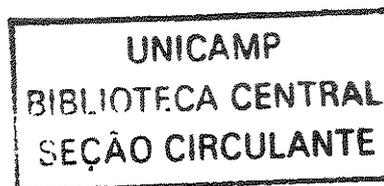


200205489

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

**Análise da Resistência à Corrosão do Aço Carbono
Revestido com Al55-Zn Após Deformação
Mecânica e Tratamento Térmico**



**Autor : Antonio Adelmo Freire Beserra
Orientador: Célia Marina de A. Freire**

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Antonio Adelmo
Freire Beserra E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 12 / 04 / 2004

Célia Marina de A. Freire

ORIENTADOR

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

**Análise da Resistência à Corrosão do Aço Carbono
Revestido com Al55-Zn Após Deformação
Mecânica e Tratamento Térmico**

**Autor : Antonio Adelmo Freire Beserra
Orientador: Célia Marina de A. Freire**

Curso: Engenharia Mecânica.
Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2001
S.P. - Brasil

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	B463a
V.	Ex.
TOMBO BC/	47347
PROC.	837102
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DTA	01-02-02
N.º CPD	

CM00162836-2

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

B463a Beserra, Antonio Adelmo Freire
Análise da resistência à corrosão do aço carbono revestido com Al55-Zn após deformação mecânica e tratamento térmico. / Antonio Adelmo Freire Beserra.-- Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Célia Marina de A. Freire.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Revestimentos. 2. Corrosão eletrolítica. 3. Espectroscopia de impedância. I. Freire, Célia Marina de A. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

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

TESE DE DOUTORADO

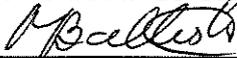
**Análise da Resistência à Corrosão do Aço Carbono
Revestido com Al55-Zn Após Deformação
Mecânica e Tratamento Térmico**

Autor : Antonio Adelmo Freire Beserra

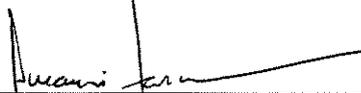
Orientador: Célia Marina de A. Freire



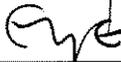
**Prof(a). Dr(a). Célia Marina de A. Freire, Presidente
Universidade Estadual de Campinas**



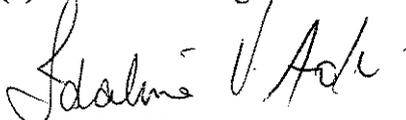
**Prof(a). Dr(a). Margarita Ballester
IFGW/UNICAMP**



**Prof. Dr. Amauri Garcia
FEM/UNICAMP**



**Prof(a). Dr(a). Elizabete Jorge Pessini
IPEN**



**Prof(a). Dr(a). Idalina Vieira Aoki
USP**

Campinas, 12 de Janeiro de 2001.

Dedicatória

Dedico este trabalho à memória da minha Mãe,

Maria de Lourdes Beserra.

Ao meu pai,

Luiz Freire Frazão.

À minha filha,

Ariela Barbosa Freire.

E aos queridos irmãos, Carmita,

Zé Maria,

Lícia,

Betinha,

Benjamin,

Assis e

Carlinhos.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha orientadora, Prof^a. Célia Marina de A. Freire, pelas mais amplas contribuições nas diferentes etapas deste trabalho.

À prof^a. Margarita Ballester pelas valiosas discussões durante a realização do trabalho.

Aos funcionários técnicos e administrativos, pelo empenho e pela troca de informações.

Aos colegas do curso pelo companheirismo e pela amizade durante os últimos anos.

À CAPES/PICDT e à Universidade Federal do Pará pela liberação das atividades docentes.

Deus é uma das mais brilhantes criações da mente humana.

Sumário

Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	vii
Nomenclatura	x
Resumo	xi
Abstract	xii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
3 Materiais e Métodos	21
4 Resultados e Discussões	27
5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	78
Referências Bibliográficas	80
Apêndice A	86
Apêndice B	88
Apêndice C	91
Apêndice D	94

Lista de Figuras

- 2.1. Diagrama de fases da liga Al-Zn. (Murray, 1983).
- 2.2. Microestrutura do revestimento de Al55-Zn. Secção transversal obtida por microscopia eletrônica de varredura. (Townsend, 1994).
- 2.3. Microestrutura do revestimento de Al55-Zn. (a) sem tratamento térmico. (b) com tratamento térmico a 200°C. (c) com tratamento térmico a 360°C. Silva (1999).
- 2.4. (a) Modelo microscópico de um filme polimérico depositado sobre o revestimento de Al55-Zn. (b) Circuito equivalente utilizado para análise dos dados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica. (Mertens et al., 1999).
- 2.5. Circuito equivalente para um metal em contato com uma camada fina de eletrólito.
- 3.1. Corpo de prova para deformação sob tração (ASTM E 8M – 97).
- 3.2. Esquema da célula eletroquímica utilizada nos testes de corrosão.
- 3.3. Extrapolação das retas de Tafel para determinação da densidade de corrente de corrosão (j_{cor}) e do potencial de corrosão (E_{cor}). Dados simulados no ambiente computacional MATLAB.
- 3.4. Circuito montado para testar os equipamentos utilizados no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.5. Comparação entre dados experimentais e dados numéricos obtidos para calibração dos equipamentos utilizados durante os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.1. Microestrutura do revestimento de Al55-Zn depositado sobre uma chapa de aço. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura.

4.2. Comparação da resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn, com a do aço carbono, do aço galvanizado e do alumínio. Resultados obtidos pelo teste de extrapolação de Tafel.

4.3. Microestrutura da camada de Al55-Zn após o teste de extrapolação de Tafel. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura. (a) aumento de 500x. (b) aumento de 1500x.

4.4. Gráfico de Bode obtido após o teste de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o revestimento de Al55-Zn, com o alumínio, com o aço galvanizado e com o aço carbono 1020.

4.5. Ajuste dos dados obtidos no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o revestimento de Al55-Zn na condição de como recebido do fabricante.

4.6. Circuito equivalente obtido pelo ajuste dos dados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o revestimento de Al55-Zn na condição de como recebido do fabricante.

4.7. Representação esquemática da dupla camada elétrica (Bockris & Reddy, 1977).

4.8. Ajuste dos dados obtidos no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o alumínio comercial polido com lixa 1200.

4.9. Circuito equivalente obtido pelo ajuste dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o alumínio comercial polido com lixa 1200.

- 4.10. Análise comparativa da resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn baseada na resistência à troca de cargas, determinada pelo teste de EIE. (1) aço carbono 1020, (2) aço galvanizado, (3) alumínio, (4) revestimento de Al55-Zn.
- 4.11. Trincas resultantes no revestimento de Al55-Zn após deformação até 15% sob tração.
- 4.12. Detalhes de uma trinca resultante no revestimento de Al55-Zn após deformação sob tração até 15%. (a) Micrografia de superfície obtida por MEV. (b) Micrografia em corte transversal obtida por MEV.
- 4.13. Trinca resultante do dobramento do revestimento de Al55-Zn até um ângulo de 90°.
- 4.14. Trinca resultante do dobramento do revestimento de Al55-Zn até um ângulo de 180°.
- 4.15. Variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação até 10% ou 15% do comprimento inicial. Resultados obtidos pela técnica de extrapolação de Tafel.
- 4.16. Variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn, após deformações até 10% ou 15%. Dados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.
- 4.17. Ajuste dos dados obtidos pelo teste de EIE com o material deformado até 10%.
- 4.18. Influência do dobramento até 90° ou 180° na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn. Resultados obtidos pela técnica de extrapolação de Tafel.
- 4.19. Influência do dobramento até 90° na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn. Resultados obtidos pelo teste de espectroscopia de impedância eletroquímica.
- 4.20. Análise da variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação mecânica. (1) na condição de como recebido do fabricante, (2) após deformação até 10%, (3) após deformação até 15%, (4) após dobramento até 90°.

4.21. Microestrutura do revestimento de Al55-Zn obtida por microscopia eletrônica de varredura. (a) como recebido do fabricante. (b) tratado termicamente a 360°C.

4.22. Efeito do tratamento térmico a 200°C e a 360°C na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn. Dados obtidos pela técnica de extrapolação de Tafel.

4.23. Microestrutura do revestimento de Al55-Zn tratado termicamente a 360°C e submetido ao teste de extrapolação de Tafel.

4.24. Influência dos tratamentos térmicos a 200°C e a 360°C na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn como recebido do fabricante. Resultados obtidos no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.25. Ajuste dos dados obtidos através do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o revestimento de Al55-Zn tratado termicamente a 360°C.

4.26. Circuito equivalente obtido pelo ajuste dos dados obtidos pelo teste de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o material tratado termicamente a 360°C.

4.27. Resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn na condição de como recebido do fabricante. (1) sem tratamento térmico, (2) após tratamento térmico a 200°C, (3) após tratamento térmico a 360°C.

4.28. Composição química medida no interior das trincas após deformação do revestimento de Al55-Zn até 15%. (1) Sem tratamento térmico. (2) Com tratamento térmico a 360°C depois da deformação. (3) com tratamento térmico a 360°C antes da deformação.

4.29. Influência do tratamento térmico a 200°C e a 360°C na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn deformado até 10% do comprimento inicial.

4.30. Influência do tratamento térmico a 360°C durante 16h na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn deformado até 15% do comprimento inicial. Resultados obtidos pela técnica de extrapolação de Tafel.

4.31. Influência do tratamento térmico a 360°C na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn dobrado até 90°. Resultados obtidos pela técnica de extrapolação de Tafel.

4.32. Efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação até 10% de seu comprimento inicial.

4.33. Influência do tratamento térmico a 360°C na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn deformado até 15%. Resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.34. Influência do tratamento térmico a 360°C na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após dobramento a 90°. Resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.35. Análise da variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn baseada na resistência à troca de cargas, determinada pelo teste de EIE.

Lista de Tabelas

2.1. Composição química do metal base, em porcentagem máxima do elemento, exceto indicação contrária (ASTM A 792A/ 792M, 1995).

2.2. Relação entre o diâmetro interno da dobra e a espessura da amostra, sugerida pela ASTM para teste de dobramento do revestimento de Al55 – Zn com qualidade estrutural.

2.3. Raio interno mínimo sugerido para operações de dobramento a frio até 90°.

2.4. Relação entre a vida útil do revestimento de Al55-Zn e do revestimento de zinco (Townsend, 1998).

4.1. Composição química do revestimento da liga de Al55-Zn conforme recebido do fabricante. Resultados obtidos por microanálise através de sonda eletrônica por EDS.

4.2. Potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão obtidos através da técnica de extrapolação de Tafel. Valores comparativos para o aço carbono, alumínio, revestimento de Al55-Zn e aço galvanizado.

4.3. Composição química do revestimento da liga de Al55-Zn após a realização do teste de extrapolação de Tafel. Dados obtidos por microanálise através de sonda eletrônica por EDS.

4.4. Valores dos componentes do circuito equivalente obtido, após ajuste dos dados provenientes do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica, realizado com o revestimento de Al55-Zn, com o aço carbono, com o aço galvanizado e com o alumínio.

4.5. Variação no potencial de corrosão e na densidade de corrente de corrosão após deformação do revestimento de Al55-Zn. Dados obtidos através da técnica de extrapolação de Tafel.

4.6. Variação no potencial de corrosão e na densidade de corrente de corrosão após dobramento do revestimento de Al55-Zn. Dados obtidos através da técnica de extrapolação de Tafel.

4.7. Valores dos componentes do circuito equivalente obtido após ajuste dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.8. Variação na composição química do revestimento da liga Al55-Zn após tratamento térmico a 360°C. Resultados obtidos por microanálise através de sonda eletrônica por EDS.

4.9. Variação no potencial de corrosão e na densidade de corrente de corrosão do revestimento de Al55-Zn após tratamento térmico. Dados obtidos através da técnica de extrapolação de Tafel.

4.10. Composição química do revestimento de Al55-Zn após a realização do teste de extrapolação de Tafel com o material tratado termicamente a 360°C. Resultados obtidos por microanálise através de EDS.

4.11. Valores dos componentes do circuito equivalente após ajuste dos dados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.12. Composição química medida no interior das trincas após deformação do revestimento de Al55-Zn até 15%. (1) Sem tratamento térmico. (2) Com tratamento térmico a 360°C depois da deformação. (3) com tratamento térmico a 360°C antes da deformação.

4.13. Variações no potencial de corrosão e na densidade de corrente de corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação até 10% com e sem tratamento térmico. Dados obtidos através da técnica de extrapolação de Tafel.

4.14. Variação no potencial de corrosão e na densidade de corrente de corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação até 15% e tratamento térmico. Dados obtidos através da técnica de extrapolação de Tafel. TT: tratamento térmico.

4.15. Variação no potencial de corrosão e na densidade de corrente de corrosão do revestimento de Al55-Zn após dobramento até 90° e tratamento térmico. Dados obtidos através da técnica de extrapolação de Tafel. TT: tratamento térmico.

4.16. Valores dos componentes do circuito equivalente após ajuste dos dados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica.

Nomenclatura

Abreviações

ET - extrapolação de Tafel

EIE - espectroscopia de impedância eletroquímica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

ASTM - American Society for Testing and Materials

EDS - Energy Dispersive Spectroscopy

Resumo

FREIRE BESERRA, Antonio Adelmo, *Análise da Resistência à Corrosão do Aço Carbono Revestido com Al55-Zn Após Deformação Mecânica e Tratamento Térmico*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 102 p. Tese (Doutorado).

O revestimento de Al55-Zn apresenta uma resistência à corrosão atmosférica em média doze vezes superior à do revestimento galvanizado. Entretanto, após deformação mecânica, o revestimento de Al55-Zn apresenta microtrincas que comprometem a sua resistência à corrosão. Neste trabalho estudou-se a variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação sob tração ou dobramento e a influência de tratamentos térmicos a 200°C e a 360°C durante 16h na resistência à corrosão do revestimento antes e depois das deformações. Para isso, um grupo de amostras do material foi deformado sob tensão de tração até 10% ou 15% de seu comprimento inicial e outro grupo foi dobrado até 90° ou 180°. A variação na resistência à corrosão do revestimento foi analisada através das técnicas de extrapolação de Tafel e de espectroscopia de impedância eletroquímica. Como resultado, observou-se que tanto a deformação axial quanto o dobramento do material reduzem a sua resistência à corrosão. Após o tratamento térmico a 360°C as amostras deformadas até 10% ou 15% recuperaram a sua resistência à corrosão, entretanto, as amostras dobradas até 90° ou 180° apresentaram apenas uma recuperação parcial na sua resistência à corrosão após os tratamentos térmicos.

Palavras-Chaves

- Revestimento de Al55-Zn, galvalume, resistência à corrosão, extrapolação de Tafel, espectroscopia de impedância eletroquímica

Abstract

FREIRE BESERRA, Antonio Adelmo, *Analysis of the Corrosion Resistance of the 55Al-Zn Coating on Carbon Steel After Mechanical Deformation and Heat Treatment*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 102 p. Thesis (Doutorado).

The atmospheric corrosion resistance of 55%Al-Zn alloy coating on average is twelve times that of an equal thickness of galvanized coating. However, it has been shown that microcracks were observed at all levels of strain under simple uniaxial tension. Our research has been focused on determining the degree of corrosion experienced by these coatings after deformation under simple tension or bending and how much the heat treatment at 200°C or 360°C for 16h can influence the corrosion resistance of the coating. The coated sheet samples were strained to 10% or 15% engineering strain while another group of samples was bent to bend angles of 90 deg or 180 deg. The corrosion resistance of the samples was evaluated through Tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy methods. As a result, it was observed that both the straining and the bending of the coating reduces its corrosion resistance. After the heat treatment at 360°C the samples strained to 10% or 15% recover their corrosion resistance, but the specimens bended to 90° or 180° recuperate only partially the corrosion resistance after the heat treatments.

Key Words

- 55Al-Zn coating, galvalume, corrosion resistance, Tafel extrapolation, electrochemical impedance spectroscopy.

Capítulo 1

Introdução

O aço é o material metálico mais utilizado na indústria de um modo geral. A sua grande aplicabilidade se deve à combinação de excelentes propriedades mecânicas e ferromagnéticas com a facilidade de reciclagem, a disponibilidade e o custo. Entretanto, pelo fato de o aço ser susceptível à corrosão na presença de umidade e à oxidação em altas temperaturas, em determinadas aplicações faz-se necessário o uso de alguma forma de proteção.

Entre os métodos de proteção utilizados para o aço encontra-se a alteração de sua composição com adição de elementos de liga, mudanças ambientais tais como redução da umidade, controle do potencial eletroquímico pela aplicação de correntes catódicas ou anódicas e aplicação de revestimentos orgânicos ou metálicos.

A aplicação de revestimentos metálicos através de um processo contínuo de imersão a quente é um dos meios de proteção mais utilizados para o aço. No revestimento contínuo por imersão a quente, chapas, fios e até mesmo tubos de grandes dimensões são alimentados através de um banho contendo o revestimento metálico fundido, num processo contínuo.

Os metais e ligas que são normalmente aplicados como revestimentos para o aço num processo contínuo de imersão a quente possuem ponto de fusão baixo, tais como, zinco, liga de zinco com ferro, alumínio, liga de alumínio com silício, liga de Zn-5Al, liga de Al55-Zn e liga de chumbo estanho.

O revestimento de Al55-Zn surgiu no mercado após vários anos de pesquisa realizada na Bethlehem International Engineering Corporation (BIEC) na década de 60. O interesse dos engenheiros da BIEC era desenvolver um revestimento para o aço carbono mais resistente à corrosão do que o revestimento de zinco. No final dos anos 60, a Bethlehem International Engineering Corporation chegou à conclusão que o revestimento formado por 55% de alumínio, 43,4% de zinco e 1,6% de silício apresentava uma resistência à corrosão bem superior ao revestimento formado somente de zinco. Isso se explica pelo fato de se poder combinar numa única camada a alta resistência à corrosão atmosférica do alumínio com a proteção galvânica do zinco. Como resultado desta combinação, obteve-se um revestimento com resistência à corrosão atmosférica em média doze vezes superior à do revestimento de zinco, o qual foi produzido comercialmente pela primeira vez em 1972 nos Estados Unidos sob a marca comercial de Galvalume®.

A grande desvantagem deste revestimento é o seu comportamento quando submetido a deformações. Microtrincas são observadas após deformação sob tração ou após dobramento. Em virtude do surgimento dessas microtrincas, a sua resistência à corrosão diminui consideravelmente.

O objetivo deste trabalho foi analisar a variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação mecânica e tratamento térmico. Nesse sentido, o revestimento de Al55-Zn foi deformado sob tensão de tração uniaxial até 10% ou 15% de seu comprimento inicial ou submetido a dobramento até 90° ou 180°. Em seguida, foi analisada a influência do tratamento térmico a 200°C e a 360°C na resistência à corrosão do revestimento após deformação axial ou dobramento.

No capítulo 2 tem-se uma revisão bibliográfica, onde se mostra a literatura básica sobre o assunto em estudo.

No capítulo 3, intitulado Materiais e Métodos, são apresentadas as técnicas utilizadas na realização dos experimentos, bem como, o modo de preparo das amostras e os equipamentos utilizados.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização dos experimentos.

