

ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS REVESTIDOS PELOS PROCESSOS DE GALVANIZAÇÃO A FOGO, GALVANNEALING E GALVALUME

Álvaro Pritzel dos Santos ¹
Joel da Silva Rodrigues ²
Luís Frederico Pinheiro Dick ³

Resumo

Este trabalho estuda comparativamente a corrosão de revestimentos à base de zinco sobre aços. Para tanto, é analisado o comportamento eletroquímico dos revestimentos sobre aço livre de intersticiais: zinco galvanizado a fogo (GI), *galvanneal* (GA) e galvalume (Zn55Al) em meio contendo cloreto por voltametria cíclica e pela Técnica de Varredura com Eletrodo Vibratório na seção transversal, com e sem a incidência simultânea de luz branca. Os revestimentos também foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise por Espectrometria Dispersiva de Raios X. Observa-se que a influência da luz UV-VIS é mínima no processo corrosivo, mesmo contendo no revestimento fases intermetálicas com natureza semicondutora. Os ensaios evidenciam que, dentre os três revestimentos, o GA tem a menor velocidade de corrosão, quando em contato com o substrato de aço para grandes áreas expostas do aço.

Palavras-chave: Corrosão; Galvanizado; Galvalume; *Galvanneal*.

COMPARATIVE STUDY OF THE CORROSION BEHAVIOR OF HOT DIP GALVANIZED, GALVANNEAL AND GALVALUME COATED STEELS

Abstract

Corrosion attack of Hot Dip Zn coatings on steels is comparatively studied. For this, the electrochemical behavior of the coatings hot dip galvanized (GI), *galvanneal* (GA) and *galvalume* (Zn55Al) are analyzed in chloride solutions by cyclic voltammetry and by Scanning Vibrating Electrode Technique, with and without the incidence of white light. Coatings were characterized by Scanning Electronic Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Spectrometry. The results show that the incidence of white UV-VIS light has a minor influence on the corrosive process, although the coatings contain intermetallic phases with semiconductor nature. The tests show that among the three coatings, GA has the slowest dissolution rate, when in contact with the steel for high exposed areas of steel.

Key words: Corrosion; Hot dip galvanized; *Galvalume*; *Galvanneal*.

¹Engenheiro Metalúrgico, MSc, Doutorando, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Cep 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: alvaropritzel@yahoo.com.br

²Engenheiro Metalúrgico, MSc, Professor, Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Campus Charqueadas, Rua General Balbão, 81, Centro, Cep 96475-000, Charqueadas, RS, Brasil. E-mail: joelrodrigues@charqueadas.ifsul.edu.br

³Engenheiro Metalúrgico, Doutor, Professor, Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Cep 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: lfdick@ufrgs.br

I INTRODUÇÃO

O zinco vem sendo utilizado há mais de 100 anos como revestimento protetor de aços baixo carbono, devido principalmente à diferença de potencial galvânico entre o zinco e o ferro de mais de 300 mV, que permite seu uso como ânodo de sacrifício quando eletricamente ligado ao ferro. Atualmente, são cada vez mais procurados revestimentos protetores mais resistentes à corrosão, com boa soldabilidade, pintabilidade e, principalmente, baixo custo.^(1,2)

Os processos típicos de aplicação dos revestimentos de zinco são a imersão a quente em ligas fundidas de zinco (*galvanização a fogo*), a aspersão térmica e a eletrodeposição.⁽³⁾ Os revestimentos por imersão mais empregados industrialmente no Brasil são o galvanizado convencional (Zn-0,2% Al) também conhecido por GI - *galvanized iron*, o *galvanneal* (GA), obtido a partir do GI por tratamento térmico em temperaturas em torno de 500°C em forno grelha posicionado em linha com a imersão a quente, e o *galvalume*[®] (55% Al, 43,5% Zn, 1,5% Si), sem tratamento térmico posterior. O GA tem em sua composição também o ferro, introduzido no revestimento por difusão durante o tratamento térmico. Existe ainda o revestimento *galfan* (Zn-5% Al), de maior uso na Europa.

