 – Curvas potencial vs tempo em circuito aberto para a chapa zincada
- FIGURA 32 – Curvas potencial vs tempo em circuito aberto – comparação do comportamento das chapas sem fosfatos
- FIGURA 33 – Curvas potencial vs tempo em corrente controlada para a chapa eletrozincada
- FIGURA 34 – Curvas potencial vs tempo em corrente controlada para a chapa zincada
- FIGURA 35 – Curvas de potencial vs tempo em corrente controlada. Comparação do comportamento das chapas sem fosfatos
- FIGURA 36 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a chapa eletrozincada
- FIGURA 37 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a chapa zincada
- FIGURA 38 – Curvas de polarização potenciodinâmica das chapas revestidas em comparação com o zinco c.p.
- FIGURA 39 – Curvas de polarização potenciodinâmica – comparativo com o aço sem revestimento e com a chapa com remoção parcial do zinco
- FIGURA 40 – Curvas de polarização potenciodinâmica – Comparação do Galvalume® com zinco c.p.
- FIGURA 41 – Voltamograma cíclico para a chapa eletrozincada
- FIGURA 42 – Voltamograma cíclico para a chapa zincada
- FIGURA 43 – Comparação dos voltamogramas cíclicos das chapas com o zinco c.p.
- FIGURA 44 – Voltamograma cíclico para o Galvalume®
- FIGURA 45 – Gráfico de Nyquist para a chapa eletrozincada
- FIGURA 46 – Gráfico de Nyquist para a chapa eletrozincada fosfatizada
- FIGURA 47 – Gráfico de Bode – Fase – para a chapa eletrozincada fosfatizada

FIGURA 48 – Gráfico de Bode – Módulo – para a chapa eletrozincada fosfatizada

FIGURA 49 – Gráfico de Nyquist para a chapa zincada

FIGURA 50 – Gráfico de Bode – Fase – para a chapa zincada

FIGURA 51 – Gráfico de Bode – Módulo – para a chapa zincada

FIGURA 52 – Gráfico de Nyquist – Comparação com zinco c.p.

FIGURA 53 – Gráfico de Bode – Fase – Comparação com zinco c.p.

FIGURA 54 – Gráfico de Bode – Módulo – Comparação com zinco c.p.

FIGURA 55 – Gráfico de Nyquist – Galvalume®

FIGURA 56 – Gráfico de Bode – Fase – Galvalume®

FIGURA 57 – Gráfico de Bode – Módulo – Galvalume®

FIGURA 58 – Resistência de polarização na chapa eletrozincada

FIGURA 59 – Resistência de polarização na chapa zincada

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Análise de imagens pelo programa Image Tool.

TABELA 2 – Espessura das camadas fosfatizantes determinadas por decapagem

TABELA 3 – Dados extrapolados das curvas de Bode -  $|Z|$

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CLA	-	Center Line Average
c.p.	-	Comercialmente puro
IZA	-	International Zinc Association
PAR	-	Princeton Applied Research
SISTEMA M	-	Sistema de Linha Média
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	-	Espectroscopia de Energia Dispersiva

# 1 INTRODUÇÃO

Devido a grande competitividade entre as indústrias do setor metalúrgico e de revestimentos, é necessário que os produtos sejam fabricados com baixo custo e elevada qualidade, onde, na maioria das vezes, essa qualidade está relacionada com a resistência a corrosão.

Para aumentar a resistência à corrosão do aço, este pode ser submetido a processos de revestimentos que envolvem zincagem, fosfatização ou cromatização e posterior pintura na maioria dos casos. Estes processos podem ser aplicados de diversas maneiras, como jateamento, imersão, eletroforesis, etc, onde os produtos de cada processo apresentam propriedades distintas.

Neste trabalho, além da ênfase acadêmica, procurou-se enfatizar também de forma abrangente, o setor tecnológico, uma vez que o principal objetivo foi estudar e comparar o comportamento eletroquímico de duas chapas de aço revestidas com zinco, sendo uma revestida por eletrozincagem e outra por imersão a quente. Essas chapas foram ainda estudadas após aplicação de três diferentes banhos de fosfatos de composição qualitativa conhecida e que serão abordadas adiante. Uma terceira chapa de aço, importada pela TEKNO, revestida por imersão a quente com liga 55% Al 43% Zn e sem revestimento de fosfato, também foi avaliada neste trabalho.

O presente trabalho foi desenvolvido em parceria com a indústria TEKNO S.A, sendo assim, os processos e banhos químicos utilizados são de utilização real industrial, o que torna este estudo importante do ponto de vista tecnológico, uma vez que a literatura existente sobre processos industriais dessa importância, é normalmente, restrita e fica contida na indústria, dificultando o estudo multidisciplinar e a formação de profissionais nessa área específica de conhecimento.

Na seção 1.1 são apresentados fundamentos teóricos necessários para uma melhor compreensão do presente trabalho, bem como uma revisão da literatura encontrada sobre o assunto. Devido ao trabalho ser bastante tecnológico, houve grande dificuldade em encontrar publicações que abordassem, de forma abrangente, o tema estudado.



## 1.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A galvanização é um processo através do qual o aço é revestido com zinco, a fim de proporcionar ao aço maior proteção anti-corrosão com ótimo custo benefício.

Além da competitividade das indústrias, o estudo da corrosão também se faz necessário do ponto de vista econômico, uma vez que foi estimado que os custos da corrosão para a economia de um país representam cerca de 4% do PIB nos países industrializados. Este custo é reduzido quando o aço é protegido com zinco, que prolonga a vida do aço.

De acordo com Galvanotécnica Prática (1973, p.281-293); Guia para o Mundo do Zinco (2000, p.21), publicado pela Associação Internacional do Zinco - IZA; Nakazato (1997); Panossian (2001); Porter (1991) e Suzuki (1989), o aço galvanizado com ou sem proteção adicional como fosfatos e/ou pintura, são largamente utilizadas na indústria automotiva (chapas para construção das carrocerias), na construção civil (chapas para coberturas, arames, eletrodutos), em eletrodomésticos (gabinetes) componentes de torres de transmissão e distribuição, condutos para ar condicionado, etc.

A TEKNO S.A, após o tratamento das chapas por fosfatização ou cromatização e após pintura, na maioria dos casos, destina as chapas para diversas das aplicações industriais mencionadas, principalmente para construção civil.

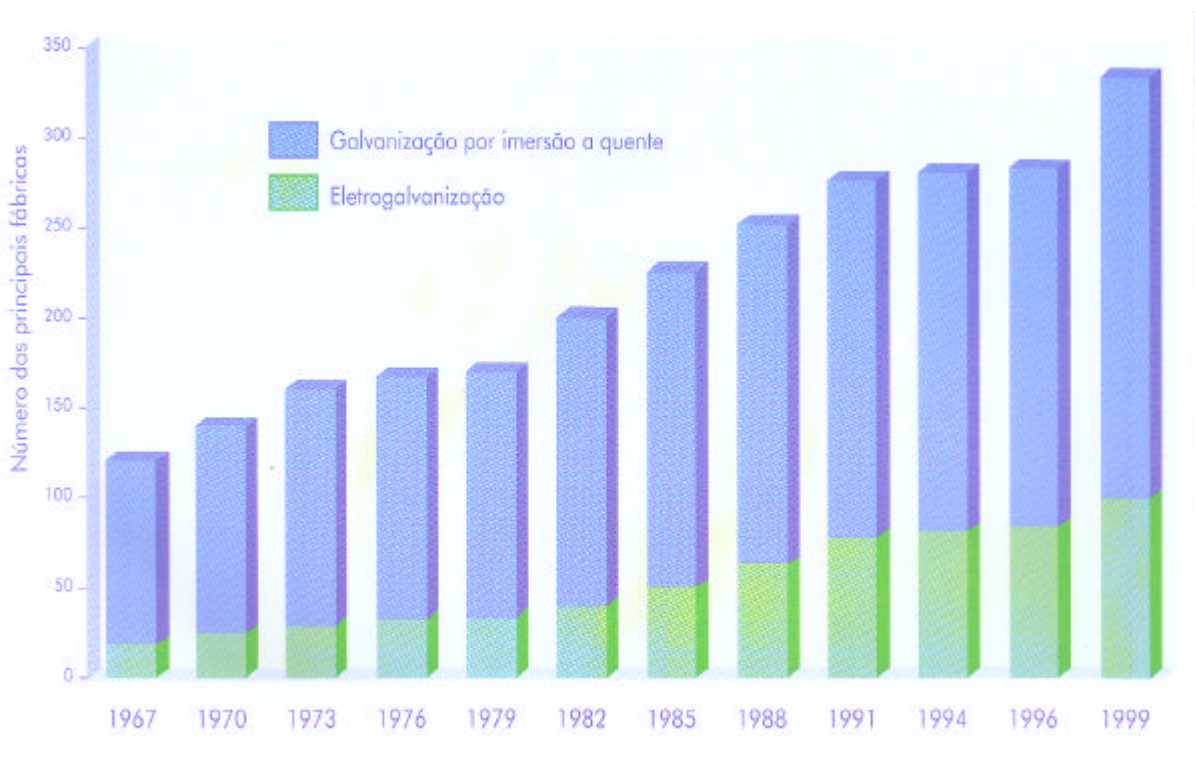
De acordo com o Guia para o Mundo do Zinco (2000, p.22), o zinco protege o aço de forma tripla: primeiro, o zinco fornece um revestimento resistente e aderente que dificulta o contato do aço com seu ambiente corrosivo; segundo, o zinco corrói mais lentamente que o ferro e terceiro, se o revestimento for danificado e o aço exposto ocorrerá a proteção anódica uma vez que os produtos de corrosão do zinco, a serem formados na área danificada, preencherão o aço exposto.

Após a Segunda Guerra Mundial, a indústria nacional começou a fabricar em grande escala, chapas de aço galvanizado e ao longo destes anos, foram desenvolvidas novas tecnologias em revestimentos de materiais metálicos como, por exemplo, revestimento do aço com liga Al-Zn, a fim de melhorar a resistência à corrosão e em

muitos casos, também melhorar o aspecto visual do material. Este trabalho traz contribuições referentes a uma dessas tecnologias, a chapa denominada Galvalume®.

De acordo com a Guia para o Mundo do Zinco (2000) a tendência do crescimento do mercado de galvanização nos últimos cinco anos foi de 3,4% ao ano, sendo que nos últimos 20 anos o crescimento foi de 3,7% ao ano. Essa mesma literatura consultada, ainda menciona que o mercado das chapas de aço galvanizado responde por 60% do zinco consumido mundialmente na galvanização e a produção das chapas de aço galvanizado tende a aumentar a uma taxa de 4,8% ao ano. O total de zinco utilizado em 1996 pela indústria automotiva no Japão, América do Norte (excluindo o México) e Europa Ocidental foi de 494.000 toneladas o que equivale a 6,6% do zinco consumido mundialmente.

A Figura 1 demonstra o crescimento mundial das fábricas de galvanização, bem como o crescimento dos processos de aplicação do zinco.



**Figura 1** - Crescimento mundial de fábricas de galvanização (Guia para o mundo do zinco, 2000)

### 1.1.1 Processos de galvanização

Segundo Gentil (1996), para cada tipo de produto, existem especificações nas quais são indicadas as espessuras adequadas que devem ser usadas para se evitar problemas na utilização do aço galvanizado. Quando as superfícies galvanizadas são colocadas em águas naturais ou são expostas a condições atmosféricas normais apresentam um tempo de vida bastante longo, mas este tempo é substancialmente reduzido quando as superfícies estão expostas a ambientes mais agressivos, como, por exemplo, atmosferas industriais ou marinhas. A variação nos resultados de taxas de corrosão deve estar relacionada com mudanças nos valores de dados atmosféricos como, por exemplo, umidade, poluentes e índice pluviométrico.

De acordo com Panossian (2001), a taxa de corrosão dos revestimentos de zinco é comparável à do metal puro, assim pode-se prever a vida útil de um revestimento conhecendo-se a taxa de corrosão do zinco no ambiente em questão.

#### 1.1.1.1 Eletrozincagem

O processo de eletrozincagem, Figura 2, consiste na imersão da peça a ser revestida em uma cuba eletrolítica que contém um eletrólito no qual estão dissolvidos sais de zinco. A deposição é feita através da aplicação de uma diferença de potencial entre a peça, que constitui-se no pólo negativo (cátodo), e um condutor adequado, que deve ser o pólo positivo (ânodo).<sup>1</sup>

Segundo Panossian (2001) a eletrodeposição para fins de proteção contra corrosão é vantajosa somente para espessuras relativamente baixas e que no caso do zinco, depositado em bateladas, pode-se encontrar valores especificados de espessura máxima de até 40  $\mu\text{m}$  e ainda, na prática, é raro a deposição de espessuras acima de 25  $\mu\text{m}$  por eletrodeposição, considerando-se que a norma ASTM B 633, referente a produtos de aço zincado por eletrodeposição, apresenta quatro classes de revestimento, sendo o valor 25  $\mu\text{m}$  referente a classe de condição de uso de maior agressividade.

---

\*  $1 \text{ g m}^{-2} = 0,143 \mu\text{m}$ . A unidade de espessura dos revestimentos aplicados por eletrodeposição é expressa em  $\mu\text{m}$ , no entanto algumas normas expressam a espessura dos revestimentos obtidos, em  $\text{g m}^{-2}$ .



**Figura 2** - Cubas de eletrólise (Cia Paraibuna de Metais)

### **1.1.1.2 Imersão a quente e minimização do zinco**

Neste processo, o revestimento de zinco é formado durante a imersão do aço num banho de zinco fundido, seguido de posterior minimização dos cristais de zinco formados na superfície do aço. Tal processo difere do revestimento conhecido comercialmente de revestimento “zinco flores” o qual não é submetido a etapa de minimização e por isso apresenta uma superfície com aspecto condizente com o próprio nome do revestimento.

O processo de imersão a quente é, entre os processos de deposição metálica, um dos mais antigos, simples e geralmente, mais baratos. Durante a imersão ocorre um processo de difusão, de modo a formar uma camada de liga na superfície do substrato. Panossian (2001) mencionou que a espessura do revestimento de zinco sobre a chapa de aço pode variar neste processo quando contínuo entre 4,2 e 54,6  $\mu\text{m}$  e quando não-contínuo entre 35 e 400  $\mu\text{m}$ .

Devido a grande exigência de qualidade e ao uso abundante das chapas de aço faz-se necessário o desenvolvimento contínuo de novos materiais para revestimentos e provavelmente, foi com essa filosofia que a Bethlehem Steel Corporation em 1960, desenvolveu a liga 55% Al 43% Zn e 2% Si, comercialmente patenteada GALVALUME®, conforme informação de Lin; Yang e Lee (1991).

De acordo com Panossian (2001), a liga GALVALUME®\* é depositada sobre a chapa de aço por imersão a quente em processos contínuos numa faixa de espessura de 75 a 90 g m<sup>-2</sup> por face da chapa.

Segundo Kenny (1993) e Panossian (2001), estudos conduzidos com o revestimento de GALVALUME®, em comparação com os revestimentos de zinco, mostraram que a taxa de corrosão do GALVALUME® é inferior a do zinco sendo esta a razão do maior tempo de vida útil do revestimento. Conforme Lin; Yang e Lee (1991), Kenny (1993) e Panossian (2001), a resistência à corrosão desse revestimento depende do ambiente em que o revestimento será exposto. Em ambientes mais agressivos em presença de cloretos, por exemplo, a resistência é superior, cerca de cinco vezes, em relação aos revestimentos de zinco devido a menor taxa de corrosão do GALVALUME®.

### 1.1.2 A Fosfatização

Em se tratando do zinco, apesar do revestimento ser bastante eficiente, para determinadas aplicações do material revestido, é comum e muito utilizado a aplicação de fosfatos sobre a superfície zincada antes que esta seja pintada.

A camada de fosfato que se forma é uma outra camada protetora depositada sobre o zinco, produzida a partir da conversão do metal em um fosfato insolúvel do íon metálico.

Estudos realizados por Manchu (1955) relatam que a resistência à corrosão sob teste de névoa salina pode ser aumentada em cinco vezes aplicando-se uma camada de fosfato sobre o metal e comparando-se com o metal sem fosfato. No caso de uma posterior pintura sobre o fosfato, a resistência à corrosão pode ser aumentada em mais

---

\* Para o Galvalume® 1 μm = 3.7543 g m<sup>-2</sup>

de 5000 vezes em relação ao metal sem fosfatização. Segundo esses valores, o autor conclui que a camada de fosfato tem efeito secundário, isto é, o fosfato por si só não aumenta a resistência à corrosão de modo significativo, mas sim otimiza a eficiência de outros meios protetores.

Segundo Amorin (1989) e Panossian (2002), a camada de fosfatos formada sobre o metal, é oriunda da conversão da superfície metálica em um óxido, hidróxido ou sal do metal por reações eletroquímicas que podem ocorrer devido às espécies químicas ou agentes presentes na solução fosfatizante e também por meio dos elementos constituintes do substrato.

### **1.1.2.1 Etapas da fosfatização**

Limpeza alcalina ou desengraxe: tem por objetivo eliminar os óleos e gorduras existentes na superfície da chapa. Segundo Zurila (1979), estes contaminantes afetam, de maneira negativa, a aderência e a permanência do revestimento formado sobre o substrato. De fato, estes contaminantes agem como uma barreira entre a solução fosfatizante e a superfície metálica e nesta etapa, estes contaminantes são removidos por reações de saponificação.

Lavagem: efetuada com água corrente e tem vital importância, após a limpeza alcalina, para assegurar a qualidade final do revestimento, pois, se houver contaminação da solução fosfatizante com a solução desengraxante, ocorrerá alteração no pH da solução fosfatizante. A elevação do pH, neste caso, ocasionará uma série de interferências no processo, entre elas uma bastante grave, a formação excessiva de lama no banho de fosfatização. Esta lama formada é proveniente de fosfatos insolúveis que não conseguem aderir à superfície do metal a ser fosfatizado, em consequência, do peso excessivo do grão de fosfato formado, por conta de um desajuste, principalmente, do pH.

Refinação ou Ativação da Superfície: De acordo com Wolpers e Angeli (2001), o agente refinador ou ativador é aplicado através de uma solução coloidal alcalina de fosfato de titânio e tem como função refinar e controlar o crescimento dos cristais de

fosfato a serem formados, com o condicionamento da superfície metálica, de modo a permitir a formação de núcleos ou centros de nucleação na superfície metálica, favoráveis à deposição do fosfato a ser formado. Quanto mais numerosos forem estes núcleos por unidade de superfície, menores serão os cristais formados e, conseqüentemente, mais compacto será o filme formado, fornecendo uma boa cobertura da superfície e, com isso, uma melhor resistência a meios corrosivos.

Fosfatização: nesta etapa o material é imerso no banho fosfatizante onde poderá permanecer por alguns segundos, no caso de processo contínuo ou por mais de trinta minutos, no caso de processo por batelada. De qualquer modo, o banho, por sua vez, age de forma a converter o substrato em íons e depositar o fosfato formado.

Passivação: Consiste, basicamente, em tratar a superfície, logo após fosfatizada, com soluções de ácido crômico ou de ácidos crômico e fosfórico, em concentrações na faixa de 0,02% (massa/volume) e em temperaturas em torno de 60 °C, a fim de reduzir a área livre deixada pelo não recobrimento dos cristais de fosfato. Segundo Gentil (1996), esta etapa se faz necessária devido ao fato dos recobrimentos fosfáticos terem, geralmente, uma porosidade de cerca de 0,5% em relação à superfície. Esses poros se constituirão em áreas anódicas altamente ativas, influenciando grandemente no valor protetor do posterior acabamento, no caso, a pintura, pois experiências de laboratório permitem afirmar que esse tipo de tratamento otimiza o valor protetor da camada.

Durante essas etapas do processo, se modificam, de forma não totalmente controlada, a morfologia e propriedades superficiais além de formar produtos de reação de diversas naturezas, desconhecendo-se o efeito dessas modificações na resistência à corrosão do metal.

### **1.1.2.2 Classificação e propriedades dos processos de fosfatização**

Os processos de fosfatização comumente empregados podem ser classificados quanto:

Composição do banho: hidrogeno fosfatos de ferro, manganês e zinco;

Temperatura: fosfatização à quente (acima de 80 °C), tépida (entre 50 e 80 °C) e a frio (abaixo de 50 °C);

Tempo: fosfatização normal (acima de 30 minutos), acelerada (abaixo de 30 minutos) e rápida (abaixo de 5 minutos);

Modo de aplicação: imersão e jateamento.

Para este trabalho faz-se importante conhecer três fosfatos comumente empregados na indústria, no entanto, dentre estes que serão abordados a seguir, o fosfato de zinco é o mais importante, pois é a base dos banhos fosfatizantes utilizados.

De acordo com o ASM Handbook (1992), o fosfato de ferro foi o primeiro a ser utilizado comercialmente e inicialmente as camadas de fosfato de ferro eram obtidas a partir de banhos contendo ácido fosfórico e fosfato diácido ferroso a uma temperatura próxima da ebulição e produziam uma camada cristalina relativamente espessa, maior que 5 g/m<sup>2</sup>, constituída de  $\text{Fe}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  denominado Fe hureaulita.

Os banhos atuais contêm fosfatos de metais alcalinos ou de amônio e aceleradores que permitem que o processo trabalhe com temperaturas menores. De acordo com Murphy (1971), a camada formada a partir de banhos contendo fosfato diácido de metais alcalinos ou de amônio é constituída de uma mistura de vivianita,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  e cerca de 75% de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e, segundo Bloor (1970), essa camada apresenta cristais com granulação tão fina que pode ser considerada amorfa.

O fosfato de ferro é muito utilizado em conjunto com a aplicação de óleo ou graxa, a fim de proporcionar proteção contra a corrosão.

O fosfato de manganês de acordo com Murphy (1971) é obtido por imersão a temperaturas entre 85 e 95 °C, sendo constituídas de uma mistura de fosfato duplo de ferro e manganês,  $(\text{Mn,Fe})_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  também denominado hureaulita, na forma de cristais grandes ou pesados. Este fosfato é utilizado quando o requisito é resistência a abrasão e ao desgaste.



Narayanan (1996), menciona que as camadas de fosfato de zinco, obtidas a partir de banhos só a base de fosfato diácido de zinco, contêm fosfato de zinco, a hopeíta,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  e fosfato duplo de ferro e zinco, a fosfofilita,  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

Segundo Kuehner (1985), a adição dos íons níquel, além de acelerarem o processo de fosfatização, melhoram também a uniformidade da camada formada e Freeman (1988) propõe que o mecanismo de reação é diferente ao da fosfatização a partir de banhos contendo somente fosfato diácido de zinco ocorrendo, primeiramente, a deposição do níquel por deslocamento galvânico, sob a forma de partículas microscópicas o que aumenta o número de sítios ativos que dão origem à formação dos cristais de fosfato.

Narayanan (1996) menciona ainda que a adição de íons níquel e manganês, promovem modificações nas camadas de fosfato de zinco formando-se, na camada, fosfatos duplos de zinco e níquel e/ou zinco e manganês, do tipo  $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  e  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , respectivamente e que o zinco continua sendo o principal constituinte da camada, apesar da adição dos íons níquel e manganês promoverem um refinamento dos grãos e, supostamente, um aumento da resistência à corrosão.

Estas camadas, apesar de apresentarem um custo mais elevado para aplicação em relação ao fosfato de ferro, são mais utilizadas, pois atendem às especificações mais rigorosas das indústrias diversas.

### 1.1.2.3 Reações envolvidas no processo

Wolpers e Angeli (2001) demonstram que a reação de fosfatização para o aço zincado, a partir de banhos contendo fosfato diácido de zinco e ácido fosfórico, é caracterizada pela corrosão ácida do zinco do revestimento da chapa e a subsequente precipitação do fosfato de zinco. No início, o banho fosfatizante é saturado com o fosfato de zinco primário,  $Zn(H_2PO_4)_2$ , no entanto, devido ao aumento de pH o equilíbrio protolítico do ácido fosfórico muda e a concentração de íons fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) se eleva e, quando o produto de solubilidade do fosfato de zinco terciário é alcançado, ocorrerá precipitação da hopeíta,  $Zn_3(H_2PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ .



### 1.1.3 Definições importantes de eletroquímica para este trabalho

O potencial de corrosão é uma medida da estabilidade dos materiais metálicos num determinado meio aquoso. O material com maior  $E_{\text{corr}}$  é mais resistente à corrosão naquele meio. Ao modificar as características superficiais de um material ou ao alterar a composição química do meio, de forma que o  $E_{\text{corr}}$  do material se desloque para valores mais positivos, então a velocidade de corrosão  $I_{\text{corr}}$  diminui.

Estas observações são válidas na mesma extensão que é aplicável a técnica de Tafel: existência de um grande pico de transição ativa-passiva (TAP) ou dissolução ativa do material. Em outros casos, através da análise das curvas de polarização potenciodinâmicas, procura-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque, o seu mecanismo e a resistência à corrosão. Para esses propósitos, as curvas E vs. Log I são registradas a velocidades de varredura entre  $10^{-6}$  e  $10^{-3}$  V. s<sup>-1</sup>, desde um potencial da região catódica até um potencial da região anódica, onde acontece a oxidação da água com desprendimento de oxigênio no eletrodo de trabalho e de hidrogênio no contra-eletrodo. Na região catódica é induzida a reação de redução do próton e/ou oxigênio. Esta última é freqüentemente controlada por difusão e se faz evidente nas curvas pela presença de um patamar de corrente, da ordem de  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Na região anódica é induzida a oxidação do material e a formação e posterior ruptura ou perfuração do filme passivo, quando existe. Estes fenômenos se apresentam na região anódica das curvas de forma consecutiva: um patamar de corrente  $I_{\text{pass}}$  da ordem dos  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  até um potencial, denominado de pite  $E_{\text{pite}}$ , seguido de um aumento abrupto da corrente até alcançar o potencial de retorno. A partir daí a varredura em sentido inverso, que quase

sempre exhibe histerese, se registra até o potencial de repassivação  $E_{\text{repas}}$ , o qual é determinado pela extrapolação linear da corrente, atravessando a região passiva, até o valor zero.

A avaliação dos parâmetros de corrosão é realizada em forma comparativa:

- menor largura e intensidade do pico TAP, maior tendência e rapidez a passivar-se.
- menor  $I_{\text{pass}}$  e maior  $E_{\text{pite}} \Rightarrow$  maior grau de proteção e estabilidade do filme passivo.
- maior  $(E_{\text{pite}} - E_{\text{repas}})$  ou menor  $(E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}) \Rightarrow$  menor resistência à corrosão localizada.

Alguns tipos de comportamentos eletroquímicos anódicos são descritos a seguir:

- ✓ Materiais metálicos passiváveis (não se passivam espontaneamente, mas podem ser passivados por aplicação de um potencial ou pela adição de agentes oxidantes ou de inibidores ao meio) - o produto de corrosão fica aderido à superfície metálica formando uma camada que se interpõe entre material e o meio, como conseqüência a velocidade de corrosão torna-se pequena durante a passivação. A carga do pico TAP quando  $v = 0,010 \text{ V min}^{-1}$ , conhecida como grau de sensibilização, é proporcional à fração de área onde acontece a dissolução ativa do material.
- ✓ Materiais metálicos pouco passiváveis (são os mais difíceis de predizer seu comportamento) - parte do produto da corrosão cobre parcialmente a superfície metálica e outra parte passa ao meio, a velocidade de corrosão é maior que nos materiais passiváveis.
- ✓ Materiais metálicos não passiváveis (sofrem corrosão generalizada, sendo difícil mudar ou controlar essa situação) - o produto de corrosão é totalmente solúvel no meio e a velocidade de corrosão é maior que no caso dos materiais passiváveis ou pouco passiváveis.

### 1.1.3.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica, é extensivamente usada para o estudo dos mecanismos dos processos de corrosão e inibição de metais e ligas. A técnica permite calcular ou estimar, de uma maneira rápida, a velocidade de corrosão através da medida da resistência de polarização ( $R_p$ ), a qual, nos mecanismos mais complexos, representa a resistência total da célula eletroquímica. Nas medidas de impedância, uma perturbação de potencial de pequena amplitude  $\Delta E(\omega)$  é aplicada ao potencial existente entre o eletrodo de trabalho e o de referência, neste caso o potencial de circuito aberto. Da corrente resultante desta perturbação  $\Delta I(\omega)$ , o valor da impedância [ $Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega)$ ] pode ser calculado:

$Z(\omega) = (|\Delta E| / |\Delta I|) e^{j\theta} = |Z| e^{j\theta}$ , com  $\omega = 2\pi f$ ,  $j = (-1)^{1/2}$ ,  $\theta$ : diferença de fase entre  $\Delta E(\omega)$  e  $\Delta I(\omega)$

O equipamento consiste de um analisador de resposta de frequência que gera e recepta sinal alternado, o qual está acoplado a um potenciostato e ambos interligados a um computador que programa e registra a experiência utilizando o programa Power Suit. O gerador produz um sinal da forma [ $\Delta E \sin(\omega t)$ ] com amplitude usualmente de 10 mV para assegurar a linearidade entre  $\Delta E(\omega)$  e  $\Delta I(\omega)$  (análogo à polarização linear), e frequência variável geralmente entre 100 kHz e 1 mHz. O sinal senoidal é sobreposto ao potencial constante do potenciostato e ambos são aplicados ao sistema em estudo. A resposta da interface eletroquímica do eletrodo ao sinal de estímulo do gerador, retorna ao analisador como [ $\Delta I \sin(\omega t + \theta)$ ], o qual calcula a cada frequência e em forma simultânea, a componente real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) da impedância do sistema eletroquímico [ $Z(j\omega) = Z(\omega)' + jZ(\omega)''$ ].

