

## ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS REVESTIMENTOS GALVANIZADO, GALVANNEALED, GALVALUME E ALUMINIZADO\*

Aline Faria da Silva<sup>1</sup>

Viviane Azambuja Favre-Nicolin<sup>2</sup>

### Resumo

A imersão a quente é uma das técnicas mais usadas para aplicação de revestimentos metálicos com ação anticorrosiva. A composição do banho metálico o qual o substrato será submetido define as características que o revestimento apresentará. Alumínio, zinco e suas ligas são os mais propícios para esse tipo de banho. Este estudo avaliou a integridade dos revestimentos metálicos a base de alumínio e zinco: Galvanizado (GI), Galvannealed (GA), Galvalume (GL) e Aluminizado através da medida da resistência a corrosão em solução de 3,5% NaCl, que simula a atmosfera marinha, e solução de 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que simula a atmosfera industrial, por meio de ensaio de impedância eletroquímica e curvas potenciodinâmica. As composições dos revestimentos e microestruturas foram confirmadas através do MEV e comparadas com estudos anteriores. Todos os quatro revestimentos apresentaram comportamento de passivação confirmando sua função anticorrosiva, porém, o aço Aluminizado apresentou melhores valores para potencial de corrosão e resistividade, confirmando sua melhor resistência a corrosão comparado aos outros três revestimentos. Além disso observou-se uma melhora significativa do aço Galvanizado que após tratamento térmico se transforma em aço Galvannealed.

**Palavras-chave:** Galvanizado, Galvannealed, Galvalume, Aluminizado.

### A COMPARATIVE STUDY OF ELETROCHEMICAL BEHAVIOR OF GALVANIZED, GALVANNEALED, GALVALUME AND ALUMINIZED COATINGS

#### Abstract

Hot-dip process is one of the most used techniques for the application of metallic coatings with anticorrosive action. The composition of the metal bath to which the substrate will be subjected defines the characteristics that the coating will present. Aluminum, zinc and their alloys are the most suitable for this type of bath. This study evaluated the integrity of aluminum and zinc metal coatings: Galvanized (GI), Galvannealed (GA), Galvalume (GL) and Aluminized through the corrosion resistance measurement in 3.5% NaCl solution, which simulates marine atmosphere, and 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, which simulates the industrial atmosphere, by means of electrochemical impedance test and potentiodynamic curves. The compositions of the coatings and microstructures were confirmed by MEV and compared with previous studies. All four coatings presented passivation behavior confirming their corrosion resistance, however, Aluminized steel presented better values for potential corrosion and resistivity, confirming its better corrosion resistance compared to the other three coatings. In addition, a significant improvement of the Galvanized steel was observed, which after heat treatment turns into Galvannealed steel.

**Keywords:** Galvanized; Galvannealed; Galvalume; Aluminized.

<sup>1</sup> Engenheira Metalurgista, mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PROPEMM, Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, Vitória, ES, Brasil.

<sup>2</sup> Doutora em Engenharia Metalúrgica, Professora titular, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Estruturas e componentes mecânicos fabricados em aço normalmente estão sujeitos a severa deterioração quando operando em ambientes como o marinho e o industrial. Na maioria das vezes, o problema ocorre por ação química ou eletroquímica (corrosão), por ação mecânica (desgaste) ou devido à ação combinada desses dois fenômenos. Como ambos são de natureza essencialmente superficial, uma maneira de tentar evitá-los ou ao menos retardá-los baseia-se na deposição de revestimentos protetores com propriedades adequadas.[1]

A aplicação de revestimentos pelo processo contínuo de imersão a quente é um dos modos mais utilizados para a proteção do aço. Esse processo consiste em mergulhar uma chapa do substrato a ser protegido em um banho de metal fundido. Com o passar dos anos estudos de aperfeiçoamento da composição dos banhos metálicos foram realizados com o intuito de melhorar as propriedades químicas e mecânicas dos aços revestidos. Os metais e ligas propensos à aplicação sobre o aço pelo método de imersão à quente são limitados à aqueles com ponto de fusão baixo o suficiente para permitir que a tira metálica passe pelo banho de metal fundido sem a ocorrência de deformações ou arrebentamentos, com isso se destaca o uso de Zn e Al para tal fim.