Para aços baixo carbono revestidos em banho de zinco fundido sem elementos de adição e nas condições de operação comumente utilizadas, obtém-se um revestimento constituído das seguintes fases intermetálicas: uma fina camada de fase gama (γ), seguida de duas camadas consecutivas mais espessas de fase delta (δ) e fase zeta (ζ) e, finalmente, de uma camada externa de zinco puro, denominada eta (η). A composição e a extensão das camadas de liga variam de acordo com a composição e a microestrutura do substrato e com a composição do banho e as condições de operação.⁽⁴⁾

O metal mais utilizado como adição aos banhos de zinco fundido é o alumínio que em pequenas quantidades, normalmente até 0,05%, abrilhanta a superfície da liga. Quando presente em teores mais elevados, o alumínio reduz ou inibe a reação entre o zinco e o ferro, formando sobre o substrato a fase intermetálica Fe_2Al_5 que cresce muito lentamente e que, quando presente, inibe a reação entre o ferro e o zinco e principalmente a perda de ferro para o banho formando intermetálicos na escumalha (*dross*).⁽⁴⁾ O intermetálico Fe-Al é estável por um determinado tempo, após o qual é rompida a ligação, permitindo a ocorrência de uma rápida reação entre ferro e zinco. A galvanização é um sistema com boa resistência à 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 estudar o comportamento eletroquímico dos revestimentos sobre um aço livre de intersticiais (IF): zinco galvanizado a fogo (GI), *galvanneal* (GA) e *galvalume* em meio contendo cloreto por voltametria cíclica convencional e pela Técnica de Varredura com Eletrodo Vibratório (SVET) na seção transversal, verificando-se também a influência da incidência simultânea de luz branca. As amostras também foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Microanálise Elementar por Espectrometria Dispersiva de raios-X (EDS).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados três tipos de revestimento de zinco sobre um aço livre de intersticiais (IF) com a composição apresentada na Tabela I, obtidos por imersão a quente: zinco galvanizado a fogo (GI), *galvanneal* (GA) e galvalume. As amostras GA e GI foram fornecidas pela USIMINAS e a de galvalume, pela Panatlântica.

Foram cortadas amostras das chapas revestidas para análise da superfície e da seção transversal. As seções transversais foram embutidas em resina epóxi e lixadas na sequência de granulometrias 220 #, 320 #, 500 #, 800 #, 1.200 # e 2.400 #. Após foram polidas com pasta de diamante de 1,0 μ m e finalmente, de 0,25 μ m, enxaguadas em água deionizada e secas com jato de ar.

A caracterização dos revestimentos foi feita pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise Elementar por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDS), em equipamento JEOL 5800. A análise da composição química foi feita na seção transversal com o uso de padrões metálicos e medidas da corrente do feixe com copo de Faraday, para maior precisão dos resultados.

Para caracterização eletroquímica dos revestimentos utilizaram-se as técnicas de voltametria cíclica (VC) e varredura com microeletrodo vibratório (SVET). As análises de VC foram medidas na superfície do revestimento utilizando um potenciostato da marca Zhaner em uma célula convencional de três eletrodos. O potencial foi varrido no intervalo de -1.200 mV a 800 mV (SHE - *Standard Hydrogen Electrode*), com velocidades de varredura de 1,0 mV/s e de 50,0 mV/s. Como eletrodo de referência foi utilizado um fio de prata imerso no próprio eletrólito de 0,1 mol/L NaCl, ($E_{Ag/AgCl\ 0,1\ mol/L} = 281,7\ mV\ SHE$) com

Tabela I. Composição dos aços IF sob cada revestimento (%p)

	Al	C	S	Mn	P	Ti	Nb	Si	B	N
Aço/GA	0,048	0,002	0,0069	0,546	0,034	0,003	0,005	0,0065	0,0012	0,0022
Aço/GI	0,084	0,002	0,0093	0,257	0,028	0,003	0,008	0,008	0,0022	0,0026
Aço/Zn55Al	-	0,004	0,0070	0,150	0,013	-	-	-	-	-

anodização prévia nessa solução por alguns segundos com $1,0 \text{ mA/cm}^2$ para formação do AgCl. No entanto, todos os potenciais estão referidos no texto ao padrão SHE. Como contraeletrodo, empregou-se uma grade de platina. Todos os ensaios foram realizados a uma temperatura de 25°C .