Finalmente, apresentam-se no capítulo 5 as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

O revestimento de Al55-Zn surgiu como resultado de vários anos de pesquisa nos laboratórios da Bethlehem Steel Corporation no sentido de se obter um revestimento mais resistente à corrosão do que o galvanizado. Sendo assim, após uma década de pesquisa, chegou-se à conclusão que o revestimento de Al55-Zn combinava a excelente resistência à corrosão atmosférica do alumínio com a proteção galvânica do zinco (Friel, 1983). Em 1972 a Bethlehem International Engineering Corporation iniciou a produção em escala comercial do revestimento sobre chapa de aço com o nome de Galvalume[®] (Friel, 1983).

Devido à sua excelente resistência à corrosão atmosférica o revestimento de Al55-Zn é muito utilizado na construção civil para fabricação de telhados (Haddock, 1992). É utilizado também na indústria automobilística e na fabricação de eletrodomésticos (Wallinder et al., 1999).

Os custos envolvidos na produção do revestimento de Al55-Zn são menores do que os custos de produção de um revestimento equivalente à base de zinco. Isto se explica pelo fato de o revestimento de Al55-Zn ter uma densidade menor e, conseqüentemente, apresentar menor peso do que o revestimento galvanizado com a mesma espessura (Cruz, 1998).

2.2 Processo de revestimento

O revestimento de Al55-Zn é obtido através de um processo contínuo de imersão da chapa de aço laminado a frio num banho à temperatura em torno de 600°C. De acordo com as normas da ASTM (A 792M, 1995) a composição química do metal base a ser revestido apresenta os valores mostrados na Tabela 2.1. Após limpeza e recozimento, a chapa é imersa no banho fundido com 55% de alumínio, 43,4% de zinco e 1,6% de silício contido num pote refratário. Na saída do banho o revestimento passa por navalhas de ar, onde o excesso de revestimento é removido. Em seguida, a chapa revestida entra numa seção de resfriamento controlado, podendo ser passivada após a completa solidificação.

TABELA 2.1. Composição química do metal base, em porcentagem máxima do elemento, exceto indicação contrária (ASTM A 792A/ 792M, 1995).

Qualidade	Carbono	Manganês	Fósforo	Enxofre
Estrutural				
Grau 33	0,20	1,15	0,04	0,040
Grau 37	0,20	1,15	0,10	0,040
Grau 40	0,25	1,15	0,10	0,040
Grau 50A,B	0,40	1,15	0,20	0,040
Grau 80	0,20	1,15	0,04	0,040

A adição de silício ao banho tem a finalidade de prevenir o crescimento excessivo de compostos intermetálicos sobre o aço, o que levaria a um revestimento com pouca aderência (Townsend & Borzillo, 1996). Na microestrutura, o silício aparece na forma de agulhas com coloração escura. O silício age inibindo a reação rápida e exotérmica entre a liga de Al-Zn do banho e o ferro presente no substrato de aço, formando uma camada interfacial sólida que funciona como uma barreira, dificultando a difusão de espécies reativas, provavelmente o alumínio (Marder, 2000).

Esse efeito moderador do silício nas reações do revestimento de Al55-Zn ocorre em concentrações em torno de 1,5% (em peso), concentração esta maior do que o limite de solubilidade do silício no revestimento solidificado. Como consequência, o excesso de silício aparece como partículas no último líquido residual, constituindo regiões de concentração de tensões onde poderá nuclear trincas, quando o revestimento é submetido a deformações.

Cape et al. (1998) estudaram o efeito da quantidade de silício na ductilidade do revestimento de Al55-Zn. Verificaram que para temperatura do banho inferior a 595°C a quantidade ótima de silício no banho para se obter a melhor ductilidade do revestimento está entre 1,0% e 1,4%. Quando quantidades superiores de silício são adicionadas ao banho, as partículas de silício formadas após a solidificação são maiores e, conseqüentemente, um maior número de trincas se propaga. Abaixo da faixa ótima de silício, as trincas associadas com as partículas de silício também aumentam (Cape et al., 1998).

Apesar de sua excelente resistência à corrosão, o revestimento de Al55-Zn apresenta produtos de corrosão de coloração escura, quando estocado em ambiente com umidade. Estes produtos de corrosão são constituídos principalmente de hidróxido de alumínio, Bayerita. Sendo assim, para que se possa melhorar a resistência à corrosão do revestimento durante a estocagem ou durante o transporte, aplica-se uma camada de óleo inibidora de corrosão ou faz-se um tratamento químico de passivação. A passivação química pode ser realizada com cromo trivalente ou hexavalente embebido num polímero (Wallinder et al., 1999). Uma maneira alternativa de se fazer esse tratamento químico utiliza o ácido crômico, produzindo uma fina camada de cromatização com 20-25mg/m². Neste caso, o tratamento químico pode ser feito com uma solução comercial de cromatização, contendo cromato ativado para tratamento de passivação, com 10% de cromo hexavalente (Cruz, 1998).

A aplicação da camada de passivação pode ser feita em tanque contendo a solução de passivação a uma temperatura de 65°C durante 3 segundos, sendo o excesso removido na saída do tanque através de rolos de borracha e a secagem feita com ar quente à temperatura de 82°C. Ao final da aplicação o filme passivante apresenta três camadas distintas: uma camada mais externa bastante fina composta por cromo hexavalente, uma camada intermetálica intermediária

composta por uma mistura de cromo trivalente (Cr_2O_3) e óxidos de alumínio (Al_2O_3) e uma camada mais próxima ao revestimento constituída de cromo metálico (Cr^0) (Cruz, 1998).

2.3 Microestrutura

Após a solidificação, o revestimento de Al55-Zn apresenta uma estrutura dendrítica. As dendritas, apresentando uma alta concentração de alumínio, são formadas pela fase α , uma solução sólida substitucional de zinco em alumínio com estrutura cúbica de face centrada. De acordo com o diagrama de fases da liga alumínio-zinco (Figura 2.1), a fase α começa a se formar à temperatura de 590°C , contendo em torno de 20% de zinco em solução sólida (Harvey, 1981).

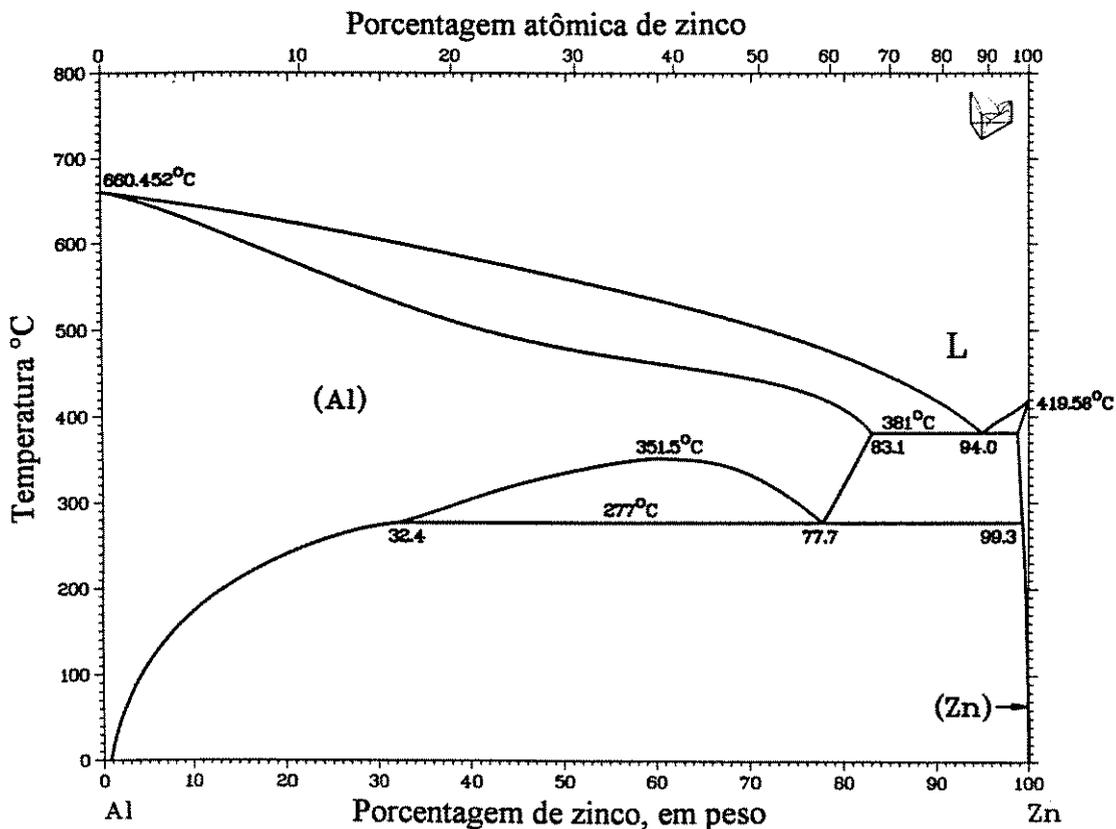


Figura 2.1. Diagrama de fases da liga Al-Zn (Murray, 1983).

À medida que estas dendritas crescem, um líquido rico em zinco é rejeitado na região interdendrítica, de modo que o último líquido a se solidificar possui a composição eutética com 95% de zinco (Harvey, 1981). Esta região interdendrítica, solidificada à temperatura de 381°C ,

contém a fase β com estrutura hexagonal compacta, conforme prevista pelo diagrama de fases. Na fase final do processo, após a completa solidificação do revestimento, 80% (em volume) da camada depositada é composta pela fase α e 20% pela fase β (Townsend, 1994).

A espessura do revestimento é controlada durante o processo de produção, apresentando valores entre 20 a 25 μm em cada uma das faces, com um peso padrão variando entre 150 e 165g/m². A camada depositada pode ser microestruturalmente dividida em duas partes: uma camada de liga (*alloy layer*), a primeira a se formar sobre o substrato, fazendo a ligação do depósito solidificado com o aço base, e a camada de sobrecobertura (*overlay layer*) formada em cima da camada de liga (Townsend, 1994).

A zona intermetálica, também chamada de camada de liga, localizada entre o substrato de aço e o revestimento propriamente dito, é constituída por um composto quaternário de Al-Fe-Si-Zn, com espessura aproximada de 3 μm (Figura 2.2). A composição química desse composto intermetálico varia em função do processo de produção, apresentando valores médios em torno de 55%Al, 26%Fe, 7%Si e 12%Zn. Esta camada intermetálica apresenta uma resistência à corrosão bastante elevada, tendo, portanto, uma influência muito grande na resistência à corrosão do revestimento como um todo, uma vez que forma uma barreira e bloqueia o processo de corrosão que se inicia na camada mais externa (Harvey, 1981).

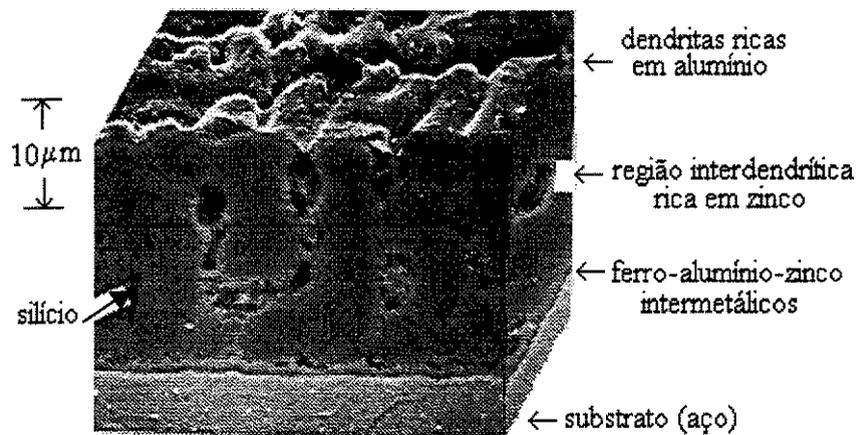


Figura 2.2. Microestrutura do revestimento de Al55-Zn. Seção transversal obtida por microscopia eletrônica de varredura. (Townsend, 1994).

Resultados mais recentes indicam que a camada de liga pode apresentar uma única fase contendo 55,8% de Al, 33,7% de Fe, 6,7% de Si e 3,8% de Zn (porcentagem em peso). Outros dados apontam a existência de duas fases na camada de liga, uma delas contendo 53,1% de Al, 25% de Fe, 8,9% de Si e 13% de Zn, e a outra fase com 56,6% de Al, 36,7% de Fe, 3% de Si e 3,7% de Zn (porcentagem em peso) (Marder, 2000).

2.4 Microtrincas no revestimento

O grande inconveniente do revestimento de Al55-Zn é o seu comportamento quando submetido a deformações (Livatyali et al., 2000). Microtrincas foram observadas no revestimento em diferentes níveis de deformação (Shah, 1996). Quando as deformações são pequenas, estas microtrincas têm início na região interdendrítica (rica em zinco), em vazios de forma esférica e nos aglomerados de silício em forma de agulhas. À medida que as deformações aumentam, verifica-se também o aparecimento de trincas no interior das dendritas (Shah, 1996). A propagação da trinca ocorre pela região interdendrítica e também pelos contornos de grão. Isto pode ser explicado pelas estruturas cristalinas: enquanto o alumínio tem 12 planos de deslizamento para se deformar o zinco tem apenas 3. Portanto, a trinca ocorre na região rica em zinco, enquanto o alumínio ainda está se deformando. Corroboram estes argumentos o fato de o alumínio apresentar um alongamento de 35%, limite de escoamento de 28 MPa e limite de resistência de 89,7 MPa, enquanto o zinco possui 1% de alongamento e 62 MPa de limite de resistência (materiais comercialmente puros) (Brady & Clauser, 1977).

Devido ao surgimento dessas trincas durante a deformação do revestimento de Al55-Zn a ASTM estabeleceu uma relação entre o diâmetro interno da dobra e a espessura do material, sugerida para o teste de dobramento do revestimento com qualidade estrutural, conforme mostrado na Tabela 2.2 abaixo (ASTM A 792M, 1995).

Tabela 2.2. Relação entre o diâmetro interno da dobra e a espessura da amostra, sugerida pela ASTM para teste de dobramento do revestimento de Al55 – Zn com qualidade estrutural.

Grau	Razão entre o diâmetro interno da dobra e a espessura da amostra (qualquer direção)
33	1,5
37	2
40	2,5
50A,B	Não foi testado
80	Não foi testado

Entretanto, além do revestimento, o substrato de aço também pode falhar nas operações de dobramento. Por isso, a ASTM sugere um raio interno mínimo para operações de dobramento a frio de aços com qualidade estrutural, conforme mostrado na Tabela 2.3 abaixo (ASTM A 792M, 1995).

Tabela 2.3. Raio interno mínimo sugerido para operações de dobramento a frio até 90°.

Qualidade do aço	Grau	Raio interno mínimo para dobramento a frio
Estrutural	33	1,5t
	37	2t
	40	2t
	50A,B	Não se aplica

t – raio equivalente à espessura do aço

2.5 Revestimento tratado termicamente

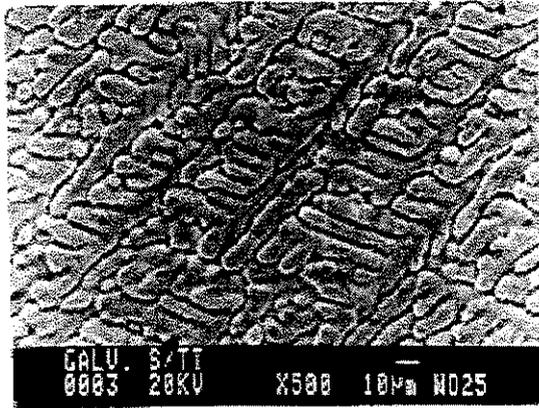
Para que se possa reduzir as trincas provocadas no revestimento de Al55-Zn após a sua deformação, faz-se necessário melhorar a sua ductilidade. Nesse sentido, diferentes técnicas têm sido utilizadas. Cruz (1998) analisou o efeito do tratamento térmico a 200°C, 250°C e 300°C na ductilidade do revestimento de Al55-Zn. Como resultado, verificou que o tratamento térmico a 200°C durante 16h, com resfriamento lento, melhora a ductilidade do revestimento e diminui a

sua dureza, quando comparado com o tratamento térmico a 360°C ou com amostras sem tratamento térmico. Durante o tratamento térmico, as regiões interdendríticas ricas em zinco transformam-se numa dispersão fina e uniforme de partículas ricas em Zn numa matriz rica em Al. A resistência à corrosão do revestimento tende a melhorar devido à eliminação dos caminhos preferenciais de corrosão (regiões interdendríticas) (Willis, 1992). Essa homogeneização também aumenta a ductilidade do revestimento (Cruz, 1998).

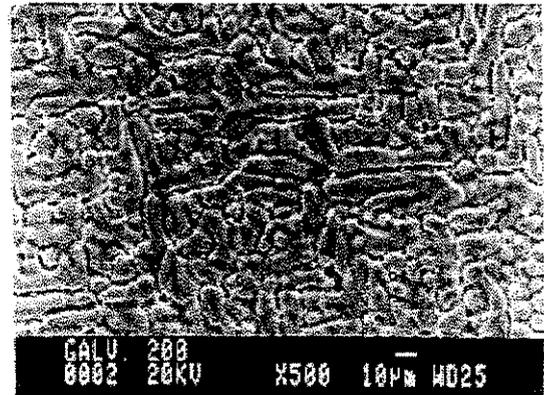
Utilizando o ensaio acelerado em névoa salina, Cruz (1998) concluiu que o desempenho de amostras tratadas termicamente à temperatura de 200°C ou 250°C durante 16h é bem próximo ao das amostras não cromatizadas e sem tratamento térmico. Verificou ainda que as amostras submetidas ao tratamento térmico a 360°C durante 16h apresentaram um desempenho inferior, quando comparadas com as amostras tratadas a 200°C ou 250°C.

Segundo Cruz (1998), a quantidade de zinco livre na fase β diminui com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Sendo assim, essa diminuição na quantidade de zinco puro interdendrítico, associada com a perda total da proteção do filme de cromatização que ocorre durante o tratamento à temperatura de 360°C, podem explicar a menor resistência à corrosão do revestimento quando tratado termicamente a 360°C (Cruz, 1998). Isto porque a menor quantidade de zinco puro no revestimento implica uma diminuição na proteção catódica, favorecendo o aparecimento de corrosão vermelha no material. Steigerwald et al. (1989) também constataram que o filme de cromo perde o seu efeito passivante, quando chapas revestidas passivadas são submetidas a tratamentos térmicos. Verificaram também que a quantidade do filme passivante é reduzida de 25-30mg/m² para 3-5mg/m² após o tratamento térmico.

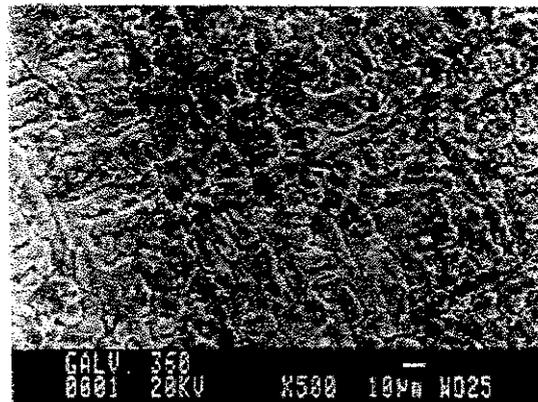
Silva (1999) verificou que o tratamento térmico do revestimento a temperaturas inferiores à eutetóide (277°C) provoca o início de precipitação de zinco na região interdendrítica e que após o tratamento térmico a 360°C ocorre uma homogeneização do revestimento, conforme mostrado na Figura 2.3.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.3. Microestrutura do revestimento de Al55-Zn. (a) sem tratamento térmico. (b) com tratamento térmico a 200°C. (c) com tratamento térmico a 360°C. Silva (1999).

