

ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS REVESTIDOS PELO PROCESSO GALVALUME E GALVANNEALING¹

Álvaro Pritzel²
Joel da Silva Rodrigues³
Luis Frederico Pinheiro Dick⁴

Resumo

O zinco vem sendo utilizado há bastante tempo como revestimento protetor em corpos automotivos. No entanto, cada vez mais a indústria busca revestimentos protetores mais resistentes à corrosão e que tenham boas características de soldabilidade, pintabilidade e principalmente baixo custo. O presente trabalho tem por objetivo verificar a influência de parâmetros na eficiência de proteção de revestimentos de Zn sobre o aço. Estudou-se preliminarmente o comportamento eletroquímico nos revestimentos de zinco do tipo *galvannealing*, *Galvalume*, e galvanização a fogo convencional pela técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET). As amostras também foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, (MEV) Microanálise Elementar por Espectrometria Dispersiva de raios-X (EDS). Observa-se ainda a presença de correntes anódicas em distâncias muito maiores do que a espessura do revestimento de Zn.

Palavras-chave: Revestimento; Zinco; *Galvannealing*; SVET

COMPARATIVE STUDY OF THE CORROSION RESISTANCE OF STEELS COVERED BY THE PROCESSES GALVALUME AND GALVANNEALING

Abstract

Zinc has been used since a long time as a protective coating on automotive bodies. However, the industry is looking increasingly for protective coatings more resistant to corrosion, which have good weldability, paintability and especially low cost. This work aims to study the influence of parameters on the protection efficiency of zinc coatings on steel. The electrochemical behavior of zinc coatings (GA, GI and *Galvalume*) was studied by scanning vibrating electrode techniques (SVET). The samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS). It was also observed the presence of Anodic currents were observed at distances much higher than the thickness of Zn coatings.

Key words: Covering; Zinc; *Galvannealing*; SVET.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Graduando Engenharia Metalúrgica - UFRGS

³ Mestrando PPGEM-UFRGS.

⁴ Professor Doutor do Departamento de Metalurgia - PPGEM-UFRGS.

1 INTRODUÇÃO

O zinco vem sendo utilizado, há bastante tempo, como revestimento protetor de corpos de automóveis. No entanto, cada vez mais busca-se revestimentos protetores que sejam mais resistentes à corrosão e que tenham boas características de soldabilidade, pintabilidade e, principalmente, baixo custo.^(1,2) Os processos típicos de aplicação dos revestimentos de zinco são imersão a quente, aspersão térmica e eletrodeposição.⁽³⁾ No presente trabalho foram analisados revestimentos obtidos por imersão a quente.

Os revestimentos de zinco, obtidos por imersão a quente tem uma estrutura típica de difusão, constituída de camadas intermediárias de liga Fe/Zn e uma camada externa de zinco puro. Aços baixo carbono revestidos em banho de zinco fundido convencional (GI), sem elementos de adição e para as condições de operação comumente utilizadas, obtêm-se um revestimento constituído de três fases intermetálicas a partir do substrato de Fe: uma fina camada de fase Gama (21% a 28% Fe), seguida de camadas mais espessas das fases Delta (7% a 12% Fe) e Zeta (cerca de 6% Fe) e de uma camada externa de zinco puro (fase Eta). A composição e a espessura destas camadas dependem da composição e microestrutura do substrato, composição do banho e condições de operação (tempo e temperatura).

O elemento de liga mais utilizado nos banhos de zinco fundido é o alumínio, o qual em pequenas quantidades de, normalmente até 0,05%, abrilhanta a superfície do revestimento. O Al quando presente em teores mais elevados reduz ou inibe a reação entre Zn e Fe, formando-se sobre o substrato uma fase intermetálica Fe-Al de crescimento muito lento, responsável por impedir a reação Fe-Zn. Esta fase Fe-Al é estável por um determinado tempo durante a galvanização a fogo, e quando rompida permite a ocorrência de uma rápida reação entre Fe e Zn.

Os revestimentos de *Galvannealing* (GA) são essencialmente obtidos por difusão do Zn dos aços galvanizados a fogo por posterior recozimento a uma temperatura em torno de 500°C para produzir revestimentos homogêneos contendo as fases intermetálicas de Fe-Zn. Isto é realizado em forno localizado logo acima da cuba do banho de Zn líquido.