Para as análises por SVET utilizou-se um equipamento com sistema SVET/SIET da *Applicable Electronics* e um microeletrodo de $10,0 \mu\text{m}$ de diâmetro. O microeletrodo consistiu de um fio isolado de Pt/Ir, com negro de platina depositado em sua ponta. Por meio da vibração desse eletrodo é possível a detecção da variação de potencial referente à queda ôhmica pela condução iônica na solução sobre a superfície ativa do material. Utilizando a lei de Ohm e sabendo a condutividade do eletrólito é possível obter a densidade de corrente localizada.⁽⁵⁾ A distância entre o microeletrodo e a superfície na varredura foi de $100 \mu\text{m}$. A densidade de corrente foi mapeada em linha, com e sem a incidência de luz UV-VIS. Para tanto, utilizou-se um equipamento da *NEWPORT*, Modelo 6992, com lâmpada de mercúrio-xenônio e uma sonda de fibra óptica UV-VIS com faixa espectral de 350 nm a 650 nm . Os mapeamentos foram realizados em solução de $0,1 \text{ mol/L NaCl}$ a 25°C .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1, 2 e 3, observam-se as imagens em corte transversal obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para o revestimento GI, apresentado na Figura 1, observa-se uma camada de espessura constante e sem discontinuidades, porém com alguns poros próximos à superfície externa do revestimento e contendo pequenas inclusões nanométricas. Na Figura 2, observa-se o revestimento GA com a presença de trincas e certa rugosidade superficial. É evidente a existência de estruturas facetadas em poros e cristais, típicas de estruturas contendo fases

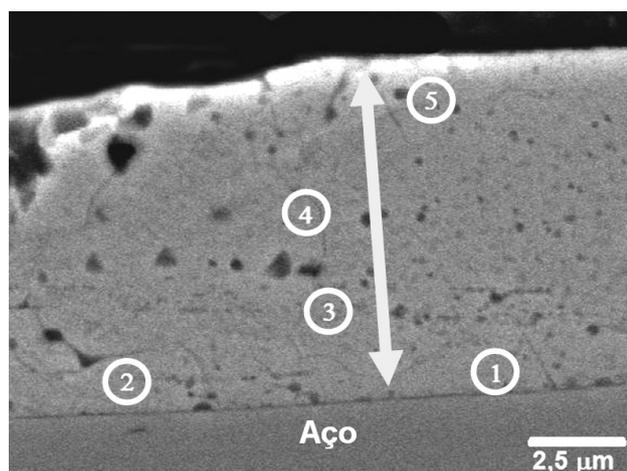


Figura 1. Vista em MEV (contraste de elétrons secundários) da seção transversal do revestimento GI sobre o substrato do aço IF.

semimetálicas (intermetálicos de Fe-Zn). O revestimento *galvalume*, observado na Figura 3, apresenta-se como uma estrutura dendrítica, com a presença de outras fases e de alguns poros em espaços interdendríticos.

Foram realizadas medidas com Microanálise Elemental por Espectrometria Dispersiva de Raios X (EDS) de forma pontual na seção transversal dos revestimentos em função da profundidade a partir da superfície. As Tabelas 2, 3 e 4 mostram as composições químicas elementares em porcentagem atômica em diferentes profundidades na seção transversal dos revestimentos.