O revestimento de Zn puro conhecido comercialmente como Galvanizado é o mais comum dos revestimentos a base de Zn. A adição de Al, que aparece como um melhoramento deste revestimento, atua como inibidor da formação de intermetálicos frágeis e quebradiços. Já o Galvannealed é o revestimento Galvanizado pós tratamento térmico, que provoca a difusão do ferro proveniente da chapa de aço na camada de revestimento. O Galvalume é um revestimento desenvolvido na década de 70 pelo Bethlehem Steel Co. nos Estados Unidos que teve como objetivo encontrar uma composição que combina as melhores propriedades dos revestimentos de Zn e de Al.

Além do Zn, o Al é um dos elementos principais do banho metálico, o revestimento a base de Al mais usado comercialmente é o Aluminizado que possui em sua composição o Si o qual permite a sua exposição até 650°C sem escamar.

A proposta deste estudo é de avaliar a integridade dos revestimentos metálicos: Galvanizado (GI), Galvannealed (GA), Galvalume (GL) e Aluminizado através da medida da resistência a corrosão em solução de 3,5% NaCl e 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por meio de ensaio de impedância eletroquímica e curvas potenciodinâmicas. Além de caracterizá-los utilizando EDS.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Materiais e Métodos

#### 2.1.1 Revestimentos

Foram estudados quatro tipos de revestimentos metálicos obtidos por imersão a quente: o Galvanizado (GI), Galvannealed (GA), Galvalume (GL) e Aluminizado. Todas as amostras foram fornecidas gentilmente pela ArcelorMittal Vega.

Foram cortadas amostras de 2 X 2 cm das chapas revestidas para análise da seção transversal. Essas foram embutidas em resina e lixadas na sequência de granulometria, 80, 180, 220, 320, 400 e 600. Após, foram polidas com alumina de 1 e 0,3  $\mu\text{m}$  em uma máquina politriz Aropol W de marca Arotec, lavadas em banho de ultrassom e secas com ar quente, obtendo-se uma superfície adequada à análise microscópica. As análises microestruturais foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura da marca Zeis EVO MA10.

### 2.1.1 Ensaios de Corrosão

Amostras de 2 X 2cm foram cortadas das chapas de cada revestimento em estudo nesse trabalho e revestidas com fita veda-rosca deixando uma área livre em contato com o meio corrosivo. Todos os testes de corrosão foram repetidos três vezes a fim de garantir uma reprodutibilidade aceitável.

Para caracterização eletroquímica foram realizados ensaios de impedância eletroquímica e polarização linear em um potenciostato da marca Metronhm Autolab modelo PGSTAT302N. A célula eletroquímica utilizada foi constituída por três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi composto pelo revestimento em estudo, para o de referência empregou-se calomelano saturado (ECS) (Pt,Hg/Hg2Cl2/KCl<sub>sat</sub>), e como contra-eletrodo foi utilizado o de platina. As amostras foram imersas em soluções de 3,5% NaCl e 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Os dados de impedância eletroquímica foram obtidos em uma faixa de frequência entre 100 KHz e 10 mHz, a amplitude do sinal de tensão sinusoidal foi de 10 mV (rms). As curvas potenciodinâmicas foram obtidas com faixa de potencial aplicado de -1,5 V a 1,5 V e a taxa de varredura fixada em 1,667 mV/s com passo de 5 mV. As curvas e resultados, além do monitoramento dos experimentos foram realizados através do software NOVA 2.1.