O processo de fabricação do Galvalume é idêntico ao processo de Galvanização comum (GI) sem tratamento térmico posterior, porém com composição diferente do banho: 55% Al, 43,5% Zn e 1,5% Si a uma temperatura de aproximadamente 600°C.

A galvanização é um sistema com boa resistência a corrosão, sendo essa a principal razão de seu emprego, representando mais da metade do consumo mundial de zinco.⁽⁴⁾

O presente trabalho tem por objetivo verificar a influência de parâmetros na eficiência de proteção de camadas Fe-Zn sobre o aço. Estudou-se preliminarmente o comportamento eletroquímico de revestimentos de zinco obtidos pelo processo *Galvannealing* e revestimentos Galvalume pelas técnicas de voltametria cíclica e com eletrodo vibratório (SVET). As amostras também foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, Microanálise Elementar por Espectrometria Dispersiva de raios-X (EDS).



2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados revestimentos de zinco *Galvannealing* (GA) e Galvalume, obtidos por imersão industrial a quente de chapas de aço livre de intersticiais (composição dos aços na Tabela 1). Foram cortadas amostras das chapas de aço revestido para serem analisadas em sua superfície e em seção transversal. As amostras em seção transversal foram embutidas em resina epóxi, lixadas e polidas com pasta de diamante de 1 μm e 0,25 μm , enxaguadas em água deionizada e secas com secador com sopro de ar frio.

Para a caracterização dos revestimentos, as amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise Elemental por Espectrometria de Raios-X de Energia Dispersiva (EDS) com o uso de padrões e medida da corrente de feixo com copo de Faraday.

Tabela 1: Análise química do aço do substrato dos três tipos de revestimento em %peso

Amostra	Al	C	S	Mn	P	Ti	Nb	Si	B	N
GA	0,048	0,002	0,007	0,55	0,034	0,003	0,005	0,007	0,0012	0,002
GI	0,084	0,002	0,009	0,26	0,028	0,003	0,008	0,008	0,0022	0,003
Galvalume	0,049	0,002	0,013	0,64	0,037	0,003	0,004	0,009	0,0012	0,003

Na caracterização eletroquímica dos revestimentos foram aplicadas as técnicas de voltametria cíclica (VC) e a técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET).

Para a voltametria cíclica foram retiradas amostras das chapas, selecionadas áreas e estas foram analisadas de topo em potenciostato *ZANNER*.

Para análise em SVET as amostras foram embutidas, lixadas e polidas conforme explicado anteriormente, sendo utilizado um equipamento com sistema SVET/SIET da Applicable Electronics.

O eletrodo vibratório consistia de um fio de Pt-Ir isolado, com negro de Pt depositado na ponta do eletrodo de aproximadamente 10 μm . Durante o ensaio o eletrodo de Pt-Ir estava localizado a uma distância de 100 μm acima da superfície da amostra. A área foi selecionada de forma que, para todas as amostras, fossem aproximadamente iguais. Os mapeamentos foram feitos em solução NaCl 0,1M.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise dos Revestimentos por MEV-EDS

A Figura 1 apresenta as superfícies das amostras GA, GI e Galvalume. Percebe-se que a amostra GA possui um revestimento rugoso com regiões planas. Estas regiões planas foram provocadas, provavelmente, pelo processo de fabricação envolvendo o transporte por roletas da chapa após a imersão.

A Figura 1b mostra a superfície do revestimento GI sem presença de defeitos ou discontinuidades. A Figura 1c apresenta a superfície da amostra de Galvalume onde verifica-se a presença de dendritas de alumínio com zinco interdendrítico, estrutura típica deste revestimento.