A Tabela 2 mostra a composição analisada versus profundidade na seção transversal para o revestimento GI. Pode-se observar uma diminuição da porcentagem atômica de Fe desde a interface Fe-Zn até a superfície externa do revestimento. Observa-se (Tabela 2), a presença de ferro no revestimento GI na fase η para qual se espera uma solu-

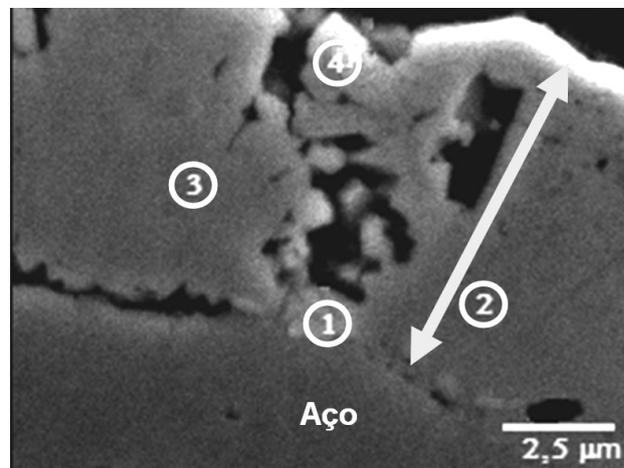


Figura 2. Vista em MEV (contraste de elétrons secundários) da seção transversal do revestimento GA sobre o substrato de aço IF. O diâmetro de cada ponto reflete a área amostrada na microanálise.

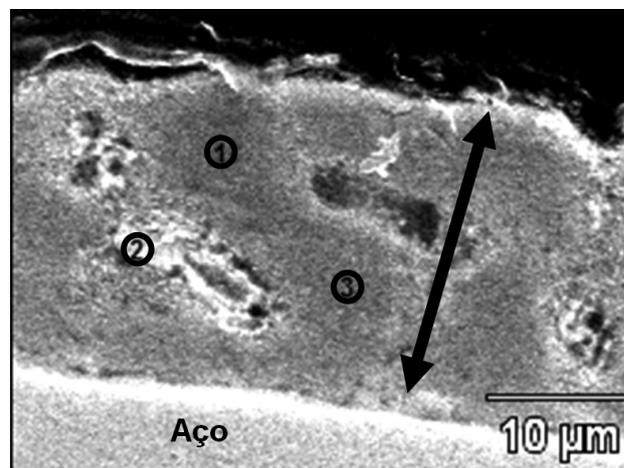


Figura 3. Vista em MEV (contraste de elétrons secundários) da seção transversal do revestimento *galvalume* sobre o substrato do aço IF. O diâmetro de cada ponto reflete a área amostrada na microanálise.

bilidade praticamente nula (0,035% at.) de ferro.⁽⁴⁾ Isto indica a presença de inclusões de compostos de ferro no revestimento, tais como óxidos de ferro ou intermetálicos Fe-Zn provenientes do banho (*dross*), como podem ser vistos na seção transversal da camada. A análise conjunta parcial do substrato pela proximidade dos pontos de análise explica a presença de ferro apenas para os pontos 1 e 2 a 0,4 μm e 0,7 μm da interface, respectivamente. A região amostrada possui diâmetro de cerca de 1 μm , concluindo-se que o substrato é incluído parcialmente na análise.

A Tabela 3 indica os pontos analisados na seção transversal para o revestimento GA. O ponto 1 a 0,5 μm apresenta uma alta concentração de ferro (23,2% at.),

Tabela 2. Revestimento GI - Composição química dos pontos analisados em corte transversal – (% at)

	d / μm	%at Fe	%at Zn
Ponto 1	0,4 \pm 0,5	27,5	72,5
Ponto 2	0,7 \pm 0,5	13,0	87,0
Ponto 3	2,5 \pm 0,5	7,5	92,5
Ponto 4	4,9 \pm 0,5	6,1	93,9
Ponto 5	7,3 \pm 0,5	2,4	97,6