Allegra et al. (1983) verificaram que a ductilidade do aço revestido com Al55-Zn e com menos de 0,04% de fósforo diminui com o tratamento térmico na faixa de 316 a 510°C durante centenas de horas. Esta redução na ductilidade é consequência da difusão de zinco do revestimento para os contornos de grão do substrato de aço. Verificaram também que a energia

de ativação para a difusão do zinco na ferrita é de aproximadamente 89 kJ/mole. Em temperaturas abaixo de 316°C, não se verificou a fragilização do aço mesmo quando o tratamento térmico foi realizado por períodos superiores a 5000 horas, devido à baixa taxa de difusão intergranular do zinco. Na faixa crítica entre 316 e 510°C ocorre uma recuperação da ductilidade após a fragilização inicial, à medida que o revestimento fica com uma concentração de zinco menor e o zinco inicialmente presente nos contornos de grão da ferrita se difundem para o interior dos grãos. Observaram ainda os autores que uma concentração de fósforo superior a 0,04% no aço evita a fragilização intergranular pelo zinco, na vez que o fósforo segrega nos contornos de grão da ferrita, bloqueando assim a difusão intergranular do zinco presente no revestimento.

2.6 Resistência à corrosão

Resultados experimentais após 20 anos de exposição atmosférica do revestimento de Al55-Zn mostraram que a sua resistência à corrosão é, em média, aproximadamente 12 vezes maior do que a resistência do revestimento galvanizado (Townsend, 1998). A Tabela 2.4 abaixo mostra a relação entre a vida útil do revestimento de Al55-Zn e do revestimento de zinco.

Tabela 2.4. Relação entre a vida útil do revestimento de Al55-Zn e do revestimento de zinco (Townsend, 1998).

Local	Relação entre a vida útil do revestimento de Al55-Zn e do revestimento de zinco
Zonal rural	25,7
Zona industrial	9,2
Atmosfera marinha moderada	8,0
Atmosfera marinha severa	3,8
Média	11,6

Nota: foi considerada a superfície do revestimento voltada para cima.

Palma et al. (1998) verificaram após 5 anos de exposição atmosférica que o revestimento galvanizado apresentou um grau de corrosão 1,7 vezes (atmosfera industrial) e 4,5 vezes

(atmosfera rural) maior do que o revestimento de Al55-Zn. Verificaram também que o tratamento químico de passivação em soluções contendo cromo e fósforo reduziram a corrosão dos revestimentos em 12%. De acordo com os autores a corrosão do revestimento de Al55-Zn tem início na região interdendrítica afetando principalmente o zinco. O ataque corrosivo pode alcançar o substrato de aço sem consumir totalmente a fase dendrítica.

Segundo Lin et al. (1991) a corrosão do revestimento de Al55-Zn se dá primeiramente na fase β (rica em zinco), passando em seguida para a fase α (rica em alumínio) e finalmente atinge a camada intermetálica.

De acordo com Townsend (1998) a resistência à corrosão da superfície do revestimento de Al55-Zn voltada para cima apresenta valores diferentes daqueles encontrados para a superfície voltada para baixo. Mostra o autor também que as perdas por corrosão atmosférica observadas nos diferentes ambientes se relacionam com o tempo de exposição de forma exponencial, conforme a equação abaixo (Townsend, 1998):

$$C = AT^B, \quad (\text{Equação 2.1})$$

onde C representa a perda por corrosão, T o tempo de exposição, A e B são constantes obtidas por ajuste dos dados experimentais através do método dos mínimos quadrados.

Diferentes métodos têm sido utilizados para avaliar a resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn. Através das retas de Tafel Cruz (1998) verificou que a densidade de corrente aumenta após o tratamento térmico de amostras tanto cromatizadas quanto não cromatizadas, concluindo que todos os tratamentos térmicos realizados diminuíram a resistência à corrosão do revestimento.

Silva (2000) realizou ensaios de polarização em água do mar sintética com o revestimento tratado termicamente. Verificou através de extrapolação das retas de Tafel que a densidade de corrente de corrosão aumenta tanto nos ensaios realizados com o revestimento tratado termicamente a 200°C quanto a 360°C, indicando assim uma diminuição na resistência à corrosão

do revestimento. Segundo Cruz (1998), esta redução na resistência à corrosão se deve à eliminação do filme de cromatização após o tratamento térmico. Silva (2000) verificou também, através de testes de imersão em água do mar sintética durante um ano, que o revestimento apresentava apenas corrosão branca, não havendo formação de corrosão vermelha mesmo em amostras onde foram feitas incisões.

Walter (1995) desenvolveu dois métodos que simulam com maior precisão a resistência à corrosão atmosférica do que os testes de imersão completa. Ambos se baseiam na imersão cíclica da amostra, controlada automaticamente por um temporizador (*timer*). Para comparar o teste de imersão cíclica com o teste de imersão completa, o autor utilizou cinco amostras idênticas do revestimento de Al55-Zn (Zincalume[®]) e uma solução de NaCl com concentração de 100mg/l. Segundo o autor, durante o teste de imersão completa, a resistência à polarização do revestimento diminuiu ao longo do tempo, enquanto no teste de imersão cíclica, a resistência à polarização aumentou, indicando um aumento na resistência à corrosão do material. Segundo Walter (1995), durante o teste de imersão completa, a corrosão preferencial da região rica em zinco produz hidróxido de zinco em flocos que se depositam no fundo do recipiente e não protegem adequadamente a amostra, fazendo com que a resistência à corrosão diminua com o tempo. No teste cíclico, o hidróxido de zinco que se forma no curto período de imersão não tem tempo suficiente para flocular, sendo retirado da solução em seguida. Fora da solução e em contato com o CO₂ da atmosfera, transforma-se em carbonato de zinco o qual é mais aderente. Sendo assim, a resistência à corrosão aumentará ao longo do tempo. Os resultados obtidos foram consistentes com observações de exposições atmosféricas, mostrando que o teste cíclico é bem melhor do que o teste de imersão completa para simulação do processo de corrosão atmosférica.

Através do ensaio de névoa salina, O'Donnell (1990) comparou a proteção galvânica do revestimento galvanizado com o Galfan[®] e com o Galvalume[®]. Verificou que após 1500h de teste o Galvalume[®] com proteção nas extremidades obteve melhor desempenho do que os outros dois revestimentos, apresentando o mínimo de produtos de corrosão na superfície. Entretanto, com amostras sem proteção nas extremidades, O'Donnell (1990) observou ainda que a corrosão vermelha que surge nas extremidades do Galvalume[®] pode se estender até uma distância considerável, dando origem a fraturas no revestimento.

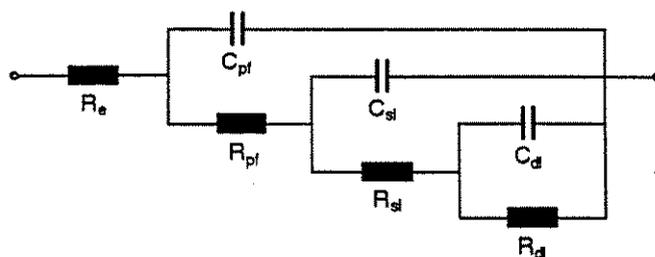
Seré et al. (1998) fizeram um estudo comparativo entre a resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn e do revestimento galvanizado, ambos obtidos pelo processo de imersão à quente. Através de ensaios em névoa salina, em atmosfera úmida e de testes de imersão em NaCl 3% concluíram que o desempenho do revestimento de Al55-Zn foi superior ao do revestimento galvanizado em todos os testes.

O teste de polarização tem sido bastante utilizado para determinação da variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn. Cruz (1998) avaliou a resistência à corrosão do revestimento cromatizado e sem cromatização, baseada na técnica de extrapolação de Tafel para determinar a densidade de corrente de corrosão. Verificou que a densidade de corrente de corrosão obtida com a amostra não cromatizada foi 20 vezes maior do que a obtida com a amostra cromatizada. Os seus ensaios foram realizados com o eletrólito 0,1M NaCl. Silva (2000) também utilizou as curvas de polarização para avaliar a variação na resistência à corrosão do revestimento após tratamento térmico a 200°C e a 360°C. Através da técnica de extrapolação de Tafel determinou também a densidade de corrente de corrosão e conclui também que ambos os tratamentos reduzem a resistência à corrosão do revestimento.

Através do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica Mertens et al. (1999) investigaram a proteção contra corrosão do revestimento de Al55-Zn obtida pela deposição de uma camada fina de filme polimérico (1µm), contendo dicromato de amônia ($[\text{NH}_4]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). O modelo microscópico das camadas depositadas sobre o revestimento e o circuito equivalente proposto para análise dos dados obtidos no teste de impedância estão mostrados na Figura 2.4 abaixo.



(a)



(b)

Figura 2.4. (a) Modelo microscópico de um filme polimérico depositado sobre o revestimento de Al55-Zn. (b) Circuito equivalente utilizado para análise dos dados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica. (Mertens et al., 1999).

No circuito equivalente proposto R_e representa a resistência do eletrólito; C_{pf} indica a capacitância do filme polimérico, que pode ser calculada pela fórmula (Mertens, 1997, 1999):

$$C_{pf} = \epsilon_0 \epsilon_{r,pf} \frac{A}{d}, \quad (\text{Equação 2.2})$$

onde $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$ é a permissividade elétrica do vácuo, $\epsilon_{r,pf}$ é a permissividade relativa do polímero, A é a área superficial do eletrodo de trabalho (m^2) e d é a espessura da camada (m); R_{pf} representa a resistência do eletrólito no interior dos poros do filme polimérico, obtida por:

$$R_{pf} = \rho \frac{d}{A_{p,pf}}, \quad (\text{Equação 2.3})$$

onde ρ é a resistividade do eletrólito ($\Omega \cdot \text{m}$); C_{sl} indica a capacitância da camada inorgânica formada sobre a superfície do revestimento de Al55-Zn, resultante da interação do Cr(VI) com o revestimento metálico de Al55-Zn, obtida pela equação:

$$C_{sl} = \varepsilon_0 \varepsilon_{r,sl} \frac{A}{\delta}, \quad (\text{Equação 2.4})$$

onde, $\varepsilon_{r,sl}$ é a permissividade relativa do material da camada inorgânica e δ é a espessura da camada inorgânica (m);

$$R_{sl} = \rho \frac{\delta}{A_{p,sl}}, \quad (\text{Equação 2.5})$$

onde $A_{p,sl}$ é a área operacional das porosidades da camada inorgânica (m²); C_{dl} representa a capacitância da dupla camada de Helmholtz formada entre a superfície do revestimento onde pode ocorrer corrosão e o eletrólito e R_{dl} indica a resistência à troca de carga na superfície do revestimento de Al55-Zn.

El-Mahdy et al. (2000) estudaram a resistência à corrosão do aço revestido com Al55-Zn numa solução 0,5M de NaCl com espessura entre 15 e 888 μm através do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica. A interface do revestimento com o eletrólito foi representada por um circuito equivalente formado pela resistência da solução, por uma resistência à troca de carga, uma capacitância da dupla camada e uma impedância de Warburg (Figura 2.5). Segundo os autores a resistência à polarização é normalmente definida como sendo igual ao valor do módulo da impedância obtido para o valor de frequência mais baixo. Entretanto, nos testes realizados, chegaram à conclusão que a frequência mínima utilizada, 10mHz, não foi suficiente para medir a resistência à polarização. Verificaram empiricamente, porém, que o inverso da impedância a 10mHz, $1/Z_{10\text{mHz}}$, era proporcional à densidade de corrente de corrosão, i_{corr} . Sendo assim, calcularam a densidade de corrosão assumindo uma constante de proporcionalidade igual a 0,015mV. Como resultado, chegaram à conclusão que a densidade de corrente de corrosão assim estimada diminui substancialmente, à medida que a espessura do eletrólito aumenta de 15 para 100 μm , não sofrendo mudança significativa com aumentos na espessura da camada de eletrólito a partir de 1000 μm .

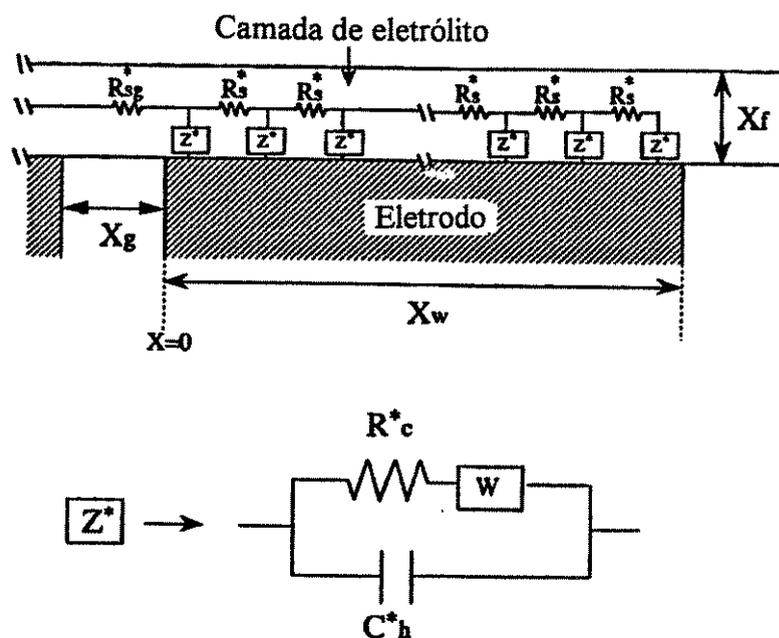


Figura 2.5. Circuito equivalente para um metal em contato com uma camada fina de eletrólito.

Na Figura 2.5 tem-se que Z^* é a impedância por unidade de comprimento da interface do metal com a solução, R_c^* é a resistência à troca de carga, C_h^* é a capacitância por unidade de comprimento, R_s^* é a resistência da solução por unidade de comprimento, W é a impedância de Warburg, R_{sg}^* é a resistência da solução no espaço compreendido entre os dois eletrodos, X_w é a largura do eletrodo, X_g distância entre os dois eletrodos, X_f espessura da camada de eletrólito.

A resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn em água do mar sintética foi analisada através da técnica de EIE por Silva (2000). Como resultado, verificou que após o tratamento térmico das amostras a 200°C e a 360°C, a resistência à corrosão diminuiu consideravelmente.

Storojeva (1997) analisou a resistência à corrosão de diferentes revestimentos de aço utilizados para a fabricação de tanques de combustível. Utilizou nos experimentos três tipos de mistura: gasolina pura sem aditivos + água (P), gasolina comercial com 10% de etanol + água (E) e gasolina comercial com 15% de metanol + água (M). As amostras eram inseridas em

recipientes de vidro, de modo que 1/3 ficava em contato com água, 1/3 em contato com a mistura de combustível e 1/3 em contato com os vapores do combustível. No caso do Galvalume[®], verificou que a corrosão se inicia primeiramente na mistura do tipo M, depois na do tipo P e finalmente na do tipo E. Concluiu ainda que a corrosão do Galvalume[®] na água é mais rápida do que no combustível, sendo acompanhada por esfoliação do revestimento e formação de flocos dos produtos da corrosão. A corrosão no combustível apresenta escurecimento da superfície do revestimento.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Material Utilizado

O material utilizado nos experimentos foi adquirido comercialmente e é constituído de duas camadas da liga Al55-Zn depositadas sobre uma chapa de aço, uma de cada lado. O processo de revestimento descrito na literatura consiste em mergulhar a chapa de aço num banho contendo 55% de alumínio, 43,4% de zinco e 1,6% de silício a uma temperatura de 600°C. A espessura da camada depositada sobre o aço pode ser controlada durante o processo de produção, sendo que o material aqui utilizado apresenta uma espessura em torno de 20 µm. Sobre o revestimento foi depositado um filme de cromatização, o qual forma com o revestimento uma camada de conversão.

3.2 Preparação das Amostras

As chapas foram cortadas em lâminas de 2cm de largura com 20cm de comprimento. Parte deste material foi usinado de acordo com as normas da ASTM (ASTM E 8M – 97) para obter corpos de prova a serem deformados sob tração (Figura 3.1). A deformação destas amostras foi feita numa máquina de tração MTS TestStar II até 10% ou 15% do comprimento inicial, a uma velocidade de 0,05mm/s. O restante do material foi cortado em lâminas de 2cm x 5cm e, em seguida, foi dobrado até 90° ou 180°.

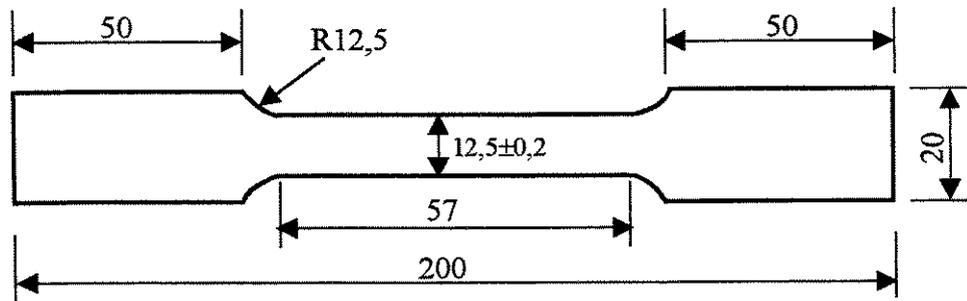


Figura 3.1. Corpo de prova para deformação sob tração (ASTM E 8M – 97).

Finalmente, amostras na condição de como recebidas do fabricante, deformadas axialmente até 10% ou 15% e dobradas até 90° ou 180° foram submetidas ao tratamento térmico durante 16h a uma temperatura de 200°C ou 360°C com resfriamento ao ar. Em seguida, todas as amostras foram cobertas com resina, ficando apenas uma área circular de 1,0 cm² exposta.

3.3 Análise da Microestrutura

A microestrutura do revestimento e o padrão de trincas obtido após a deformação do material foram analisados utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) do tipo JEOL JXA - 840A. A composição química das amostras foi determinada com uma sonda eletrônica para microanálise através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV. Todos os valores da porcentagem dos elementos medidos estão expressos em peso e representam uma média de cinco medidas.

3.4 Ensaios de Corrosão

Foram utilizados dois métodos eletroquímicos para avaliar a resistência à corrosão das amostras: o teste de extrapolação de Tafel (ET) e o teste de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Estes testes foram realizados utilizando-se três eletrodos: um eletrodo de referência de calomelano saturado com KCl, um contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho (no caso a amostra) (Figura 3.2). A corrente flui apenas entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, enquanto o eletrodo de referência é conectado a um potenciostato, ficando,

portanto, livre de carga. Deste modo, o potencial do eletrodo de trabalho é medido em relação ao eletrodo de referência.