## 2.2 Resultados

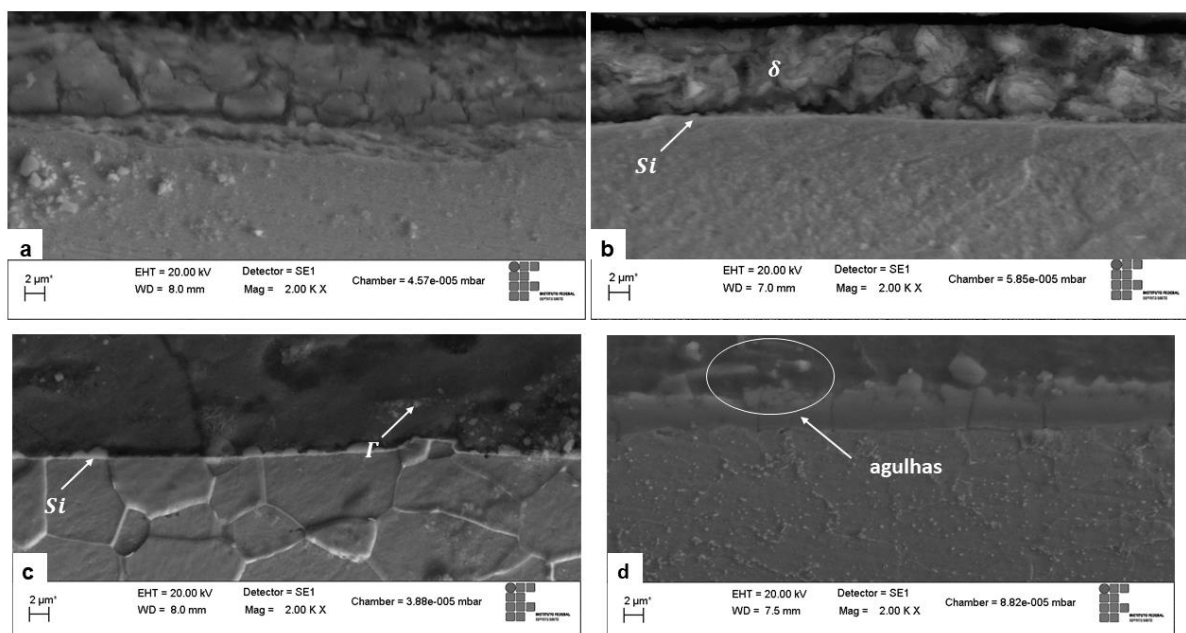
### 2.2.1 Caracterização dos revestimentos

As morfologias das seções transversais obtidas através do MEV de todos os revestimentos estão apresentadas na Figura 1. Nos quatro aços revestidos a) GI, b) GA, c) GL e d) Aluminizado pode-se observar claramente, de cima para baixo, o revestimento, a interface revestimento-substrato e o substrato respectivamente. As composições das três camadas de cada revestimento são apresentadas na Tabela 1. Todas as composições dos revestimentos encontradas estão de acordo com a informada pelo fabricante do aço. No aço Galvanizado (Figura 1a) a camada intermetálica entre o substrato e o revestimento foi identificada através das imagens do microscópio eletrônico de varredura e confirmadas através da composição fornecida pelo EDS. Ichiyama e colaboradores [2] sugeriram que a camada intermetálica formada é de Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> / FeZn<sub>7</sub> / FeZn<sub>13</sub> e Makimattila [3], que existem duas fases separadas de Fe-Al-Zn. O valor médio da espessura do revestimento obtido foi de aproximadamente 8,8  $\mu\text{m}$ .

A Figura 1b exibe a imagem do aço com revestimento Galvannealed. Uma comparação da micrografia com as apresentadas na literatura [4,5] confirma a presença de  $\delta$  e  $\Gamma$ . A camada mais estreita na interface substrato-revestimento é a fase  $\Gamma$  que possui um alto teor de Fe (FeZn<sub>4</sub>). A parte do revestimento com maior

espessura e menor teor de Fe, como exibido na Tabela 1, é  $\delta$ . O valor médio da espessura das fases  $\delta + \Gamma$  é de 8,7  $\mu\text{m}$ .

A Figura 1c apresenta o aço Galvalume. Comparando-se a micrografia com a apresentada na literatura [6] pode-se confirmar a presença de dendritas ricas em Al e a região interdendrítica rica em Zn. A interface substrato-revestimento apresenta um alto teor de Si que tem como papel minimizar o crescimento da camada intermetálica. O Galvalume apresenta o maior valor médio de espessura entre todos os revestimentos em estudo, 23,1  $\mu\text{m}$ , proporcionando uma maior barreira física para a corrosão. Por último, a Figura 1d mostra em detalhe a interface, que segundo Oliveira e colaboradores [7] é composta por matriz de alumínio e silício. Presentes na matriz, pode-se observar agulhas de ferro, alumínio, silício e, por último, uma camada, entre a matriz da liga e o aço, composta por ligas de alumínio e ferro. O valor médio da espessura do revestimento Aluminizado é de 14,1  $\mu\text{m}$ .



**Figura 1.** Imagens por MEV da seção transversal dos revestimentos metálicos mostrando de cima para baixo: revestimento, interface e substrato do a) GI b) GA c) GL d) Aluminizado.