Tabela 3. Revestimento GA - Composição química dos pontos analisados em corte transversal – (% at)

	d / μm	%at Fe	%at Zn
Ponto 1	0,5 \pm 0,5	23,2	76,8
Ponto 2	1,9 \pm 0,5	11,8	88,2
Ponto 3	2,8 \pm 0,5	10,1	89,9
Ponto 4	6,0 \pm 0,5	9,8	90,2

Tabela 4. Revestimento galvalume - Composição química dos pontos analisados em corte transversal – (% at)

	d / μm	%at Al	%at Zn	%at Si
Ponto 1	15,3 \pm 0,5	82,5	17,5	-
Ponto 2	8,7 \pm 0,5	33,4	47,7	18,9
Ponto 3	7,8 \pm 0,5	81,7	18,3	-

sendo este valor explicado pela coanálise do substrato próximo. Os demais pontos apresentam composição compatível com a fase delta (FeZn10) e ζ (FeZn13).

A Tabela 4 indica os pontos analisados na seção transversal para o revestimento galvalume da Figura 3. Pode-se observar a presença de regiões com altos teores de Al. Essa característica evidencia a presença de dendritas ricas em alumínio (fase α) neste revestimento, conforme visto na Figura 3. O ponto 2 indica a presença de silício precipitado em espaços interdendríticos, além da fase beta, mais rica em Zn.

Mediu-se também em seção transversal a espessura de cada revestimento. Valores médios foram obtidos pela análise de imagem da área superficial do revestimento em no mínimo dez imagens, com o software *ImageJ*[®]. Os valores são indicados na Tabela 5. Percebe-se que o revestimento galvalume estudado possui uma espessura aproximadamente duas vezes maior que as amostras GI e GA. Essas espessuras de revestimento são típicas para o processo em linha de imersão a quente.

Para varreduras lentas de potencial de 1,0 mV/s (Figura 4) inicialmente observa-se, para o galvalume a subida de corrente em potenciais um pouco superiores a $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, portanto relativos à dissolução ativa de Zn. Isto também é observado de forma esperada para o revestimento GI. Sendo o galvalume constituído de matriz dendrítica de fase alfa rica em Al, nesta subida inicial de *i* estão se dissolvendo os precipitados de β , fase rica em Zn, dos espaços interdendríticos. Posteriormente, se verifica para o galvalume entre 100 e 200 mV, um curto patamar ou inflexão de *i* de 60 mA/cm² seguido de nova elevação de *i*. Após a inversão da direção de pola-

Tabela 5. Espessura média dos revestimentos

Revestimento	Espessura média da camada (μm)	Desvio padrão (μm)
GA	9,6	0,5
GI	9,8	0,3
Galvalume	22,6	1,0

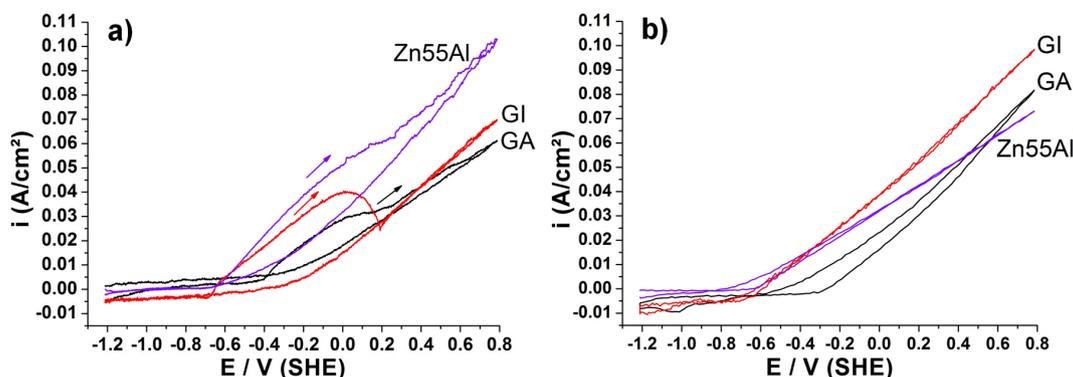


Figura 4. Voltametria cíclica em 0,1 mol/L NaCl dos revestimentos (GA, GI e galvalume) com (a) velocidade de varredura de 1 mV/s e (b) de 50 mV/s (GA, GI e galvalume).