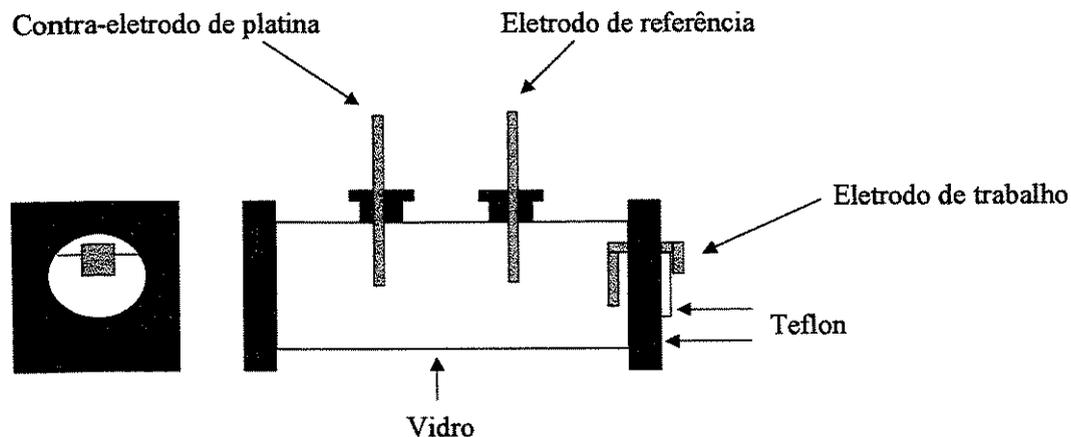


Figura 3.2. Esquema da célula eletroquímica utilizada nos testes de corrosão.

Foram analisadas amostras do material como recebido, após deformação ou dobramento, antes e depois do tratamento térmico. Todos os testes foram realizados com a amostra mergulhada numa solução aerada de cloreto de sódio 3,5%, sem agitação. A temperatura da solução foi mantida em torno de 23 ± 1 °C.

Para realização do teste de corrosão pela técnica de ET foi utilizado um potenciostato modelo 273A da EG & G PRINCETON APPLIED RESEARCH. Este teste foi realizado numa faixa de potenciais desde 250mV abaixo do potencial de corrosão até 250mV acima do potencial de corrosão, com uma velocidade de varredura igual a 0,2mV/s.

Através do teste de extrapolação de Tafel foram obtidos os gráficos da polarização do material em função do logaritmo da densidade de corrente. Através desses gráficos foram determinados o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão, através da extrapolação das linhas retas até o potencial de circuito aberto (Stern & Geary, 1957; Evans & Koehler, 1961), conforme esquematizado na Figura 3.1 abaixo.

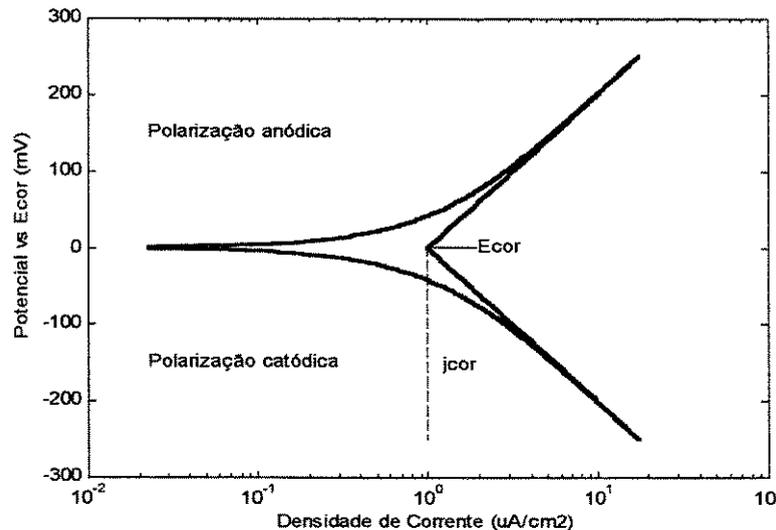


Figura 3.3. Extrapolação das retas de Tafel para determinação da densidade de corrente de corrosão (j_{cor}) e do potencial de corrosão (E_{cor}). Dados simulados no ambiente computacional MATLAB.

O teste de EIE foi realizado utilizando-se um analisador de frequência modelo SI 1255 da SOLARTRON acoplado ao potenciostato modelo 273A da EG & G PRINCETON APPLIED RESEARCH. Durante os testes foi aplicado um potencial senoidal com uma amplitude de +5mV em torno do potencial de equilíbrio e foi medida a corrente gerada no sistema em função da amplitude do sinal aplicado e a sua fase. A partir desses dados, os equipamentos forneceram a parte real e a parte imaginária da impedância do sistema em função da frequência do sinal aplicado. Os testes foram realizados numa faixa de frequência entre 10^{-2} Hz e 10^5 Hz, fornecendo 3 medidas de impedância para cada década de frequência. O módulo da impedância foi então calculado a partir da equação abaixo:

$$z = \sqrt{z_r^2 + z_i^2}, \quad (\text{Equação 3.1})$$

em que z é o módulo da impedância calculado, z_r é a parte real da impedância e z_i é a parte imaginária.

O ângulo de fase do sinal medido, foi calculado a partir da equação 3.2 a seguir:

$$\theta = \arctg\left(\frac{z_i}{z_r}\right) \cdot \frac{180}{\pi}, \quad (\text{Equação 3.2})$$

em que θ é o ângulo de fase do sinal medido, expresso em graus.

3.4.1 Teste dos Equipamentos

Para verificar a confiabilidade dos equipamentos utilizados para realização dos ensaios de corrosão, foi montado o circuito elétrico mostrado na Figura 3.1 para medição da impedância do sistema. Foi aplicado neste circuito elétrico um potencial senoidal com amplitude de 5mV, variando em função da frequência na faixa entre 10^{-1} Hz e 10^4 Hz.

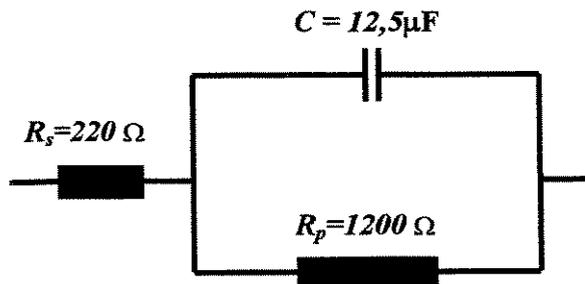


Figura 3.4. Circuito montado para testar os equipamentos utilizados no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica.

A impedância deste circuito pode ser calculada pela equação abaixo (Apêndice A):

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 \cdot R_p^2 \cdot C^2} - j \frac{\omega \cdot R_p^2 \cdot C}{1 + \omega^2 \cdot R_p^2 \cdot C^2}, \quad (\text{Equação 3.3})$$

onde ω é a frequência angular do sinal aplicado, R_s é a resistência entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, R_p é a resistência à polarização da reação eletroquímica e C é a capacitância da dupla camada de Helmholtz

Utilizando-se a Equação 3.3, foram calculados através do programa `eis_test.m` (APÊNDICE C) os valores da impedância do sistema e foram comparados com os dados obtidos experimentalmente, conforme mostrado na Figura 3.2 abaixo. Como pode ser observado, a concordância entre os dados experimentais e os dados numéricos indica que os valores medidos pelos equipamentos são confiáveis, podendo-se concluir que os mesmos estão devidamente calibrados.

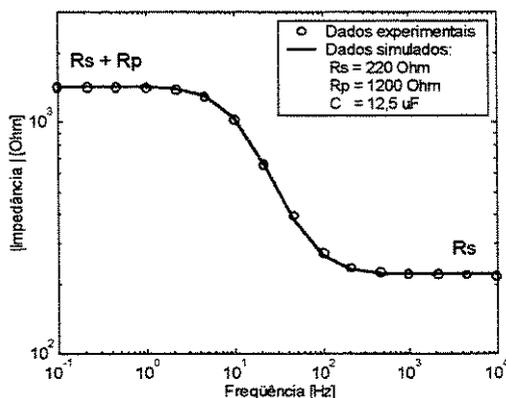


Figura 3.5. Comparação entre dados experimentais e dados numéricos obtidos para calibração dos equipamentos utilizados durante os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.4.2 Ajuste dos Dados

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para analisar a variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn, tendo em vista que esta técnica fornece informações adicionais em relação à técnica de extrapolação de Tafel. Entretanto, antes de se analisar os resultados obtidos através da técnica de EIE, foi feito o ajuste dos dados utilizando-se o programa computacional desenvolvido por Boukamp (1989). Através desse programa foi simulado um circuito elétrico que produzisse os resultados mais próximos daqueles obtidos experimentalmente, ajustados através do método dos mínimos quadrados não linear. O circuito elétrico assim obtido é denominado de circuito equivalente. A qualidade desse ajuste foi averiguada através do valor do χ^2 calculado pelo programa de Boukamp (1989).

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste trabalho foram analisadas variações na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformações axiais ou dobramentos, bem como a influência de tratamentos térmicos na resistência à corrosão deste revestimento tanto na condição de como recebido do fabricante quanto após deformações axiais ou dobramentos. Para facilitar a apresentação dos resultados, primeiramente será discutida a resistência à corrosão do revestimento na condição de como recebido do fabricante.

4.1 Resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn na condição de como recebido do fabricante.

Para discutir a resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn, faz-se necessário conhecer primeiramente a sua microestrutura. Sendo assim, apresentamos na Figura 4.1 a microestrutura do revestimento de Al55-Zn na condição de como recebido do fabricante. Podem ser observadas duas regiões distintas: uma região dendrítica com 61% de alumínio e 38% de zinco e outra região interdendrítica, com 43% de alumínio e 56% de zinco (Tabela 4.1). A região dendrítica representa em torno de 80% do volume da camada depositada, sendo o primeiro sólido a se formar durante o resfriamento, conforme previsto no diagrama de fases .

A resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn foi determinada pelas técnicas de extrapolação de Tafel e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Na Figura 4.2 tem-se uma avaliação da resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn comparada com a resistência à corrosão do aço carbono, do aço galvanizado e do alumínio comercial.

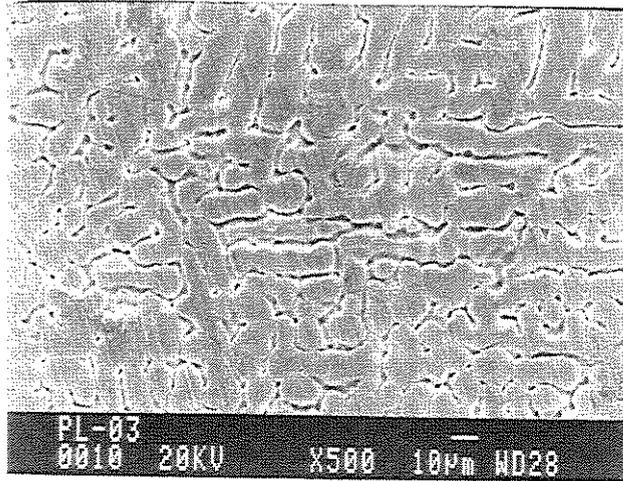


Figura 4.1. Microestrutura do revestimento de Al55-Zn depositado sobre uma chapa de aço. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 4.1. Composição química do revestimento da liga de Al55-Zn conforme recebido do fabricante. Resultados obtidos por microanálise através de sonda eletrônica por EDS. Porcentagem em peso.

Região	Al(%)	Zn(%)	Fe(%)	Si(%)	Cr(%)
G	55	44	0,52	0,10	0,29
D	61	38	0,14	0,23	0,26
I	43	56	0,34	0,25	0,27

D: região dendrítica. I: região interdendrítica. G: ambas.

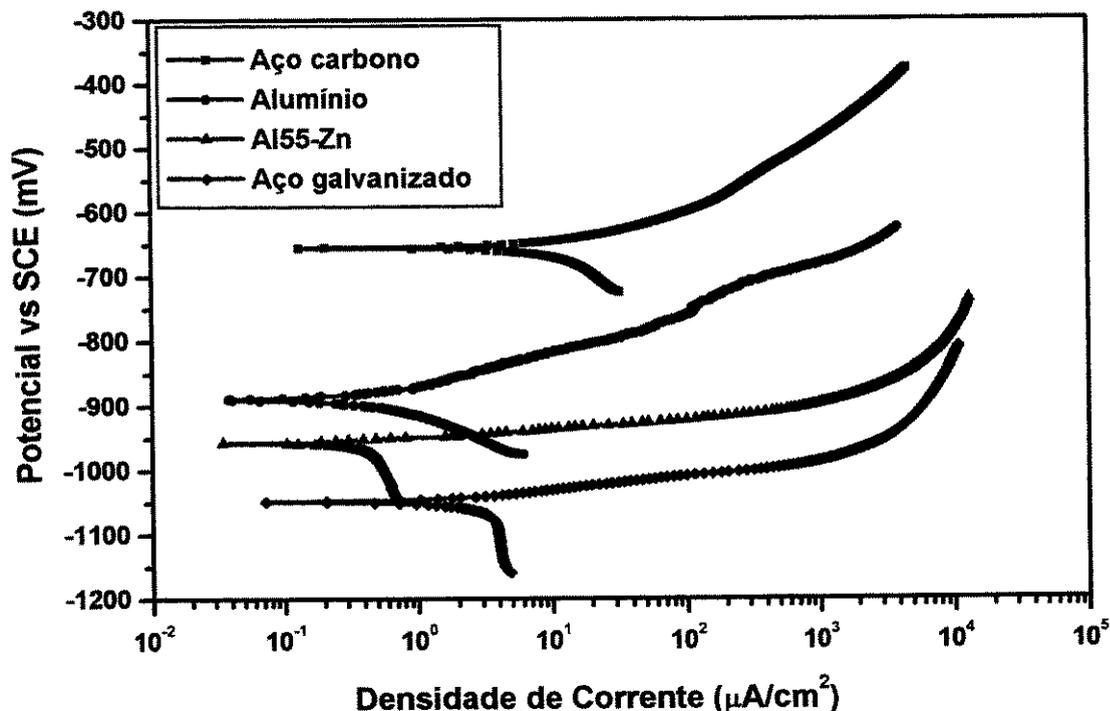


Figura 4.2. Comparação da resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn, com a do aço carbono, do aço galvanizado e do alumínio. Resultados obtidos pelo teste de extrapolação de Tafel.

Verifica-se que o potencial de corrosão do revestimento de Al55-Zn é bem inferior ao potencial de corrosão do aço carbono, mostrando que o revestimento de Al55-Zn exerce proteção galvânica para o aço carbono (Tabela 4.2). Entretanto, a densidade de corrente de corrosão do revestimento de Al55-Zn é quase 30 vezes inferior à do aço carbono, conferindo-lhe assim uma resistência à corrosão bastante alta. Como previsto, o potencial de corrosão do revestimento de Al55-Zn assume valores intermediários entre os valores obtidos para o alumínio comercial e para o aço galvanizado. Entretanto, verifica-se que a densidade de corrente de corrosão obtida para o aço galvanizado é aproximadamente 8 vezes superior ao valor medido para o revestimento de Al55-Zn. Isto significa que a resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn é bem superior à do aço galvanizado.

Os testes de corrosão foram realizados com o aço carbono e o alumínio polidos com lixa 1200, enquanto o revestimento de Al55-Zn e o aço galvanizado foram submetidos aos testes

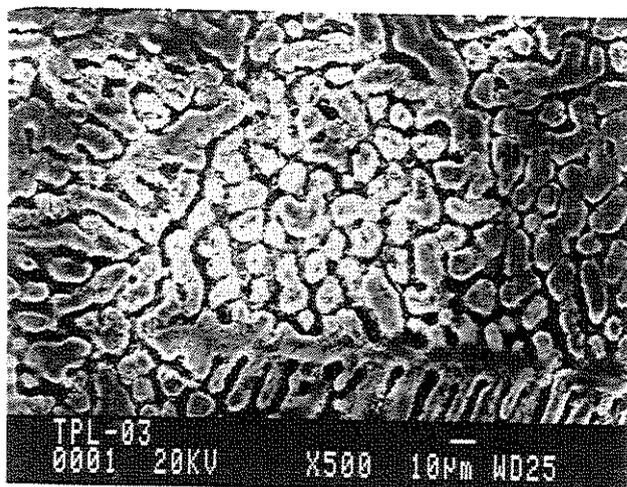
conforme recebidos do fabricante. O fato de o alumínio ter sido polido antes do ensaio de corrosão pode explicar que o mesmo tenha apresentado uma densidade de corrente de corrosão superior ao valor medido para o revestimento de Al55-Zn, uma vez que o alumínio polido não apresenta o filme de passivação de óxido de alumínio. Na prática, entretanto, sabe-se que a resistência à corrosão atmosférica do alumínio é superior à do revestimento de Al55-Zn (Townsend, 1998).

Tabela 4.2. Potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão obtidos através da técnica de extrapolação de Tafel. Valores comparativos para o aço carbono, alumínio, revestimento de Al55-Zn e aço galvanizado.

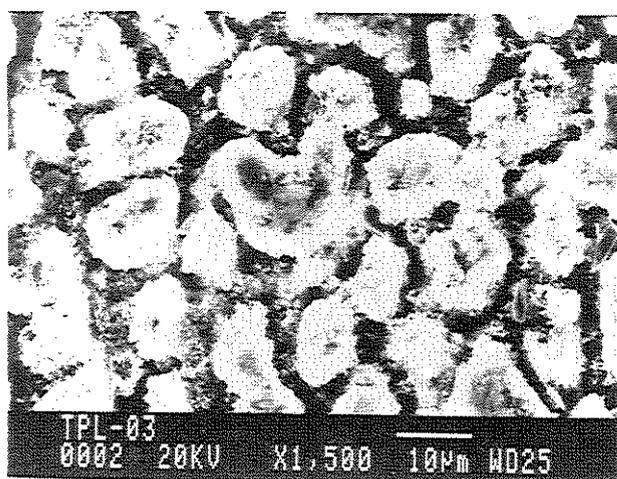
Material	Potencial de corrosão (mV)	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Aço carbono 1020	-655	12
Alumínio	-889	0,6
Al55-Zn	-957	0,43
Aço galvanizado	-1048	3,4

O mecanismo do processo corrosivo do revestimento de Al55-Zn pode ser explicado observando-se a microestrutura de uma amostra após o teste de extrapolação de Tafel (Figura 4.3). Verifica-se que a corrosão do material se inicia na região interdendrítica, tendo em vista que a mesma possui maior concentração de zinco do que de alumínio. Entretanto, à medida que o processo de corrosão evolui, abrindo comunicação entre os espaços interdendríticos, o produto da corrosão do zinco vai sendo depositado na região interdendrítica, dificultando assim a corrosão nesta região. Como consequência, a corrosão se estende às regiões dendríticas adjacentes, tornando-as cada vez mais finas.

Após o teste de extrapolação de Tafel, a concentração de alumínio medida na região interdendrítica é maior do que a concentração de zinco, indicando a corrosão preferencial do zinco (Tabela 4.3). Na região dendrítica, verifica-se que a concentração de alumínio medida após o processo corrosivo também é um pouco maior, enquanto a concentração de zinco medida é menor, indicando que o ataque corrosivo se estende até a região dendrítica, corroendo preferencialmente o zinco.