Os processos eletroquímicos na EIS são representados sob a forma de gráficos de Nyquist que demonstram que a frequência alcança seu máximo à esquerda no final do semicírculo, onde o mesmo intercepta o eixo real ( $R_\Omega$ ). No limite das baixas frequências, a célula eletroquímica também aproxima-se de uma resistência pura, mas agora o valor é ( $R_\Omega + R_p$ ). Estas resistências estão definidas das seguintes formas:

- i) a do eletrólito  $R_{\Omega} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} |Z(\omega)|$
- ii) a total da célula  $(R_{\Omega} + R_p) = \lim_{\omega \rightarrow 0} |Z(\omega)|$

A representação dos resultados de impedância sob a forma de gráficos de Nyquist possui algumas desvantagens: 1) a frequência não aparece em forma explícita, 2) embora a resistência ôhmica e de polarização possam ser facilmente determinadas, a capacitância do eletrodo  $[C = R_p^{-1} \omega_{(\max Z'')^{-1}}]$  pode ser calculada somente após conhecer a frequência no máximo da componente imaginária. Essa capacitância pode atribuir-se à dupla camada elétrica ( $15 \leq C_{dl} \leq 40 \mu F \text{ cm}^{-2}$ ) ou a um adicional efeito provocado por uma camada de espécies adsorvidas, fenômeno conhecido como pseudo-capacitância ( $\geq 10 C_{dl}$ ).

Outro tipo de representação dos resultados de impedância é evidenciado sob a forma de gráficos de Bode, que organizam os dados como módulo de  $\log |Z|$  e a mudança de fase  $\theta$ , ambos como ordenadas em função do  $\log (f)$  da tensão aplicada. Este gráfico apresenta algumas vantagens sobre o gráfico de Nyquist. O gráfico de Bode usa o logaritmo da frequência para permitir uma ampla visualização dos efeitos resistivos e capacitivos. A curva  $\log|Z|$  vs.  $\log\omega$  pode fornecer valores de  $R_p$  e  $R_{\Omega}$ . A altas frequências, a resistência ôhmica domina a impedância e o  $\log(R_{\Omega})$  pode ser lido no patamar inferior da curva. A baixas frequências, a  $R_p$  também contribui e o  $\log(R_{\Omega} + R_p)$  pode ser determinado no patamar superior da curva. Em frequências intermediárias o comportamento capacitivo é observado, e a curva se apresenta como uma linha reta com inclinação igual a -1. Extrapolando a reta para o eixo  $\log|Z|$  a  $\omega=1$  ( $\log\omega=0 \Rightarrow f=0,158 \text{ Hz}$ ) obtém-se novamente um valor de capacitância a partir da relação  $\log|Z| = -\log C \Rightarrow C = |Z|^{-1}$ . Este método é particularmente utilizado para obter a capacitância de revestimentos orgânicos ( $\leq 1 \text{ nF cm}^{-2}$ ) onde  $R_p \gg R_{\Omega}$ . O Bode também mostra a variação da fase  $\theta$ . Nos limites de altas e baixas frequências, onde o comportamento da célula é puramente resistivo, a fase é  $0^\circ$ .

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho estudou-se de forma sistemática, três chapas de aço revestidas por diferentes processos de zincagem, sendo estes revestimentos diferentes em espessura e em constituintes. As chapas estudadas e fornecidas pela TEKNO S.A são:

- Eletrozincada
- Zincada Minimizada
- Galvalume®

A chapa de aço eletrozincado é de fabricação nacional, USIMINAS, com espessura total de cerca de 600  $\mu\text{m}$  e revestida por eletrozincagem com uma camada de cerca de 5,72  $\mu\text{m}$  ou 40  $\text{g m}^{-2}$  por face da chapa.

A chapa de aço zincado minimizado também é de fabricação nacional, Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), com espessura total de cerca de 600  $\mu\text{m}$  e com uma camada de revestimento de cerca de 64  $\text{g m}^{-2}$  ou 9,15  $\mu\text{m}$  por face da chapa.

A chapa de aço revestida com Galvalume® é de fabricação estrangeira, com espessura total de cerca de 600  $\mu\text{m}$ , com uma camada de revestimento de liga Al-Zn de cerca de 75  $\text{g m}^{-2}$  ou 19,98  $\mu\text{m}$  por face da chapa, além de uma camada de resina “anti-Finger Print”. Uma das vantagens aparentes do Galvalume® é o melhor aspecto estético o que normalmente proporciona uma utilização sem nenhum revestimento adicional, como pintura, por exemplo.

Além do estudo das chapas conforme recebidas pela TEKNO, estudou-se também o efeito protetor das camadas de fosfatos formadas sobre o revestimento de zinco nas chapas eletrozincado e zincado minimizado, obtidas pela imersão das chapas, em processo contínuo denominado Coil Coating, Figura 3, em banhos fosfatizantes a base de fosfato diácido de zinco contendo cátions  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Estes banhos fosfatizantes são comercialmente conhecidos como banhos bi-catiônico e tri-catiônicos.

Devido a tecnologia referente aos banhos fosfatizantes aplicada neste trabalho ser de utilização industrial e real, optou-se pelo estudo apenas qualitativo do efeito dos cátions constituintes em cada banho na ação protetora ou não, da corrosão a fim de manter a integridade e segredo do processo industrial.

O banho aqui denominado *Bi-catiônico* é o banho fosfatizante vigente no processo da TEKNO e é constituído basicamente de ácido fosfórico, fosfato diácido de zinco e óxido de níquel.

Outros dois banhos fosfatizantes foram desenvolvidos pela TEKNO a fim de complementar este trabalho e contribuir com o desenvolvimento do processo para a indústria. Estes banhos são aqui denominados:

- *Banho Tri-catiônico* - trata-se de um banho tri-catiônico desenvolvido a partir do banho bi-catiônico vigente que recebeu adição de um óxido contendo  $Mn^{2+}$ .
- *Banho Tri-catiônico OGC\** - trata-se de um banho totalmente reformulado contendo os três cátions  $Zn^{2+}$  ;  $Ni^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ .

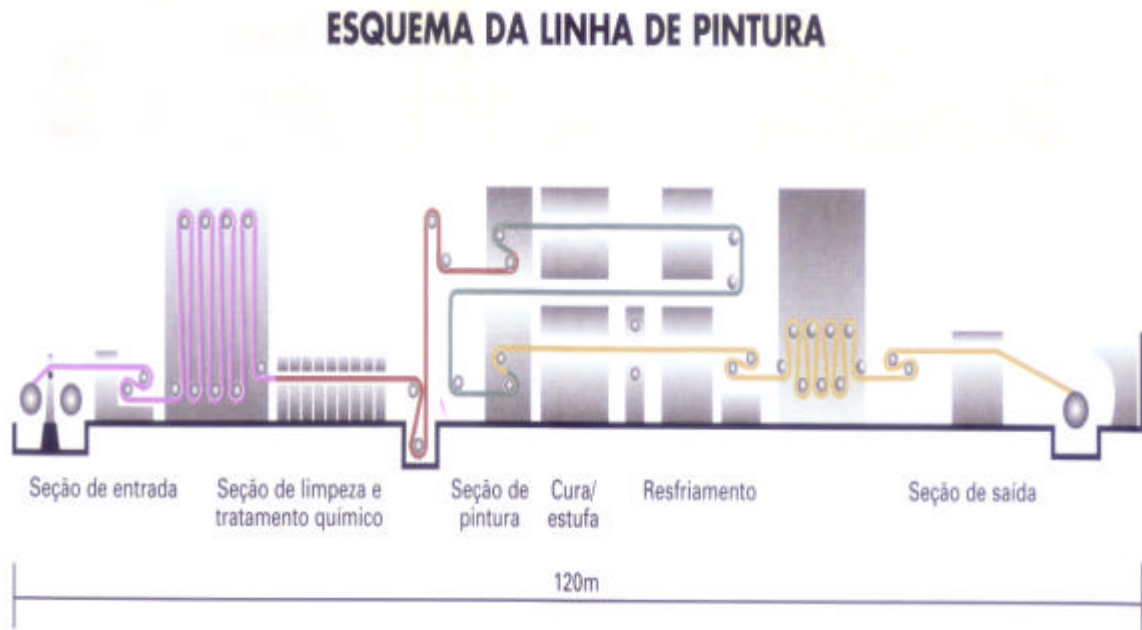
O processo Coil Coating é um processo contínuo de tratamento das chapas que são recebidas pela TEKNO em bobinas já galvanizadas. Durante este processo, as chapas zincadas são submetidas à limpeza, tratamento químico por fosfatização ou cromatização, pintura e novamente rebobinadas para utilização posterior conforme mencionado anteriormente no capítulo 1.1.

O esquema do processo Coil Coating pode ser observado na Figura 3 e pode ser classificado como um processo de imersão, tépido e rápido.

Na seção de limpeza e tratamento químico, ocorrem as etapas da fosfatização mencionadas na seção 1.1.2.1. Nesta fase a chapa permanece imersa nos banhos por cerca de 5 segundos. Em seguida, a chapa segue para secagem com ar comprimido, pintura, acabamento e destino definitivo.

---

\* OGC são as iniciais do formulador deste banho, que é funcionário da TEKNO. Optou-se em manter essa nomenclatura, a fim de facilitar a identificação na TEKNO.



**Figura 3** – Processo “Coil Coating” (TEKNO S.A.)

O processo de fosfatização industrial foi simulado em laboratório utilizando-se dos métodos e receitas dos banhos fornecidos e aplicados de acordo com instruções dos técnicos da TEKNO.

Os corpos de prova foram cortados em guilhotina nas dimensões 15x15 mm e fosfatizados conforme procedimento para o banho utilizado. O processo utilizando-se do banho bi-catiônico, resume-se em:

Desengraxe por imersão do corpo de prova em detergente alcalino, sob agitação por cerca de 5 segundos em banho entre 60 e 75 °C com posterior esfregamento com algodão e nova imersão no banho desengraxante;

Lavagem do corpo de prova em água corrente a temperatura ambiente.

Nota: Estas primeiras etapas foram repetidas quando necessário, até que não se notasse a quebra do filme d’água o que caracteriza um bom desengraxe superficial.

Refinação ou Ativação superficial por imersão do corpo de prova em solução contendo sais de titânio à temperatura ambiente e sob agitação por 5 segundos;



Fosfatização por imersão do corpo de prova no banho bi-catiônico a temperatura entre 60 e 75 °C e sob agitação por 7 segundos;

Passivação por imersão do corpo de prova em solução contendo ácido e fosfato crômico a temperatura entre 45 e 52 ° e sob agitação por 5 segundos;

Secagem por jato de ar.

O processo utilizando-se do banho tri-catiônico seguiu as etapas acima com modificação apenas na etapa de imersão do corpo de prova no banho fosfatizante, pois devido ao banho ser diferente a faixa de temperatura para este caso foi de 60 a 70 °C.

Para o processo utilizando-se do banho tri-catiônico OGC também houve modificação na temperatura de fosfatização, a qual, para este caso foi mantida entre 45 e 55 °C. A concentração do banho também foi alterada nesta etapa, sendo aumentada de 50 g/l para 83 g/l.

## **2.1 ANÁLISE METALOGRÁFICA SUPERFICIAL**

Para obtenção das imagens desse estudo, contou-se com auxílio de um microscópio ótico com câmera fotográfica acoplada, Nikon Epiphot 200 e com um microscópio eletrônico de varredura LEO 1450VP com EDS.

O processamento e a análise das imagens obtidas neste estudo, foram realizados de forma sistemática com auxílio de softwares específicos como Image PRO, Image Tool e Scion Image.

As amostras foram cortadas com guilhotina nas dimensões 15 x 15 mm e para obtenção das imagens da seção frontal das chapas, estas foram submetidas a desengraxe em laboratório com acetona P.A. em ultra-som por cerca de 5 minutos.

Para a obtenção das imagens da seção transversal das chapas, foi necessário embutí-las em resina Multfast Brow (baquelite) à quente, devido à espessura das chapas serem finas, cerca de 0,6 mm. No início do trabalho, após embutimento das chapas, efetuou-se corte do corpo de prova em serra de precisão, ISOMET, com corte

em disco de diamante à velocidade mínima de 100 rpm e sem carga a fim de minimizar a deformação da superfície. Posteriormente, após visita ao departamento de corrosão do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, comprovou-se que o procedimento de corte era desnecessário uma vez que a etapa posterior de polimento por lixas era suficiente para eliminar de forma eficiente qualquer deformação causada pela guilhotina no corte inicial.

O polimento desta seção foi realizado inicialmente por uma seqüência de lixas d'água, iniciado na granulometria 220, 300, 400, 600 e finalizado com 1200 mash. Em seguida as amostras foram submetidas a polimento com pasta de diamante 3 e 1  $\mu\text{m}$ .

Para a captura das imagens dos perfis das chapas no MEV, foi necessário efetuar a metalização da superfície comum, pois a baquelite utilizada não era condutora (sem o recurso da metalização não seria possível efetuar as análises por MEV uma vez que este equipamento necessita de superfícies condutoras para espalhamento dos elétrons).

A literatura faz menções referentes à espessura mais adequada aos vários tipos de revestimentos conforme as utilizações de cada de material. Para o caso das chapas utilizadas neste trabalho, podê-se comprovar a espessura real de cada chapa através de métodos de processamento e análise de imagens, conforme metodologia mostrada na Figura 4.

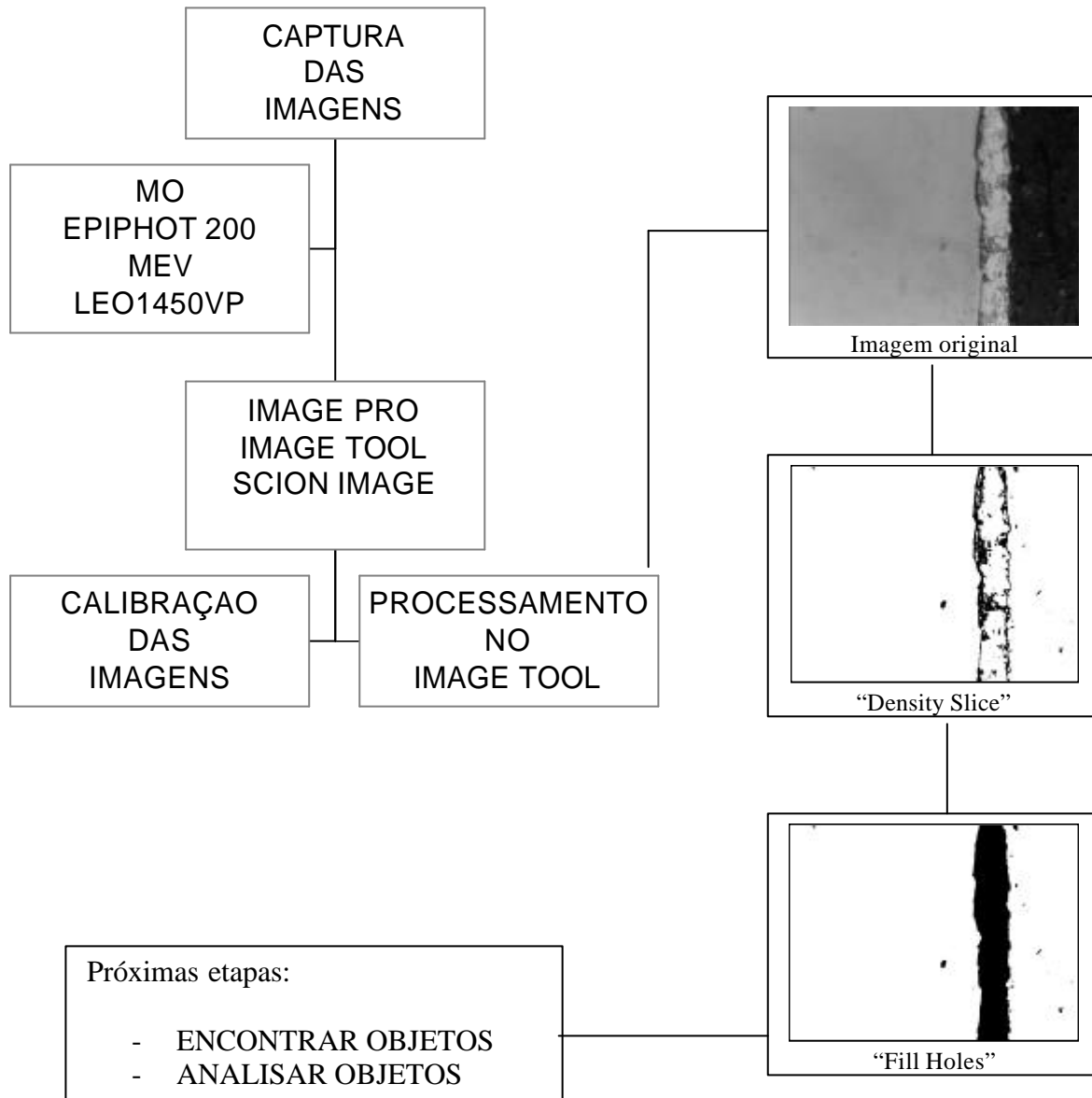


Figura 4 – Metodologia para captura e processamento das imagens das chapas

### 2.1.1 Rugosidade e dureza Vickers

Para a medida da rugosidade superficial, utilizou-se do método de ensaio segundo ABNT/NBR 6405 (1980) e um rugosímetro portátil Mitutoyo SurfTest 301, que foi ajustado para efetuar as medidas no sistema M, com Cutoff de 4,0 mm. Os valores obtidos são expressos em Ra e para cada chapa e revestimento foram efetuados uma seqüência de 10 medidas, sendo 5 efetuadas no sentido adotado como

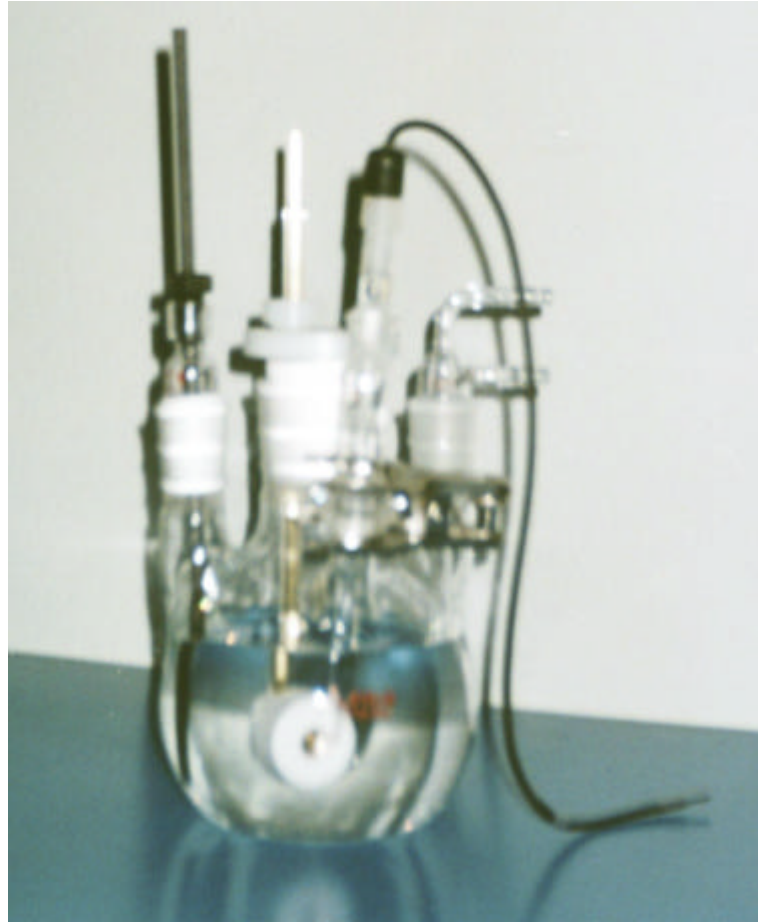
longitudinal da chapa e 5 no sentido transversal, tomando-se o devido cuidado de não sobrepor a agulha do rugosímetro em regiões onde um ensaio não cruzasse o outro.

Os ensaios de dureza Vickers foram realizados segundo método normalizado ABNT/P-MB 359 (1980) e utilizando-se de um aparelho Durometro Wolpert com aplicação de 10 Kgf de carga por 10 segundos.

## 2.2 ESTUDO ELETROQUÍMICO

O estudo eletroquímico foi realizado de forma sistemática e o sistema utilizado para realização dos ensaios eletroquímicos foi constituído de:

- Uma célula convencional de vidro, Figura 5;
- Um eletrodo de referência de calomelano ( $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^- | \text{KCl}_{(\text{sat})}$ ) acoplado a um capilar de Luggin;
- Um eletrodo auxiliar de grafite;
- Eletrodo de trabalho (chapas zincadas e fosfatizadas);
- Eletrólito NaCl 3,5% (m/m) com pH ~ 8,1, ajustado com NaOH 0,01 mol/l a temperatura ambiente e aerado naturalmente;
- Um equipamento Potenciostato e Galvanostato, EG&G PAR - Modelo 283.



**Figura 5** – Célula eletroquímica

Como eletrólito utilizou-se NaCl 3,5% em massa a pH ~ 8,1 ajustado com solução de NaOH 0,01 mol/l para simular água marinha de acordo com o ASM Handbook (1992).

Para a aplicação das técnicas e o processamento dos dados foram utilizados um Potenciostato e Galvanostato EG&G PAR, modelo 283 com computador acoplado e o software SOFTCORR II.

As medidas eletroquímicas foram realizadas à temperatura ambiente e sem agitação, utilizando as chapas eletrozincado, zincado e Galvalume® como recebidas e as chapas eletrozincado e zincado com a aplicação dos três banhos fosfatizantes.

Com o decorrer do estudo fez-se necessário, para melhor compreensão do comportamento dos revestimentos, estudar o aço sem revestimento e para isso submetemos as chapas a lixamento total da superfície frontal com posterior polimento,

seguindo a seqüência de polimento apresentada no item 2.1 de modo a remover todo o revestimento de zinco.

Para melhor compreensão dos comportamentos dos revestimentos mostrados nas curvas de polarização potenciodinâmicas, abordadas no item 3.2.3, estudou-se também o comportamento do zinco comercialmente puro e do aço revestido parcialmente pelo zinco. Para viabilização do estudo do aço revestido parcialmente pelo zinco, a chapa de aço zincado foi submetida a lixamento parcial com lixa d'água 600 em politriz com velocidade de 600 rpm por cerca de 2 minutos, tempo suficiente para não remover totalmente o zinco da superfície. Devido a este procedimento não ser muito controlado, mais de dez ensaios foram realizados em corpos de prova diferentes, a fim de se obter resultados representativos e repetitivos para cada sistema estudado.

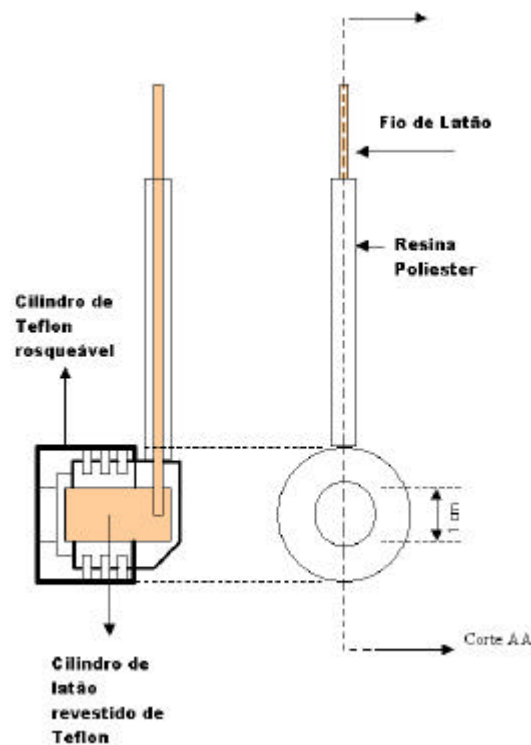
Conforme comentado anteriormente, as chapas eletrozincada e zincada foram cortadas em guilhotina nas dimensões 15x15 mm, submetidas a desengraxe em acetona P.A. com auxílio de um banho ultrasônico, lavadas em água corrente e secadas com ar comprimido. Nesta etapa as chapas foram submetidas aos ensaios eletroquímicos.

O processo de fosfatização, conforme citado anteriormente, foi simulado em laboratório, no qual as chapas eletrozincada e zincada foram submetidas a desengraxe alcalino, ativação superficial e fosfatização com os três banhos fosfatizantes. Adotou-se, sistematicamente a realização dos ensaios eletroquímicos logo após a fosfatização, uma vez que o interessante para este trabalho foi estudar o efeito da camada de fosfato tão logo o processo de fosfatização fosse realizado, pois na TEKNO as chapas são submetidas a pintura logo em seguida a fosfatização, conforme Figura 3.

A chapa revestida com Galvalume® tem sobre o revestimento metálico uma camada de resina denominada resina "Anti Finger Print". Como era desconhecido por nós, à natureza e composição desta resina, os corpos de prova dessa chapa não foram submetidos a desengraxe com acetona a fim de preservar esta resina e com isso obter-se um estudo mais próximo das condições reais de aplicação dessa chapa pela indústria. Estes corpos de prova foram submetidos à lavagem em água corrente com aplicação, por meio de uma escova macia, de detergente comum doméstico. Esta

chapa foi estudada somente nesta condição, pois é nesta condição em que é industrializada pela TEKNO.

Para realização dos ensaios eletroquímicos foi necessária a confecção de um suporte para os corpos de prova, Figura 6.



**Figura 6** – Suporte de corpo de prova.

### 2.2.1 Técnicas eletroquímicas

O material estudado foi submetido a ensaios de:

- ✓ Potencial vs tempo em circuito aberto por 12 h
- ✓ Potencial vs tempo em corrente controlada de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  (galvanostático)
- ✓ Polarização potenciodinâmica com velocidade de varredura de  $0,333 \text{ mV s}^{-1}$
- ✓ Voltametria cíclica com velocidade de varredura de  $33 \text{ mV s}^{-1}$
- ✓ Espectroscopia de impedância eletroquímica.

Nos ensaios de potencial vs tempo, tanto em circuito aberto, quanto em corrente controlada, os registros dos dados foram iniciados sistematicamente após 10 segundos de imersão dos corpos de prova na solução de NaCl 3,5%. Tal procedimento também foi adotado para os ensaios de polarização potenciodinâmica e para voltametria cíclica.

Nos ensaios de impedância os corpos de prova permaneceram imersos na solução eletrolítica por 30 minutos antes de iniciar-se os registros dos dados e durante a realização do ensaio foram registrados 5 pontos por década.