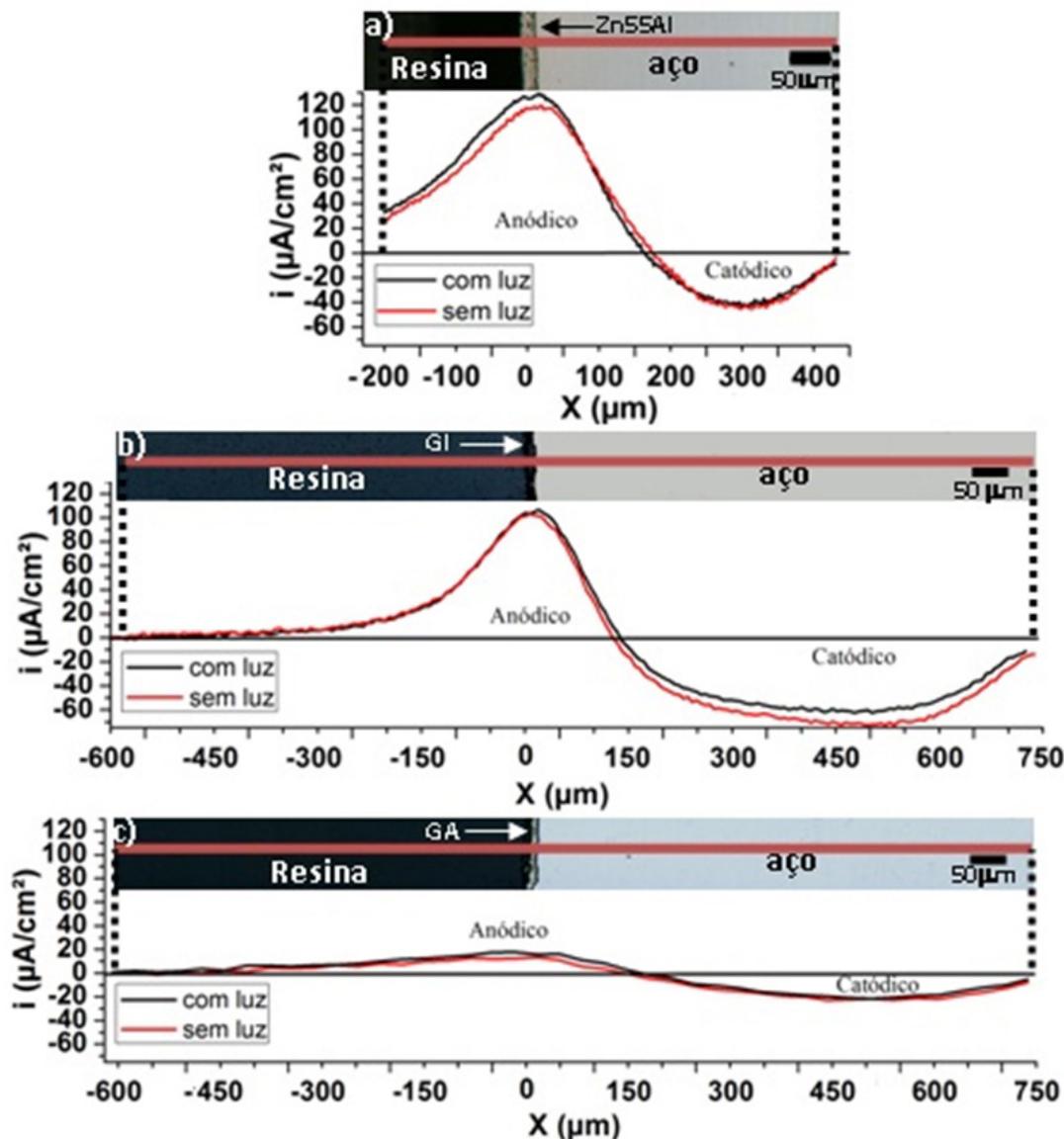


Figura 5. Perfil de correntes medido por SVET para o galvalume, o GI e o GA com e sem incidência de luz UV-VIS (25°C, 0,1 mol/L NaCl).