**Tabela 1.** Composição química dos pontos analisados em corte transversal - % nos revestimentos Galvanizado, Galvannealed, Galvalume e Aluminizado)

		% Fe	% Zn	% Al	% Si
Galvanizado	Revestimento	5,9	43,5	7,1	-
	Interface	36,6	34,4	3,2	-
	Substrato	99,1	-	-	-
Galvannealed	Revestimento	92,7	4,2	0,7	-
	Substrato	96,5	-	-	-
Galvalume	Revestimento	1,4	30,3	59,6	0,6
	Interface	20,5	23,8	47,3	2,4
	Substrato	94,7	1,2	1,1	-
Aluminizado	Revestimento	0,8	-	81,4	11,4
	Interface	29,2	-	58,2	12,2
	Substrato	96,0	-	-	-



## 2.2.2 Comportamento dos revestimentos em meio corrosivo.

### 2.2.2.1 Ensaio em solução de 3,5% NaCl

Os comportamentos eletroquímicos para os quatro revestimentos metálicos em estudo, imersos em solução de 3,5% NaCl, são apresentados na Figura 2 e os principais resultados são exibidos na Tabela 2. Todos os revestimentos exibem comportamentos similares, exceto o Galvanizado que apresenta uma região de passivação entre -0,40 V e -0,50 V, região essa apresentada anteriormente por Lin [8]. No seu trabalho, Lin descreveu que o comportamento atípico da curva do aço Galvanizado deve ser atribuído a outros fatores, já que para revestimentos de liga Al-Zn não é esperado o comportamento passivo devido aos óxidos e hidróxidos de Al e Zn que possuem propriedades físicas muito diferentes como densidade e volume específico.

O tratamento térmico que o aço Galvanizado é submetido para se tornar Galvannealed melhora consideravelmente a resistência a corrosão, elevando o potencial de corrosão e diminuindo bruscamente a densidade de corrente. Essa melhora pode ser atribuída as fases intermetálicas da liga Fe-Zn formadas no tratamento químico que o aço é submetido.

Os revestimentos Aluminizado e Galvalume apresentam os maiores potenciais de corrosão. Esse comportamento deve estar diretamente ligado ao teor de Al em ambos aços, já que o Al é conhecido por ser capaz de produzir filmes de passivação especialmente quando anodizados. Lin concluiu no seu estudo que o comportamento passivo do Galvalume é atribuído as fases intermetálicas, e a baixa densidade de corrente confirma que a camada intermetálica formada é bastante resistente a corrosão.