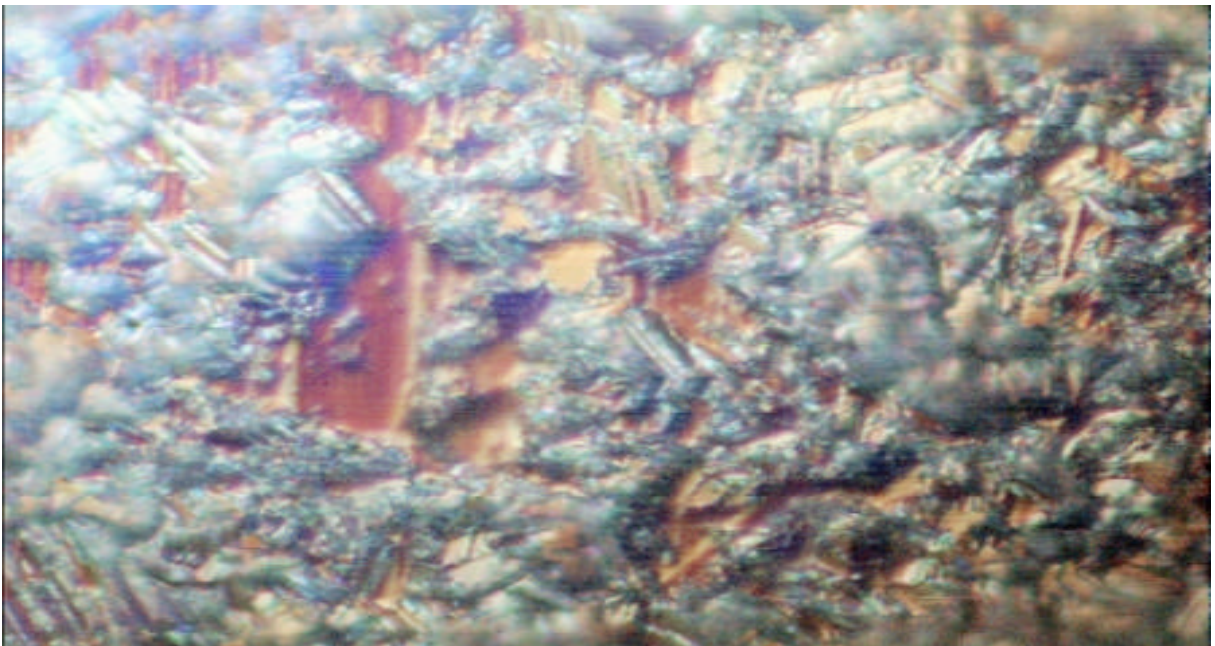
### **3 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **3.1 ANALISE METALOGRAFICA SUPERFICIAL**

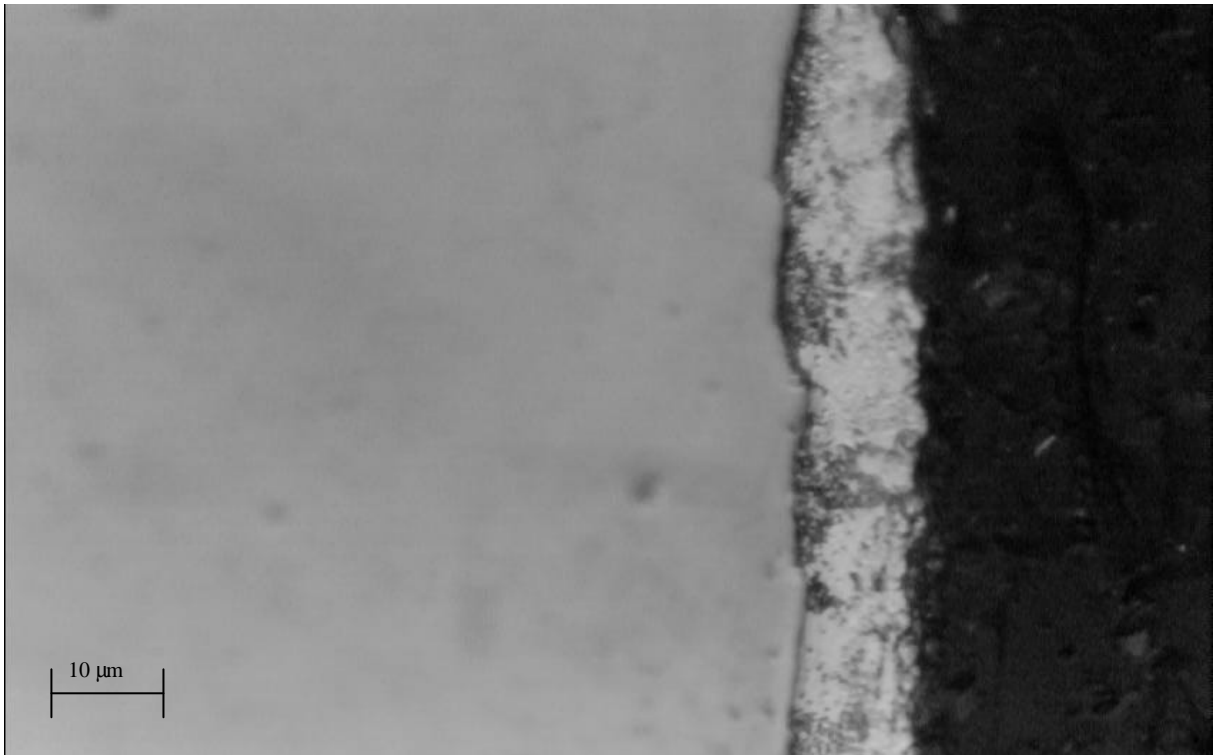
Nesta etapa, o principal objetivo foi conhecer as características superficiais do material conforme recebido e após aplicação dos banhos fosfatizantes.

##### **3.1.1 Chapa de aço eletrozincado**

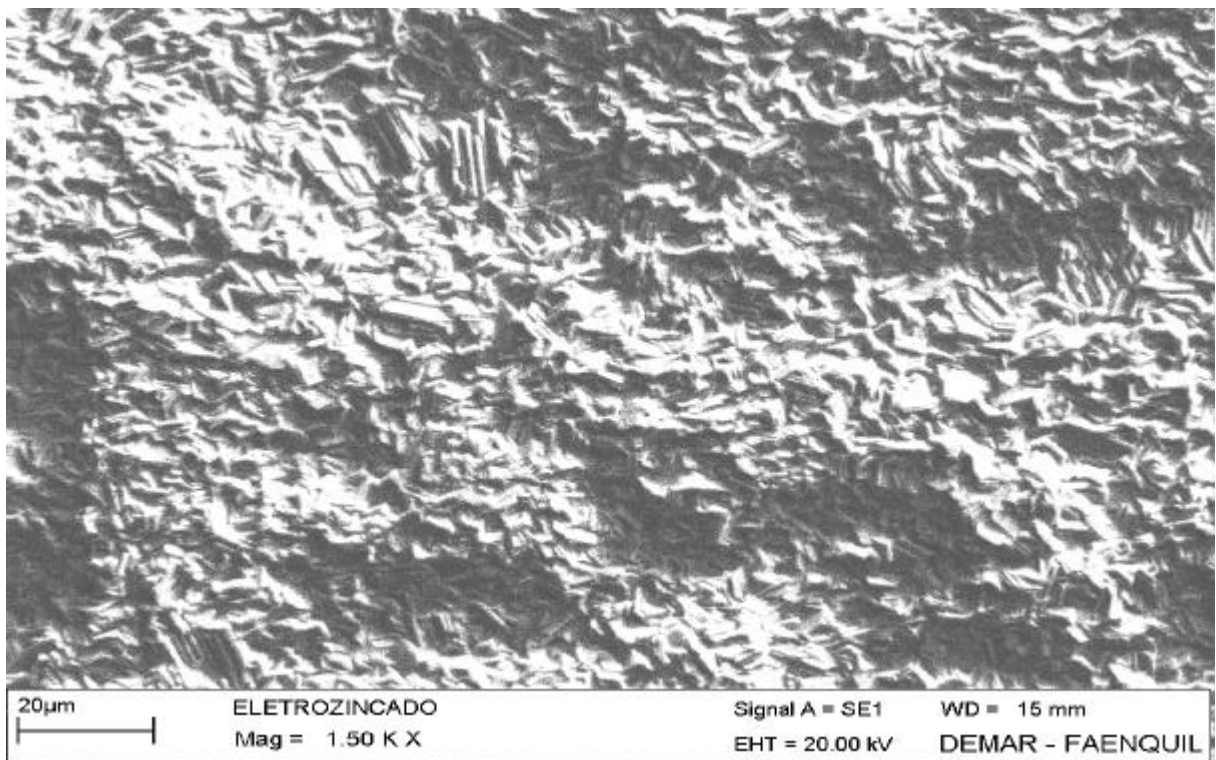
As Figuras 7, 8, 9 e 10 mostram as superfícies frontal e perfil da chapa eletrozincada.



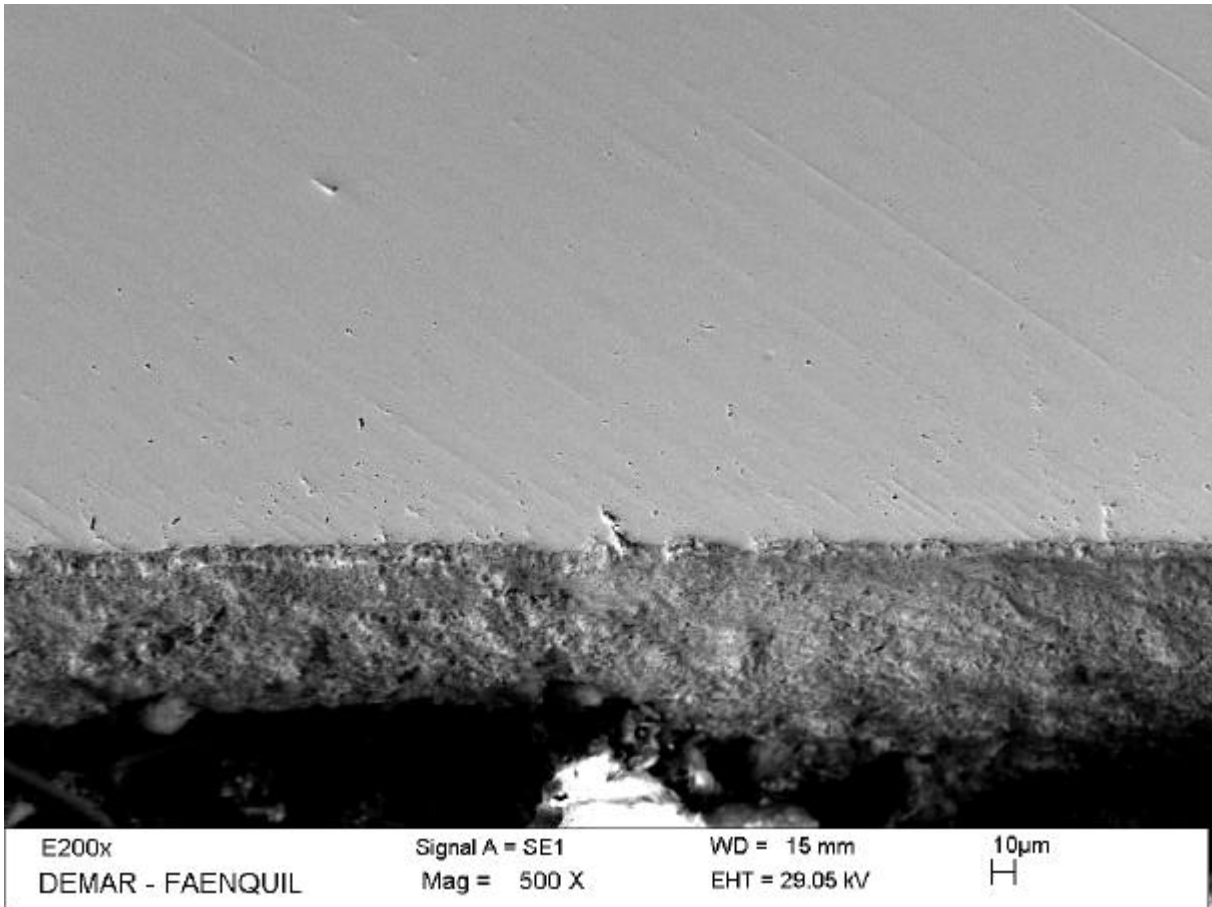
**Figura 7** - Micrografia óptica da superfície frontal da chapa eletrozincada



**Figura 8** - Micrografia óptica do perfil da chapa eletrozincada

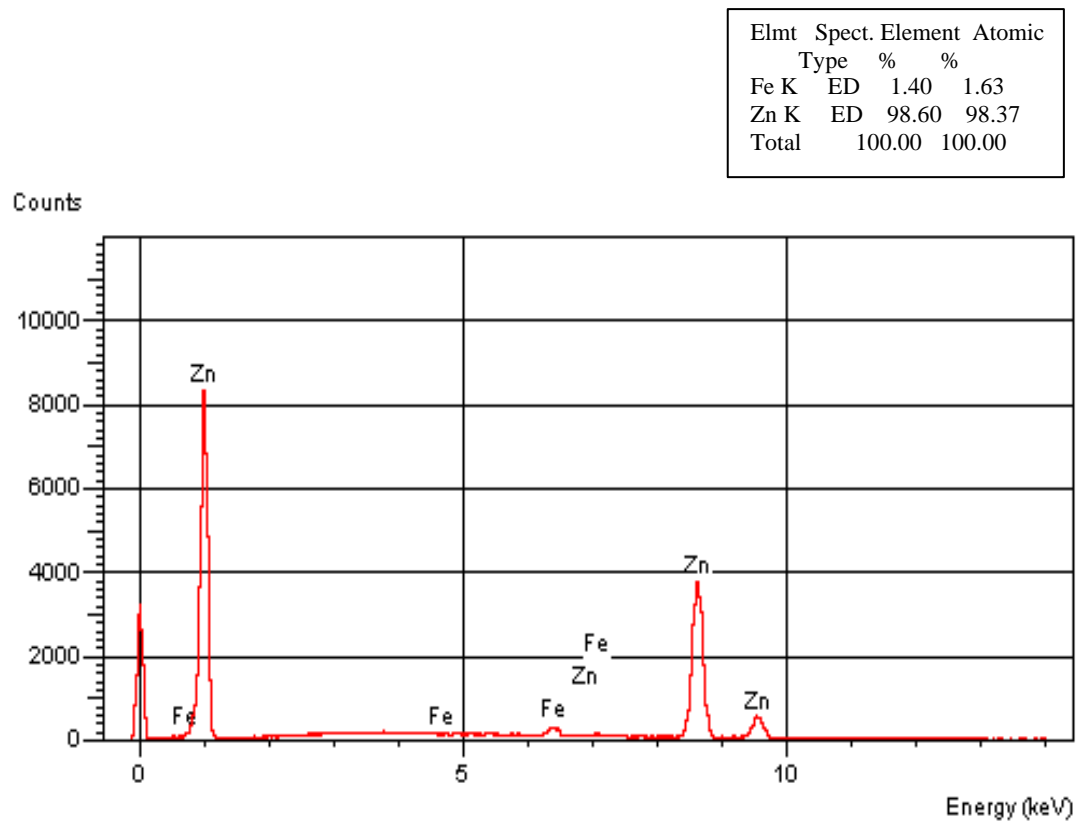


**Figura 9** - Micrografia eletrônica da superfície frontal da chapa eletrozincada



**Figura 10** - Micrografia eletrônica do perfil da chapa eletrozincada

A observação das Figuras 7 e 9 permite apreciar uma superfície com sobre-relevo descontínuo, devido á eletrodeposição do zinco, com regiões mais profundas ,onde há exposição do substrato, fato este que é melhor visualizado na Figura 7, apesar de nesta haver regiões onde não foi possível obter foco homogêneo devido a grande variação na deposição superficial. Na Figura 9, por se tratar de uma imagem obtida por microscopia eletrônica, obviamente não houve problemas de foco heterogêneo em função da heterogeneidade superficial e aparentemente não há aço exposto, no entanto, a análise por EDS da área superficial mostrada na Figura 11, fornece suporte a afirmação referente ao sobre relevo descontínuo e exposição do substrato, pois se verifica a presença do aço no EDS, representado pelo ferro.



**Figura 11** - EDS da superfície frontal da chapa eletrozincada

Nas Figuras 8 e 10 é possível observar duas regiões dispostas em forma paralela. A região externa é, segundo o ASM Handbook (1992), constituída de zinco puro e a interna constituída pelo aço.

A literatura menciona que este tipo de revestimento é normalmente utilizado entre 18 e 60 g m<sup>-2</sup>. Conforme citado anteriormente, foi recebido a especificação técnica da chapa eletrozincada utilizada, que forneceu o parâmetro de 40 g m<sup>-2</sup> por face da chapa. Podê-se comprovar esse valor com auxílio de técnicas de processamento e análise de imagens que revelaram uma espessura real média de 6,45 µm ou 45,10 g m<sup>-2</sup> e a análise das imagens é demonstrada na Tabela 1.

**Tabela 1** - Análise dos objetos pelo programa Image Tool.

M e a n	O b j e c t	A r e a
S t d . D e v .		2 9 . 7 6
		1 4 0 . 3 7
	# 1	6 7 3 . 6 7
	# 2	1 . 3 8
	# 3	0 . 3 6
	# 4	0 . 0 5
	# 5	0 . 0 7
	# 6	0 . 5 8
	# 7	0 . 0 3
	# 8	0 . 1 4
	# 9	0 . 1 8
	# 1 0	0 . 0 6
	# 1 1	0 . 0 5
	# 1 2	3 . 2 0
	# 1 3	0 . 8 5
	# 1 4	0 . 0 6
	# 1 5	0 . 0 1
	# 1 6	0 . 0 6
	# 1 7	0 . 0 1
	# 1 8	0 . 3 9
	# 1 9	0 . 5 6
	# 2 0	0 . 3 0
	# 2 1	0 . 0 3
	# 2 2	1 . 9 0
	# 2 3	0 . 6 4
E 2 p o l c a l 1 0 0 0 x 8 0 0 x 6 0 0 . t i f		
a l t u r a : 1 0 7 , 1 0 2		
E S P E S S U R A ( m i c r o m e t r o )		6 , 2 9

Na Tabela 1, é possível observar os valores referentes a área dos objetos encontrados pelo software Image Tool. Os 23 objetos são equivalentes a todos os pontos pretos encontrados pelo programa, uma vez que seu princípio de funcionamento está baseado em diferenciar, para este caso, os pontos pretos dos brancos. De acordo com a metodologia, mostrada na Figura 4, o maior objeto preto na imagem após aplicação do filtro de fechamento de buracos foi referente a espessura do revestimento de zinco, sendo este então o objeto de número #1, conforme identificação na Tabela 1.

O programa identifica os objetos e fornece valores referentes a estes, baseado na calibração inicial da imagem. Para a medida da espessura do revestimento necessitou-se do valor referente a área que está representado em  $\mu\text{m}$ .

Na etapa após aplicação do filtro de fechamento de buracos, mostrado na Figura 4, pode-se associar a espessura do revestimento com um retângulo, com isso utilizou-se da fórmula de área do retângulo\* para o cálculo da largura do objeto que expressa o

---

\* Área do retângulo = Comprimento x Largura

valor da espessura do revestimento. O valor encontrado de  $6,45 \mu\text{m}$  ou  $45,10 \text{ g m}^{-2}$  é resultado de uma média de 10 análises de imagens diferentes.

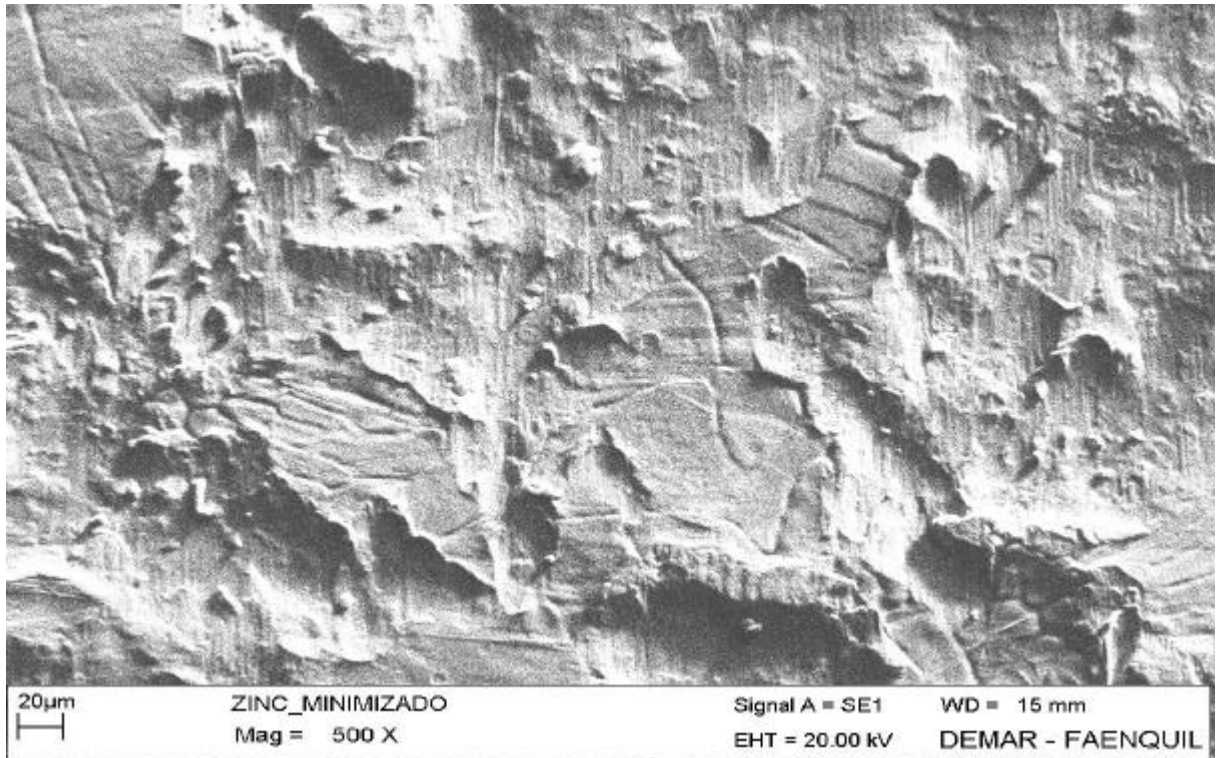
### 3.1.2 Chapa de aço zincado minimizado

As Figuras 12, 13 e 14 permitem uma visualização das superfícies frontal e perfil da chapa zincada.

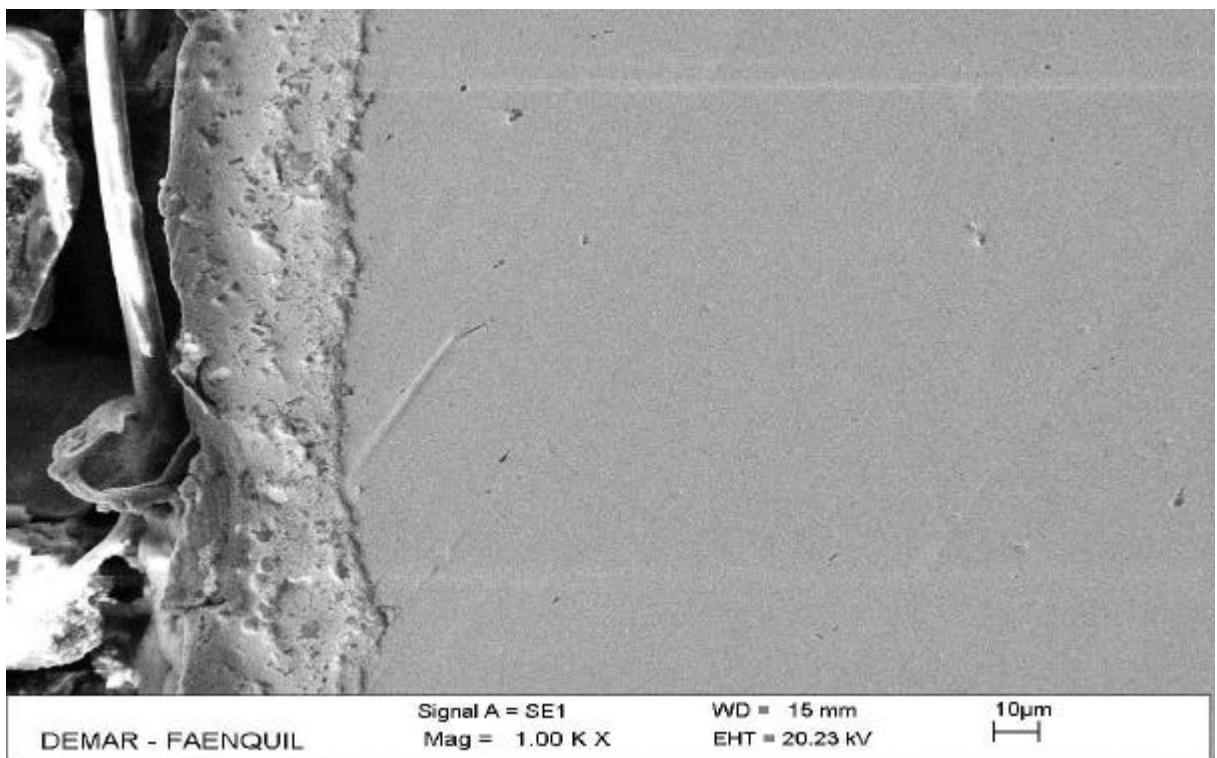
Na Figura 12 é possível notar ainda o problema de foco na imagem devido a desuniformidade do revestimento e na Figura 13, observa-se uma superfície aparentemente menos protegida em relação a superfície observada na Figura 9. Apesar da imagem fornecer uma visão de superfície menos recoberta vale ressaltar que a especificação técnica dessa chapa cita uma camada de  $64 \text{ g m}^{-2}$ , ou seja, mais espessa que a camada da chapa eletrozincada.



**Figura 12** - Micrografia óptica da superfície frontal da chapa zincada



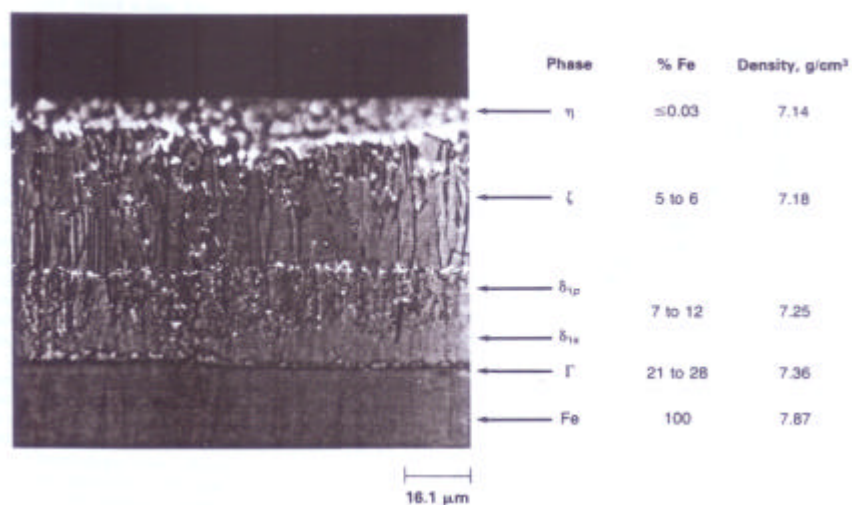
**Figura 13** - Micrografia eletrônica da superfície frontal da chapa zincada



**Figura 14** - Micrografia eletrônica do perfil da chapa zincada

Na Figura 14 pode-se apreciar uma imagem do revestimento formado na chapa de aço zincada. A espessura do revestimento de zinco nesta chapa também foi determinada com auxílio das técnicas de processamento e análise de imagens citadas anteriormente. O valor encontrado foi de  $9,87 \mu\text{m}$  que equivale a  $69 \text{ g m}^{-2}$  e é resultado de uma média de 10 valores diferentes e comprova, em acordo com a especificação técnica do material, uma camada de revestimento mais espessa do que em relação ao revestimento da chapa eletrozincada.

De acordo com o ASM Handbook (1992), a camada formada pelo processo de imersão a quente pode constituir-se de várias fases distintas, apesar de não haver entre elas uma real e definida linha de delimitação. Durante a imersão da chapa de aço no banho de zinco fundido ocorre uma gradual difusão do zinco através das séries intermetálicas do ferro e zinco o que resulta em fases metálicas ou soluções sólidas Fe-Zn de composição diferente. Essas fases são demonstradas na Figura 15 e conforme publicação no ASM Handbook (1992), a formação dessas fases depende do tempo de imersão da chapa de aço no zinco fundido e também da velocidade com que a chapa é removida do banho. A temperatura, quando mantida entre  $430$  e  $470 \text{ }^\circ\text{C}$ , tem pouca influência na formação dessas soluções sólidas e que essas fases não serão formadas sem posterior tratamento térmico.