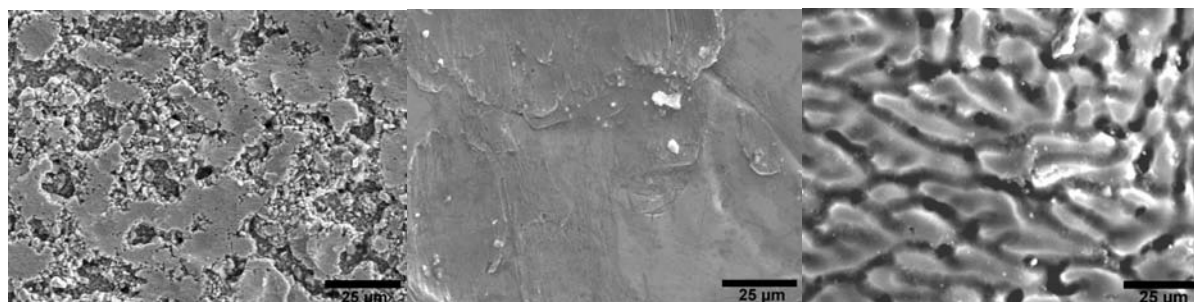


Figura 1: Imagem em MEV de topo dos revestimentos - a) GA, b) GI e c) Galvalume.

O corte transversal da amostra GA (Figura 2a) indica a presença de discontinuidades no revestimento e grãos facetados. Também, verificou-se a presença de trincas na superfície deste revestimento.

A amostra GI (Figura 2b) apresenta um revestimento homogêneo sem discontinuidades. Pode-se observar, pelo corte transversal, a presença de poros distribuídos aleatoriamente pelo revestimento.

A amostra Galvalume apresentou dendritas de alumínio com zinco interdendrítico, com alguns poros dispersos na camada.

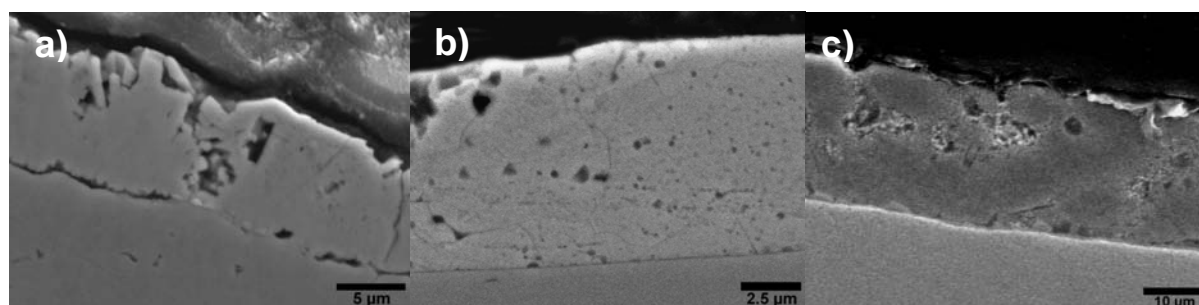


Figura 2: Imagem de MEV das amostra em *cross section* a) GA, b) GI e c) Galvalume.

A Tabela 2 apresenta a espessura média dos revestimentos observados em corte transversal. Estes valores foram obtidos com o uso do programa de tratamento de imagem *ImageJ*, com no mínimo 10 pontos de amostragem. A análise da composição química do revestimento foi feita em alguns pontos da superfície do revestimento e também na seção transversal.

Tabela 2: Espessura média dos revestimentos GA, GI e *Galvalume*

Tipo de revestimento	Espessura média (μm)	Desvio Padrão (μm)
GA	9,6	0,5
GI	9,8	0,3
<i>Galvalume</i>	22,6	1,0

A análise da composição química, por MEV-EDS, do revestimento GA demonstrou um revestimento composto principalmente por fase delta, o que era esperado para este tipo de revestimento. O revestimento GI apresentou uma estrutura típica de um revestimento de zinco, diminuindo a porcentagem de ferro conforme aproxima-se da superfície da camada. O amostra Galvalume apresentou uma estrutura típica para este tipo de revestimento: dendritas de alumínio com zinco interdendrítico e silício segregado.



3.2 Caracterização Eletroquímica

3.2.1 Voltametria cíclica

Foram realizadas voltametrias nas amostras com o objetivo de verificar o comportamento eletroquímico dos revestimentos. O potencial varrido foi de -1200mV à 800 mV (ENH), com velocidades de varredura de 1 mV/s e 50 mV/s com agitação da solução. O Eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de Ag/AgCl em solução de 0,1 M de NaCl.