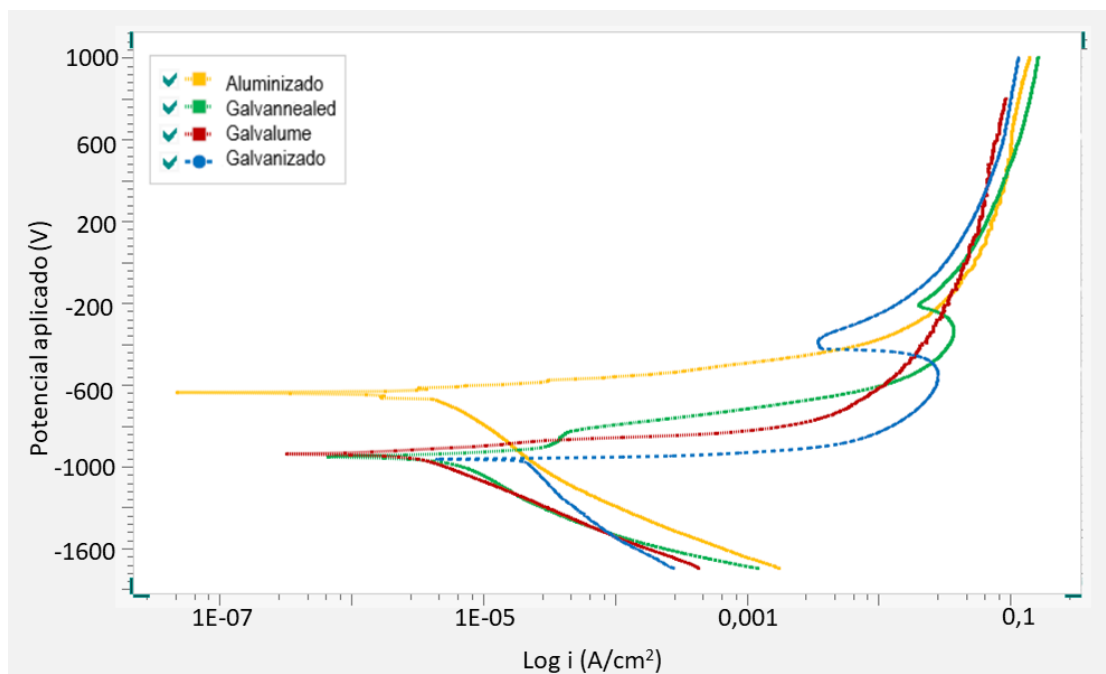


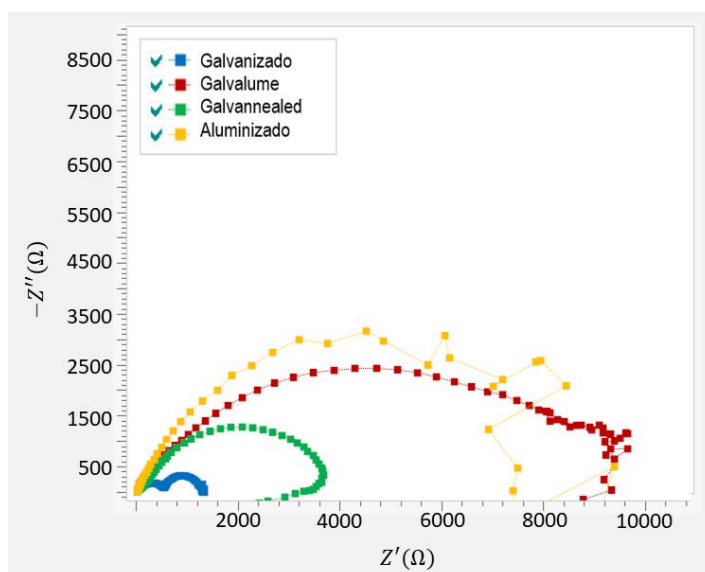
Figura 2. Curvas de polarização dos revestimentos metálicos imersos em solução de 3,5% NaCl.

**Tabela 2.** Parâmetros eletroquímicos dos revestimentos em solução de 3,5% NaCl

Revestimentos	$E_{corr}$ (mV/SCE)	$I_{corr}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$b_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$-b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$V_{corr}$ (mm y <sup>-1</sup> )
Galvanizado (GI)	-961,85	40,58	13,83	593,82	0,47
Galvannealed (GA)	-936,81	4,64	33,81	327,89	0,09
Galvalume (GL)	-928,71	4,75	54,84	242,88	0,05
Aluminizado	-690,41	4,38	42,76	444,24	0,07

$E_{corr}$ : potencial de corrosão,  $I_{corr}$ : densidade da corrente,  $b_a$ : constante anódica de Tafel,  $b_c$ : constante catódica de Tafel e  $V_{corr}$ : taxa de corrosão.

A Figura 3 apresenta os diagramas de Nyquist dos quatro revestimentos metálicos imersos em solução de 3,5% NaCl, onde o aspecto dos semicírculos nas frequências entre 100KHz e 10mHz são observados. A curva do revestimento Galvanizado apresenta dois arcos que segundo Liu e colaboradores [9], o arco que aparece em alta frequência representa a característica dielétrica do revestimento da liga, enquanto o de baixa frequência corresponde a do substrato de aço macio nos poros (exemplo: defeitos dos revestimentos). O revestimento que apresenta maior resistividade, ou seja, semicírculos com maior amplitude é o Aluminizado, confirmando os resultados encontrados nas curvas de polarização potenciodinâmica.

**Figura 3.** Espectros de impedância dos revestimentos metálicos imersos em solução de 3,5% NaCl

### 2.2.2.2 Ensaio em solução de 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Os comportamentos eletroquímicos para os quatro revestimentos metálicos em estudo, imersos em solução de 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, são apresentados na Figura 4 e os principais resultados são exibidos na Tabela 3. Os revestimentos GA e Aluminizado apresentam maior potencial de corrosão entre os revestimentos estudados, porém, o revestimento GL possui uma densidade de corrosão 26 vezes menor que o GA. A taxa de corrosão do GL também se apresenta consideravelmente menor que o GA. Além disso, os revestimentos GL e Aluminizado apresentam comportamento de passivação com uma densidade de corrente expressivamente menor que os revestimentos GI e GA.