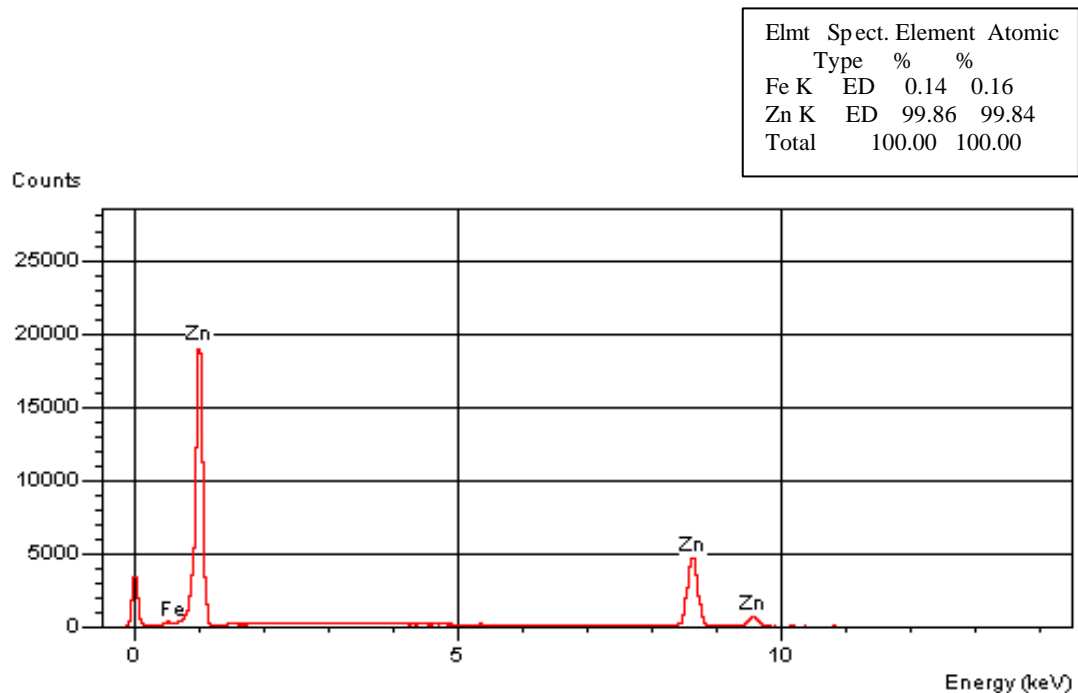
**Figura 15** - Micrografia eletrônica do revestimento, obtido por imersão, da chapa de aço em zinco fundido (ASM Handbook, 1992)



Analisando-se o revestimento mostrado na Figura 15, iniciando-se da parte superior da imagem até a parte inferior têm-se as seguintes fases:

- Fase Eta ( $\eta$ ): constituída praticamente de zinco puro;
- Fase Zeta ( $\xi$ ): constituída de solução sólida Zn-Fe contendo 5 à 6 % de ferro;
- Fase Delta ( $\delta$ ): constituída de solução sólida Zn-Fe contendo 7 à 12 % de ferro;
- Fase Gama ( $\tau$ ): constituída de solução sólida Zn-Fe contendo 21 à 28 % de ferro;
- Fase Fe: constituída de ferro.

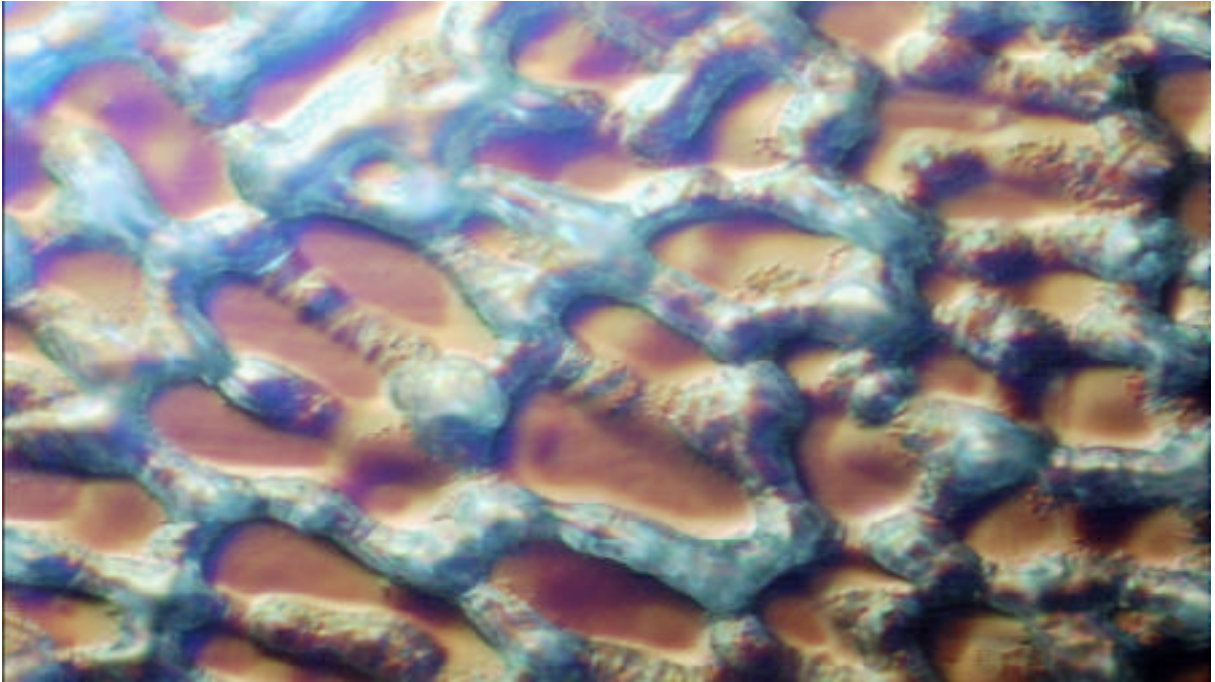
As chapas zincadas estudadas neste trabalho não apresentaram formação dessas soluções sólidas, fato este que foi comprovado com auxílio de técnicas eletroquímicas que serão apresentadas no item 3.2, no entanto a existência da camada de zinco formada sobre a chapa neste caso, pode ser observada na análise de EDS, Figura 16, que demonstrou maior concentração atômica de zinco e menor concentração atômica de ferro, cerca de 10 vezes menos, comparando-se com o aço eletrozincado, Figura 11.



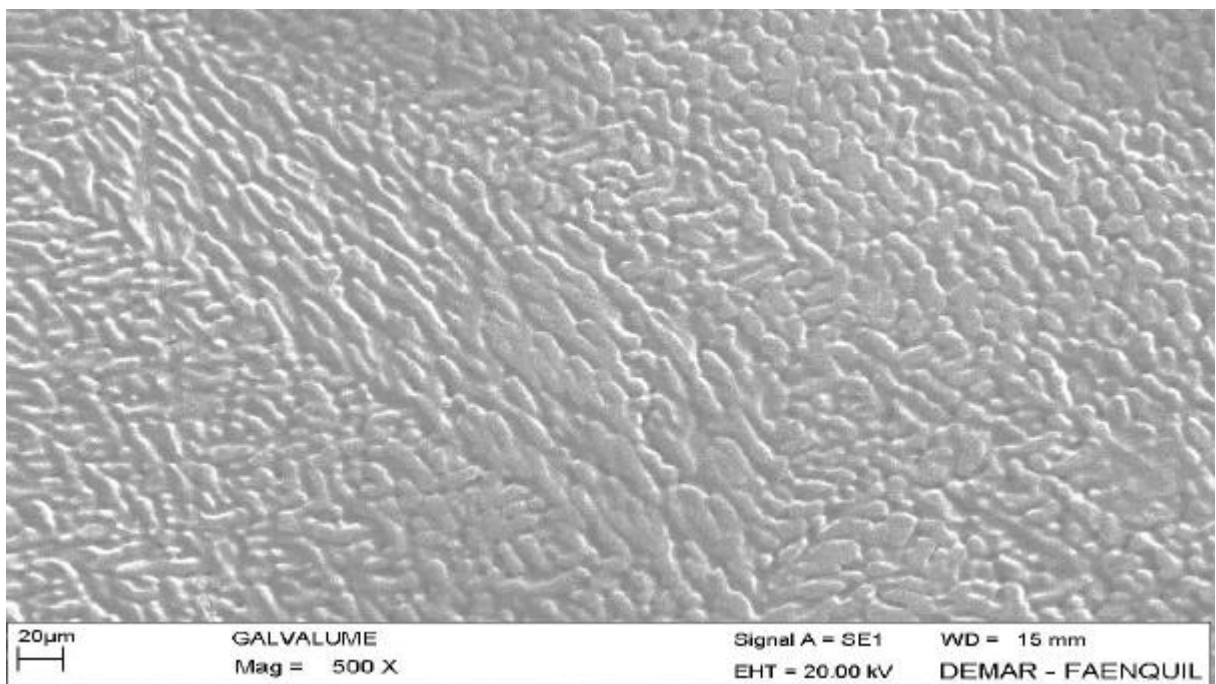
**Figura 16** - EDS da superfície frontal da chapa zincada

### 3.1.3 Chapa de aço revestida com Galvalume®

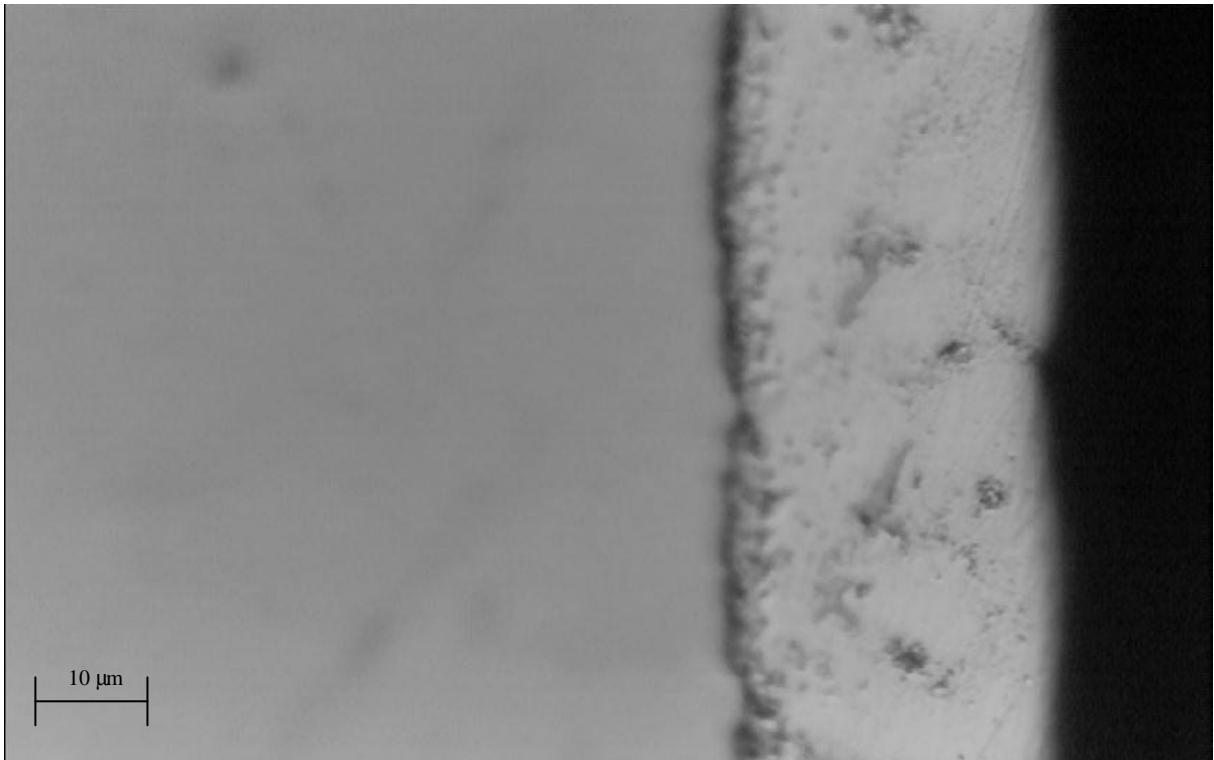
As Figuras 17, 18, 19 e 20 permitem uma apreciação do revestimento formado sobre a chapa de aço.



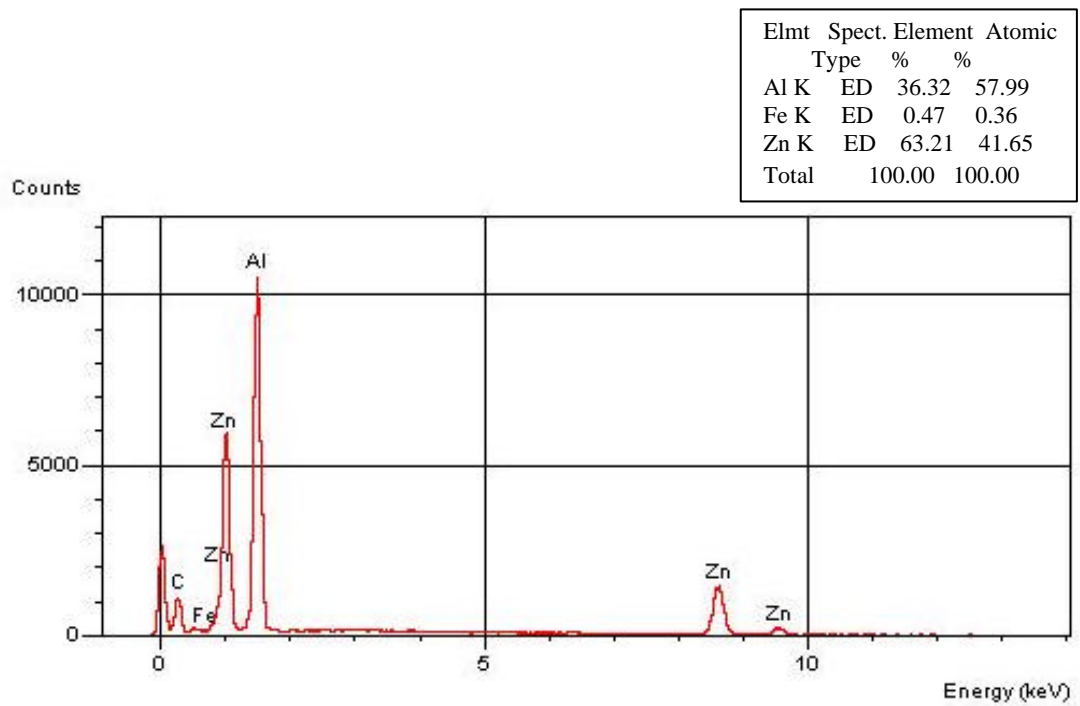
**Figura 17** - Micrografia óptica da superfície frontal da chapa com Galvalume®



**Figura 18** - Micrografia eletrônica da superfície frontal da chapa com Galvalume®



**Figura 19** - Micrografia óptica do perfil da chapa com Galvalume®



**Figura 20** - EDS da liga Galvalume®

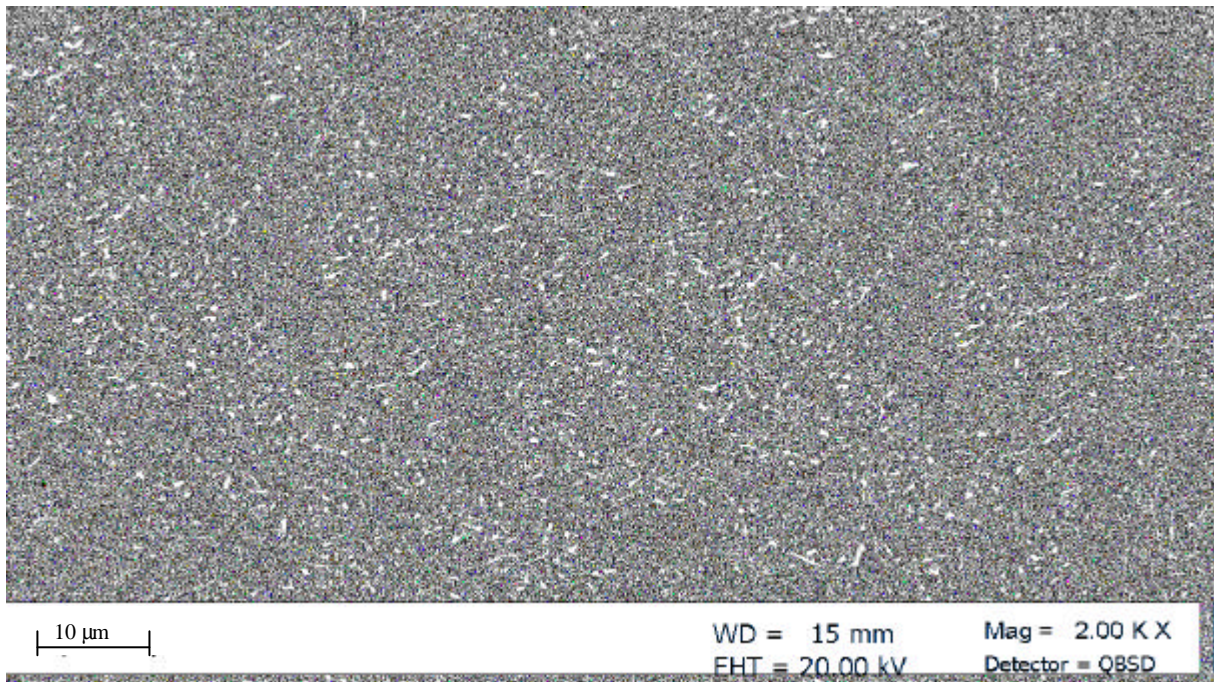
A Figura 17 demonstra uma superfície reticulada e aparentemente mais constante em relação aos revestimentos obtidos por eletrozincagem e imersão a quente, Figuras 7 e 12 respectivamente, apesar de fornecer uma visão de grandes exposições do substrato nas regiões inter-reticuladas. A Figura 18 mostra uma superfície com relevo mais uniforme e bem definida, quando também comparada com as Figuras 9 e 13.

A especificação técnica desta chapa forneceu o valor de  $75 \text{ g m}^{-2}$  de revestimento da liga Galvalume® por face da chapa. Na Figura 19, pode-se verificar a existência da camada de Galvalume® sobre a chapa. A medida da espessura deste revestimento, também foi realizada segundo métodos de processamento e análise de imagens citados anteriormente. O valor encontrado foi  $19,09 \mu\text{m}$  que equivale a  $71,66 \text{ g m}^{-2}$  por face da chapa e é oriundo de uma média de 10 medidas diferentes.

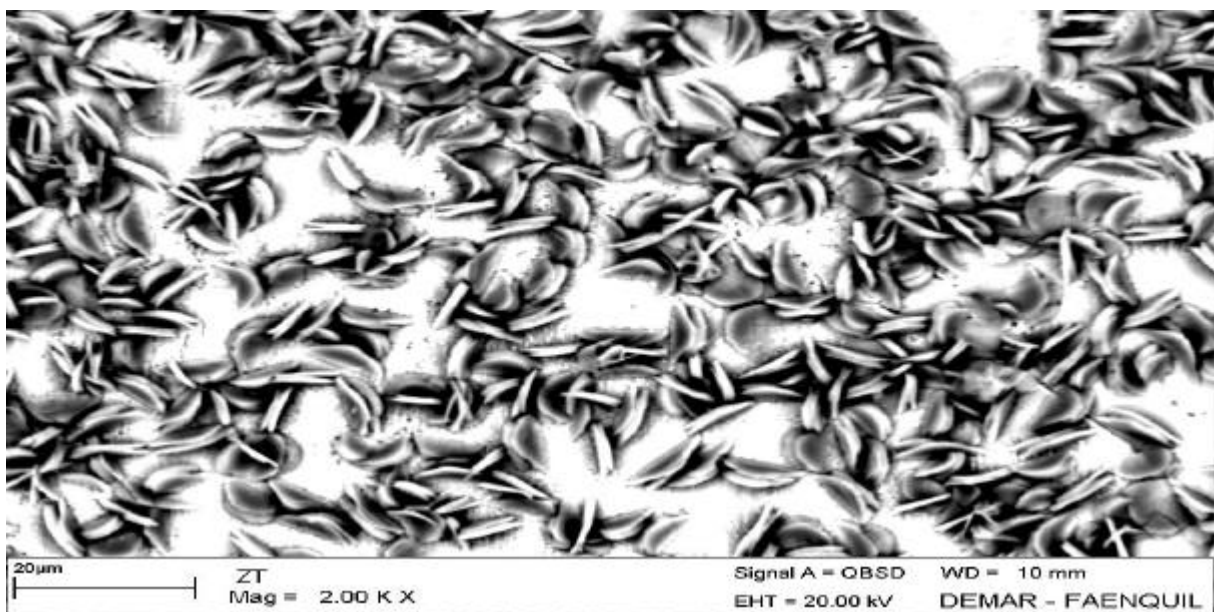
Conforme a literatura mencionada na parte introdutória deste trabalho, a liga Galvalume® é constituída de cerca de 55% de alumínio, 43% de zinco e 2% de outros elementos. A análise por EDS, Figura 20, permitiu uma boa verificação dos principais constituintes dessa liga, sendo encontrado no EDS aproximadamente 58% de alumínio e 42% de zinco.

#### **3.1.4 Chapas fosfatizadas**

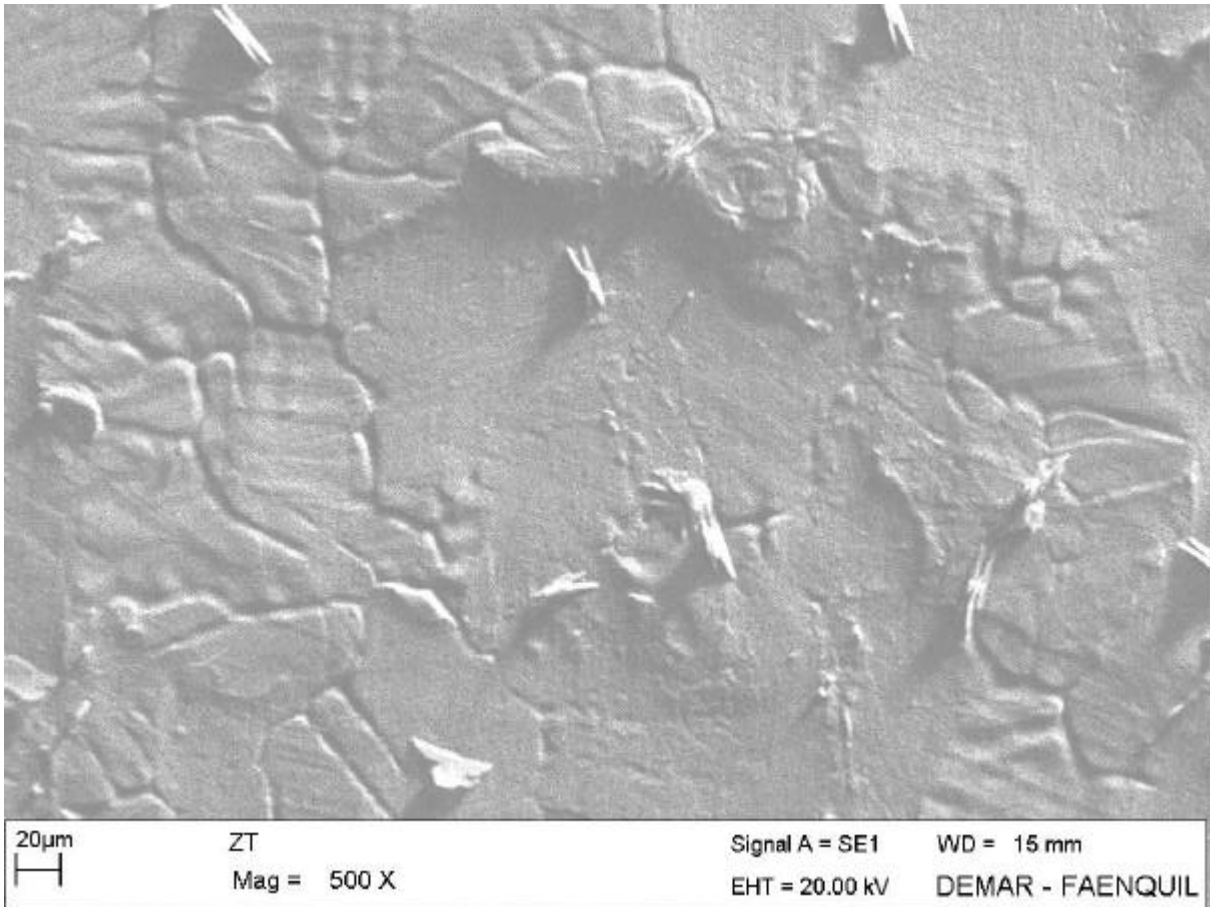
As Figuras 21, 22 e 23 mostram a superfície da chapa eletrozincada fosfatizada a partir dos banhos bi-catiônico, tri-catiônico e tri-catiônico OGC respectivamente. Pode-se observar na Figura 21, que o fosfato bi-catiônico em utilização vigente no processo da TEKNO, recobriu quase que totalmente a superfície com grãos de fosfatos bastante finos formando então uma camada relativamente compacta. A Figura 22, por sua vez, revelou uma camada superficial de fosfato entrelaçada com grãos maiores que na Figura 21. A Figura 23 revelou uma superfície não coberta ou ao menos quase não coberta pela camada de fosfato, pois se pode praticamente contar os grãos de fosfatos formados na superfície da chapa. Nota: Para as chapas fosfatizadas não se demonstrou imagens por microscopia ótica devido a dificuldade de se identificar o revestimento causada por não se conseguir um bom foco e conseqüentemente ajuste da imagem.



**Figura 21** - Micrografia eletrônica da superfície frontal da chapa eletrozincada fosfatizada com banho bi-catiônico



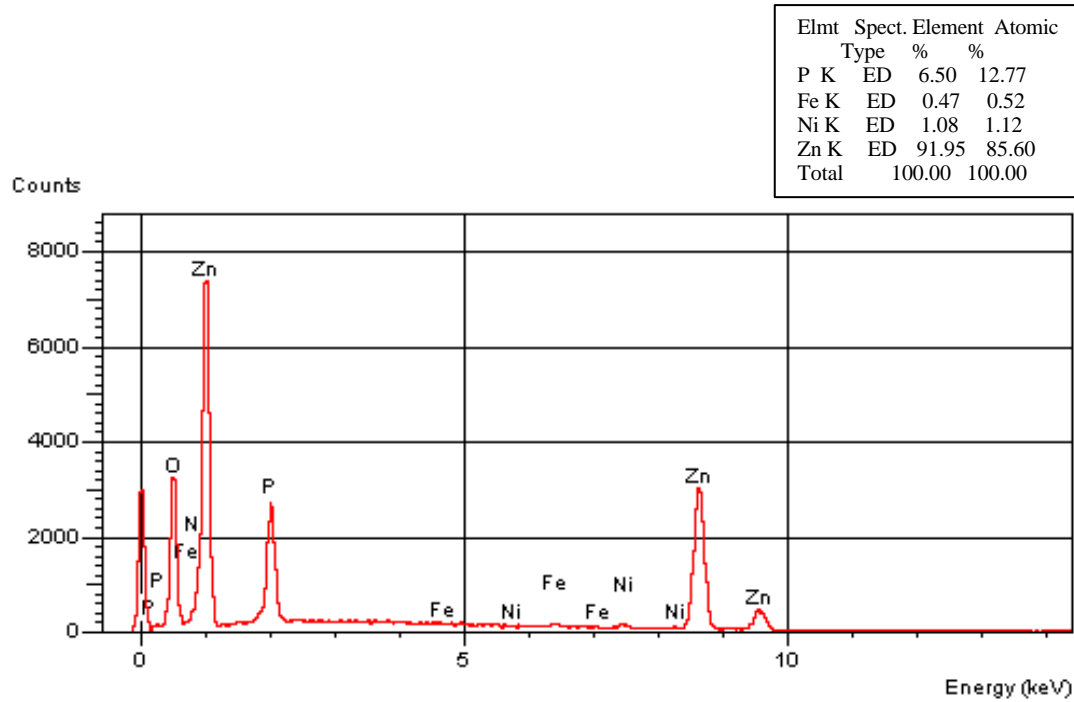
**Figura 22** - Micrografia eletrônica da superfície frontal da chapa eletrozincada fosfatizada com banho tri-catiônico



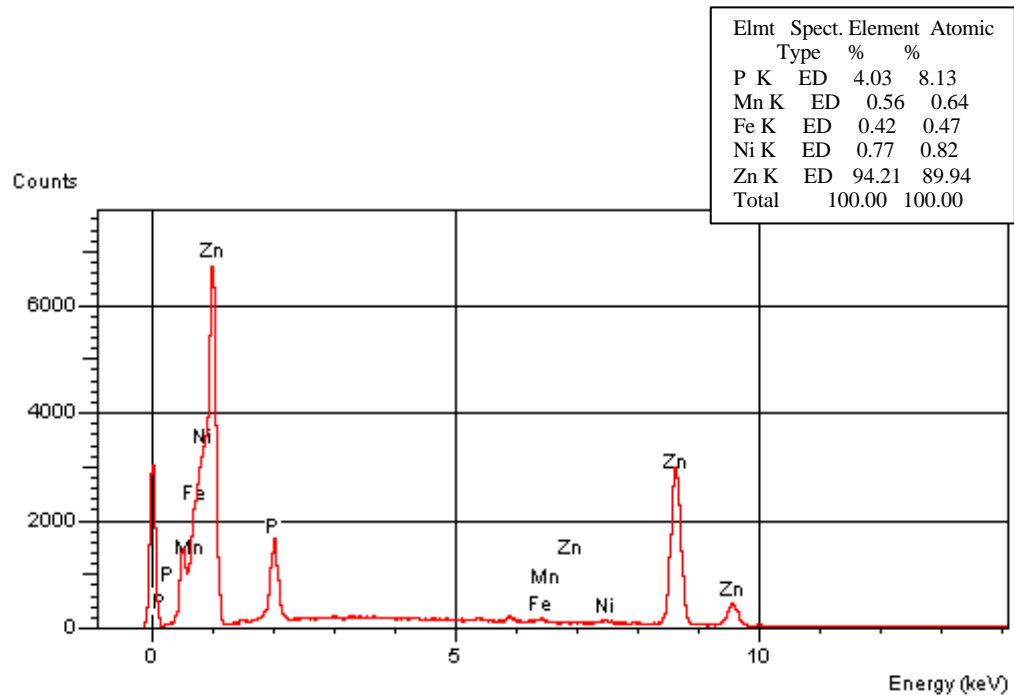
**Figura 23** - Micrografia eletrônica da superfície frontal da chapa zincada fosfatizada com banho tri-catiônico OGC

A fim de identificar os elementos constituintes nas camadas fosfatizantes formadas a partir de cada banho, realizou-se análises de EDS. Estas análises estão representadas nas Figuras 24, 25 e 26 e, com essas análises, foi possível comprovar a existência dos principais elementos químicos constituintes em cada camada e esperados teoricamente.