É possível observar que a atividade da amostra GA é menor que a amostra GI e a Galvalume, em ambas as velocidades de varredura, pois a subida da corrente se dá em um potencial mais nobre que estas duas amostras. Para as curvas em 1mV/s a subida da corrente para a amostra GA se dá à, aproximadamente, -400mV. Para as amostras GI e Galvalume, ocorre em -650 mV e -630 mV, respectivamente.

Nas curvas com velocidade de varredura de 50mV/s, este potencial se mantém para as amostras GA e Galvalume, passando a amostra GI para aproximadamente -750mV.

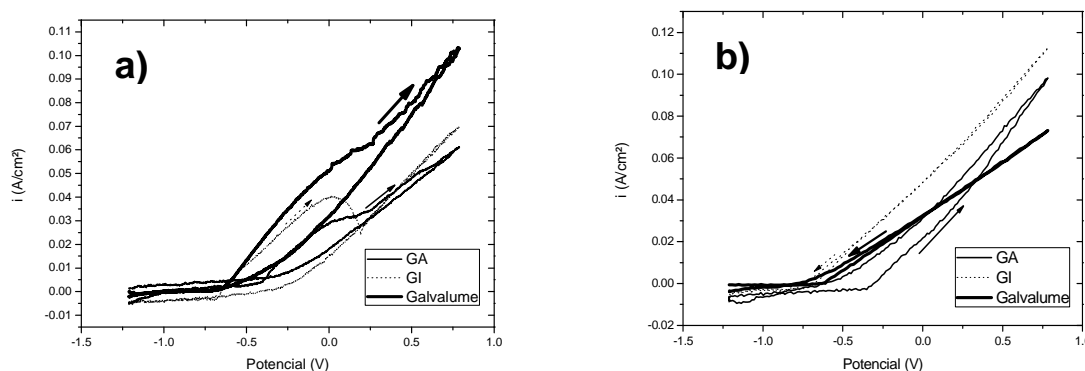


Figura 3: Curvas $i \times E$ das amostras com velocidade de varredura a) 1 mV/s e b) 50 mV/s.

Com o aumento do início da curva catódica é possível observar que a amostra de Galvalume desenvolveu uma menor corrente catódica em relação aos outros dois revestimentos analisados, como pode-se observar na Figura 4. Ao contrário disto, a amostra GA desenvolveu uma maior corrente catódica.

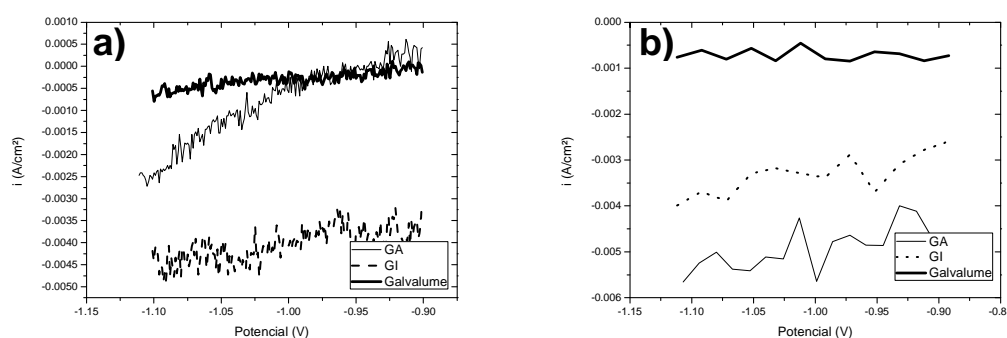


Figura 4: Curvas $i \times E$ da parte catódica das curvas de voltametria a) 1 mV/s e b) 50 mV/s.

3.2.2 Técnica de eletrodo vibratório (SVET)

As amostras GA, GI e Galvalume foram analisadas em área, pela técnica de SVET, conforme mostra a Figura 5a, Figura 5b e Figura 5c. Os respectivos mapas de SVET são apresentados na Figura 6.