Do revestimento GI para o GA há uma melhora significativa no potencial de corrosão e uma diminuição da densidade de corrosão que se deve provavelmente as fases intermetálicas de Fe-Zn formadas no GA.

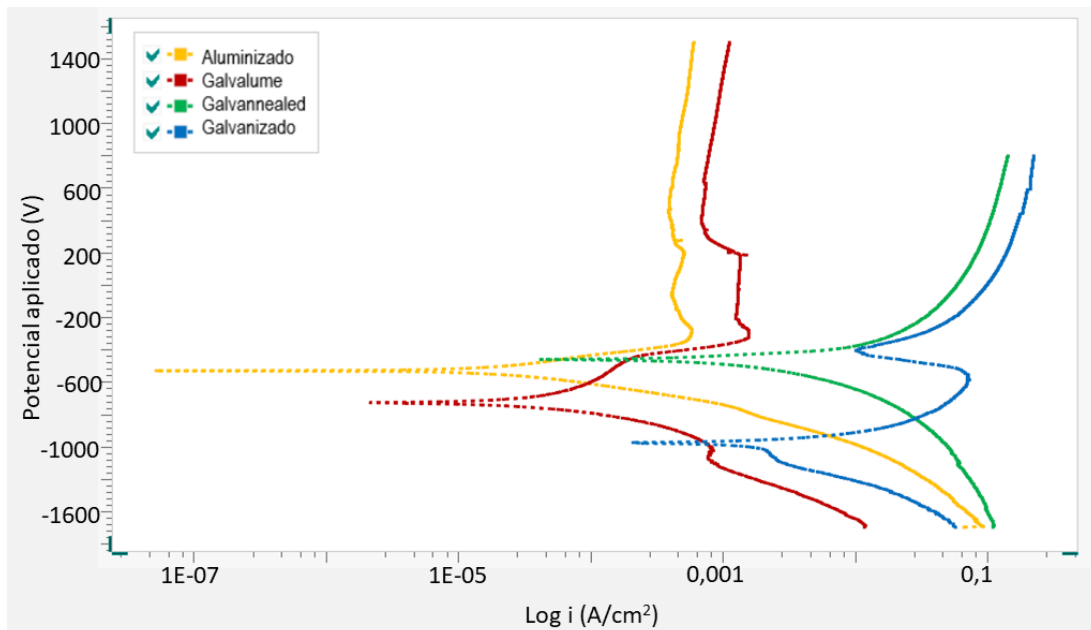


Figura 4. Curvas de polarização dos revestimentos metálicos imersos em solução de 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos dos revestimentos em solução de 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Revestimentos	$E_{corr}$ (mV/SCE)	$I_{corr}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$b_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$-b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$V_{corr}$ (mm y <sup>-1</sup> )
Galvanizado (GI)	-973,54	965,99	75,48	226,07	11,22
Galvannealed (GA)	-450,54	890,13	52,18	131,41	10,34
Galvalume (GL)	-737,84	34,10	158,34	58,34	0,39
Aluminizado	-515,52	14,08	98,61	110,00	0,16

$E_{corr}$ : potencial de corrosão,  $I_{corr}$ : densidade da corrente,  $b_a$ : constante anódica de Tafel,  $b_c$ : constante catódica de Tafel e  $V_{corr}$ : taxa de corrosão.

As figuras 5a e 5b apresentam os diagramas de Nyquist dos quatro revestimentos metálicos imersos em solução de 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. No diagrama de Nyquist das figuras 5a e 5b, o aspecto dos semicírculos nas frequências entre 100KHz e 10mHz são observadas. Na figura 5a estão os diagramas para os revestimentos GL e Aluminizado e na figura 5b em proporções muito menores estão os diagramas dos aços GI e GA. Os resultados dos experimentos de impedância confirmam que os revestimentos com alumínio em sua composição, o GL e o Aluminizado, possuem maior resistência a corrosão entre os revestimentos em estudo.