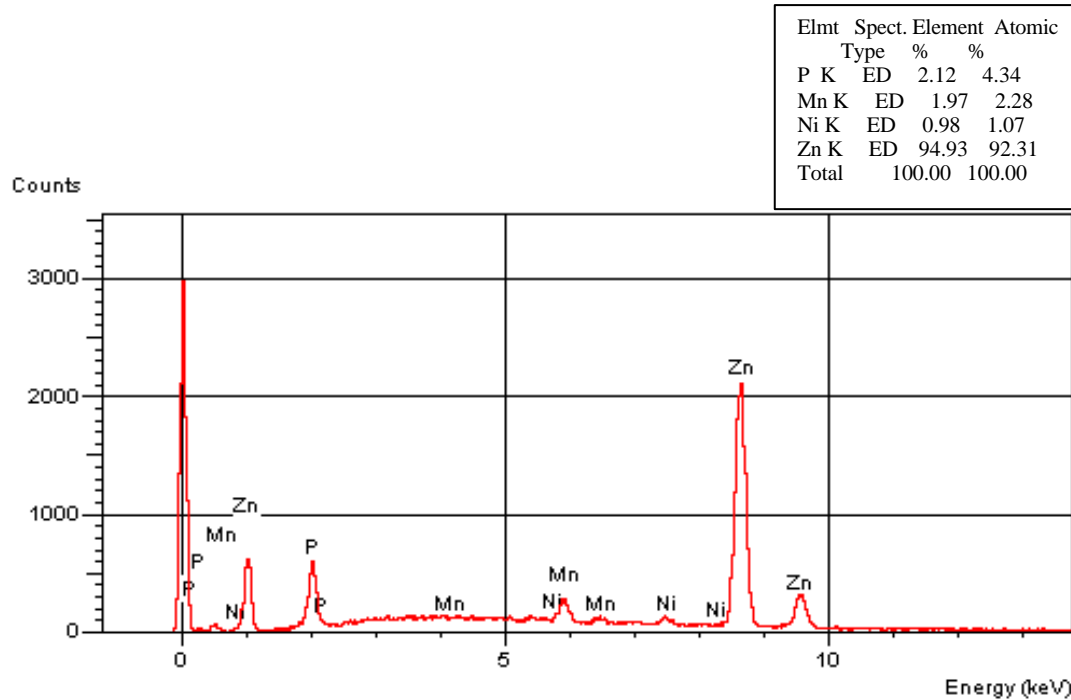
Nas Figuras 24, 25 e 26, nas tabelas anexas no canto superior direito dos gráficos, é possível apreciar-se as concentrações de cada elemento encontradas pelo equipamento.



**Figura 24** - EDS da camada fosfatizante formada a partir do banho bi-catiônico.



**Figura 25** - EDS da camada fosfatizante formada a partir do banho tri-catiônico



**Figura 26** - EDS da camada fosfatizante formada a partir do banho tri-catiônico OGC

Conforme citado anteriormente, a análise das quantidades de cada elemento das camadas formadas permite fazer uma analogia com relação à camada mais recoberta visualmente, conforme Figura 21. Pode-se verificar que a quantidade atômica do elemento fósforo (P) é maior na chapa fosfatizada com o banho bi-catiônico, Figura 24, o que obviamente representa maior formação de fosfatos duplos, sendo estes de zinco e níquel e possivelmente uma pequena porção de zinco e ferro. A grande porção de zinco mostrada na amplitude da intensidade dos picos nos EDS, provavelmente representa em sua grande maioria, o próprio zinco metálico depositado na superfície da chapa. Na Figura 25, presume-se a formação discreta de fosfato de zinco e fosfatos duplos de zinco e níquel, zinco e ferro e zinco e manganês de acordo com as concentrações encontradas. Já na Figura 26 é possível notar um aumento na porcentagem atômica dos elementos Níquel e Manganês apesar da redução do elemento fósforo.

A determinação da espessura das camadas formadas foi feita por meio de método vigente na TEKNO, ME-CO-01-268, que consiste em determinar o peso da camada de fosfato, em  $\text{mg.ft}^{-2}$ , formada nas duas faces da chapa por imersão de um corpo de



prova nas dimensões 10x10 cm numa solução decapante de dicromato de amônio e hidróxido de amônio por 5 minutos. Os valores obtidos e convertidos são mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Espessura das camadas fosfatizantes determinadas por decapagem.

Chapa	Unidade	Banhos Fosfatizantes		
		Bi-Catiônico	Tri-Catiônico	Tri-Catiônico OGC
Eletrozincado	mg ft <sup>-2</sup>	217	174	155
	g m <sup>-2</sup>	2,17	1,74	1,55
Zincado	mg ft <sup>-2</sup>	201	199	120
	g m <sup>-2</sup>	2,01	1,99	1,20

Com base nos valores extremamente baixos demonstrados acima, pode-se explicar o motivo pelo qual a espessura do revestimento de fosfatos não foi determinada pelo método microscópico, uma vez que por este método seria bastante difícil determinar essa espessura por se tratar de revestimentos que não têm linha de demarcação bem definida o que ocasionaria numa difícil identificação da camada de fosfato por técnicas de processamento e análise de imagens.

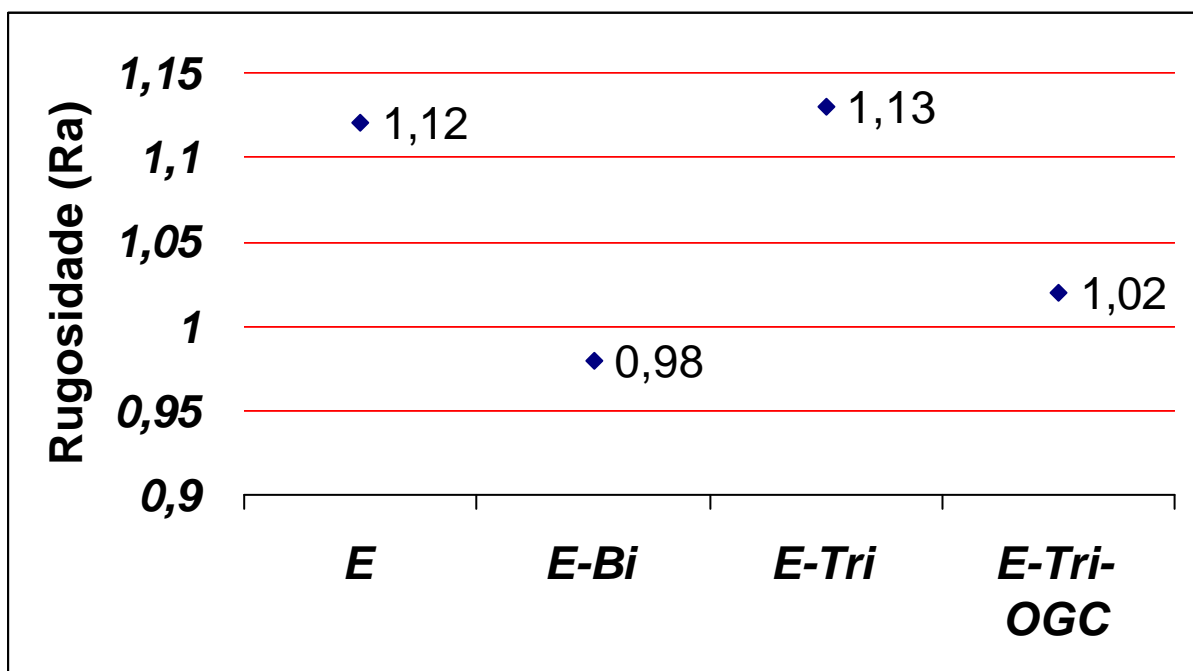
Observando os valores referidos na Tabela 2, pode-se notar camadas mais espessas formadas a partir do banho fosfatizante bi-catiônico, vigente na TEKNO. O banho tri-catiônico mostrou também um bom recobrimento em relação ao banho vigente, entretanto o banho tri-catiônico OGC demonstrou uma redução considerável na espessura de revestimento também em relação ao banho vigente.

Alguns valores e algumas figuras referentes a chapa eletrozincada e zincada minimizada, não foram apresentados neste item de maneira separada, a fim de evitar-se repetição das imagens e dados demonstrados, pois os valores e figuras demonstrados foram adotados como os mais representativos para ambas chapas, uma vez que apesar do processo de zincagem ser diferente, o revestimento final para estas chapas foram sempre constituídos por zinco e, sendo assim, os banhos fosfatizantes praticamente se comportaram de forma idêntica em ambas chapas no caso da caracterização metalográfica superficial.

### 3.1.5 Rugosidade e dureza Vickers

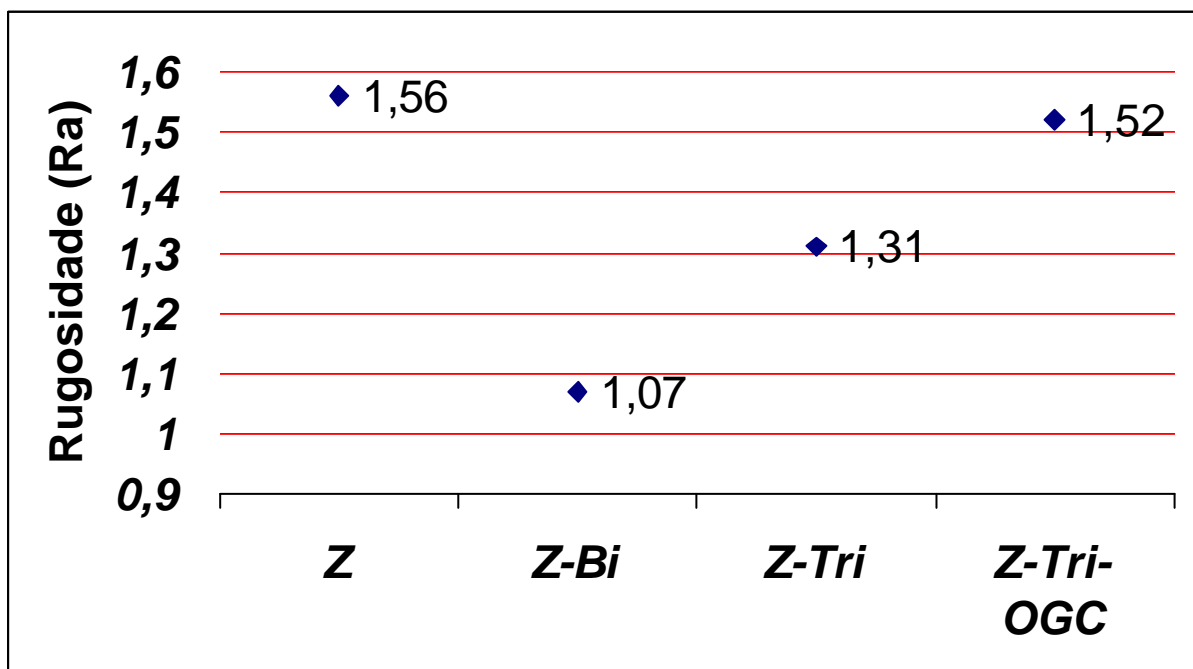
Conforme observado anteriormente nos itens 3.1.1 a 3.1.4 a superfície frontal das chapas apresentaram, visualmente, relevos bastante diferentes uns dos outros, sendo assim, medidas da rugosidade dessas superfícies se fizeram necessárias, a fim de comprovar essas diferenças visuais e de identificar possíveis variações nas rugosidades em função das camadas de fosfatos aplicadas sobre as chapas, uma vez que segundo a ABNT/NBR 6405 (1980) a rugosidade tem influência no comportamento das superfícies quanto à corrosão e aderência da pintura.

Os valores encontrados são demonstrados nas Figuras 27 e 28 para a chapa eletrozincada e zincada, respectivamente. A rugosidade da chapa revestida com Galvalume® foi efetuada segundo parâmetros aplicados para as demais chapas, contudo como a chapa com Galvalume® não foi fosfatizada, não houve outros valores médios para plotagem de um gráfico comparativo, conforme Figuras 27 e 28, então o valor Ra para o Galvalume® é apenas mencionado, sendo este de 1,23.



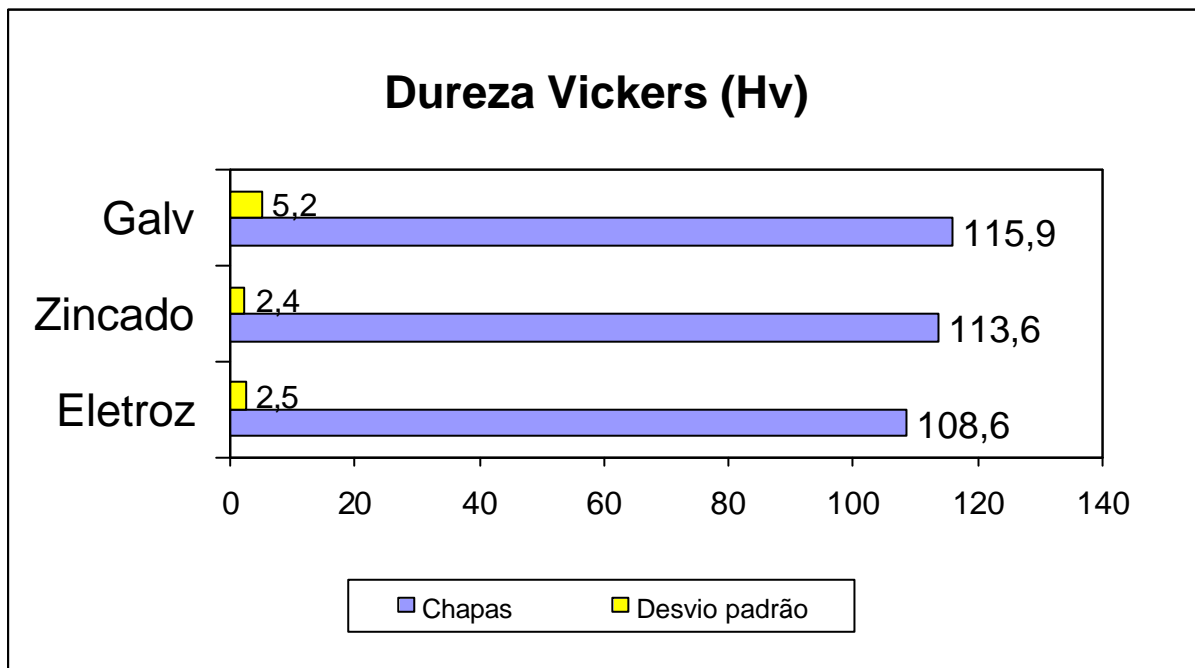
**Figura 27** – Rugosidade da chapa eletrozincada

Os resultados de rugosidade demonstrados na Figura 27 apontam uma redução na rugosidade superficial de 12,5% com a aplicação do banho fosfatizante Bi-catiônico em relação à chapa somente com revestimento de zinco. Certamente este resultado está vinculado a camada de fosfatos formada de grãos finos, Figura 21 e que aparentemente equalizou boa parte do relevo descontínuo observado nas Figuras 7 e 9. Quanto à rugosidade apresentada para a chapa eletrozincada fosfatizada com o banho tri-catiônico, pode-se notar um valor próximo da chapa tal qual. Isso provavelmente está vinculado com os grãos maiores formados na camada fosfatizante que podem contribuir para variações na rugosidade. Uma redução na rugosidade de aproximadamente 9% também pode ser observada com a aplicação do banho fosfatizante tri-catiônico OGC, fato este que também deve ser atribuído a deposição dessa camada de fosfatos e possivelmente a corrosão do zinco da superfície por conta do processo de fosfatização, que por ocorrer de forma supostamente controlada é possível que uma corrosão também controlada, isto é uniforme, ocorra minimizando a desuniformidade superficial uma vez que na Figura 23 não se nota um bom recobrimento pela camada de fosfatos.



**Figura 28** - Rugosidades da chapa zincada

Uma analogia semelhante ao comportamento dos banhos fosfatizantes na chapa eletrozincada, pode ser feita observando-se a Figura 28. A principal diferença pode ser notada na redução de aproximadamente 16% na rugosidade com a aplicação do banho tri-catiônico, o que não ocorreu na chapa eletrozincada com este banho. Essa redução certamente também está vinculada a camada fosfatizante formada, que tem as mesmas características na chapa eletrozincada, entretanto essa diferença possivelmente pode ser atribuída ao valor da rugosidade da chapa zincada que é cerca de 39% maior que a rugosidade da chapa eletrozincada, em função do substrato parecer estar muito mais exposto, conforme Figura 13, que demonstra menor recobrimento superficial em relação à Figura 9.



**Figura 29** - Dureza das chapas

A Figura 29 demonstra os resultados de dureza Vickers. Pelos resultados médios obtidos, referentes a 6 ensaios para cada chapa, pode-se notar que as chapas apresentaram valores de dureza muito próximos, variando em +/- 5 HV 10/10 tomando a chapa zincada como referência. Apesar do aumento da dureza de forma direta com o aumento da camada de revestimento, conforme mostra a Figura 29, uma análise dos

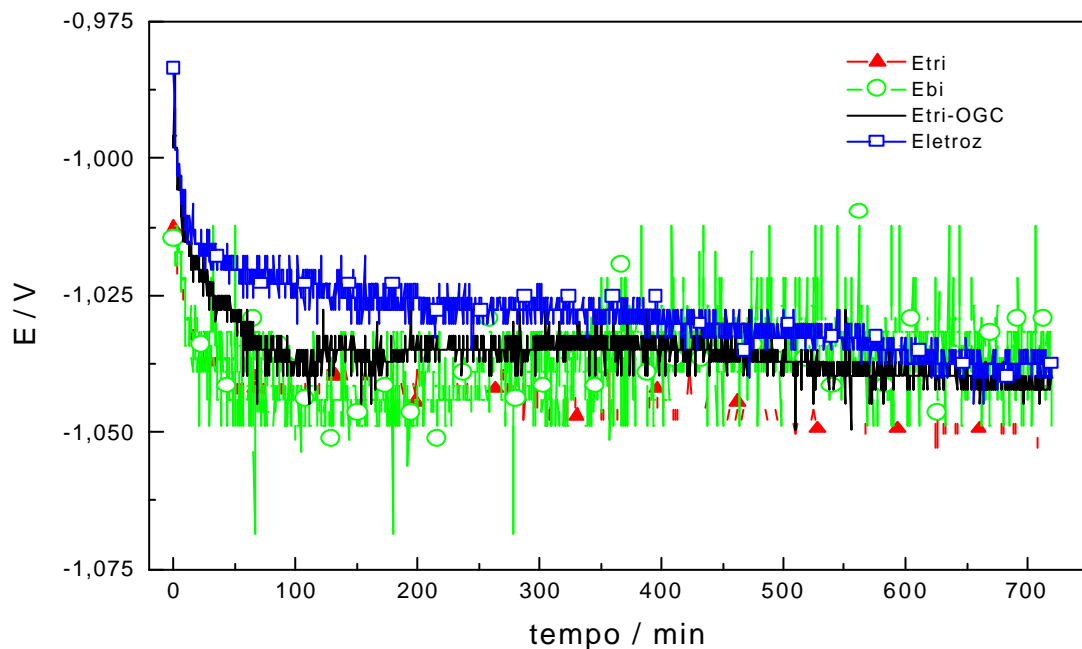
valores obtidos nas medidas individuais proporcionou uma visão mais ampla das durezas e devido estes valores serem muito próximos considerou-se que o valor médio de dureza para estas chapas é referente à dureza do aço, sendo os revestimentos pouco responsáveis pelo aumento da dureza das chapas, quando submetidos a uma carga de 10 kgf como neste caso.

### 3.2 Estudo Eletroquímico

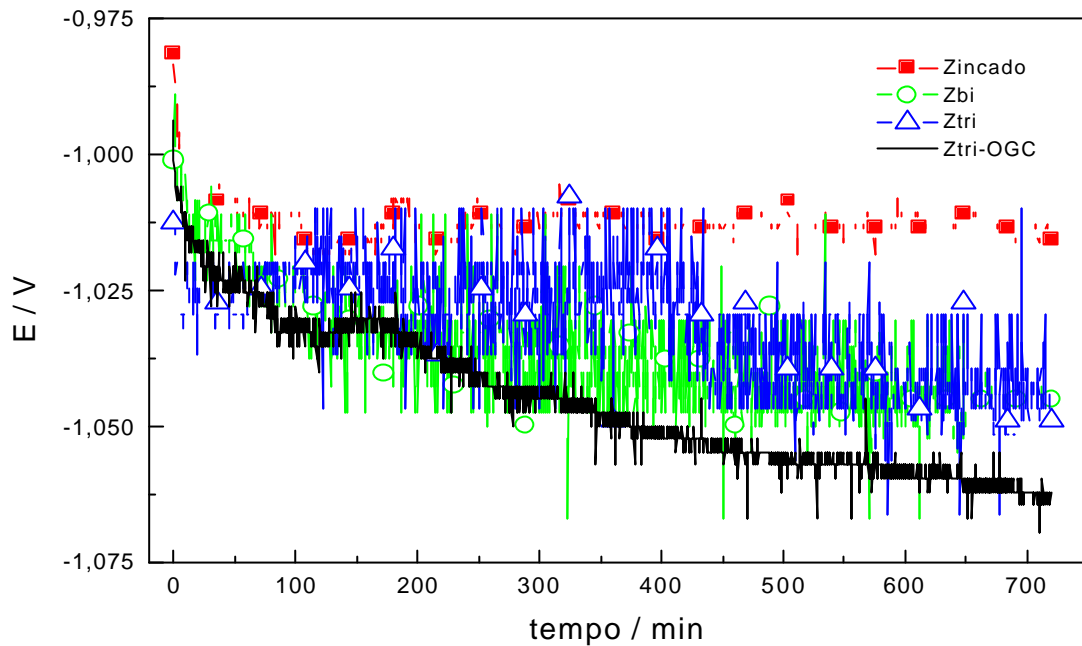
O estudo eletroquímico dos revestimentos foi realizado de forma sistemática, tentando atribuir respostas ao comportamento das chapas e revestimentos num mesmo meio corrosivo.

#### 3.2.1 Curvas de potencial vs tempo em circuito aberto

As Figuras 30, 31 e 32 mostram como o potencial de circuito aberto varia com o tempo.



**Figura 30** - Curvas potencial vs tempo em circuito aberto para a chapa eletrozincada.



**Figura 31** - Curvas potencial vs tempo em circuito aberto para a chapa zincada.

O objetivo desta técnica foi estudar a estabilidade do material metálico num meio aquoso eletrolítico, sem passagem de corrente elétrica, uma vez que, segundo a teoria, se um material metálico é imerso numa solução salina, o potencial ( $E$ ) varia com o tempo porque a solução está livre de íons do material e não se pode estabelecer imediatamente o equilíbrio termodinâmico. A corrosão gera esses íons e outros produtos formados a partir deles, que podem acumular-se na interface material/solução. Então se espera que o potencial alcance um valor estacionário quando algum produto da corrosão comece a precipitar sobre a superfície metálica, já que, nesse momento, a concentração de íons ficará constante num valor determinado pelo produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ). Em caso contrário, o potencial variará de forma que dependerá da velocidade de dissolução.

Observando-se as Figuras 30 e 31, pode-se notar que os ensaios foram monitorados por 12 horas, tempo suficiente para haver estabilidade de potencial. Uma análise das figuras permite apontar uma queda brusca no potencial, de  $-0,980$  V para cerca de  $-1,000$  V logo após a imersão (cerca de 1 minuto) das chapas eletrozincada e zincada sem e com fosfatos, com maior intensidade nas chapas sem fosfatos. A

explicação para esta súbita queda de potencial das chapas foi citada por Nakazato (1997) baseando-se em outros autores que associaram o potencial mais positivo no início do ensaio a um recobrimento da superfície zincada com óxido de zinco, pois esse metal reage espontaneamente com o oxigênio, mesmo sob baixas pressões parciais do gás e a temperatura ambiente para formar o ZnO. Desta maneira, no instante da imersão, o potencial (-0,980 V) mais nobre, é atribuído à superfície do metal recoberto com óxido que, em seguida, formará  $\text{Zn(OH)}_2$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em solução. Nas chapas fosfatizadas o efeito da formação da camada de óxido é minimizada devido ao recobrimento de fosfatos na superfície e também pelo fato das chapas serem ensaiadas logo após fosfatização.

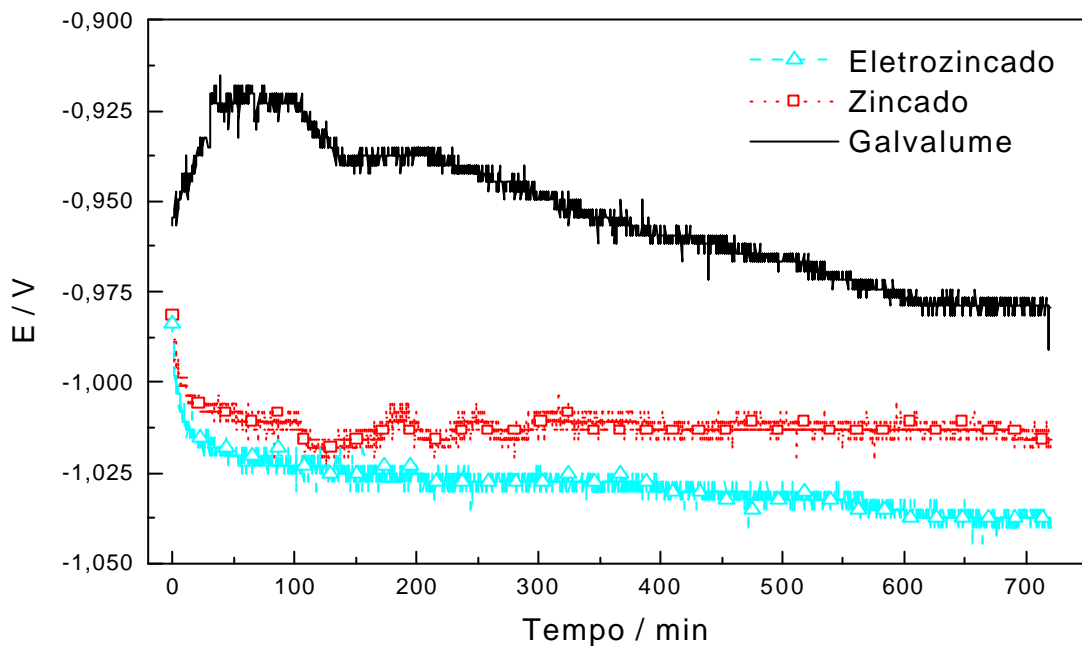
Um decréscimo no pH da solução eletrolítica, de 8,1 para cerca de 7,0 também foi constatada em todos os ensaios realizados e isso pode ser explicado, quimicamente e segundo Nakazato (1997) devido a formação de  $\text{Zn(OH)}_2$  que se forma após a oxidação do zinco e captura das hidroxilas da solução eletrolítica, com isso ocorrendo diminuição da concentração do ânion  $\text{OH}^-$  na solução.