Nestas análises, percebe-se que a região de maior atividade anódica não é por toda superfície do revestimento, mas localizada. Böhm *et al.*⁽⁵⁾ verificaram que a corrosão sobre o zinco se realiza de forma não uniforme se houver alguma assimetria no revestimento. Isto leva à conclusão de que se ocorrer algum defeito no revestimento como trincas ou descontinuidades podem levar à uma corrosão localizada.

Também, verificou-se, com o passar do tempo de imersão, a formação de uma região esbranquiçada, não uniforme, no aço. Thébault *et al.*⁽⁶⁾ verificaram em seus estudos esta região onde refere-se como “zona de inibição”. Eles verificaram a formação de precipitados de produtos de corrosão na região catódica e obtiveram resultados muito aproximados com a realidade através de simulação numérica, indicando que poderia se utilizar de simulação numérica para detectar estas zonas de inibição para pequenas superfícies, onde a resolução espacial é inadequada para uma direta observação da amostra.

A amostra GA apresentou um pico de corrente anódica de $90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e uma corrente catódica mais distribuída pela superfície do aço de $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A amostra GI apresentou um pico máximo de corrente anódica de aproximadamente $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e uma corrente catódica mais distribuída pela superfície do aço de $-50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Já a amostra de Galvalume apresentou correntes mais distribuídas sobre a amostra atingindo um pico máximo de corrente anódica de, aproximadamente, $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e corrente catódica de, aproximadamente, $-60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

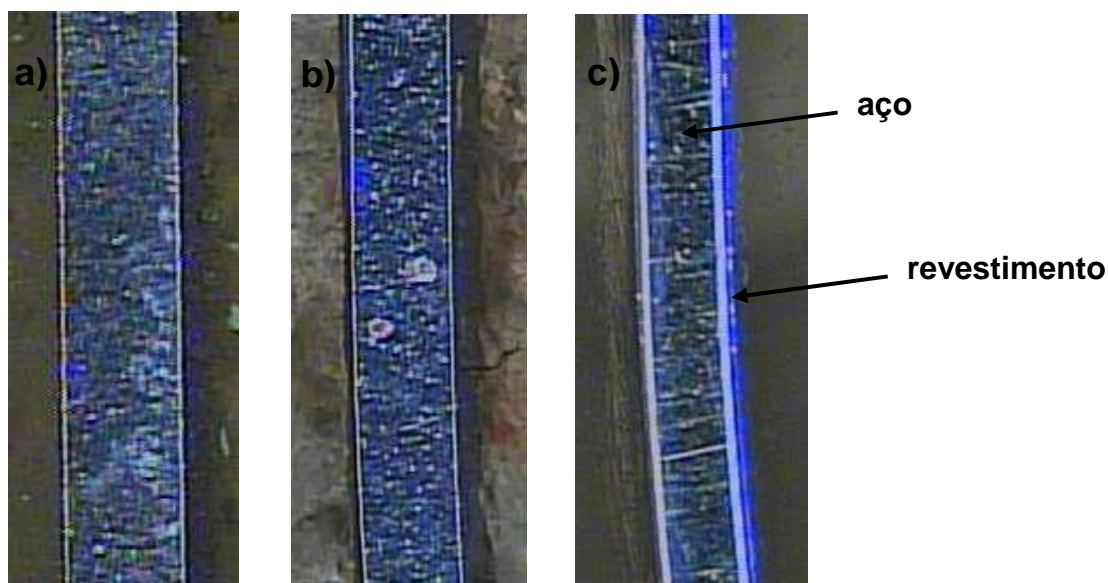


Figura 5: Área de análise das amostras - a) GA b) GI e c) Galvalume.