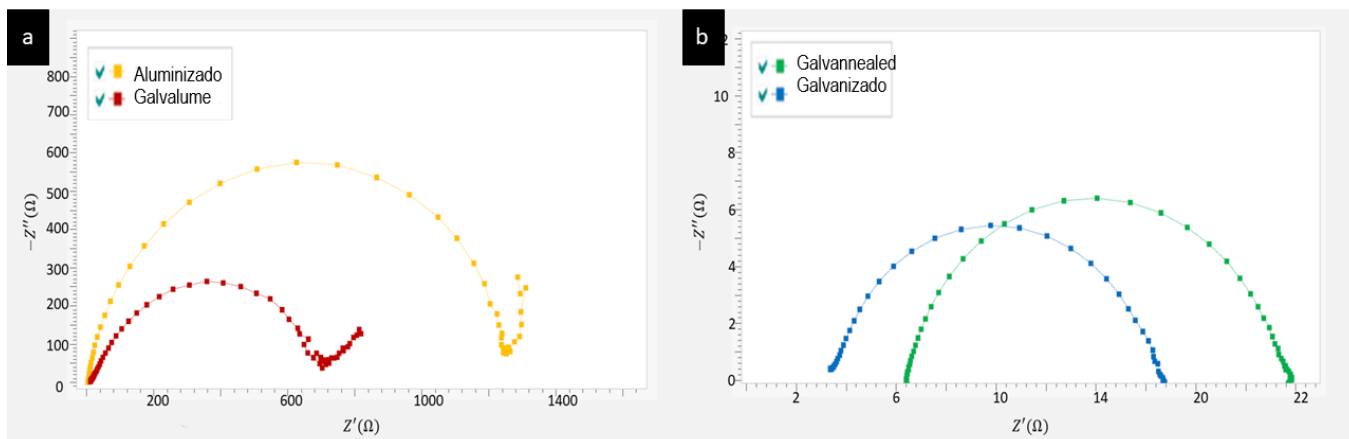


Figura 5. Espectros de impedância dos revestimentos metálicos imersos em solução de 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 3 CONCLUSÃO

O revestimento Galvannealed apresentou uma melhora significativa quanto a resistência a corrosão quando comparado ao Galvanizado. Essa diferença se faz mais presente em solução de 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, onde o potencial de corrosão aumentou aproximadamente 53%. Essa melhora pode ser atribuída ao tratamento térmico que o revestimento Galvannealed é submetido e o qual forma camadas intermetálicas de Zn-Fe que agem como barreira física a corrosão.

Os revestimentos a base de Al apresentam melhores resultados anticorrosivos, destacando o revestimento Aluminizado que tanto em solução 3,5% NaCl quanto 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou potenciais de corrosão altos e baixos valores para densidade de corrente de troca quando comparados aos outros revestimentos em estudo. O revestimento Galvannealed que quase não possui Al em sua composição, por exemplo, apresentou taxa de corrosão em solução 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 984% maior que o Aluminizado.

Em geral, o revestimento Aluminizado apresentou, tanto nas curvas potenciodinâmicas quanto na impedância, melhores resultados nos meios estudados.

### Agradecimentos

A CAPES pelo apoio financeiro.

Ao grupo ArcelorMittal por fornecer as amostras para o presente trabalho.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo por fornecer a estrutura e laboratórios para a realização dos ensaios.

### REFERÊNCIAS

- 1 Schiefler F. Estudo microestrutural e eletroquímico de revestimentos metálicos depositados por aspersão térmica. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- 2 Ichiyama K, Kobayashi J, Sugimoto S. A new zinc-aluminium coating for general hot dip galvanizing. Proceedings of 14th International Hot Dip Galvanization. 1985.
- 3 Makimattila SJ. On the production possibilities of a deep drawing quality Zn±5% Al coated steel sheet. Scan J Metall 1986;15:224.
- 4 Fabri Miranda FJ, da Silva Filho JD, Margarit ICP, Mattos OR. Paper 95. Proceedings of the 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research.



- 5 Jordan CE, Goggins KM, Bescoter AO, Marder AR. Metallographic preparation technique for hot-dip galvanized and galvanized coatings on steel. *Materials Characterization*. 1993; 31(2):107-114.
- 6 55% Aluminium-zinc Coated Sheet Steel Research and Technology Manual; BIEC International Inc, BHP Steel, Austrália, 1994.
- 7 Oliveira ARB, Sottomayor MJ, Zheludkevich M. Estudo eletroquímico da corrosão de aço revestido com a liga Al90Si10. 2012; 54.
- 8 Lin KL, Yang CF, Lee, JT. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behavior of the batch-type hot-dip Al-Zn coatings: Part II. 55%Al-Zn coating. *Corrosion Science*. 1991;47(1):17-23.
- 9 Liu C, Bi Q, Leyland A, Matthews A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behaviour. *Corrosion Science*, 2003;45:1257.