(a)



(b)

Figura 4.3. Microestrutura da camada de Al55-Zn após o teste de extrapolação de Tafel. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura. (a) aumento de 500x. (b) aumento de 1500x.

Tabela 4.4. Composição química do revestimento da liga de Al55-Zn após a realização do teste de extrapolação de Tafel. Dados obtidos por microanálise através de sonda eletrônica por EDS.

Região	Al(%)	Zn(%)	Fe(%)	Si(%)	Cr(%)
G	60	39	0,55	0,47	0,26
D	66	33	0,47	0,91	0,14
I	53	46	0,60	0,19	0,51

D: região dendrítica. I: região interdendrítica. G: ambas. Porcentagem em peso.

A resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn também foi analisada através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), tendo em vista que esta técnica fornece informações adicionais em relação à técnica de extrapolação de Tafel. Os dados obtidos pela técnica de EIE são interpretados através dos gráficos de Bode, que representam o módulo da impedância e o ângulo de fase do sinal medido no teste de EIE em função da frequência aplicada.

Para efeitos de comparação, o teste de EIE também foi realizado com o revestimento de Al55-Zn, com o alumínio comercial, com o aço galvanizado e com o aço carbono (Figura 4.4). Através deste gráfico, pode-se tirar algumas informações de imediato. Para valores de frequência muito altos, acima de 10^5 Hz, o módulo da impedância medido é equivalente ao valor da resistência do eletrólito utilizado para a realização do teste (NaCl 3,5%). O módulo da impedância medido para valores de frequência muito baixos pode ser utilizado para avaliar a resistência à corrosão dos materiais submetidos ao teste de EIE (Fedrizzi et al., 1996, Almeida et al., 1998). Sendo assim, pode-se concluir a partir da Figura 4.4 que o revestimento de Al55-Zn apresenta uma resistência à corrosão maior do que o aço carbono e do aço galvanizado, confirmando as conclusões obtidas pelo teste de extrapolação de Tafel. Em relação ao alumínio comercial, pode-se concluir também que a sua resistência à corrosão é inferior à do revestimento de Al55-Zn, em virtude de a amostra utilizada ter sido polida com lixa 1200 antes da realização do teste de corrosão, não apresentando, portanto, a camada de óxido inibidora da corrosão.

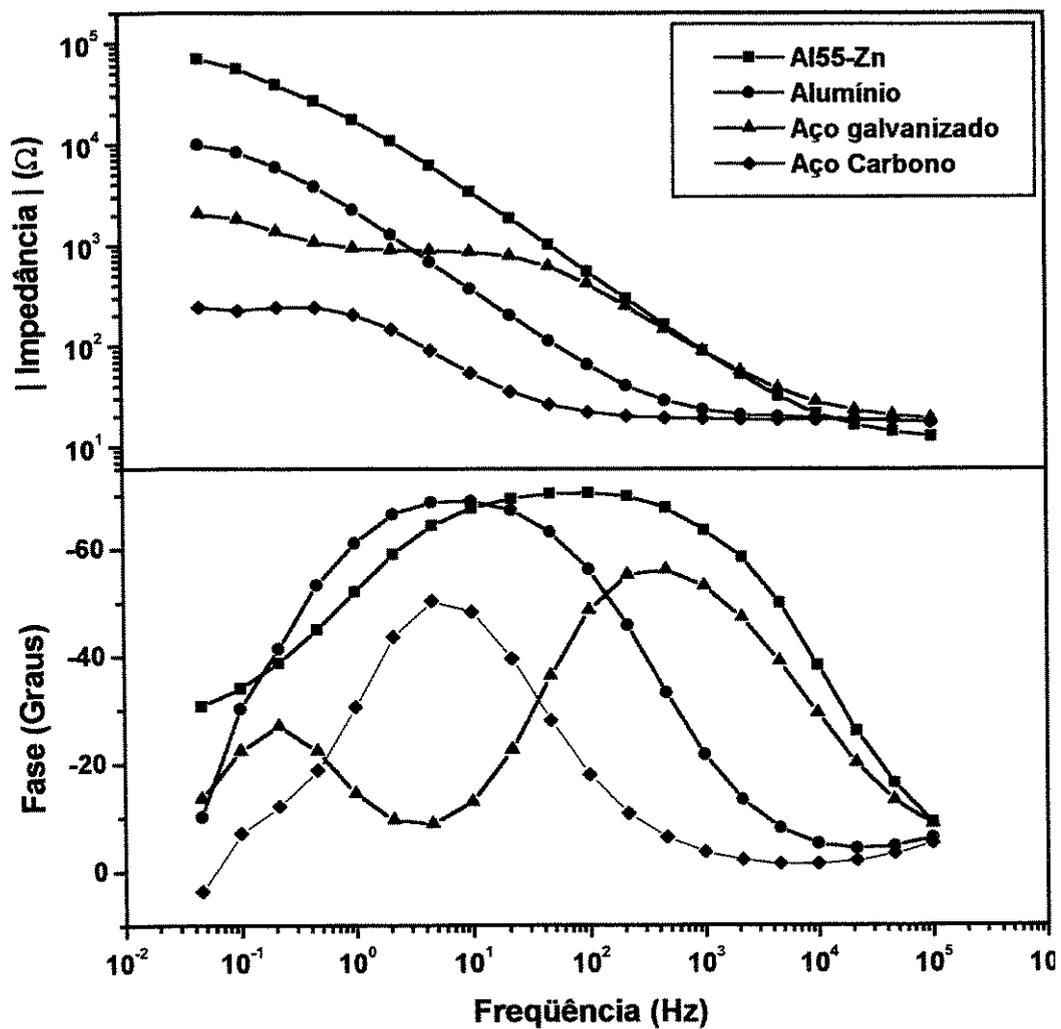


Figura 4.4. Gráfico de Bode obtido após o teste de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o revestimento de Al55-Zn, com o alumínio, com o aço galvanizado e com o aço carbono 1020.

Observando-se o ângulo de fase na Figura 4.4 pode-se tirar também algumas informações sobre a interação dos metais com o eletrólito. No caso do aço galvanizado, observa-se que o gráfico do ângulo de fase medido em função da frequência do sinal aplicado no teste de EIE apresenta duas concavidades voltadas para baixo (eixo das abscissas) e que o módulo do ângulo de fase apresenta dois pontos de máximo locais, indicando assim a presença de duas constantes de tempo, cada uma delas associada a um elemento de fase constante (Göhr et al., 1995). Considerando-se que cada elemento de fase constante está relacionado a uma dupla camada de Helmholtz, os dados indicam a presença de uma dupla camada formada na interface da camada de conversão do zinco com o eletrólito e a outra, estabelecida entre a superfície do revestimento com o eletrólito. Aplicando-se o mesmo método de análise, pode-se concluir que entre a superfície do alumínio e o eletrólito forma-se apenas uma dupla camada de Helmholtz, à qual pode-se associar um elemento de fase constante e uma resistência à troca de cargas, estas indicando a tendência à corrosão da superfície do alumínio. Entretanto, observando-se o gráfico do ângulo de fase em função da frequência aplicada no teste de EIE realizado com o revestimento de Al55-Zn e aplicando-se o mesmo raciocínio anterior, pode-se cogitar a existência de apenas uma constante de tempo, associada a uma dupla camada de Helmholtz. Na realidade, conforme será mostrado a seguir, existem duas constantes de tempo neste sistema, cada uma delas associada a uma dupla camada de Helmholtz. Esta conclusão sugere que uma maneira alternativa de interpretação dos dados do teste de EIE deva ser utilizada no sentido de evitar ambigüidade na interpretação desses dados.

Um dos métodos que podem ser utilizados foi desenvolvido por Boukamp (1989). Este método consiste em propor inicialmente um circuito elétrico que, excitado de maneira análoga ao sistema eletroquímico em estudo, permita a passagem de corrente com características de amplitude e de ângulo de fase semelhantes às do sistema eletroquímico eletrodo/eletrólito. Em outras palavras, o circuito elétrico deve apresentar uma função de transferência, neste caso denominada de impedância, o mais próximo possível daquela apresentada pelo sistema eletroquímico. Este circuito elétrico é denominado de circuito equivalente e é obtido pelo ajuste dos dados do teste de EIE através do método dos mínimos quadrados não linear. O controle desse ajuste é feito pelo teste do χ^2 .

Será apresentado a seguir o ajuste dos dados obtidos no teste de EIE realizado com o revestimento de Al55-Zn na condição de como recebido do fabricante. A figura 4.5 abaixo apresenta dois gráficos, onde são mostrados os dados obtidos experimentalmente e os dados obtidos após o ajuste pelo método de Boukamp (1989). Como pode ser verificado, os dados ajustados se aproximam muito dos dados experimentais, sendo a qualidade do ajuste indicada pelo valor do χ^2 obtido ($1,33 \cdot 10^{-3}$). O circuito equivalente obtido após o ajuste dos dados está mostrado na Figura 4.6 abaixo. Neste circuito R_e representa a resistência do eletrólito entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, R_1 indica a resistência do eletrólito no interior dos defeitos da camada de conversão do revestimento e R_2 indica a resistência à troca de cargas na superfície do revestimento. Q_1 representa o elemento de fase constante associados à dupla camada de Helmholtz formada na interface da camada de conversão com o eletrólito e Q_2 representa o elemento de fase constante associado à dupla camada de Helmholtz formada na interface da superfície do revestimento de Al55-Zn com o eletrólito. Portanto, tem-se duas constantes de tempo, cada uma delas associada a um dos elementos de fase constante Q_1 e Q_2 e não apenas uma, como poderia concluir-se precipitadamente somente pela observação do gráfico do ângulo de fase em função da frequência. Os valores dos diferentes elementos que compõem o circuito, bem como o valor do χ^2 calculado, estão mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Valores dos componentes do circuito equivalente obtido após ajuste dos dados provenientes do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o revestimento de Al55-Zn, com o aço carbono, com o aço galvanizado e com o alumínio.

AMOSTRA	R_e (Ω)	Q_1 Y_0 (Ω^{-1})	n	R_1 (Ω)	Q_2 Y_0 (Ω^{-1})	n	R_2 (Ω)	χ^2
Al55-Zn	12,19	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,80	$4,97 \cdot 10^4$	$3,82 \cdot 10^{-5}$	0,81	$7,17 \cdot 10^4$	$1,33 \cdot 10^{-3}$
Aço carbono	18,66	$6,22 \cdot 10^{-4}$	0,85	$2,39 \cdot 10^2$				$3,52 \cdot 10^{-3}$
Aço galvanizado	18,72	$1,28 \cdot 10^{-5}$	0,78	$9,21 \cdot 10^2$	$9,89 \cdot 10^{-4}$	1,00	$1,26 \cdot 10^3$	$3,74 \cdot 10^{-3}$
Alumínio	18,80	$9,38 \cdot 10^{-5}$	0,81	$1,13 \cdot 10^4$				$3,74 \cdot 10^{-4}$

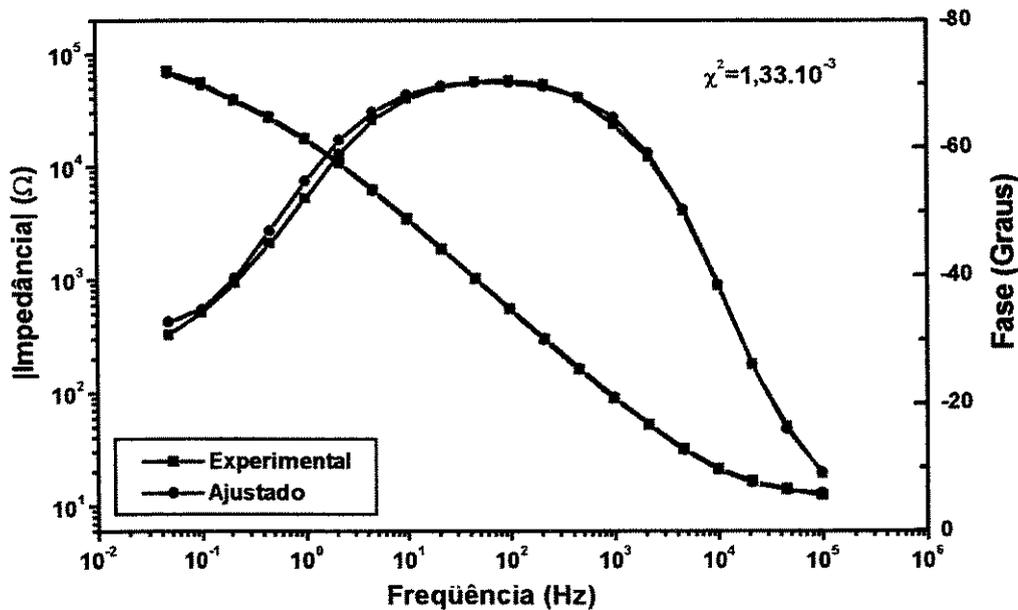


Figura 4.5. Ajuste dos dados obtidos no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o revestimento de Al55-Zn na condição de como recebido do fabricante.

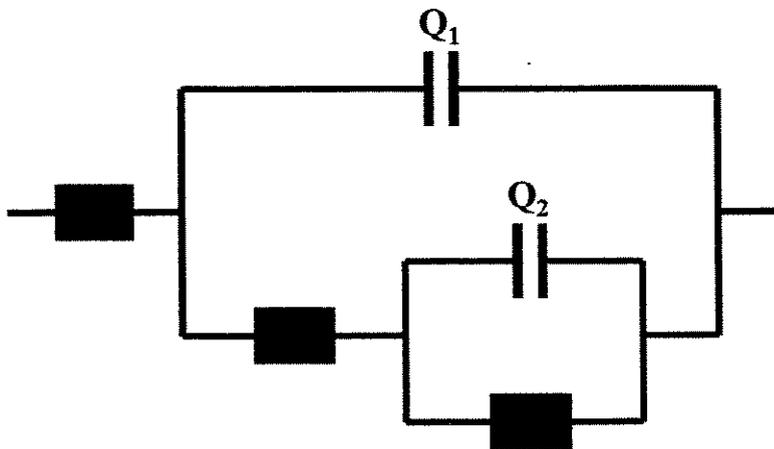
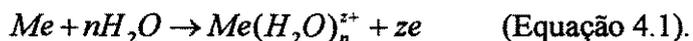


Figura 4.6. Circuito equivalente obtido pelo ajuste dos dados do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o revestimento de Al55-Zn na condição de como recebido do fabricante.

Como pode ser verificado acima, a representação do elemento de fase constante no circuito é idêntica à do capacitor. Por muito tempo a interpretação da dupla camada elétrica (Figura 4.7) foi baseada na idéia de um capacitor, pelas razões seguintes: quando um metal é

mergulhado numa solução aquosa, ocorre uma reação de dissolução do metal, representada pela equação:



Os íons assim formados ficam dentro da solução, enquanto os elétrons permanecem na superfície do metal, uma vez que qualquer excesso de cargas livres num condutor fica localizado na sua superfície, de acordo com a Lei de Gauss (Halliday & Resnick, 1995). O excesso de cargas negativas no metal gera um campo elétrico dentro da solução, atraindo os cátions presentes na solução para as proximidades da superfície do metal, onde ficam retidos por força de atração eletrostática. Entretanto, após um intervalo de tempo bastante curto, estabelece-se uma situação de equilíbrio, também chamada de estado estacionário, caracterizada pela formação da dupla camada elétrica, representada esquematicamente na Figura 4.7. Pode-se perceber neste esquema a presença da dupla camada de Helmholtz, a qual se assemelha a uma capacitor, e de uma camada difusa, conhecida como camada de Gouy-Chapman (Bockris & Reddy, 1977).

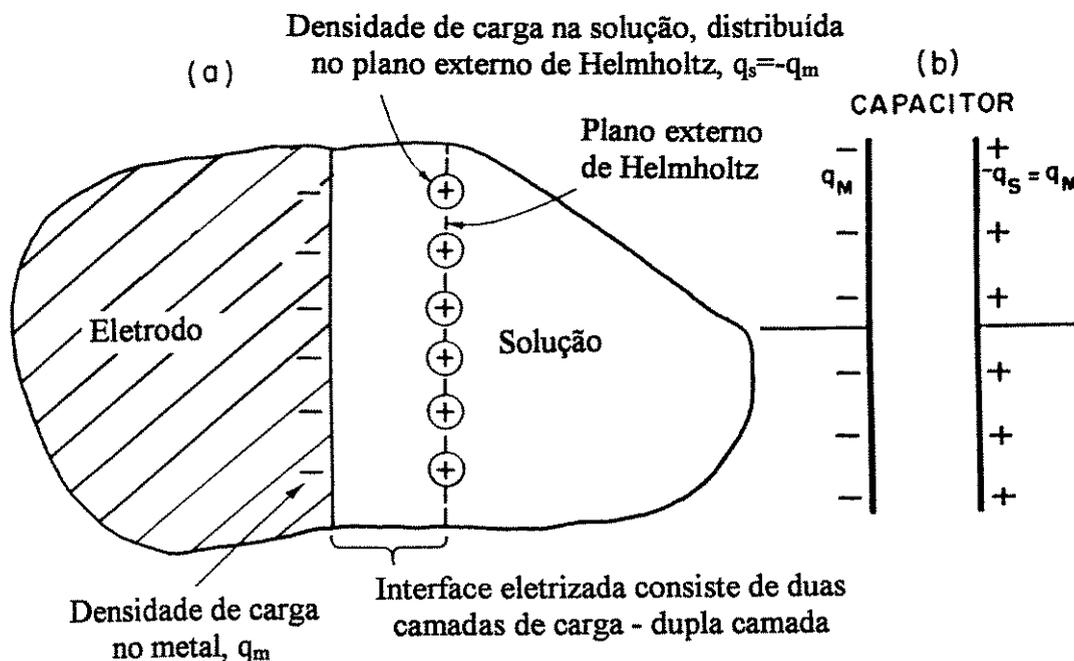


Figura 4.7. Representação esquemática da dupla camada elétrica (Bockris & Reddy, 1977).

Pela representação acima, percebe-se a grande semelhança com um capacitor, onde o metal representa a placa carregada negativamente e o plano externo de Helmholtz representa a placa carregada positivamente. As moléculas de água, agregadas ao íon metálico pela força de atração eletrostática no campo elétrico criado pelo íon, apesar de serem polares, são eletricamente neutras. Sendo assim, essas moléculas de água exercem o papel do dielétrico entre as placas, consolidando assim a analogia com um capacitor.

Considerando-se a dupla camada como um capacitor, o espectro de impedância representativo da dupla camada na interface do metal com o eletrólito poderia ser obtido pela equação abaixo:

$$Z_c = (j\omega C)^{-1}, \quad (\text{Equação 4.2})$$

sendo

$$j = \sqrt{-1}, \quad (\text{Equação 4.3})$$

ω a frequência angular, obtida pela expressão:

$$\omega = 2.\pi.f, \quad (\text{Equação 4.4})$$

onde f é a frequência em Hertz (Hz) e C é a capacitância, calculada por:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{\delta}, \quad (\text{Equação 4.5})$$

onde $\varepsilon_0 = 8,85.10^{-12}$ F/m é a permissividade elétrica do vácuo, ε_r é a permissividade relativa do dielétrico (no caso a água), A é a área superficial do metal em contato com a solução (m²) e δ representa a distância entre as duas placas.