rização, a corrente volta a cair aproximando-se do eixo de potenciais em -550 mV, um valor superior ao inicial da dissolução de zinco, mas inferior ao valor esperado para o Fe (≈ -440 mV), tratando-se, portanto, de outra reação diferente da dissolução da fase β , muito provavelmente pelos valores de potencial, da dissolução seletiva de Zn da fase α .

Para o GI (fase $\eta \approx \text{Zn}$), após a dissolução ativa de zinco a partir de $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76$ V, observa-se uma queda de i entre 0 e 200 mV com nova ascensão após 200 mV. Após a reversão da direção de polarização, a curva se aproxima do eixo de potenciais em valores de cerca de -400 mV (Figura 4a). Portanto, a segunda elevação de i é compatível com a dissolução de Fe a Fe^{2+} , indicando que o pico de corrente em torno de $E \approx 0$ mV se refere à perfuração e consumo do revestimento de

fase η com diminuição de sua área ativa. Após o pico a $E \approx 0$ mV, ocorre nova elevação de i , com o início da dissolução do substrato de aço. De fato, a segunda elevação de i é acompanhada pelo surgimento de pontos vermelhos na superfície da amostra, confirmando a perfuração da fase η e diminuição de sua área ativa.

Para o GA (fases δ, ζ) a ascensão de corrente se dá em $E \approx 400$ mV, valor cerca de 300 mV mais positivo do que a dissolução anódica inicial do galvalume e do GI. Logo, as fases δ e ζ presentes no GA têm caráter mais nobre do que as fase η (GI) e β (galvalume). O revestimento GA também apresenta o fenômeno do consumo do revestimento na varredura, como indica a presença de patamar de i no intervalo de zero a 200 mV e a curva de retorno semelhante ao apresentado pelo revestimento GI e ao esperado para o Fe.

Mede-se a partir das voltametrias a 1mV/s uma densidade de carga de cerca de $q = 13 \text{ C/cm}^2$ para o GI até a inflexão identificada como sendo o início da exposição do substrato e para o GA, 58% deste valor, $q = 7,5 \text{ C/cm}^2$. Tendo os revestimentos GI e GA espessura semelhante, conclui-se que o consumo do revestimento de zinco no caso do GI é mais uniforme, sendo que o GA é mais rapidamente perfurado.

A perfuração dos revestimentos GI e GA na varredura lenta está de acordo com sua espessura em torno de 50% inferior àquela do revestimento *galvalume* estudado. Para uma varredura mais rápida de 50 mV/s (Figura 4b) não se observa a perfuração de camada e formação de patamar ou pico de corrente em potenciais em torno de 200 mV, pois as cargas que fluem na varredura de ida e retorno do potencial não excedem $3,5 \text{ C/cm}^2$, portanto inferiores aos valores necessários à perfuração.

O comportamento mais nobre do revestimento GA confirma-se nessa velocidade com correntes anódicas ascendentes a partir de -350 mV , comparando-se aos revestimentos GI e *galvalume* que apresentam i anódicas a partir de -600 mV . As histereses observadas para o GA no voltamograma também indicam alguma passivação da fase ζ em cloreto.

Observa-se ainda na Figura 4b que a cinética de dissolução do *galvalume* é mais lenta do que dos outros dois revestimentos. Isto pode estar ligado à menor área superficial da fase beta no galvalume, assim como a uma cinética mais lenta de dissolução seletiva do zinco da fase α .