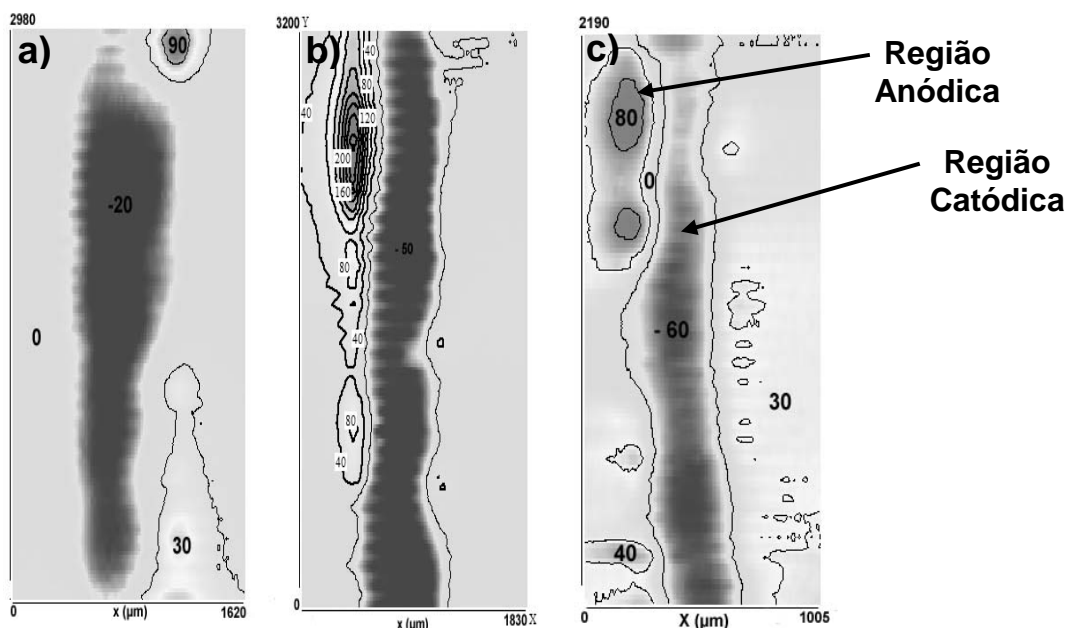


Figura 6: Mapeamento de área – SVET - a) GA b) GI e c) Galvalume.

4 CONCLUSÃO

Na análise por MEV observou-se que a amostra GA possui defeitos no revestimento e uma superfície com grãos facetados e algumas regiões planas. A amostra GI, em seu corte transversal, demonstrou um revestimento com poros distribuídos ao longo da camada. A amostra de Galvalume apresentou uma superfície típica deste revestimento, dendritas de alumínio com zinco interdendrítico. O revestimento Galvalume mostrou uma espessura de camada muito superior à das demais amostras, podendo isto, ter influenciado nos resultados comparativos.

As análises por SVET demonstraram a possibilidade de analisar a corrosão localizada em diferentes fases e/ou revestimentos. A amostra de Galvalume, pela análise da área em SVET, mostrou uma maior distribuição das linhas de corrente sobre a amostra. Na amostra GA observou-se um pico de corrente bem definido e localizado. A amostra GI apresentou, também, um pico de corrente localizado, porém, mais espalhado sobre o revestimento em comparação à amostra GA.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFRGS, à FAPERGS e ao CNPq pelo apoio.

REFERÊNCIAS

- 1 KURPJOWEIT, M. Comportamiento a la corrosion de lãs aleaciones de cinc-hierro electrodepositadas. **Pinturas y Acabados** v. 39, n. 187, p 27-29, Mayo, 1992.
- 2 NATORSKI, T, J Zinc and zinc alloy plating in the '90s. **Metal finishing**, Hachensach. N. J., EUA, v.30, n.15-17, Mar. 1992.
- 3 Y. ,De Abreu, A. Da Silva a, A. Ruiz a, R. Réquiz a, N. Angulo b, R. Alanis; Study of zinc coatings on steel substrate attained by two different techniques; *Surface and Coatings Technology* 120–121 (1999) p. 682–686;
- 4 Marder, A.R.; The metallurgy of zinc-coated steel, *Materials Science*, V. 45, p.191-271, 2000.



- 5 S. Böhm, H.N. McMurray, S.M. Powell, D.A. Worsley; Photoelectrochemical investigation of corrosion using scanning electrochemical techniques; *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2165–2174.
- 6 Florian Thébault, Bruno Vuillemin, Roland Outre, Kevin Ogle, Chistian Alley, Investigation of self-healing mechanism on galvanized steels CUT edges by coupling SVET and numerical modeling, *Electrochimica Acta* 53 (2008), pág 5226 a 5234.