Analisando as curvas referentes aos banhos fosfatizantes aplicados às chapas pode-se afirmar que os banhos fosfatizantes conferiram uma diminuição no potencial das chapas em todos os casos. Na chapa eletrozincada a diferença entre os fosfatos é discreta, reduzindo o potencial em cerca de 30 mV. Nesta chapa, o banho tri-catiônico foi o que proporcionou a maior diminuição de potencial em relação à chapa sem fosfato que tem um potencial de cerca -1,025 V e foi reduzido para cerca de -1,050 V em estabilidade.

Para a chapa zincada o banho que resultou em menor potencial foi o tri-catiônico-OGC que reduziu o potencial da chapa de cerca de -1,015 V para cerca de -1,067 V.

Outra observação importante pode ser feita acerca da oscilação das medidas, principalmente no caso das superfícies fosfatizadas. As superfícies zincadas têm uma oscilação de +/- 3 ou +/- 6 mV e as fosfatizadas oscilam em até 28 mV. Esta oscilação provavelmente está vinculada a um processo de corrosão localizada onde ocorre dissolução e passivação do metal, consecutivamente, por processos químicos.

Apesar dos banhos fosfatizantes reduzirem a nobreza da superfície, do ponto de vista da corrosão por sacrifício, os fosfatos se mostraram eficientes já que todos têm um potencial menor que o zinco, isto é, no caso de ataque da superfície, a corrosão deverá preferencialmente consumir a camada mais externa, no caso os fosfatos, depois o zinco e por último o aço.



**Figura 32** - Curvas potencial vs tempo em circuito aberto - comparação do comportamento das chapas sem fosfatos.

Na figura 32, comparando-se as chapas sem fosfatos com a chapa revestida com Galvalume®, esta se mostrou, no geral, mais nobre que as demais e também mostrou um comportamento inicial diferente, sendo este comportamento de enobrecimento da superfície, iniciando em cerca de -0,956 V atingindo -0,920 V após 34 minutos de imersão, permanecendo neste patamar até cerca de 100 minutos e então partindo em marcha decrescente até aparente estabilidade em potencial de -0,980 V.

De acordo com Panossian (2001) o alumínio, em meios altamente contaminados com cloretos, como no caso deste estudo, se comporta como revestimento de sacrifício, promovendo proteção catódica ao aço.



Kenny (1993) e Porter (1991), concluíram que a corrosão deste revestimento começa pela fase interdentrítica, rica em zinco, presente na camada do revestimento. Lin; Yang e Lee (1991) afirmaram que a corrosão da fase dentrítica, rica em alumínio, não ocorrerá até que toda a fase interdentrítica seja corroída.

Baseando-se nessas informações é possível esperar que este revestimento, no início se comportasse como o zinco e depois se comportasse como o alumínio. Um comportamento similar foi demonstrado por Fragata e Spengler (1995), que estudaram o comportamento do revestimento de Galvalume® comparado com o aço galvanizado ao longo de 200 dias em solução de NaCl  $10^{-3}$  mol/l e por Lin; Yang e Lee (1991), que estudaram em meio NaCl 5% a correlação da microestrutura com o comportamento eletroquímico do revestimento de Galvalume® produzido em laboratório, resfriado de formas diferentes (água ou ar frio). Uma análise, feita pelos autores, cita que a liga produzida em laboratório apresenta quatro períodos de variação, sendo o primeiro dentro de 15 dias onde o potencial aumentou de -1,090 para -1,060 V; o segundo período de variação ocorreu entre 16 e 26 dias com o potencial atingindo -0,980 V; o terceiro período de variação entre 26 e 39 dias com o potencial aumentando rapidamente para -0,750 V e o quarto período, entre 39 e 50 dias onde ocorreu um aumento do potencial para -0,715 V.

Este comportamento ao longo do teste fornece suporte e está de acordo com as afirmações anteriores com relação ao ataque inicial do revestimento pela fase rica em zinco, o que é demonstrado até o segundo período de teste e, logo em seguida, o ataque da fase rica em alumínio, demonstrado no terceiro e quarto período.

A continuação deste ensaio pode ser prevista com o posterior ataque ao substrato após a corrosão do alumínio do revestimento, fato este que é demonstrado por Fragata e Spengler (1995) ao longo de 200 dias de teste em solução  $10^{-3}$  mol/l, quando se iniciou a corrosão vermelha, o que indica a corrosão do ferro.

Após as análises de outros autores e observando-se novamente a Figura 37, pode-se atribuir o enobrecimento do revestimento, observado até os 100 primeiros minutos do ensaio, a camada de resina existente sobre o revestimento, uma vez que sem esta resina, o comportamento esperado seria de acordo com o ensaio observado por Lin; Yang e Lee (1991) e por Fragata e Spengler (1995). Pode-se presumir ainda

que, após 100 minutos de ensaio, esta camada de resina é destruída pelo ataque corrosivo e o potencial começa a atingir patamares referentes ao zinco e que, possivelmente, ter-se-ia um comportamento similar ao dos ensaios realizados pelos autores em 1991 e 1995, se o teste fosse prolongado por dias conforme o período estudado pelos autores.

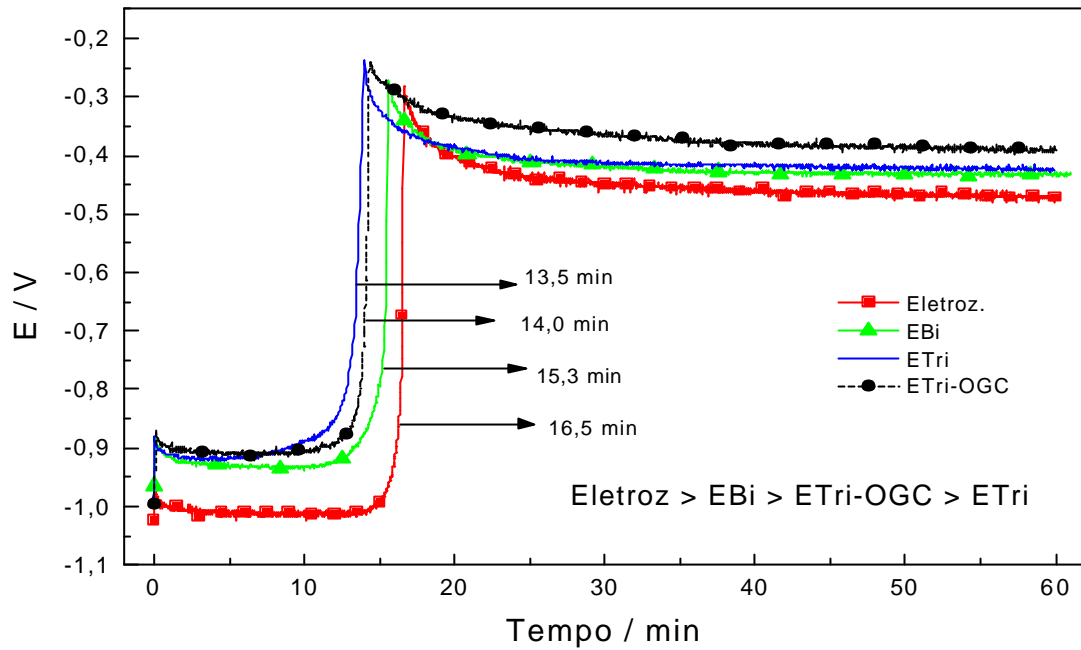
### **3.2.2 Curvas de potencial vs tempo com corrente controlada**

O principal objetivo destes ensaios galvanostáticos foi verificar a resistência a corrosão dos revestimentos, quando submetidos à corrente constante de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  a temperatura ambiente, a fim de prever o revestimento que mais protege o aço pelo efeito sacrifício.

Estes ensaios foram realizados inicialmente em correntes de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , no entanto devido a limitações na escala de tempo do equipamento potenciostato utilizado, não foi possível concluir as curvas com estas correntes.

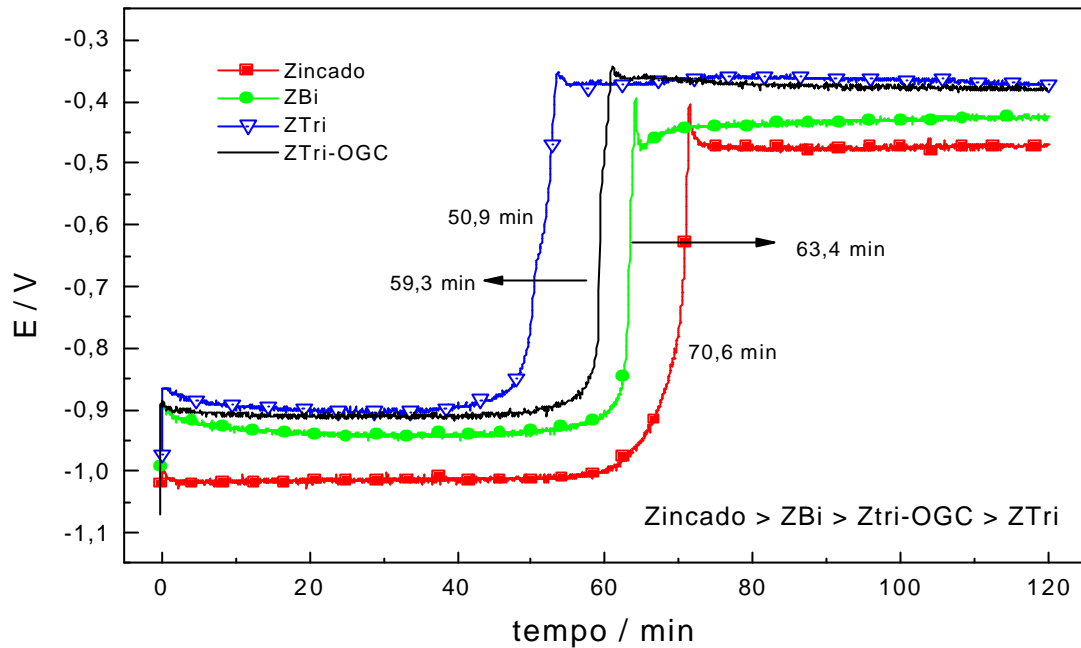
Através desta técnica também foi possível comprovar a “não existência” das fases de liga Fe-Zn em quantidades significativas, que são formadas no revestimento pelo processo de imersão a quente quando ocorre posterior tratamento térmico, de acordo com Silva; Costa e Lima Neto (2001) que concordam com Freire e Bresciani Filho (1988). A determinação da aparente “não existência” das fases de liga Fe-Zn neste revestimento se fez importante por que não obtivemos informação do processo de zincagem à que a chapa zincada minimizada, que nos foi fornecida, foi submetida, e tal constatação foi de vital importância para um bom entendimento e comparação dos revestimentos uma vez que tratando-se de um revestimento o qual apresenta as fases de liga descritas, este denomina-se comercialmente Galvannealed.

Nas Figuras 33, 34 e 35 pode-se observar e analisar o comportamento dos revestimentos.



**Figura 33** - Curvas potencial vs tempo em corrente controlada para a chapa eletrozincada

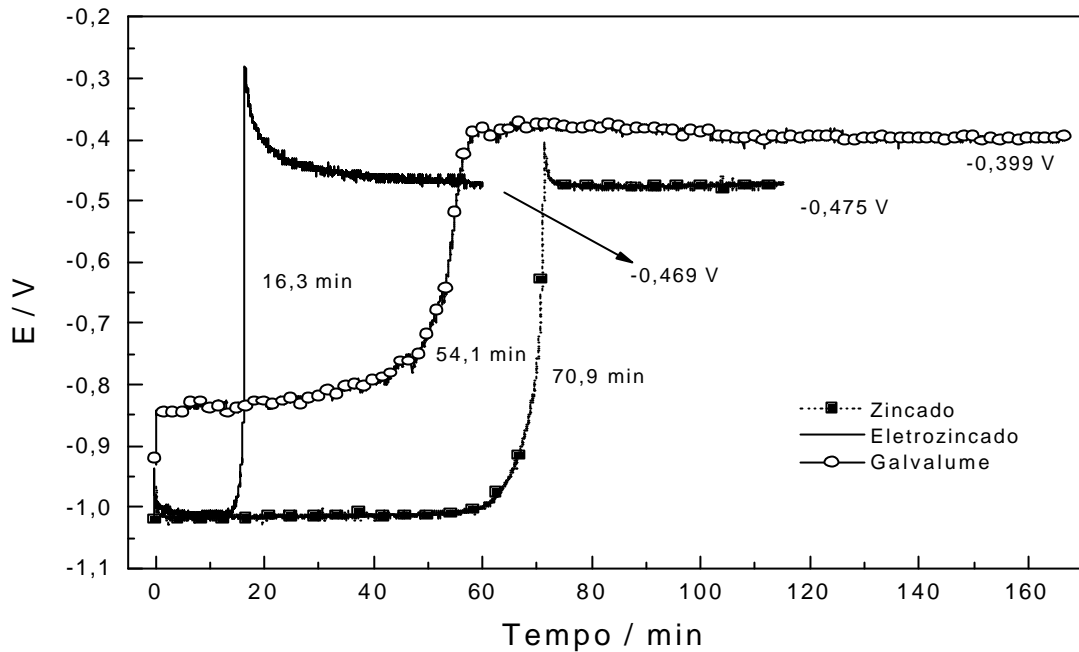
Nas Figuras 33 e 34 pode ser observado que os revestimentos de fosfatos deslocam os potenciais para valores mais nobres que os revestimentos de zinco, agora em cerca de 100 mV para a chapa eletrozincada e em cerca de 130 mV para a chapa zincada. A resistência a corrosão, em se tratando de proteção ao aço, pode ser avaliada conforme ordem de tempo em que os revestimentos suportaram até corrosão do substrato.



**Figura 34** - Curvas potencial vs tempo em corrente controlada para a chapa zincada

Na Figura 33 e 34, pode-se notar uma crescente ascensão em todos os casos, dos potenciais que correspondem aos revestimentos até a faixa de potencial entre 0,375 e 0,475 V que corresponde à corrosão vermelha ou ao substrato. Na Figura 34 nota-se ainda que a resistência dos revestimentos é de cerca de 4 vezes superior a resistência dos revestimentos da chapa eletrozincada, em se tratando de proteção do substrato. A espessura dos revestimentos nas chapas zincadas também foi comprovada como sendo maior que a da chapa eletrozincada, uma vez que, em consequência da maior espessura o tempo gasto para oxidar e dissolver o revestimento de zinco foi maior no caso das chapas zincadas.

Na Figura 35, tem-se um comparativo da resistência a corrosão proporcionada pelas chapas sem fosfatos. Neste caso é interessante notar que o Galvalume® praticamente se comportou como o alumínio e, conforme já mencionado, em meios alcalinos altamente contaminados com cloretos, o comportamento dessa liga como revestimento de sacrifício promovendo proteção catódica ao aço, já era esperado e por isso menos protetor que o aço zincado minimizado.

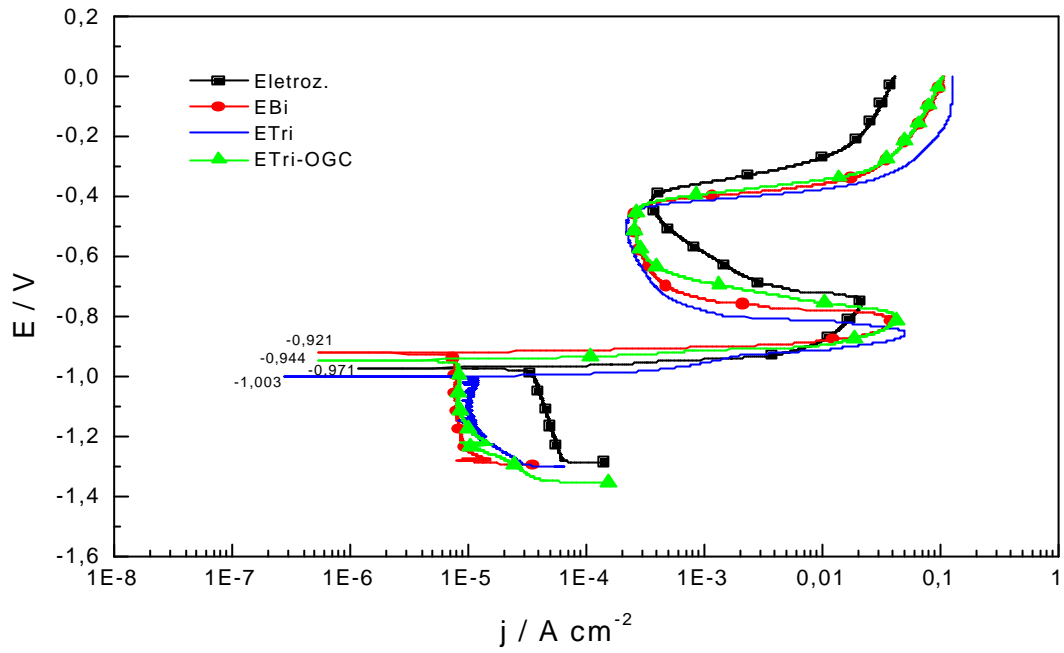


**Figura 35** - Curvas de potencial vs tempo em corrente controlada. Comparação do comportamento das chapas sem fosfatos.

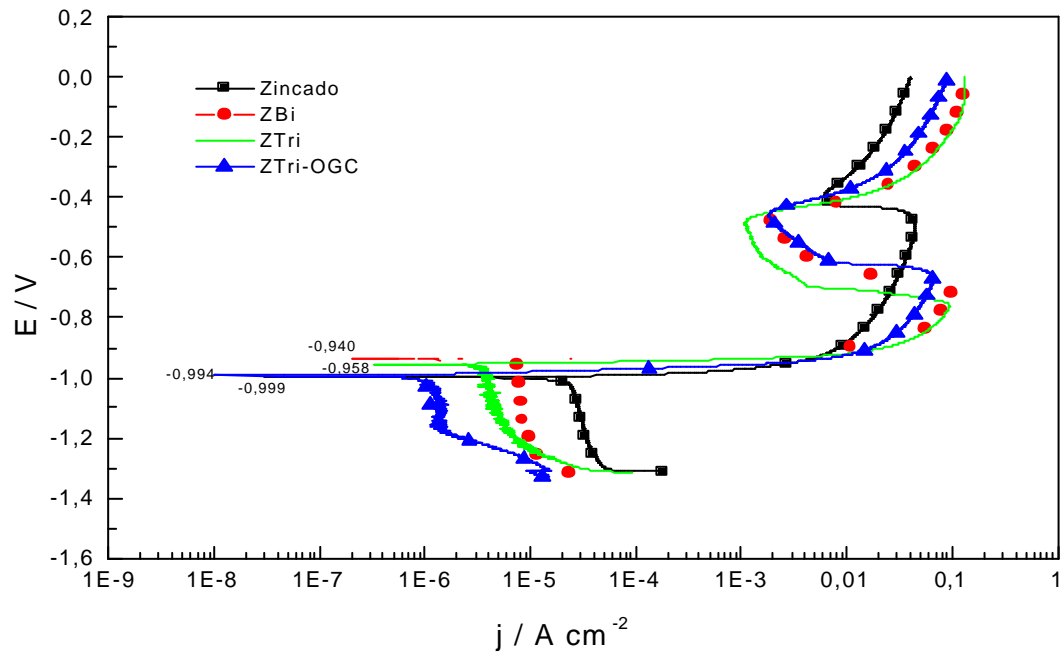
### 3.2.3 Curvas de polarização potenciodinâmica

O principal objeto da aplicação dessa técnica é estudar separadamente os processos de redução e oxidação dos revestimentos em todas as chapas. Neste estudo foi possível observar a corrosão ativa dos revestimentos e, através do  $E_{\text{corr}}$  de cada revestimento, foi possível também se estimar qual revestimento foi mais eficaz.

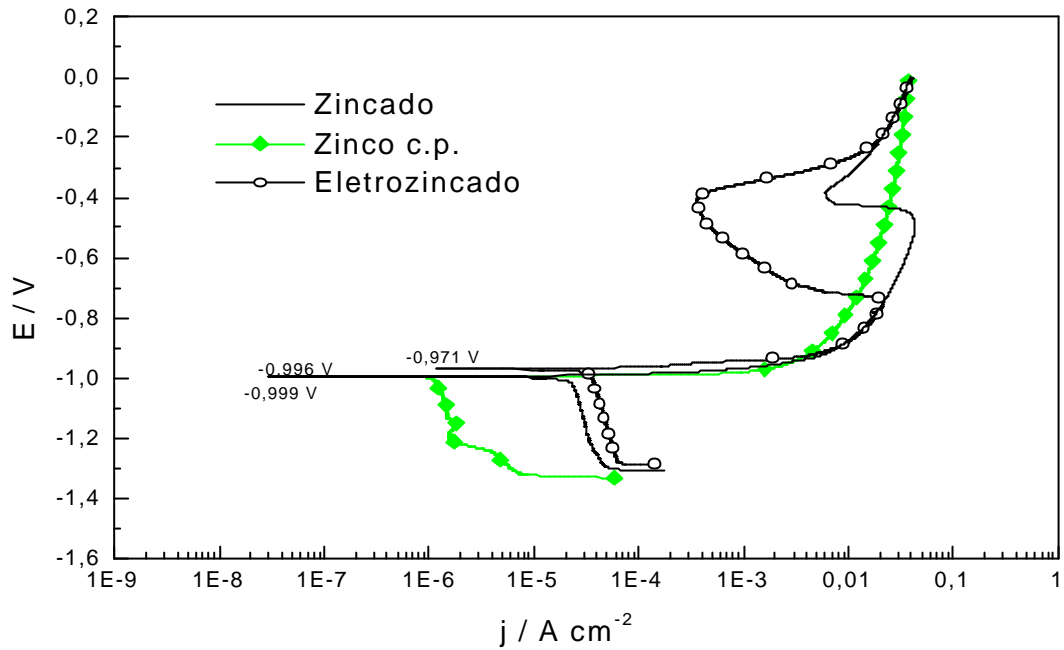
Nos ensaios realizados com esta técnica foram aplicados um potencial de  $0,333 \text{ mV s}^{-1}$  e o comportamento dos revestimentos podem ser observados nas Figuras 36 a 40.



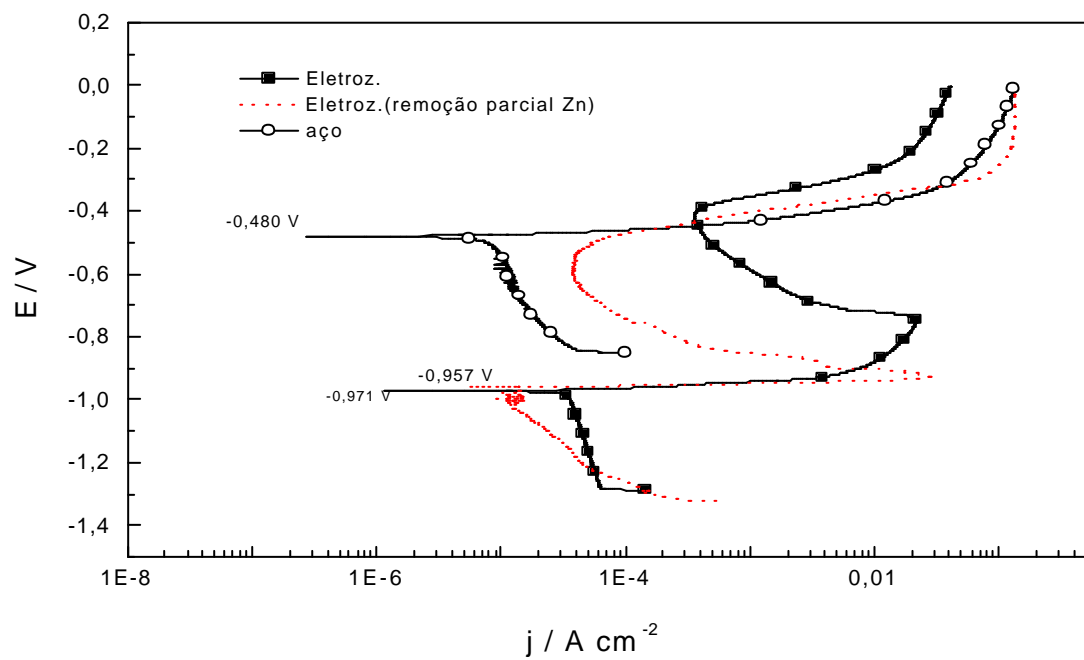
**Figura 36** - Curvas de polarização potenciodinâmica para a chapa eletrozincada



**Figura 37** - Curvas de polarização potenciodinâmica para a chapa zincada



**Figura 38** - Curvas de polarização potenciodinâmica das chapas revestidas em comparação com o zinco comercialmente puro



**Figura 39** - Curvas de polarização potenciodinâmica - comparativo com o aço sem revestimento e com a chapa com remoção parcial do zinco

Nas Figuras 36 a 38 pode-se observar curvas com regiões catódicas apresentando corrente limite de redução de oxigênio, sendo as superfícies fosfatizadas as menos eletroativas para a reação catódica, devido ao fato dos fosfatos serem essencialmente bons isolantes.

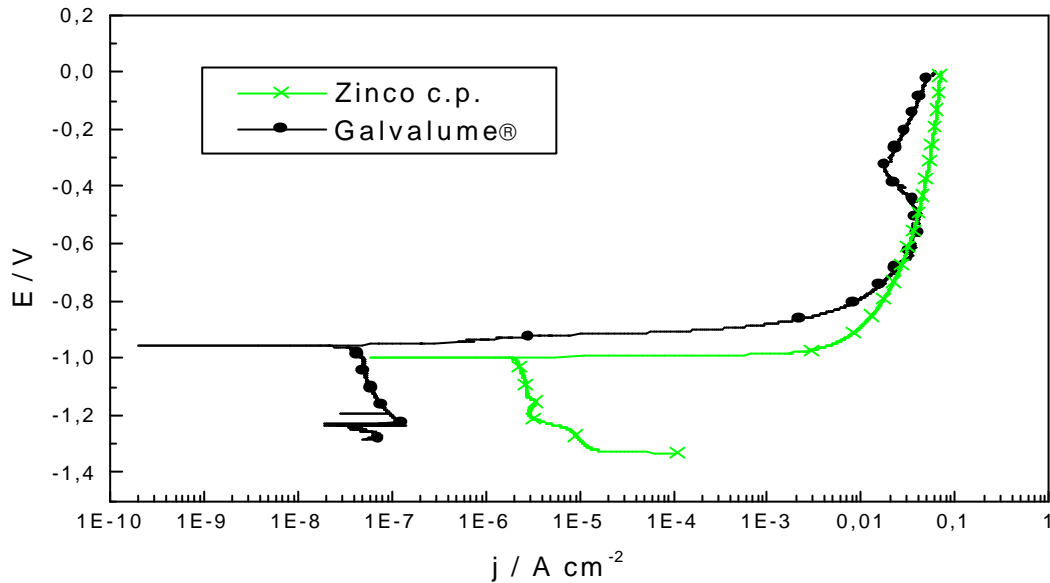
Após o potencial de corrosão, a região anódica é diferente em cada caso. A princípio pode-se atribuir as curvas apresentadas: pico de transição ativo-passivo ou grau de sensitização que, sabe-se, é proporcional à fração de área onde acontece a dissolução ativa do material; pode-se atribuir ainda tendências a passivação e ainda admitir que os fosfatos reduziram a área ativa do material, no entanto, uma análise das curvas do aço sem revestimento, do aço parcialmente recoberto com zinco e do zinco comercialmente puro (c.p.), Figuras 38 e 39 permite considerar um comportamento para as chapas zincadas como uma combinação do zinco c.p e do aço. Desta forma a chapa zincada, que comprovadamente promove maior proteção catódica ao aço, se comporta de forma mais próxima do zinco c.p. e o suposto pico de passivação, observado para estas chapas, na verdade trata-se da transição da corrosão do zinco ao substrato. O mesmo comportamento pode ser atribuído à chapa eletrozincada e pode ser visualizado na Figura 39, onde a corrosão do restante do zinco da superfície da chapa ocorre e, em seguida, ocorre a transição para a corrosão do substrato (ver como as com as curvas das chapas zincadas se aproximam do aço a medida que a quantidade de zinco diminui). Outro fator a ser considerado é que nenhum dos supostos picos de passivação, observados nas Figuras 36 a 38, ultrapassam densidades de corrente da ordem de  $10^{-4}$  A cm<sup>-2</sup>, quando é conhecido que picos de passivação estão na ordem de  $10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup>.

Em resumo, a avaliação dos revestimentos por esta técnica mostrou que os fosfatos, em todos os casos, provocaram diminuição na velocidade de redução de oxigênio e portanto, na velocidade de corrosão. O banho tri-catiônico, aplicado na chapa zincada, parece ter proporcionado uma corrosão mais lenta.