Entretanto, vale salientar que a Equação 4.2 acima só é aplicável para um capacitor ideal com um meio dielétrico homogêneo entre duas placas planas, lisas, paralelas e equipotenciais

(Göhr et al., 1995). Na realidade, porém, a interface do eletrodo com o eletrólito, em nível microscópico, não se apresenta como uma superfície lisa e uniforme. Pelo contrário, ela contém um grande número de defeitos superficiais, tais como, rugosidades, rebarbas, saliências, apresentando também uma heterogeneidade na distribuição local de cargas, regiões com duas ou três fases distintas, substâncias adsorvidas e variações em composição e estequiometria (Macdonald, 1987). Neste caso, a interpretação dos fenômenos que ocorrem na dupla camada elétrica pela analogia com um capacitor leva a erros de precisão na análise dos dados. Sendo assim, a interpretação dos fenômenos na dupla camada fica mais apurada, quando a interface se representa através de um elemento de fase constante (EFC). Deste modo, o espectro de impedância obtido considerando-se o EFC pode ser calculado pela equação:

$$Z_{EFC} = Z_0(j\omega)^{-n}, \quad (\text{Equação 4.6})$$

sendo a representação da admitância dada por:

$$Y_{EFC} = Y_0(j\omega)^n, \quad (\text{Equação 4.7})$$

Na realidade as Equações 4.6 e 4.7 são bastante gerais, dependendo do valor de n . Para $n=0$ elas representam uma resistência com $R = Y_0^{-1} = Z_0$, para $n=1$ um capacitor com $C = Y_0 = Z_0^{-1}$, para $n=0,5$ um Warburg e para $n = -1$ uma indutância com $L = Y_0^{-1} = Z_0$.

Para que se possa analisar os dados obtidos no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica com o alumínio comercial com mais segurança, foi feito também o ajuste dos dados obtidos pelo método de Boukamp (1989). Na Figura 4.8 abaixo tem-se o resultado deste ajuste, onde se percebe uma grande aproximação entre os valores experimentais e os valores ajustados, o que se pode comprovar através do valor do χ^2 calculado ($3,74 \cdot 10^{-4}$). Na Figura 4.9 tem-se o circuito equivalente obtido através do ajuste. Neste caso, R_e representa a resistência do eletrólito e R_1 indica a resistência à troca de cargas na superfície do alumínio. Este valor de R_1 é uma medida da resistência à polarização do alumínio, sendo, portanto, indicativo da sua resistência à corrosão.

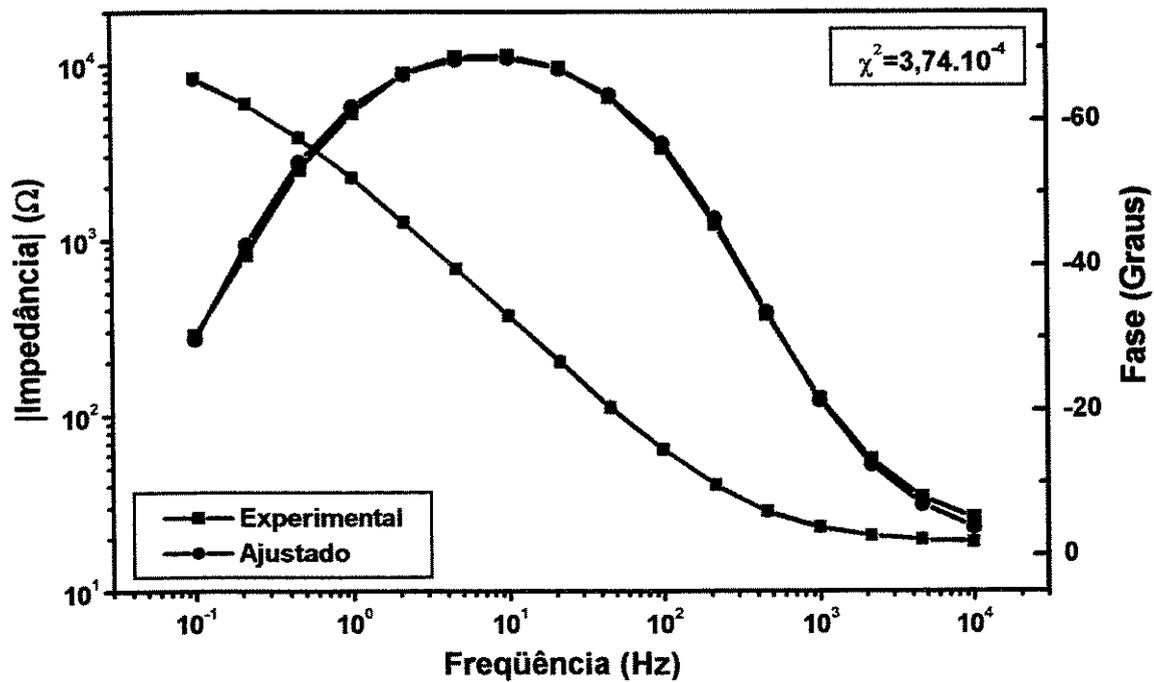


Figura 4.8. Ajuste dos dados obtidos no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o alumínio comercial polido com lixa 1200.

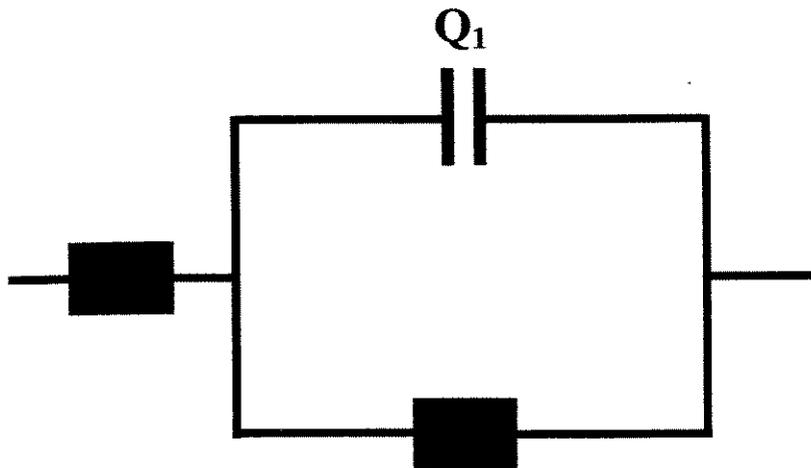


Figura 4.9. Circuito equivalente obtido pelo ajuste dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o alumínio comercial polido com lixa 1200.

O circuito equivalente obtido após o ajuste dos dados provenientes do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o aço galvanizado é idêntico ao que está mostrado na Figura 4.6. A diferença está nos valores dos elementos que compõem o circuito, conforme pode ser verificado na Tabela 4.4. Neste caso R_e representa a resistência do eletrólito entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, R_1 indica a resistência do eletrólito no interior dos defeitos da camada de conversão do zinco e R_2 indica a resistência à troca de cargas na superfície do zinco. Q_1 representa o elemento de fase constante associado à dupla camada elétrica formada na interface da camada de conversão do zinco com o eletrólito e Q_2 representa o elemento de fase constante associado à dupla camada elétrica formada na interface da superfície do zinco com o eletrólito. Portanto, tem-se duas constantes de tempo, cada uma delas associada a um dos elementos de fase constante Q_1 e Q_2 , como foi deduzido pela observação do gráfico do ângulo de fase em função da frequência. O valor do λ^2 calculado está mostrado na Tabela 4.4 e o gráfico mostrando o resultado do ajuste está no Apêndice D.

O resultado do ajuste dos dados obtidos através do teste de EIE realizado com o aço carbono 1020, polido com lixa 1200, também estão mostrados na Tabela 4.4 para efeito comparativo com o aço revestido com a liga Al55-Zn e com o aço galvanizado. O circuito equivalente obtido é similar ao circuito mostrado na Figura 4.10, onde R_1 representa a resistência à troca de cargas na superfície do aço e Q_1 representa o elemento de fase constante associado à dupla camada elétrica formada na interface do aço com o eletrólito. O gráfico de Bode, mostrando a qualidade do ajuste está no Apêndice D. Observa-se na Tabela 4.3 que a resistência à troca de cargas aumenta de 239Ω para 1260Ω quando o aço carbono é galvanizado, refletindo assim os efeitos da proteção galvânica exercida pelo zinco. Entretanto, quando o aço carbono é revestido com a liga Al55-Zn a resistência à troca de cargas aumenta de 239Ω para 71700Ω , mostrando a excelente proteção deste revestimento.

A Figura 4.10 abaixo, construída a partir dos dados da Tabela 4.4, mostra a resistência à corrosão do revestimento, comparando-a com a resistência à corrosão do aço carbono, do aço galvanizado e do alumínio. O parâmetro de interesse utilizado para avaliar a variação na resistência à corrosão pode ser a soma das duas resistências, R_1+R_2 (Fedrizzi et al., 1996, Almeida et al., 1998). Entretanto, tanto o comportamento eletroquímico quanto o processo de

corrosão na superfície do metal são descritos pelo parâmetro R_2 apenas (Amirudin & Thierry, 1995, Bonora et al., 1996). Em particular, a resistência à transferência de cargas é inversamente proporcional à taxa de corrosão e à área da superfície submetida ao processo de corrosão. Como pode ser verificado através do gráfico, as duas maneiras de se interpretar os dados levam às mesmas conclusões. Ou seja, o revestimento de Al55-Zn apresenta uma maior resistência à corrosão tanto em relação ao aço carbono quanto em relação ao aço galvanizado. Em relação ao alumínio polido com lixa 1200, o revestimento de Al55-Zn também apresenta uma resistência à corrosão superior, em virtude de não existir o filme de óxido protetor da superfície do alumínio, o que lhe confere uma menor resistência à corrosão.

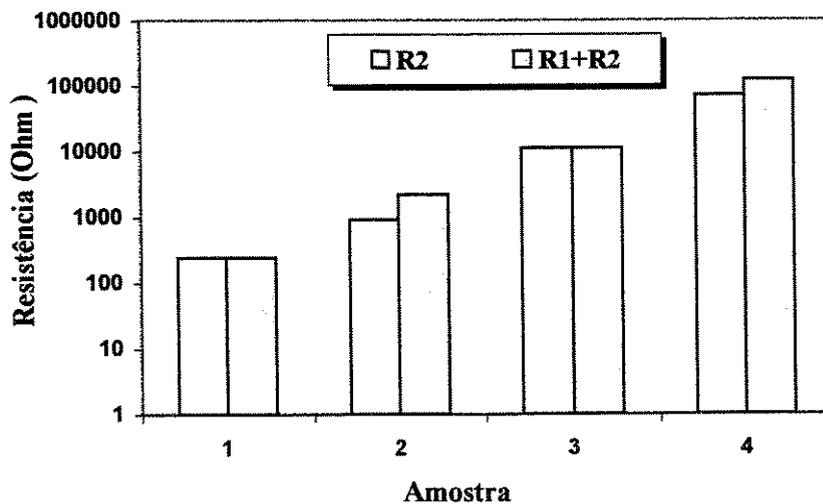


Figura 4.10. Análise comparativa da resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn baseada na resistência à troca de cargas, determinada pelo teste de EIE. (1) aço carbono 1020, (2) aço galvanizado, (3) alumínio, (4) revestimento de Al55-Zn.

Uma vez apresentada a resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn na condição de como recebido do fabricante, serão mostradas a seguir as alterações na sua resistência à corrosão após deformação mecânica.

4.2 Variações na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação sob tração ou dobramento.

Com o intuito de estudar a variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação mecânica, diferentes corpos de prova foram preparados de acordo com as normas da ASTM (E 8M – 97) para serem submetidos ao ensaio de tração. Através da aplicação de uma tensão de tração uniaxial, várias amostras foram deformadas até 10% ou 15% do comprimento inicial. Como resultado dessas deformações as amostras apresentaram um padrão de trincas mostrado na Figura 4.11. Observa-se que as trincas se localizam na região interdendrítica, numa direção quase perpendicular à direção de aplicação da tensão de tração (Freire Beserra et al., 1999). O início da formação das trincas se dá no espaço interdendrítico devido à menor ductilidade do revestimento nessa região, causada pela maior concentração de zinco. Na Figura 4.12 tem-se o detalhe de uma trinca, mostrando que o substrato fica exposto, o que se pode comprovar pela microanálise no interior das trincas, indicando uma concentração de ferro em torno de 92% em peso.

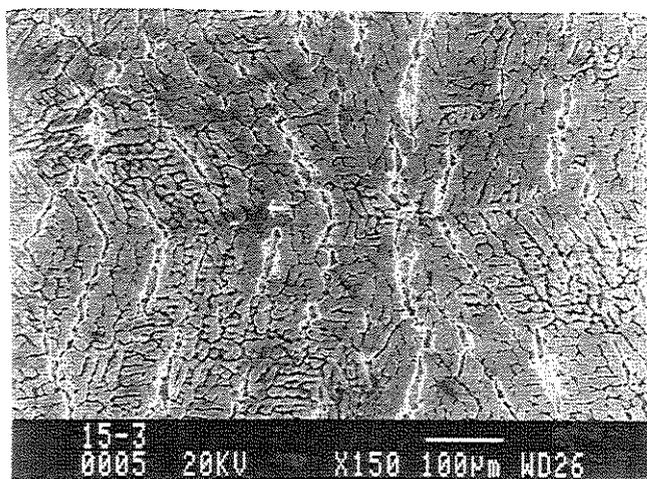
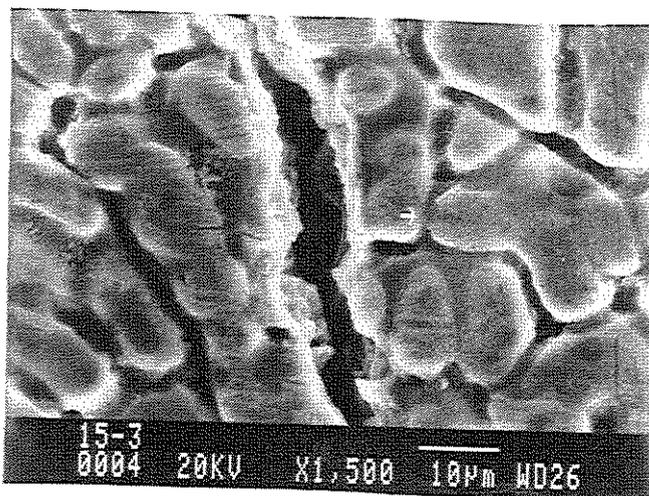
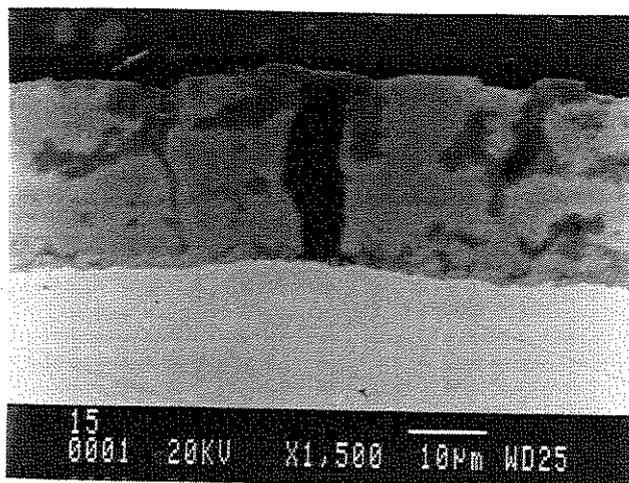


Figura 4.11. Trincas resultantes no revestimento de Al55-Zn após deformação até 15% sob tração.



(a)



(b)

Figura 4.12. Detalhes de uma trinca resultante no revestimento de Al55-Zn após deformação sob tração até 15%. (a) Micrografia de superfície obtida por MEV. (b) Micrografia em corte transversal obtida por MEV.



Com o objetivo de analisar o efeito do dobramento na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn, vários corpos de prova foram dobrados até 90° ou 180°. Como resultado, verificou-se que o dobramento até 90° com raio de curvatura externo igual a 3 vezes a sua espessura produziu trincas profundas (Figura 4.13) concentradas no centro da dobra. Uma análise pontual dentro da trinca indicou uma composição média de 89% de ferro, 3% de alumínio e 7% de zinco, indicando assim que o substrato fica exposto após o dobramento. Quando o dobramento se estende até 180° com o mesmo raio de curvatura, observa-se que o substrato também fica exposto e que a abertura das trincas é um pouco maior quando comparada com aquelas resultantes do dobramento até 90° (Figura 4.14).

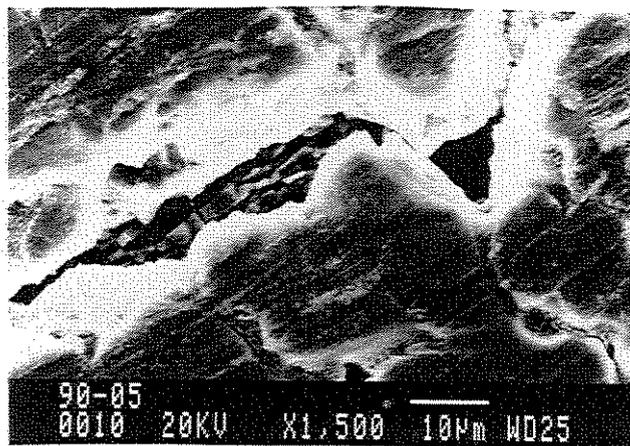


Figura 4.13. Trinca resultante do dobramento do revestimento de Al55-Zn até um ângulo de 90°.

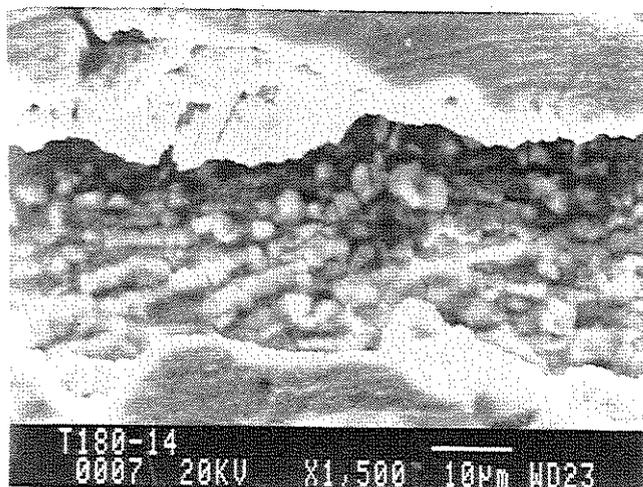


Figura 4.14. Trinca resultante do dobramento do revestimento de Al55-Zn até um ângulo de 180°.

Após a deformação mecânica e após o dobramento, a resistência à corrosão das amostras foi analisada através da técnica de extrapolação de Tafel e do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica. Na Figura 4.15 abaixo tem-se a variação na densidade de corrente de corrosão do revestimento após deformação. Observa-se que a densidade de corrente de corrosão medida aumenta de $0,43\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $3,2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ quando a chapa é deformada até 10% ou 15% do seu comprimento inicial (Tabela 4.5). Este aumento na densidade de corrente, implicando uma diminuição na resistência à corrosão do material, é uma consequência direta das trincas que são produzidas durante a deformação. O fato de se obter a mesma densidade de corrente de corrosão para ambas as deformações, significa que as trincas produzidas pela deformação de 10% reduzem a resistência à corrosão do revestimento para o mesmo nível que a deformação até 15%. Verifica-se também que o potencial de corrosão do revestimento praticamente não se altera após a deformação (Tabela 4.5), indicando que a proteção galvânica se mantém após as deformações.