Na Figura 5 observam-se os mapas de densidade de corrente de SVET em 0,1 mol/L NaCl medidos por varredura em linha na seção transversal dos revestimentos, após cerca de 10 s e após 150 s com a aplicação de luz branca. Acima de cada perfil de corrente está a imagem da seção transversal de cada revestimento, posicionado no ponto $x \approx 0$. As medidas em seção transversal simulam situações com grande área de substrato exposta em relação à do revestimento protetor (entre 100:1 e 200:1).

Observa-se para o galvalume na Figura 5a que as correntes anódicas medidas se distribuem em distâncias de 150 μm a 250 μm além da região do revestimento. Isto se deve à resolução lateral do método de cerca de 50 μm , assim como por se estar medindo a uma distância de 100 μm acima da superfície, onde já ocorre certa dispersão das linhas de corrente a partir do ponto de sua emissão. As correntes catódicas, como esperado, localizam-se sobre o aço que está sendo assim protegido. As correntes anódicas e catódicas não se compensam totalmente para o GI e galvalume. Isto se deve ao fato da corrente anódica sobre os revestimentos de Zn ser parcialmente localizada, logo, as correntes anódicas na linha de medida não necessariamente são compensadas por correntes catódicas naquela linha.

O galvalume e o GI mostram correntes anódicas médias nos ensaios de SVET em torno de $60 \mu\text{A/cm}^2$, enquanto que para o GA, são medidas correntes médias anódicas na ordem de $10 \mu\text{A/cm}^2$. Mesmo assim o substrato ligado ao GA ainda está protegido. Esta situação mantém-se durante várias horas. Conclui-se que, para condições de grandes superfícies expostas de substrato, o GA é consumido mais lentamente evitando superproteção e com maior durabilidade.

Como os revestimentos formam intermetálicos semicondutores, mediu-se a possível influência da incidência da luz nas correntes anódicas e catódicas, como visto nas Figuras 5 a-c. As pequenas diferenças mostradas pelos revestimentos para as condições de estudo não são significativas, podendo-se concluir que, para chapas expostas ao sol, a radiação UV não apresenta influência na velocidade de corrosão de superfícies zincadas livres de produtos de corrosão espessos.

4 CONCLUSÕES

Os revestimentos GA e GI têm estrutura bandeada enquanto que o revestimento galvalume tem estrutura dendrítica com fases mais ricas em zinco em seus interstícios.

Conclui-se a partir da carga q até a perfuração que, para uma mesma q anódica de proteção exercida, o consumo do revestimento GI é mais uniforme, sendo o GA mais rapidamente perfurado.

Os resultados de SVET mostram que, para condições de grandes superfícies expostas de substrato, comparativamente, o GA é consumido mais lentamente evitando superproteção do substrato e tendo maior durabilidade.

Não se observa aumento significativo de corrente com a incidência de luz UV-VIS. Logo, para chapas expostas ao sol a radiação UV não terá influência direta na velocidade de corrosão de superfícies zincadas livres de produtos de corrosão espessos.

Agradecimentos

Os autores agradecem as bolsas de mestrado concedidas pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, de iniciação científica da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul - Fapergs, à Usiminas e à Panatlântica, pelo fornecimento de amostras, e ao CME da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS pelo uso de instalações.

REFERÊNCIAS

- 1 Kurpjoweit M. Comportamiento a la corrosion de las aleaciones de cinc-hierro electrodepositadas. Pinturas y Acabados. 1992;39:27-29.
- 2 Natorski TJ. Zinc and zinc alloy plating in the'90s. Metal Finishing. 1992;30:15-17.
- 3 Abreu Y, Silva A, Ruiz A, Réquiz R, Ângulo N, Alanis R. Study of zinc coatings on steel substrate attained by two different techniques. Surface and Coatings Technology. 1999;120-121:682-686. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00358-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00358-8)
- 4 Marder AR. The metallurgy of zinc-coated steel. Materials Science. 2000;45:191-271.
- 5 Rossi S, Fedel M, Deflorian F, Vadillo MC. Localized electrochemical techniques: theory and practical examples in corrosion studies. Science Direct. 2008;11:984-994.

Recebido em: 07/05/2013

Aceito em: 05/09/2013