Na Figura 40, observa-se na região catódica no início da varredura, uma variação brusca de corrente, provavelmente devida a um aumento de área provocado pelo desprendimento da resina protetora. Posteriormente, a corrente estabiliza como resultado do controle difusional da reação catódica que acontece na fração de área



descoberta. Na região anódica observa-se dissolução intensa, similar ao comportamento da curva do zinco, indicando a oxidação preferencial do zinco no Galvalume®.

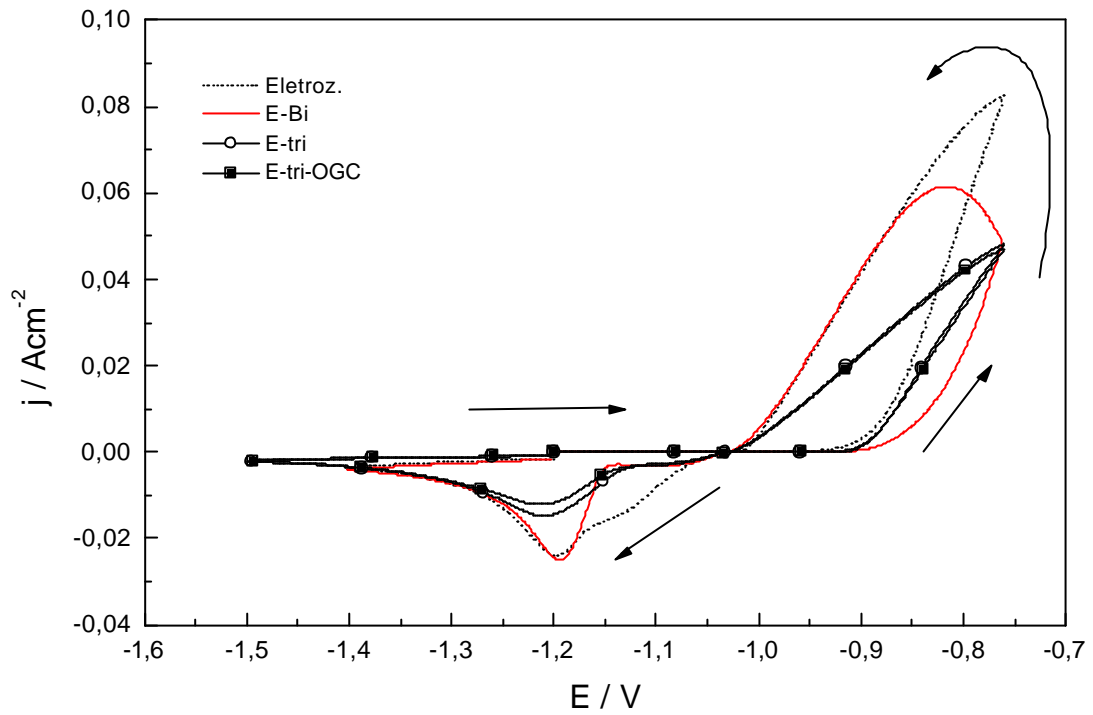


**Figura 40** - Curvas de polarização potenciodinâmica - Comparação do Galvalume® com zinco c.p.

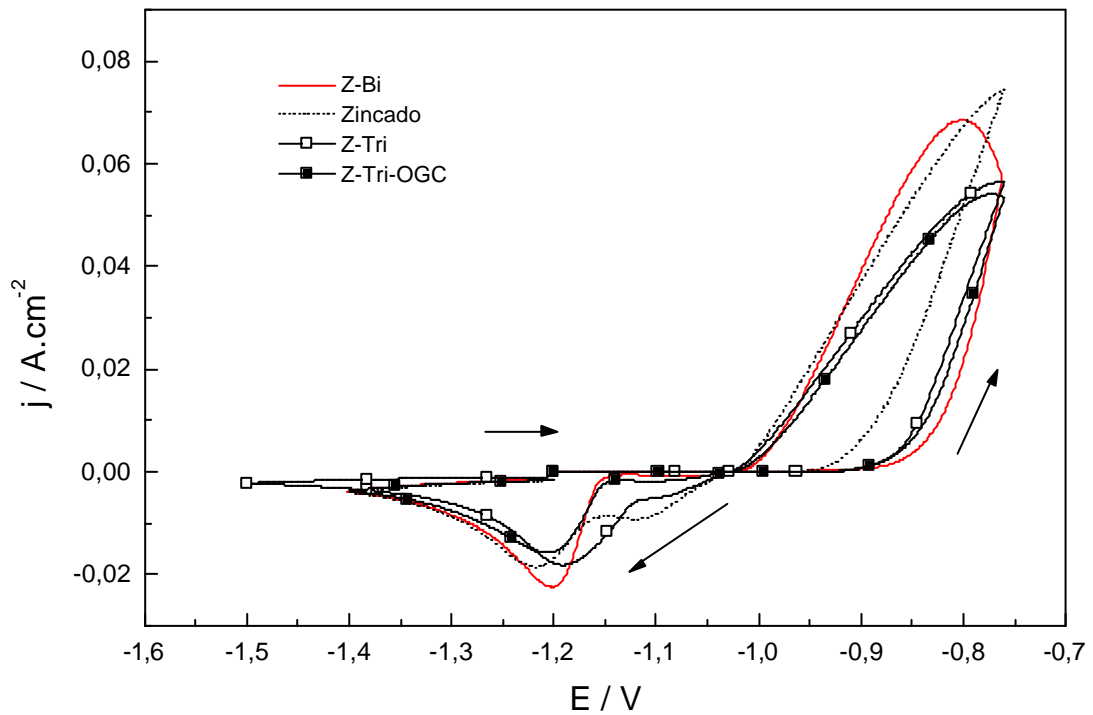
### 3.2.4 Voltametria cíclica

A aplicação dessa técnica possibilitou a caracterização dos processos de oxidação e redução, provenientes de cada revestimento estudado. A velocidade utilizada foi de 33 mV s<sup>-1</sup> num intervalo máximo de -1,5 a -0,76 V.

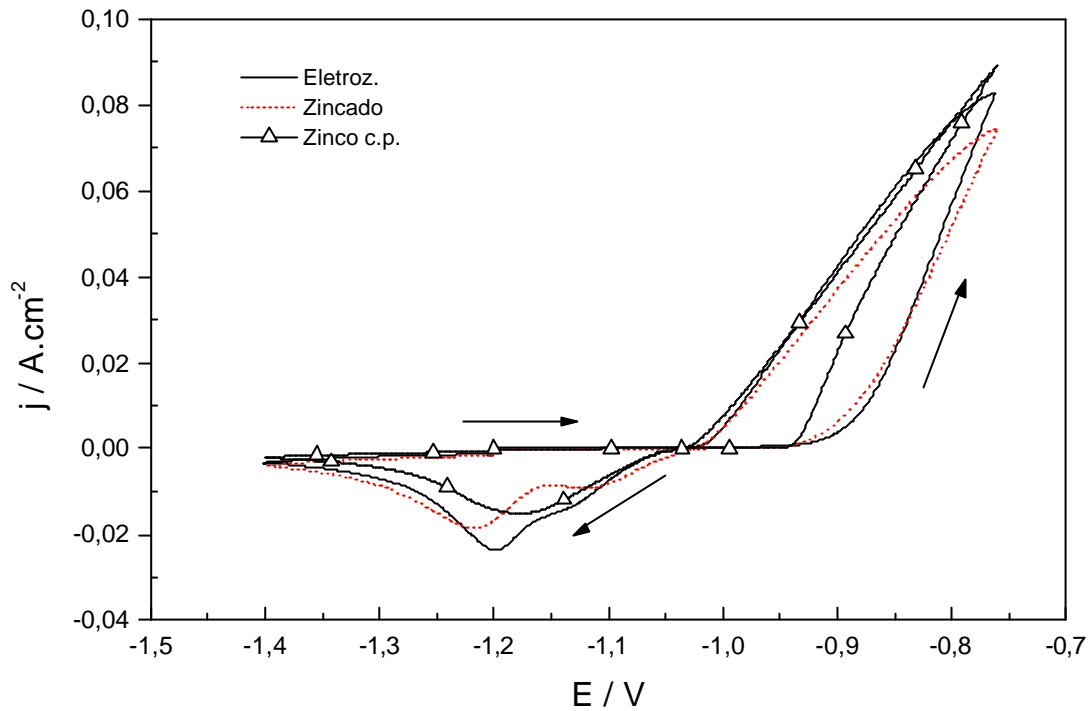
Nas Figuras 41 a 44 é possível visualizar e analisar os processos de cada revestimento.



**Figura 41** - Voltamograma cíclico para a chapa eletrozincada



**Figura 42** - Voltamograma cíclico para a chapa zincada

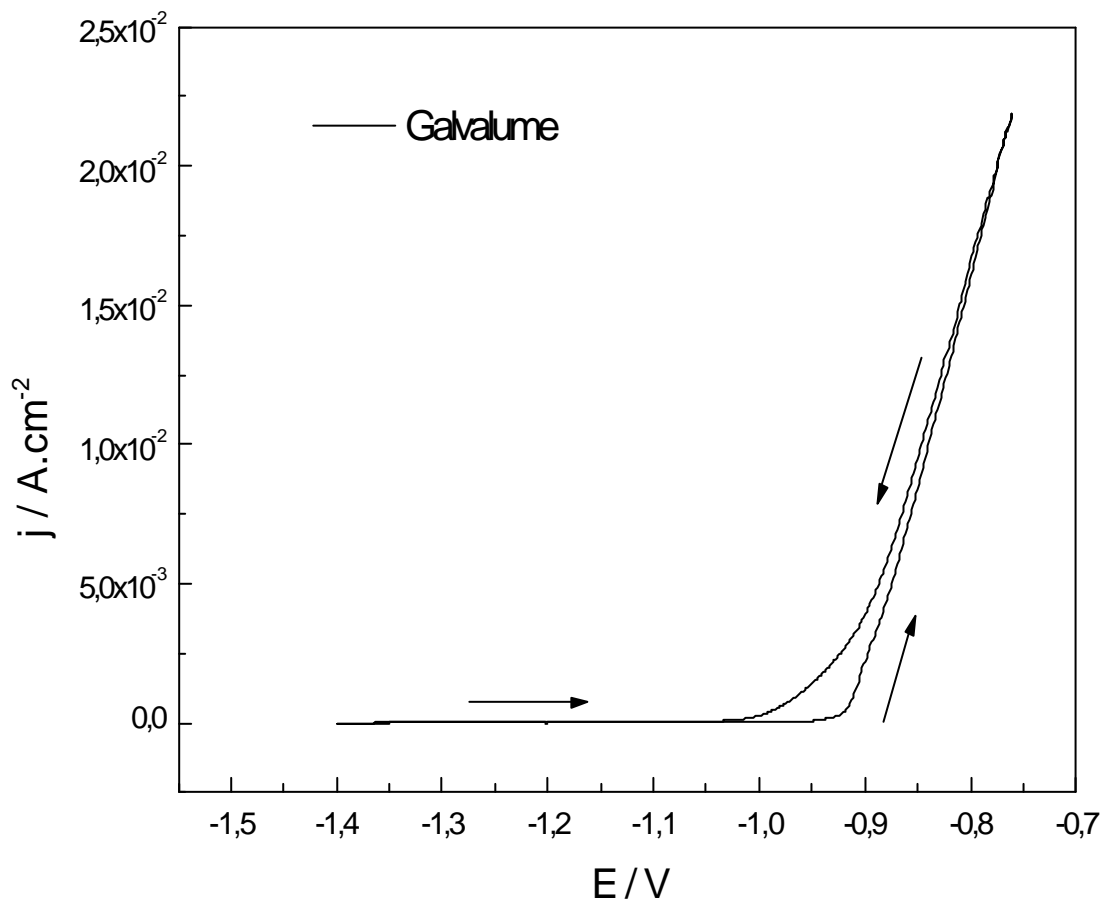


**Figura 43** - Comparação dos voltamogramas cíclicos das chapas com o zinco c.p.

Os voltamogramas cíclicos das chapas eletrozincada, zincada e das chapas fosfatizadas, Figuras 41 e 42, podem ser interpretados de forma semelhante com algumas características próprias de cada material. Estes exibem, durante a varredura em sentido crescente de potencial, uma região catódica onde acontecem as reduções da água e do oxigênio e uma região anódica, sem evidência de passivação conforme esperado, onde a densidade de corrente aumenta continuamente como consequência de um processo de oxidação do metal e desprendimento de oxigênio. Durante a varredura em sentido decrescente do potencial, nas chapas fosfatizadas com o banho bi-catiônico, a densidade de corrente aumenta espontaneamente de 0,057 para 0,069  $\text{A cm}^{-2}$  e, em seguida, diminui. Para os demais revestimentos, a densidade de corrente diminui monotonamente. Essa histerese pode ser associada com um processo de dissolução química acoplado à eletro-oxidação. Em seguida, analisando-se a região catódica verifica-se dois picos de redução consecutivos, estes localizados em aproximadamente -1,13 e -1,20 V, sendo o primeiro de menor intensidade e quase imperceptível nas fosfatizadas. Segundo Nakazato (1997); Assaf, El-Rehiem e Zaky

(1999) estes picos são resultados da redução de espécies solúveis de zinco formadas durante a dissolução do metal e o pico localizado a -1,13 V é mais evidente nas chapas sem fosfatos, devido ao filme de óxido de zinco que não está presente nas chapas fosfatizadas, conforme demonstrado anteriormente e que pode ser evidenciado na Figura 43.

O voltamograma cíclico da Figura 44 revela ausência de passivação, comportamento similar a muitas ligas de alumínio em meios aquosos aerados contendo cloretos, conforme Dutra; et al. (2000). Também não é notório processos de oxidação e redução do revestimento metálico, fato este que possivelmente está atribuído a existência da resina protetora na superfície e que não sofreu rompimento de acordo com a baixa densidade de corrente observada no ensaio.

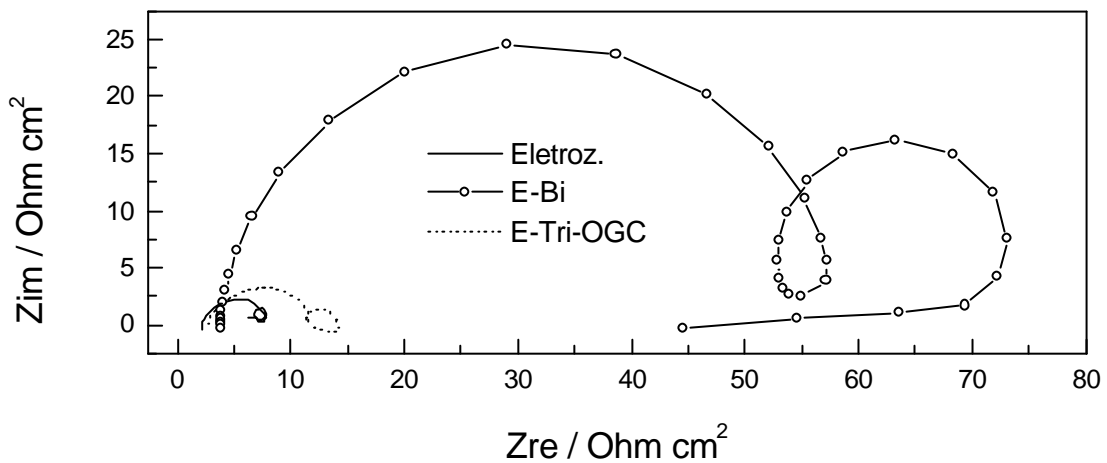


**Figura 44** - Voltamograma cíclico para o Galvalume®

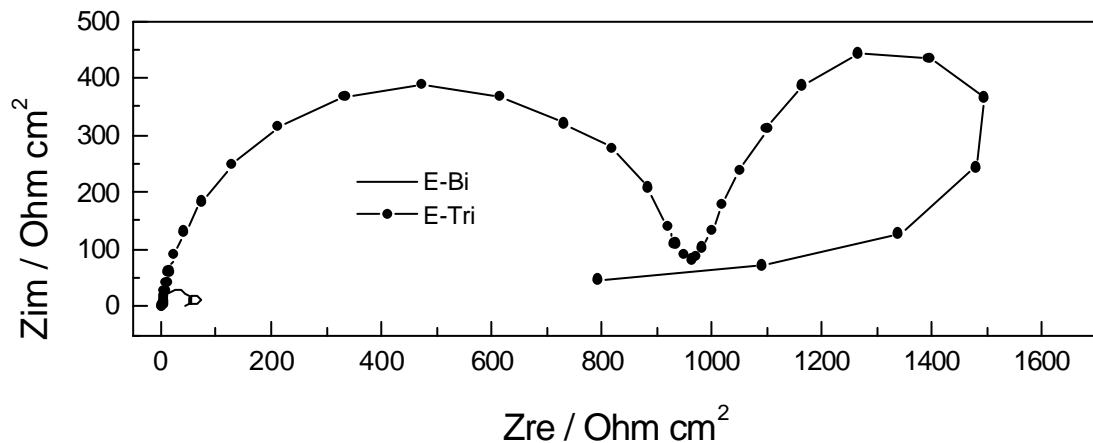
### 3.2.5 Curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Com as técnicas utilizadas até agora não foi possível determinar qual revestimento é realmente mais e/ou menos protetor, em particular nas chapas eletrozincadas. A fim de avançar no conhecimento e de averiguar qual revestimento de fosfato é o mais protetor neste estudo optou-se por empregar a EIS.

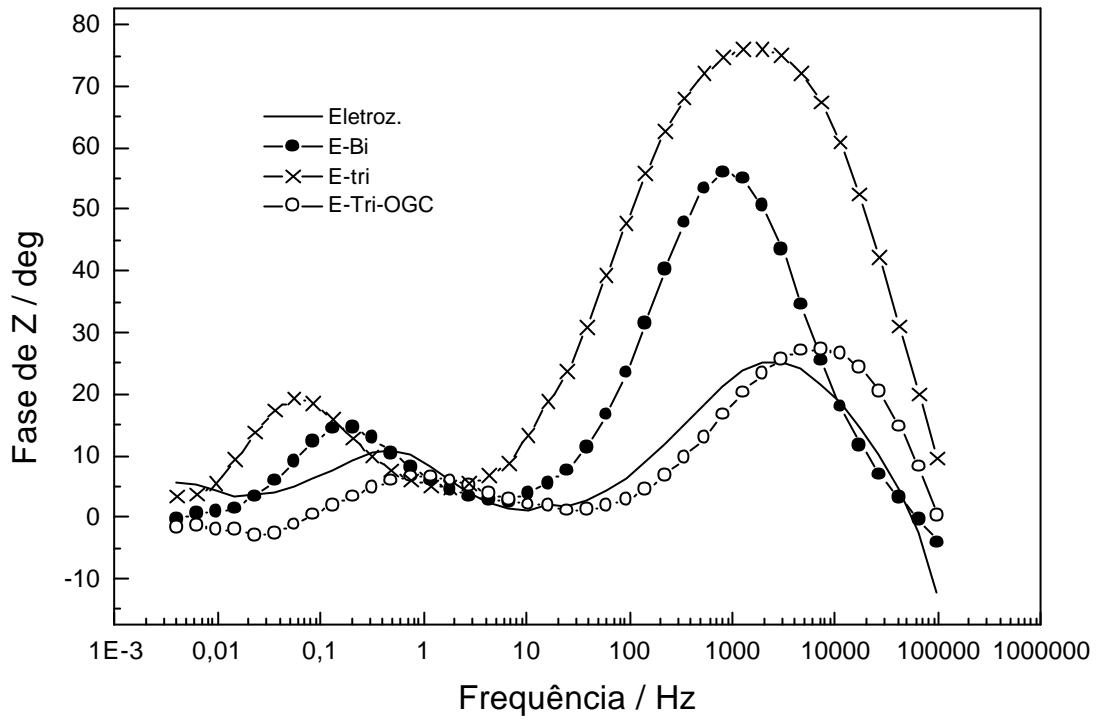
As Figuras 45 a 57 demonstram o comportamento dos revestimentos segundo a EIS e nota-se que apesar destes sistemas serem multi-fásicos, as respostas de impedância parecem estar governadas por dois principais processos eletroquímicos.



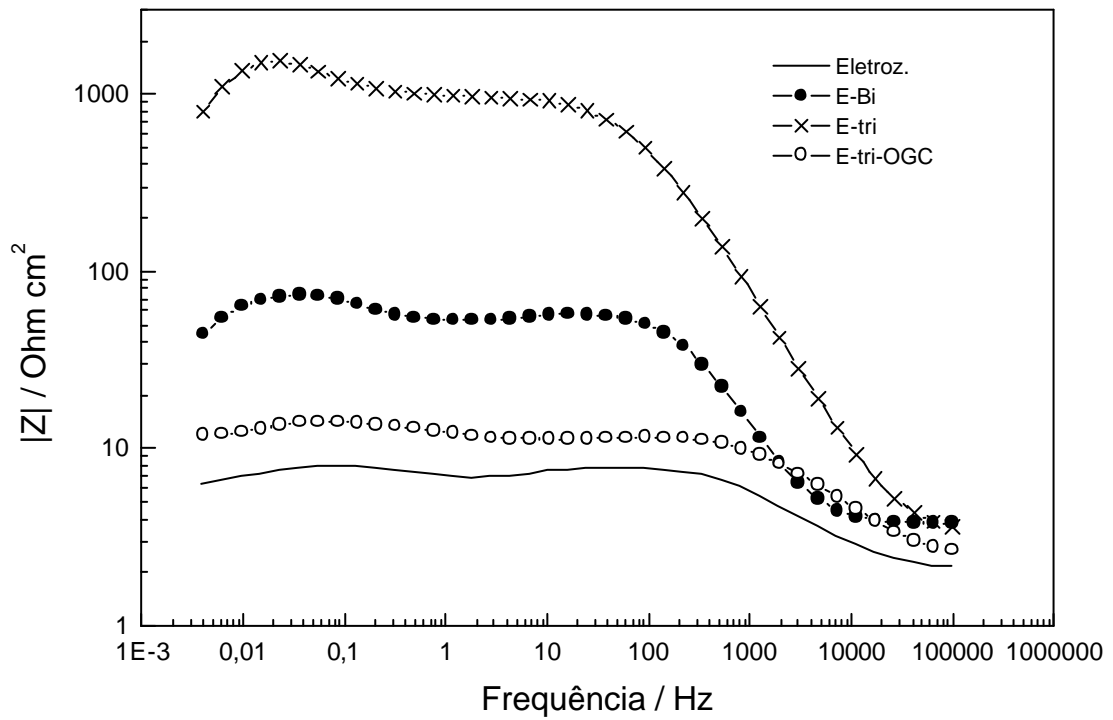
**Figura 45** - Gráfico de Nyquist para a chapa eletrozincada



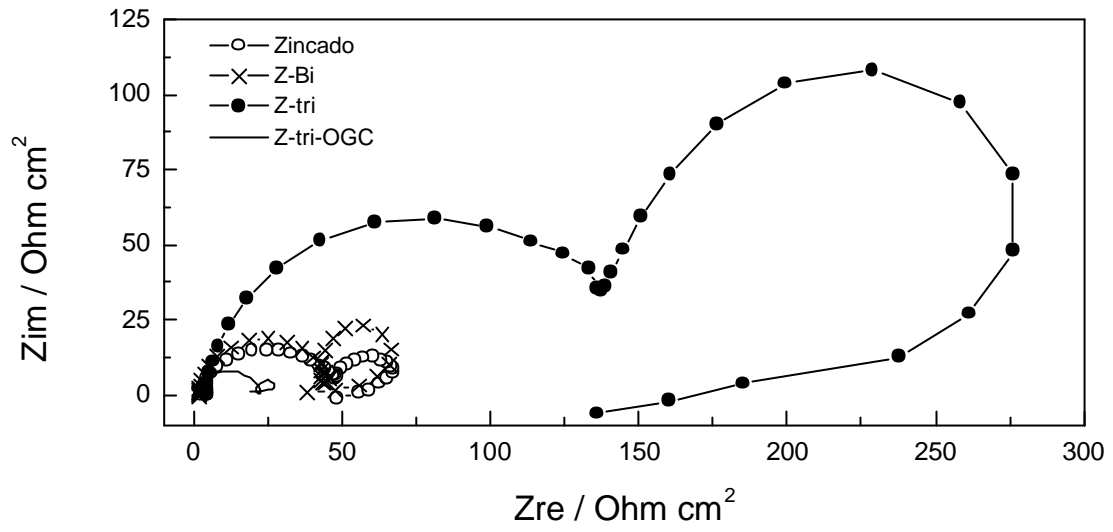
**Figura 46** - Gráfico de Nyquist para a chapa eletrozincada fosfatizada



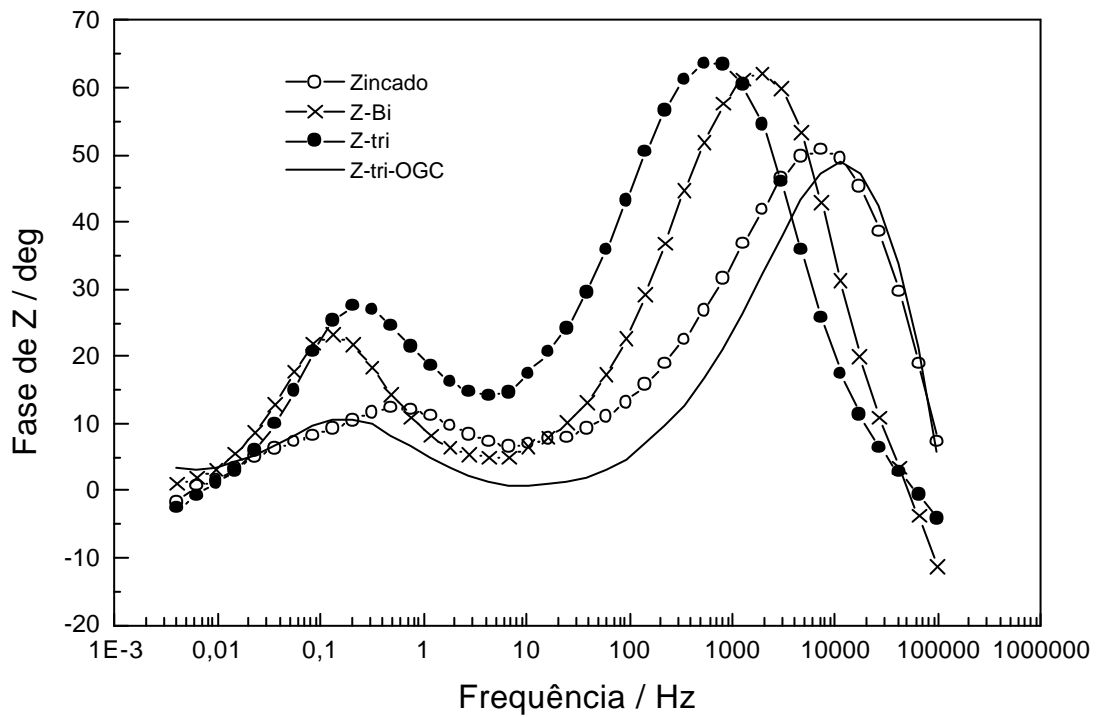
**Figura 47** - Gráfico de Bode - Fase - para a chapa eletrozincada fosfatizada



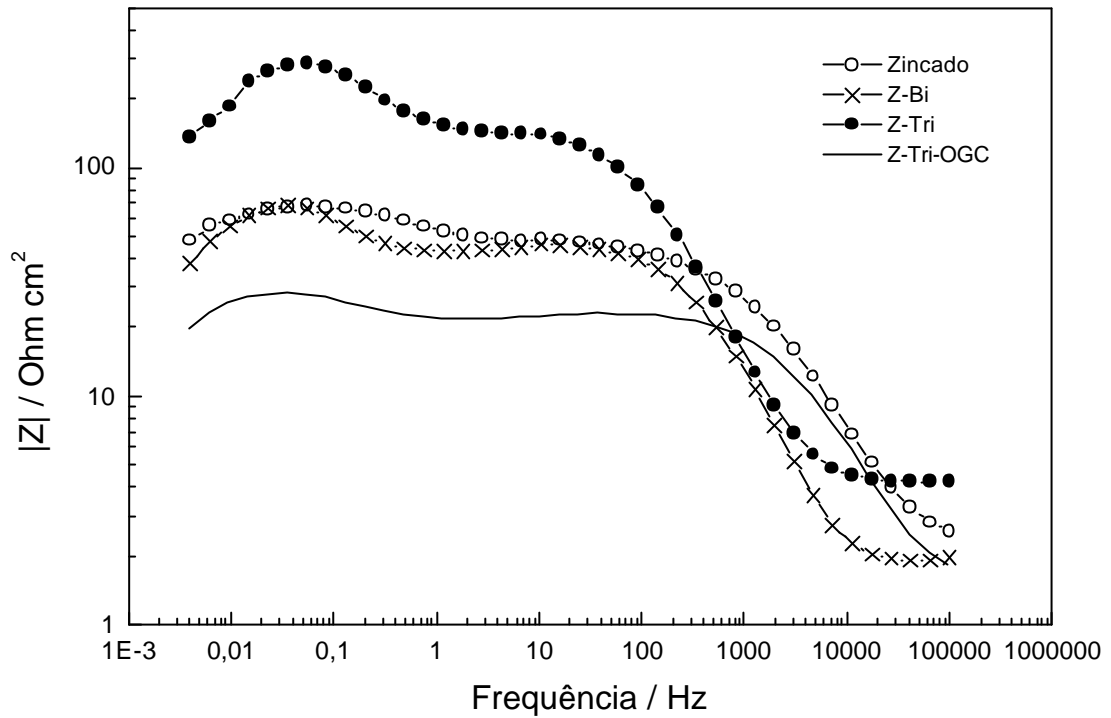
**Figura 48** - Gráfico de Bode - Módulo - para a chapa eletrozincada fosfatizada



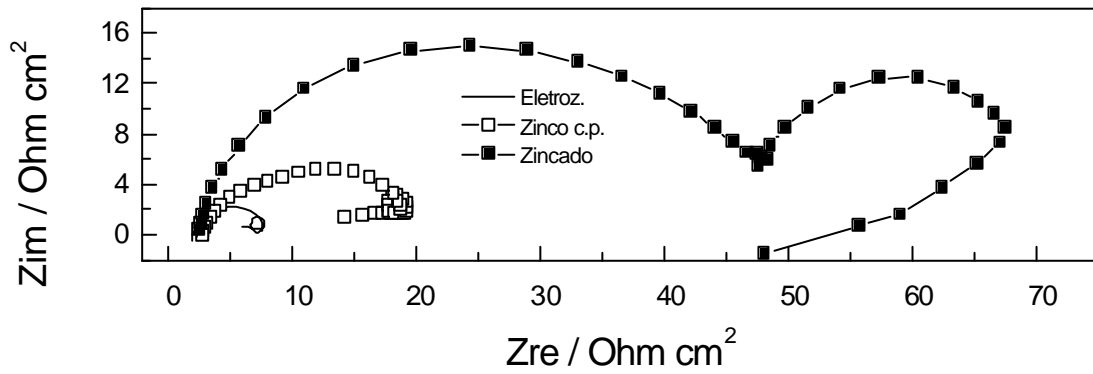
**Figura 49** - Gráfico de Nyquist para a chapa zincada.