Tabela 4.5. Variação no potencial de corrosão e na densidade de corrente de corrosão após deformação do revestimento de Al55-Zn. Dados obtidos através da técnica de extrapolação de Tafel.

Condição	Potencial de corrosão (mV)	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Como recebido	-957	0,43
Deformado 10%	-950	3,2
Deformado 15%	-958	3,2

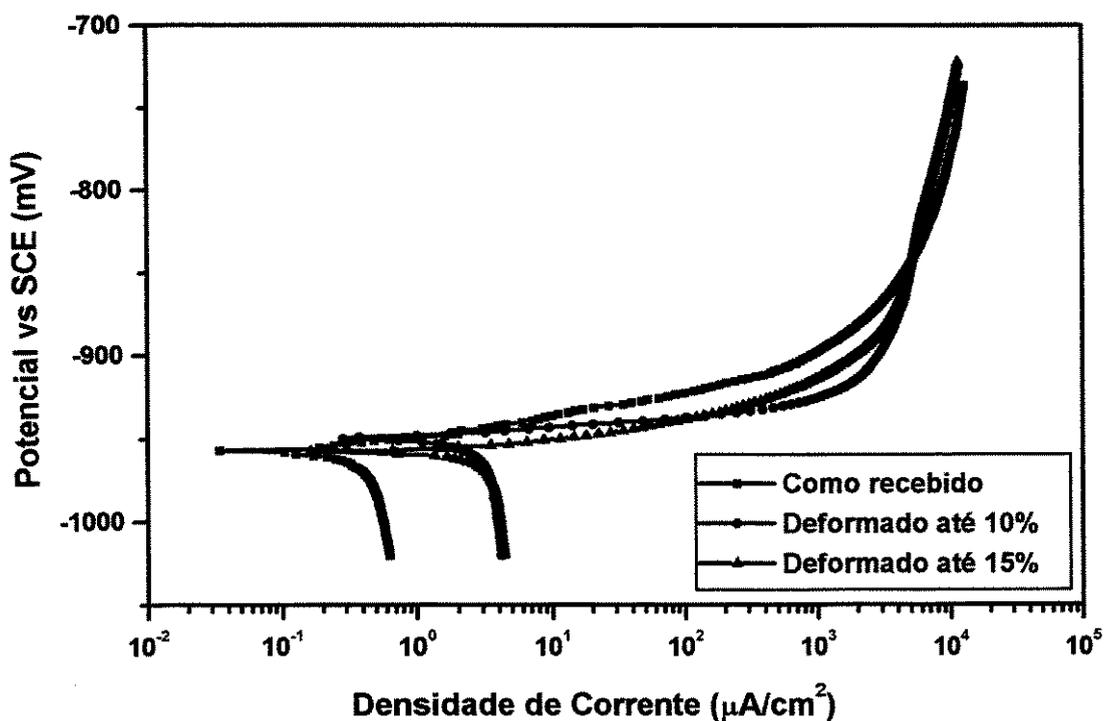


Figura 4.15. Variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação até 10% ou 15% do comprimento inicial. Resultados obtidos pela técnica de extrapolação de Tafel.

Com o objetivo de comprovar os resultados obtidos pela técnica de ET, foi realizado o teste de EIE após a deformação do revestimento de Al55-Zn. Na Figura 4.16 observa-se uma diminuição no maior valor absoluto da impedância tanto para deformações até 10% quanto para

deformações até 15%, indicando assim uma redução na resistência à corrosão do revestimento, comprovando os dados obtidos com o teste de ET.

Observando-se o ângulo de fase na Figura 4.16 pode-se tirar também algumas informações sobre a interação do revestimento após a deformação com o eletrólito. Agora observa-se claramente que o gráfico do ângulo de fase medido em função da frequência do sinal aplicado no teste de EIE apresenta duas concavidades voltadas para baixo (eixo das abscissas) e que o módulo do ângulo de fase apresenta dois pontos de máximo locais bem definidos, indicando assim a presença de duas constantes de tempo, cada uma delas associada a um elemento de fase constante (Göhr et al., 1995). Considerando-se que cada elemento de fase constante está relacionado a uma dupla camada elétrica, os dados indicam a presença de uma dupla camada formada na interface do revestimento de Al55-Zn com o eletrólito e a outra, estabelecida no interior das trincas, conforme pode ser confirmado com o ajuste dos dados mostrados na Figura 4.17.

Para ter certeza da tendência dos valores da impedância medida para baixas frequências, como também para entender melhor o sistema eletroquímico formado pelo revestimento deformado em contato com o meio eletrolítico, foi feito o ajuste dos dados para obter o circuito equivalente. Na Figura 4.17 tem-se o ajuste dos dados obtidos com o revestimento deformado até 10% do comprimento inicial. O circuito equivalente obtido após o ajuste é similar àquele mostrado na Figura 4.6. Neste caso, R_1 representa a resistência do eletrólito no interior das trincas e R_2 representa a resistência à troca de cargas no interior das trincas. Q_1 está associado à dupla camada elétrica formada entre a camada de conversão do revestimento e o eletrólito e Q_2 indica o elemento de fase constante associado à dupla camada elétrica formada no interior das trincas.

O resultado do ajuste feito com os dados obtidos após deformação até 15% está mostrado no Apêndice D (Figura D.3) e o circuito equivalente também é similar àquele mostrado na Figura 4.6. Os valores dos elementos que compõem os circuitos equivalente para os dois tipos de deformação estão mostrados na Tabela 4.7. A interpretação dos diversos elementos que compõem o circuito equivalente é similar ao caso anterior (deformação de 10%).

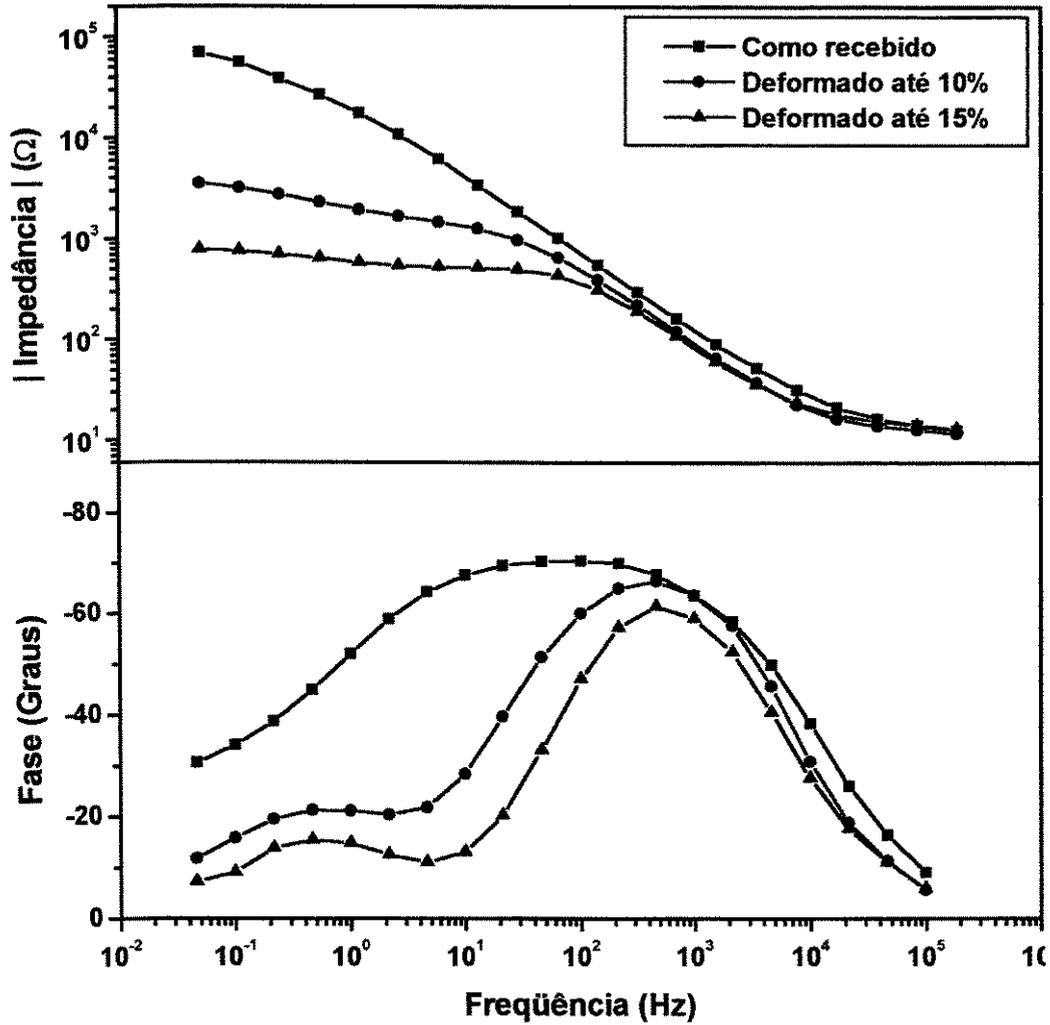


Figura 4.16. Variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn, após deformações até 10% ou 15%. Dados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

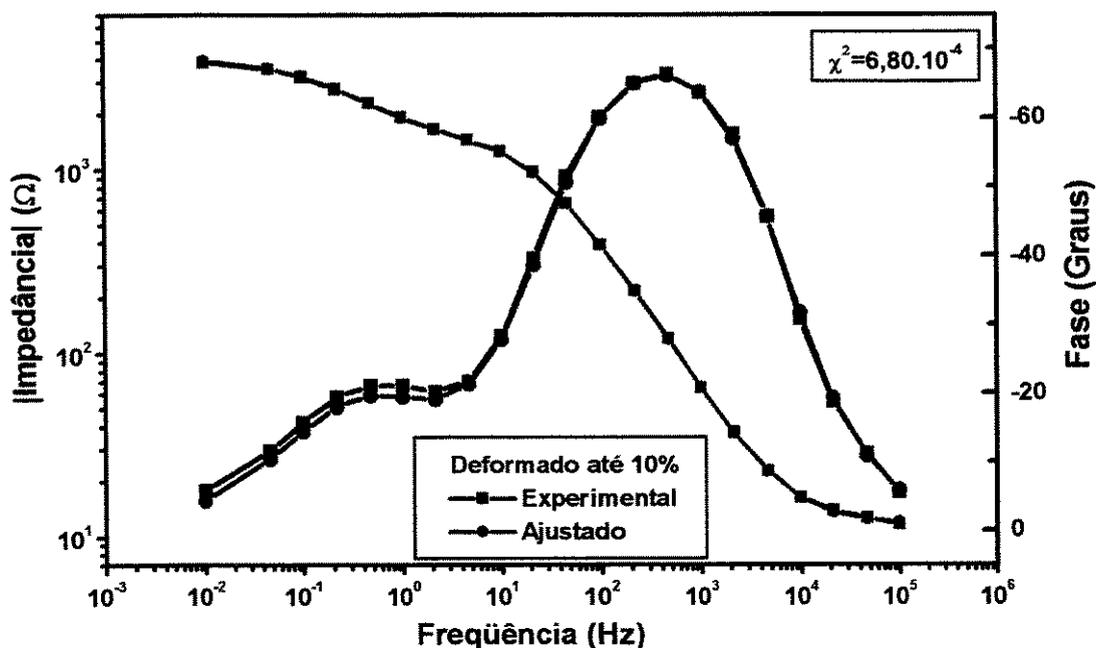


Figura 4.17. Ajuste dos dados obtidos pelo teste de EIE com o material deformado até 10%.

Resultados semelhantes foram obtidos quando o material foi dobrado até um ângulo de 90° ou de 180° (Figura 4.18). Observa-se, em ambos os casos, um aumento na densidade de corrente de corrosão medida (Tabela 4.6), indicando uma redução na resistência à corrosão do revestimento. Verifica-se também que a densidade de corrente de corrosão medida foi a mesma tanto para o dobramento até 90° quanto para o dobramento até 180°, indicando assim uma taxa de corrosão equivalente para os dois tipos de dobramento. Observa-se também que o potencial de corrosão aumenta tanto após o dobramento até 90° quanto após o dobramento até 180°, assumindo valores praticamente iguais (Tabela 4.6), indicando assim uma perda de proteção galvânica do revestimento após o dobramento até 90° equivalente à perda após o dobramento até 180°, apesar de as trincas resultantes do dobramento até 180° apresentarem uma abertura um pouco maior (Figuras 4.13 e 4.14).

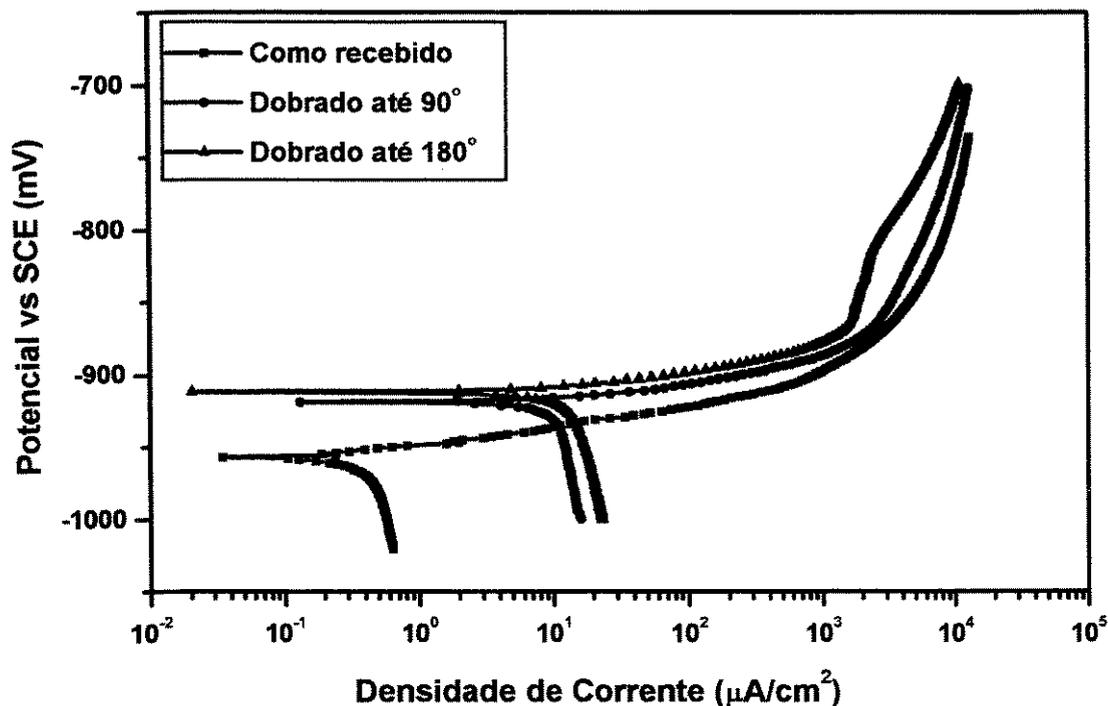


Figura 4.18. Influência do dobramento até 90° ou 180° na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn. Resultados obtidos pela técnica de extrapolação de Tafel.

Tabela 4.6. Variação no potencial de corrosão e na densidade de corrente de corrosão após dobramento do revestimento de Al55-Zn. Dados obtidos através da técnica de extrapolação de Tafel.

Condição	Potencial de corrosão (mV)	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Como recebido	-957	0,43
Dobrado até 90°	-919	10
Dobrado até 180°	-912	14

Para comprovar a variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn, determinada pela técnica de extrapolação de Tafel, serão apresentados os resultados obtidos pelo teste de EIE após dobramento até 90° (Figura 4.19). Após o ajuste dos dados obteve-se um circuito equivalente semelhante àquele mostrado na Figura 4.6. O resultado do ajuste está mostrado no Apêndice D (Figura D.4) e os valores dos elementos que o compõem estão na Tabela 4.7. Verifica-se também uma redução no valor máximo do módulo da impedância medida após o dobramento, indicando assim uma resistência à troca de cargas menor, o que significa, em última análise, uma redução na resistência à corrosão do revestimento.

Tabela 4.7. Valores dos componentes do circuito equivalente obtido após ajuste dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica.

	R_c	Q_1		R_1	Q_2		R_2	χ^2
MATERIAL	(Ω)	Y_0 (Ω^{-1})	n	(Ω)	Y_0 (Ω^{-1})	n	(Ω)	
Como recebido	12,19	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,80	$4,97 \cdot 10^4$	$3,82 \cdot 10^{-5}$	0,81	$7,17 \cdot 10^4$	$1,33 \cdot 10^{-3}$
Deformado 10%	11,62	$1,03 \cdot 10^{-5}$	0,84	$1,48 \cdot 10^3$	$3,49 \cdot 10^{-4}$	0,68	$2,65 \cdot 10^3$	$6,80 \cdot 10^{-4}$
Deformado 15%	13,16	$1,08 \cdot 10^{-5}$	0,85	$5,33 \cdot 10^2$	$2,36 \cdot 10^{-3}$	0,79	$6,00 \cdot 10^2$	$5,18 \cdot 10^{-3}$
Dobrado até 90°	9,67	$9,46 \cdot 10^{-6}$	0,82	$3,07 \cdot 10^3$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	0,69	$4,55 \cdot 10^3$	$1,17 \cdot 10^{-3}$

O gráfico 4.2 mostra a variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação, baseado nos dados da Tabela 4.7. A variação na resistência à corrosão pode ser avaliada pela soma das resistências (R_1+R_2) (Fedrizzi et al., 1996, Almeida et al., 1998) ou através da resistência R_2 apenas (Amirudin & Thierry, 1995, Bonora et al., 1996). Em particular, a resistência à transferência de cargas (R_2) é inversamente proporcional à taxa de corrosão e à área da superfície submetida ao processo de corrosão. Como pode ser verificado através do gráfico, as duas maneiras de se interpretar os dados levam às mesmas conclusões, ou seja, o revestimento de Al55-Zn apresenta uma menor resistência à corrosão tanto após deformação até 10% ou 15% quanto após o dobramento até 90°.