**Figura 50** - Gráfico de Bode - Fase - para a chapa zincada.

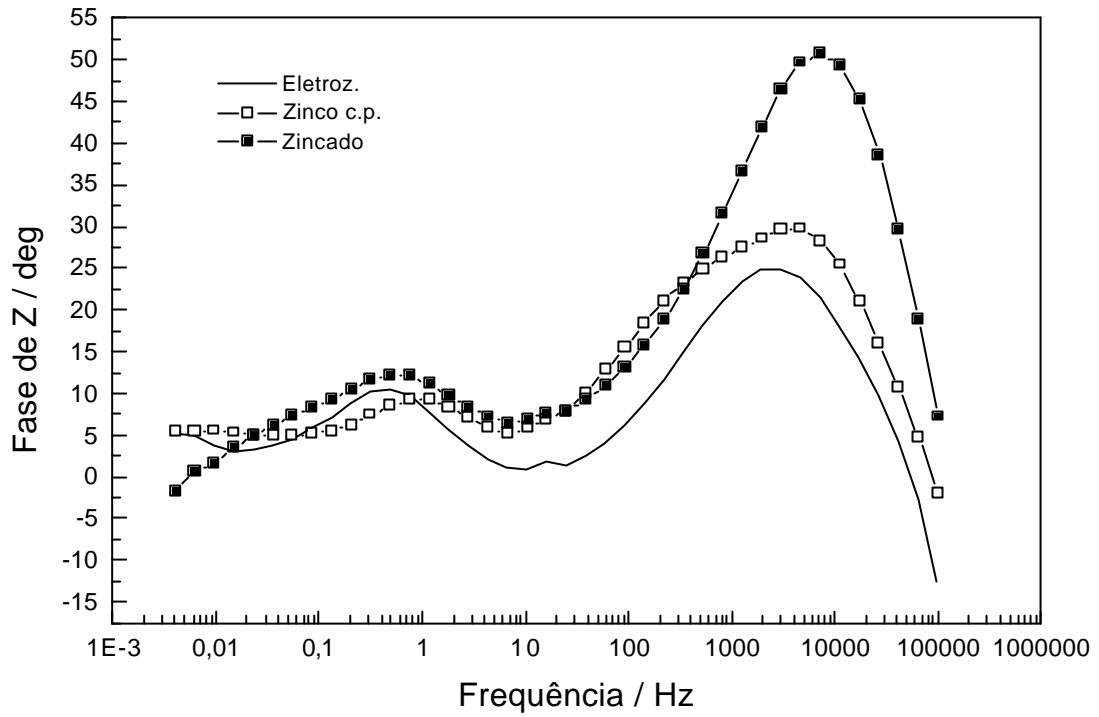


**Figura 51** - Gráfico de Bode - Módulo - para a chapa zincada

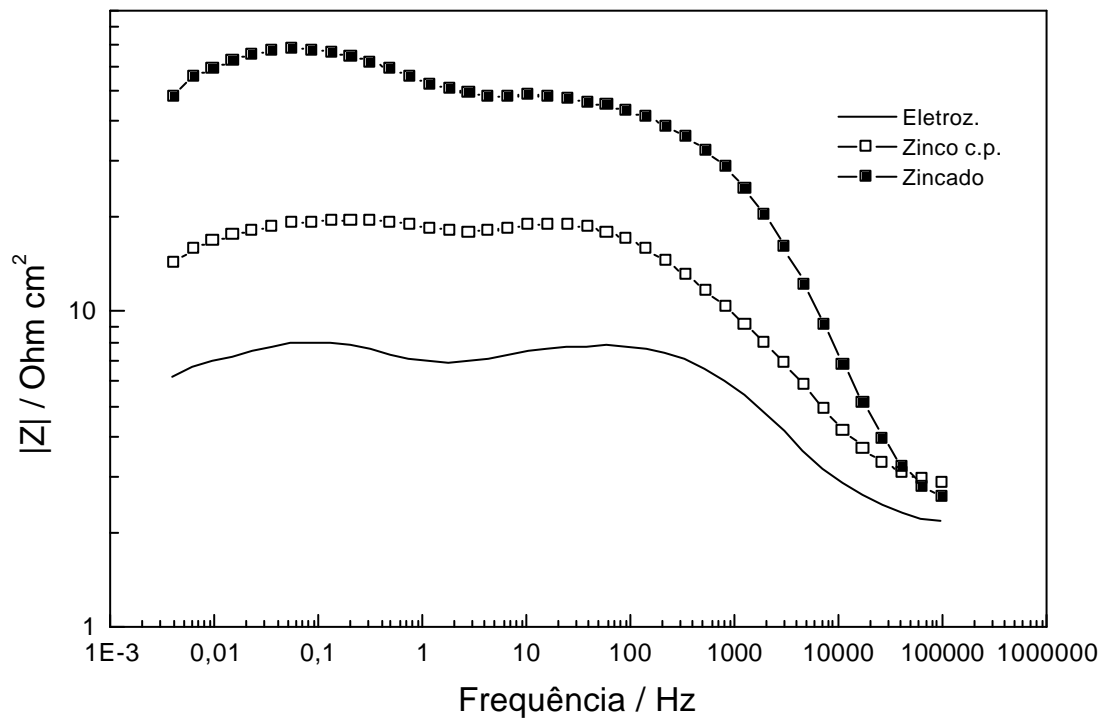


**Figura 52** - Gráfico de Nyquist - Comparação com zinco c.p.

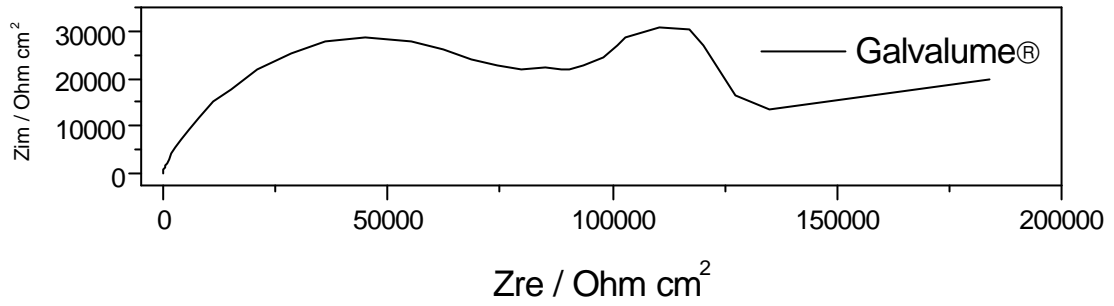




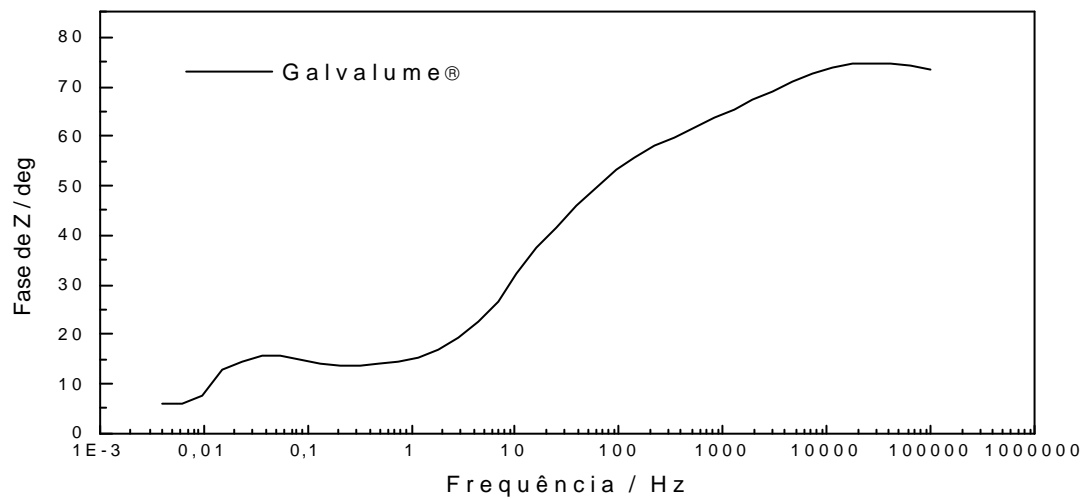
**Figura 53** - Gráfico de Bode - Fase - Comparação com zinco c.p.



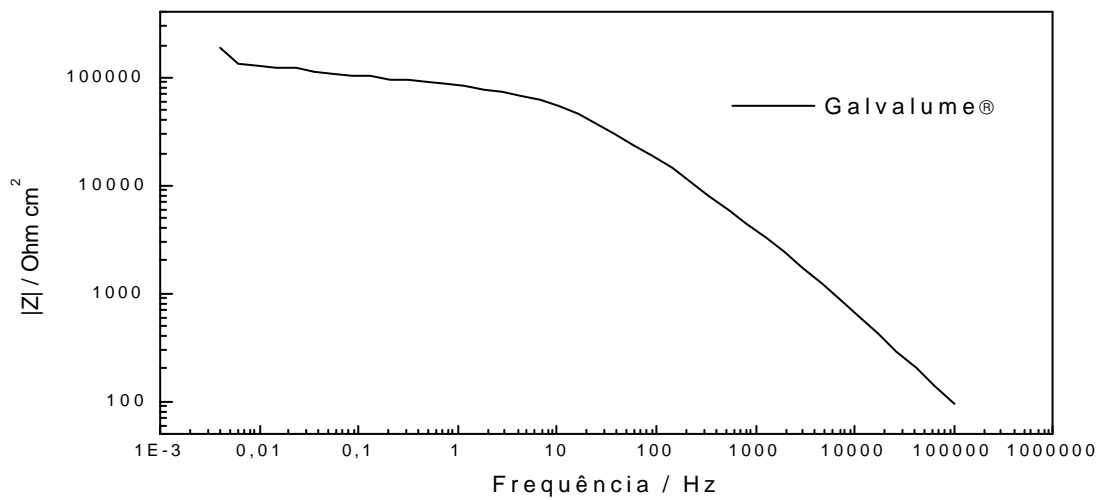
**Figura 54** - Gráfico de Bode - Módulo - Comparação com zinco c.p.



**Figura 55** - Gráfico de Nyquist - Galvalume®



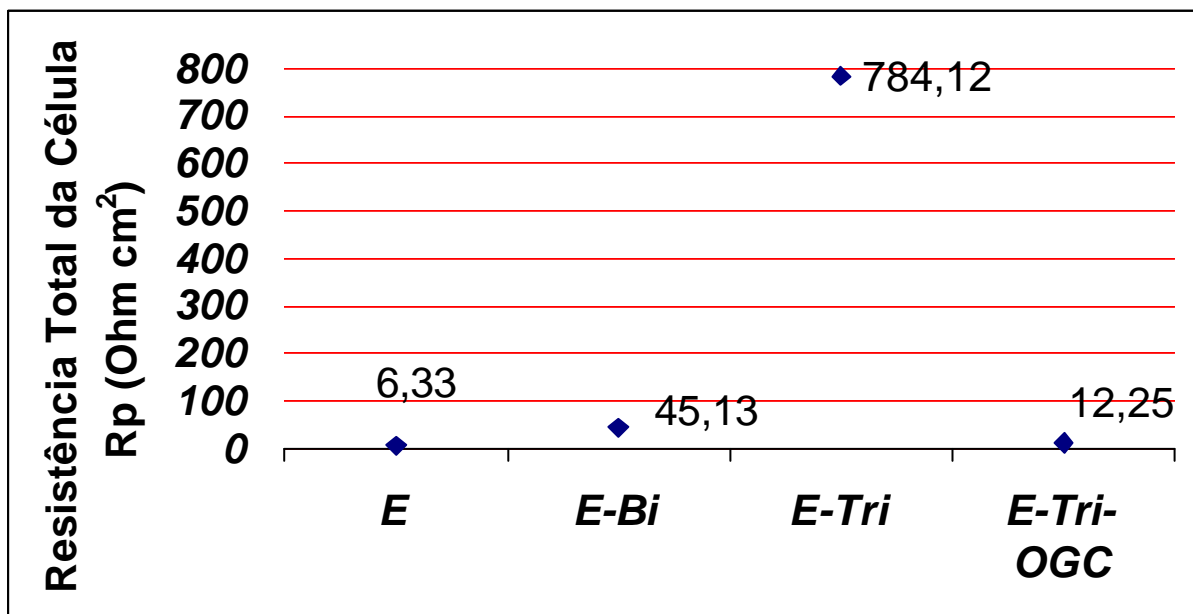
**Figura 56** - Gráfico de Bode - Fase - Galvalume®

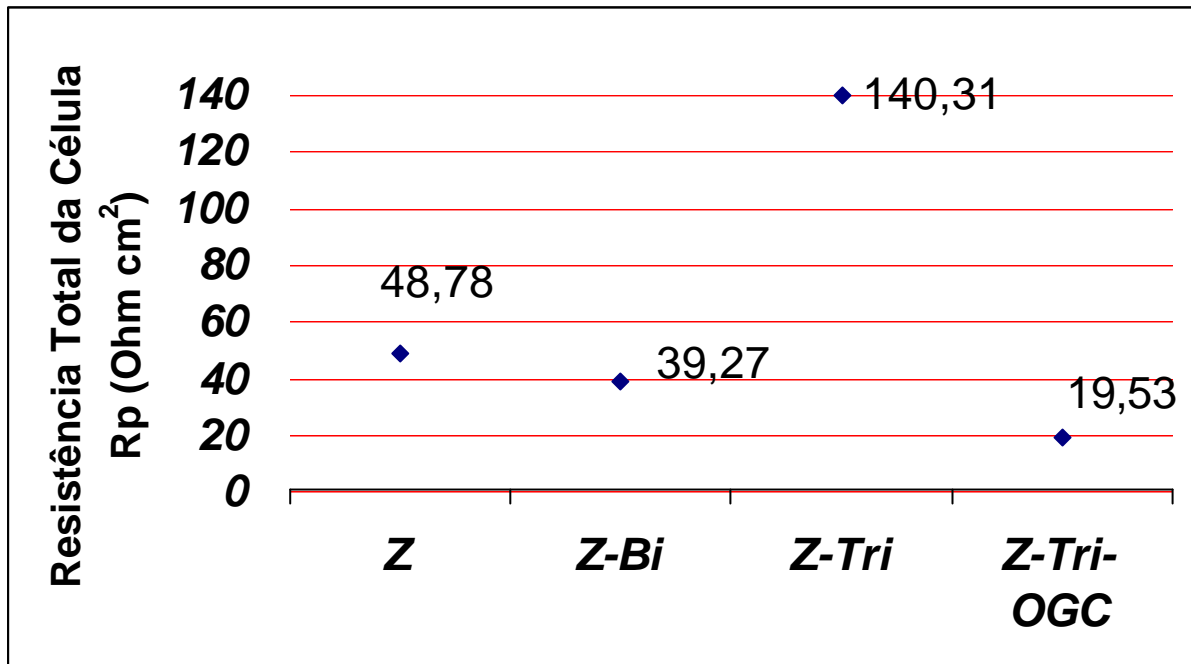


**Figura 57** - Gráfico de Bode - Módulo - Galvalume®

**Tabela 3** - Dados extrapolados das curvas de Bode -  $|Z|$ 

Chapa/Rv	Rp extrapolado (Ohm cm <sup>2</sup> )	$1/Rp = C^{-1}$ (F cm <sup>-2</sup> á 0,158 Hz)	Rp (Ohm cm <sup>2</sup> )	Re (Ohm cm <sup>2</sup> )
Eletroz.	55,015	1,81E-02	6,33	2,11
E-Bi	6253,286	1,60E-04	45,13	3,84
E-Tri	123549,621	8,09E-06	784,12	3,77
E-Tri-OGC	148,499	6,73E-03	12,25	2,80
Zincado	18353,84	5,45E-05	48,78	2,51
Z-Bi	9174,31	1,09E-04	39,27	1,94
Z-Tri	24199,41	4,13E-05	140,31	3,98
Z-Tri-OGC	8701,232	1,15E-04	19,53	1,93
Zinco C.P	124,201	8,05E-03	14,42	2,90
<b>Média</b>				<b>2.86</b>
Galv.	3086618,380	3,24E-07	188802,29	94,36

**Figura 58** – Resistência de polarização na chapa eletrozincada



**Figura 59** - Resistência de polarização na chapa zincada

São poucos os trabalhos existentes utilizando-se de EIS em condições similares a este estudo e dentre as publicações encontradas, Amorim (1989) e Weng et.al (1996) não definem com clareza os comportamentos encontrados na Figuras 45 a 57, no entanto, é possível atribuir a resposta dos revestimentos metálicos ao zinco, conforme demonstrado na Figura 52.

Uma análise dos gráficos de Nyquist, Figuras 45, 46, 49 e 52, indica a existência de no mínimo dois processos eletroquímicos diferentes. Os gráficos de Bode – fase, Figuras 47, 50, 53 e 56 confirmam a existência de dois processos diferentes detectados a altas e baixas frequências.

Sabe-se pela teoria de EIS que, quanto maior a resistência de polarização ( $R_p$ ), maior será a resistência da célula e quanto maior a resistência do revestimento, menor a sua capacitância e portanto mais protetor é o revestimento. Na tabela 3 tem-se valores representativos referentes ao comportamento eletroquímico de cada revestimento, obtidos pela extrapolação até 0,158 Hz, das curvas nos gráficos de Bode (Frequência x Modulo), Figuras 48, 51, 54 e 57. Para melhor visualização dos  $R_p$ 's, estes valores estão plotados nas Figuras 58 e 59, onde é possível verificar-se a ordem de proteção dos revestimentos.

Observando as Figuras 45 a 54 e 58 e 59, em resumo, pode-se concluir que no geral, as camadas de fosfatos tri-catiônicos promoveram uma melhora na resistência a corrosão, com exceção do banho tri-catiônico-OGC, que parece ser pouco efetivo. Provavelmente este fato está vinculado com a compacidade da camada formada sobre a superfície de zinco a partir dos diferentes fosfatizantes. Atenção especial merece a camada formada pelo banho tri-catiônico, que promoveu uma considerável melhora na resistência a corrosão, em particular sobre a chapa eletrozincada, fato este que pode ser atribuído a existência do fosfato duplo de zinco e manganês que melhora a resistência a corrosão, de acordo com Narayanan (1996) e Weng et.al (1996).

Uma análise das Figuras 55 a 57, demonstra uma resposta de impedância totalmente diferente dos casos anteriores e evidenciam a superioridade do Galvalume® quanto a resistência à corrosão, comprovado pelo elevado valor de  $R_p$  e pelo reduzido valor da capacitância que apresentou o revestimento. O valor de capacitância apresentado pelo revestimento, neste caso, equivale a valores típicos de revestimentos poliméricos como primer ou pinturas.

## 4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através de todas as técnicas aplicadas neste estudo permitem que tais conclusões sejam descritas:

- ✓ O processo de zincagem tem grande influência na resistência a corrosão das chapas, sendo neste caso o revestimento com zinco minimizado muito mais protetor que o eletrozincado.
- ✓ A estrutura cristalina da camada de fosfato, bem como sua composição, espessura e compactidade estão diretamente correlacionadas com a resistência a corrosão, visto que se observou maior proteção nas camadas maiores e mais compactas, como é o caso da camada de zinco obtida pelo processo de zincagem por imersão à quente.
- ✓ O banho fosfatizante bi-catiônico, vigente na TEKNO, e o preparado a partir deste banho, o tri-catiônico formaram camadas mais compactas e maiores.
- ✓ A camada de fosfato diminui a rugosidade das superfícies zincadas e tanto a camada de zinco quanto a de fosfato sobre o aço não alteram a dureza do substrato de modo significativo.
- ✓ As técnicas eletroquímicas convencionais exceto a EIS, não foram suficientemente sensíveis para detectar pequenas diferenças na superfície metálica, a ponto de se determinar com certeza qual revestimento é mais resistente.
- ✓ A EIS se mostrou a técnica mais adequada para este estudo, pois foi capaz de distinguir, em termos resistivos, os diferentes revestimentos mostrando consideráveis diferenças nos gráficos.

- ✓ O revestimento Galvalume® é mais protetor que os demais revestimentos e esta proteção é ainda mais eficiente devido à aplicação da resina anti-finger print.
- ✓ No geral, o banho fosfatizante vigente na TEKNO, o bi-catiônico, se mostrou o mais eficiente no conjunto de todos os aspectos, sendo estes o tamanho dos grãos, compactação da camada formada, espessura depositada e resistência a corrosão.
- ✓ O banho fosfatizante preparado a partir do banho vigente, o tri-catiônico se mostrou mais resistente a corrosão pela análise por EIS, no entanto este banho sofre degradação com o tempo, aparentemente sendo menos estável que o bi-catiônico e portanto exigindo novos estudos com relação a estabilidade da camada formada sobre o zinco, antes de efetuar-se uma possível substituição em linha de produção.

## **PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

- ✓ Estudar o efeito protetor dos revestimentos em meio salino menos agressivo, como por exemplo, mais próximo de águas de chuva, a fim de estimar valores mais aproximados da realidade para indústria.
- ✓ Estudar um sistema eletroquímico similar utilizando eletrodo de trabalho rotativo.
- ✓ Estudar a fase de pintura aplicada aos banhos aqui estudados e que por ventura sejam considerados viáveis pela indústria.
- ✓ Estudar novas formulações de banhos tri-catiônicos mais estáveis.

## REFERÊNCIAS

AMORIN, C. C. **Avaliação de filmes de fosfatização via técnica de impedância eletroquímica: Influência das principais variáveis do processo.** 1989. 107f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ASM HANDBOOK: **Metallography and Microstructures.** 4.ed. USA: ASM, 1992 v.9.

ASM HANDBOOK: **Corrosion,** 4.ed. USA: ASM, 1992. v. 13.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6405:** Rugosidade das superfícies. 1980.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **P-MB 359:** Dureza Vickers.

ASSAF, F. H.; EL-REHIEM, S. S. A.; ZAKY, A. M. Pitting corrosion of zinc in neutral halide solutions. **Materials Chemistry and Physics,** Lausanne, v.58, n.1, p.58-63, feb. 1999.

BLOOR, D. W. An examination of the preparation of steel for phosphating. **Electroplating & Metal Finishing,** v.23, n.6, p.23-30, June, 1970.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica.** Coimbra: Livraria Almedina, 1996.



DALLEDONE, E.; BARBOSA, M. A.; WOLYNEE, S. Comparação entre o comportamento eletroquímico de revestimentos de zinco-55% alumínio-1,6% silício e de zinco. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE, 7., 1992, São Paulo - **Anais..** São Paulo: International Congress for Surface Finishing, 1992. p. 973-983.

DUTRA, C. A. M.; et al. Caracterização Eletroquímica das ligas de Alumínio 2024, 7010, 7050 e 7475 em solução de NaCl 5%. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 40., 2000, Recife - **Anais..** Recife: Congresso Brasileiro de Química, 2000. p. 296-297.

FRAGATA F. L.; SPENGLER E. Desempenho Anticorrosivo de revestimento com liga Al-Zn. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 18., 1995, **Anais...** Associação Brasileira de Corrosão, 1995. p.835-847.

FREEMAN, D. B. **Phosphating and metal pre-treatment.** New York: Industrial Press, 1988. 229p.

FREIRE, C. M. A.; BRESCIANI FILHO, E. Determinação da estrutura e composição das camadas de revestimentos galvanizados por método eletroquímico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 8., 1988, Campinas - **Anais...** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2000, p. 31- 34.

GALVANOTÉCNICA Prática. São Paulo: Polígono, 1973.

GENTIL, V. **Corrosão.** 3.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 345p.

GUIA para o mundo do zinco, Belgium: IZA, 2000. 85p.

KENNY, E. D. **Estudo do desempenho anticorrosivo de revestimentos de liga zinco-alumínio aplicados sobre o aço carbono.** 1993. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

KISS, K.; COLL-PALAGOS, M. Cyclic voltammetric and scanning electron microscopic evaluation of the corrosion resistance of Zn-phosphated steel. **Corrosion**, v.43, n.1, p.08-14, jan. 1987.

KUEHNER, M. A. Phosphate conversion coatings. **Metal Finishing**, v.83, n.8, p.18-18, aug. 1985.

LIN, K. L.; YANG, C. F.; LEE, J. T. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behaviors of the batch-type hot-dip Al-Zn coatings. **Corrosion**, v.47, n.1, p.17-23, jan, 1991.

MANCHU, W. **La fosfatizzazione dei metallic - fondamenti scientifici e tecnica applicata.** Milano: Editore Urlico, 1955.

MURPHY, J. A. **Surface preparation and finishes for metals.** New York: McGraw-Hill, 1971.

NAKAZATO, R.Z. **Estudo do Comportamento Eletroquímico do Zinco em Solução de Ions Crômio(VI) no Intervalo de pH 1,8-8,4.** 1997. 125f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

NARAYANAN, S. Influence of various factors on phosphatability - an overview. **Metal Finishing**, v. 94, n.6, p.86-90, June 1996.

PANOSSIAN, Z. **Revestimentos metálicos para proteção contra a corrosão.** Florianópolis: ABM, 2001. 94p.

PANOSSIAN, Z. **Fosfatização de metais ferrosos**. São Paulo: ABM, 2002. 193p.

PETZOW, G. **Metallographic etching**. 2.ed. USA: ASM, 1999.

PORTER, F. Galvanising of steel products increases. **British Corrosion Journal**, v. 26 n. 3 p.165-168, 1991.

SILVA, P. S. G.; COSTA, A. N. C.; LIMA NETO, P. Estudo de corrosão de revestimentos Zn e Zn-Fe em meio de NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 21., 2001, São Paulo - **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Corrosão, 2001.

SUZUKI, I. **Corrosion resistant coatings technology**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 1989. 266p.

WENG, D.; et al. Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 88, n.1-3 p.147-156, jan. 1996.

WOLPERS, M.; ANGELI, J. Activation of galvanized steel surfaces before zinc phosphating - XPS and GDOES investigations. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v.179, n. 1-4, p.281-291, jul. 2001.

ZURILLA, R. W. Important correlations arising from the scribe test for appraising paint/pretreatments/substrate systems. **Corrosion Control by Coatings**, Princeton Science Press, p.243-258, 1979.