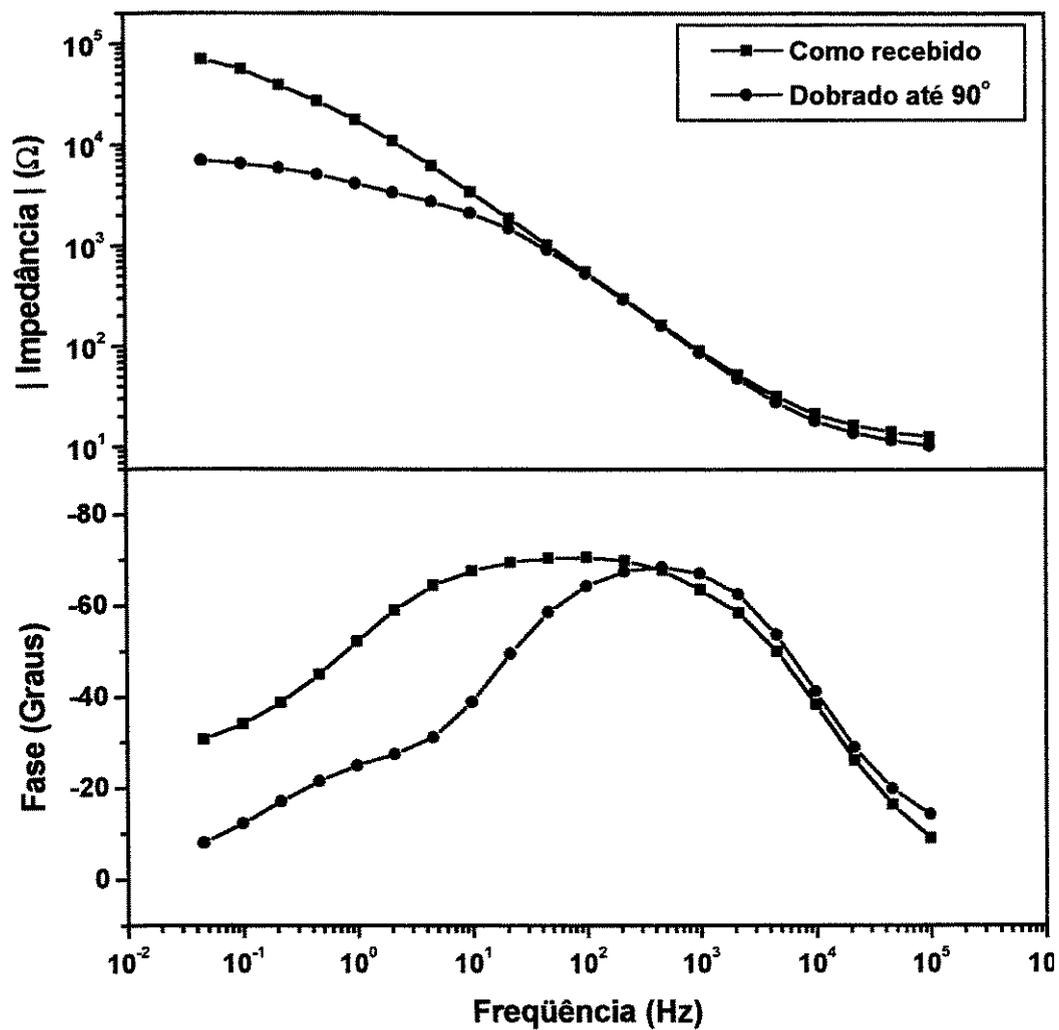


Figura 4.19. Influência do dobramento até 90° na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn. Resultados obtidos pelo teste de espectroscopia de impedância eletroquímica.

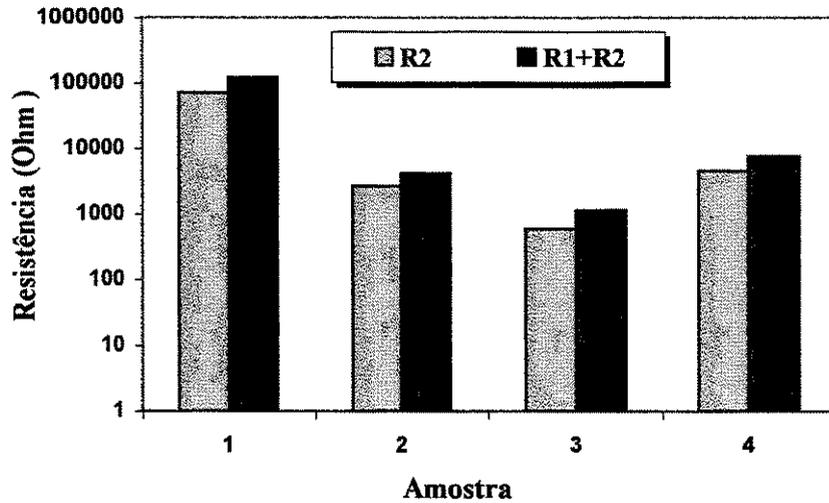


Figura 4.20. Análise da variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação mecânica. (1) na condição de como recebido do fabricante, (2) após deformação até 10%, (3) após deformação até 15%, (4) após dobramento até 90°.

Uma vez apresentada a resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn na condição de como recebido do fabricante e conhecendo-se as alterações na resistência provocadas pelas deformações mecânicas, será discutida, finalmente, a influência de tratamentos térmicos na resistência à corrosão do revestimento.

4.3 Efeitos de tratamentos térmicos na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn na condição de como recebido do fabricante.

Várias amostras do revestimento de Al55-Zn foram submetidas a dois tipos de tratamento térmico diferentes, com o intuito de analisar as possíveis alterações provocadas na resistência à corrosão. Para facilitar a apresentação, primeiramente será discutido o efeito desses tratamentos térmicos realizado com o revestimento na condição de como recebido do fabricante. No item seguinte, será comentada a influência dos mesmos tratamentos térmicos, porém realizados após deformação axial ou dobramento do revestimento.

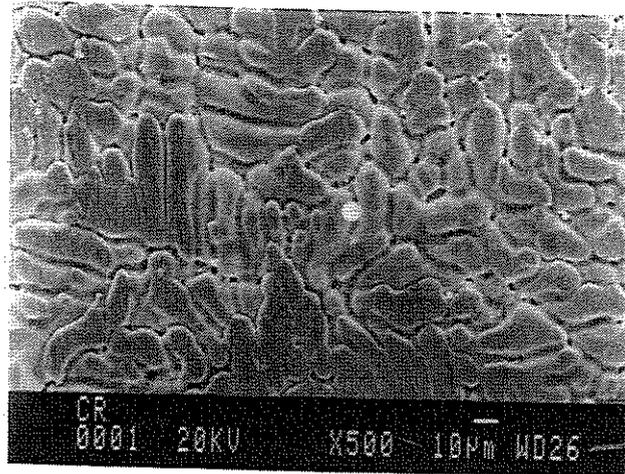
As amostras, na condição de como recebidas do fabricante, foram submetidas a dois tipos de tratamento térmico: um deles realizado à temperatura de 200°C e o outro a 360°C, ambos durante um período de 16h em atmosfera natural. Na Figura 4.21 tem-se a microestrutura do revestimento de Al55-Zn após o tratamento térmico a 360°C. Verifica-se o desaparecimento do contorno de algumas dendritas, em virtude da difusão de alumínio para a região interdendrítica e de zinco no sentido contrário. Na Tabela 4.8 tem-se a composição química do revestimento antes e depois do tratamento térmico a 360°C, mostrando que ocorre uma homogeneização parcial na composição química superficial do revestimento.

Tabela 4.8. Variação na composição química do revestimento da liga Al55-Zn após tratamento térmico a 360°C. Resultados obtidos por microanálise através de sonda eletrônica por EDS.

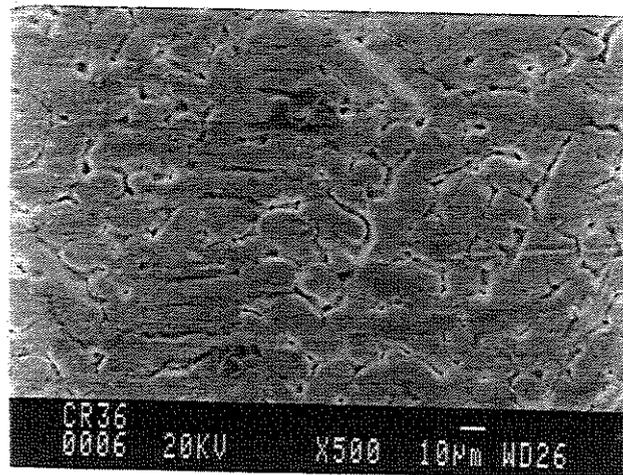
Amostra - Local	Al(%)	Zn(%)	Fe(%)	Si(%)	Cr(%)
Como recebida - G	55	44	0,52	0,10	0,29
Como recebida - D	61	38	0,14	0,23	0,26
TT 360°C - G	51	47	0,68	0,94	0,43
TT 360°C - D	51	48	0,67	0,19	0,20

D: microanálise pontual realizada na região dendrítica.

G: microanálise envolvendo as regiões dendrítica e interdendrítica.



(a)



(b)

Figura 4.21. Microestrutura do revestimento de Al55-Zn obtida por microscopia eletrônica de varredura. (a) como recebido do fabricante. (b) tratado termicamente a 360°C.

A variação na resistência à corrosão do revestimento foi analisada pela técnica de ET e pelo teste de EIE. Na Figura 4.22 está mostrada a influência dos tratamentos térmicos a 200°C e a 360°C durante 16h na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn. Observa-se que a densidade de corrente de corrosão medida pela técnica de extrapolação de Tafel aumentou tanto após o tratamento térmico a 200°C quanto a 360°C (Tabela 4.9), indicando assim uma redução na resistência à corrosão do material em ambos os casos. Verifica-se também que o potencial de corrosão diminuiu para -1005mV após o tratamento térmico a 200°C, sendo menor ainda após o tratamento térmico a 360°C (-1057mV), conforme mostrado na Tabela 4.9. Este aumento na proteção galvânica é consequência direta da homogeneização proporcionada pelos tratamentos térmicos.

De acordo com Steigerwald et al. (1989) e Willis (1992), a homogeneização da microestrutura aumenta a resistência à corrosão do revestimento. Entretanto, após o tratamento térmico, Steigerwald et al. (1989) constataram que o filme de cromo perde o seu efeito passivante. Verificaram que a quantidade do filme passivante é reduzida de 25-30mg/m² para 3-5mg/m² após o tratamento térmico. Baseada em resultados obtidos através de testes de voltametria, Cruz (1998) afirma que ocorre uma perda de proteção do filme de cromatização com o tratamento térmico realizado no revestimento, sendo que a perda máxima é atingida com o tratamento térmico a 360°C. Resultados semelhantes foram obtidos por Silva (2000) através de testes de polarização realizados com solução de água do mar sintética.

Como consequência da homogeneização da microestrutura do revestimento e estrangulamento do espaçamento interdendrítico, verifica-se que o ataque corrosivo se dá de maneira mais uniforme ao longo do revestimento de Al55-Zn após o tratamento térmico a 360°C, conforme mostrado na Figura 4.23. Entretanto, após o ataque corrosivo, a concentração de alumínio medida tanto na região dendrítica quanto na região interdendrítica foi bem superior à concentração de zinco medida com sonda eletrônica pelo método de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Tabela 4.10). Estes dados comprovam a corrosão preferencial do zinco.

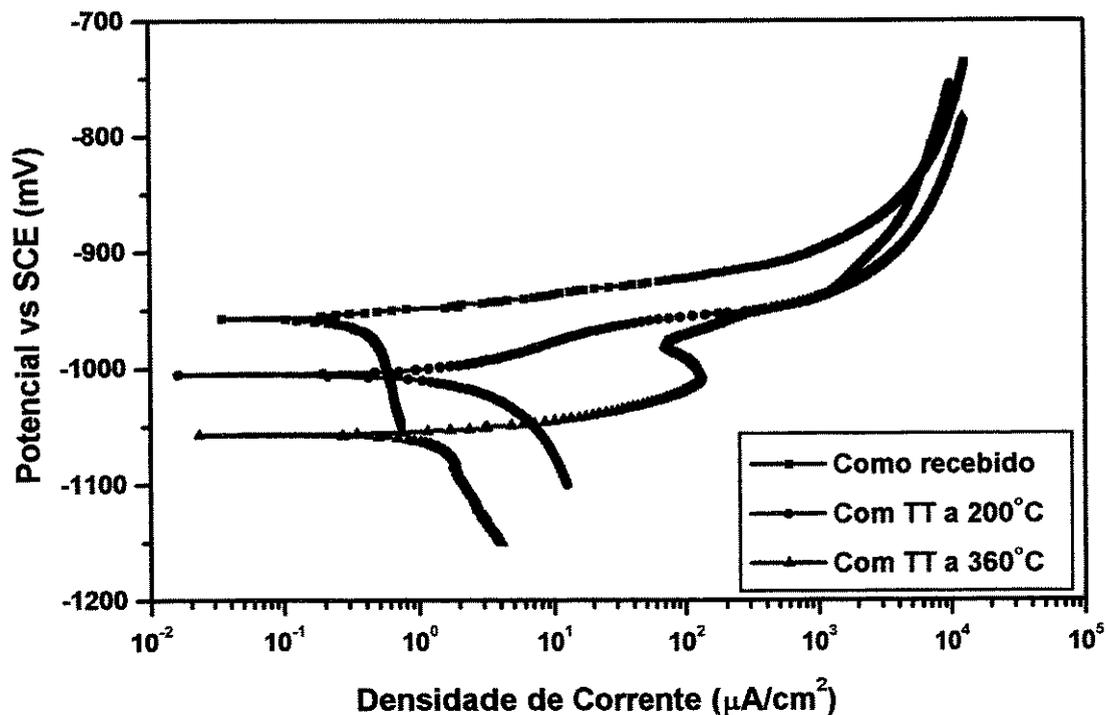


Figura 4.22. Efeito do tratamento térmico a 200°C e a 360°C na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn. Dados obtidos pela técnica de extrapolação de Tafel.

Tabela 4.9. Variação no potencial de corrosão e na densidade de corrente de corrosão do revestimento de Al55-Zn após tratamento térmico. Dados obtidos através da técnica de extrapolação de Tafel.

Condição	Potencial de corrosão (mV)	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Como recebido	-957	0,43
TT a 200°C	-1005	5,0
TT a 360°C	-1057	1,2

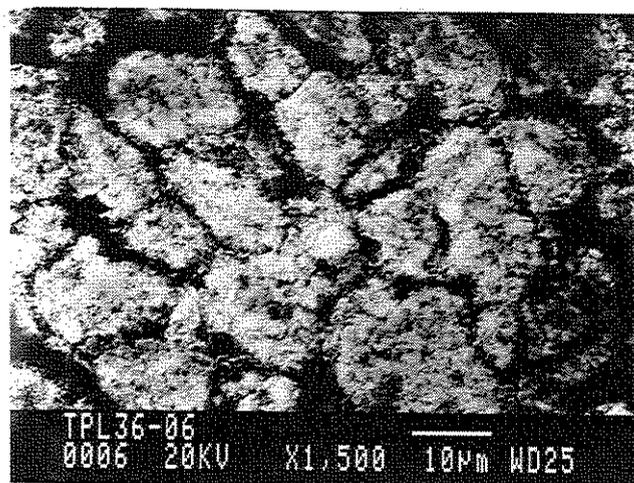


Figura 4.23. Microestrutura do revestimento de Al55-Zn tratado termicamente a 360°C e submetido ao teste de extrapolação de Tafel.

Tabela 4.10. Composição química do revestimento de Al55-Zn após a realização do teste de extrapolação de Tafel com o material tratado termicamente a 360°C. Resultados obtidos por microanálise através de EDS.

Região	Al(%)	Zn(%)	Fe(%)	Si(%)	Cr(%)
G	63	35	0,82	0,92	0,45
D	61	38	0,63	0,00	0,05
I	68	30	1,15	0,69	0,32

D: região dendrítica. I: região interdendrítica. G: ambas.

A influência do tratamento térmico na resistência à corrosão do revestimento foi analisada também através da técnica de EIE. Observa-se que tanto o tratamento térmico a 200°C quanto o tratamento a 360°C diminuem o valor máximo do módulo da impedância medida, indicando assim uma redução na sua resistência à corrosão do revestimento (Figura 4.24). Resultados semelhantes foram obtidos por Silva (2000) em testes de espectroscopia de impedância eletroquímica realizados com o revestimento de Al55-Zn em água do mar sintética.

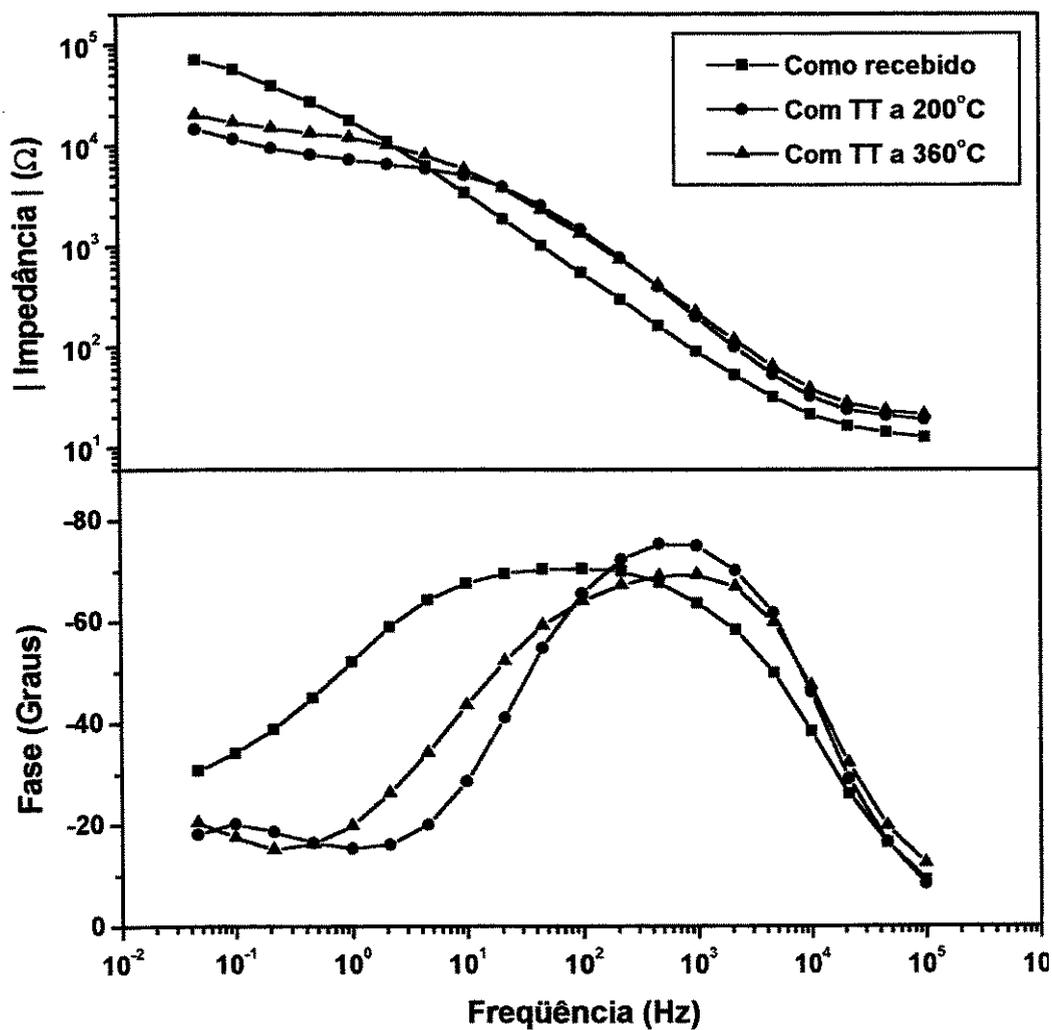


Figura 4.24. Influência dos tratamentos térmicos a 200°C e a 360°C na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn como recebido do fabricante. Resultados obtidos no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Pela observação direta da Figura 4.24, concluir-se-ia que o tratamento térmico a 200°C provoca uma maior redução na resistência à corrosão do revestimento do que o tratamento a 360°C. Entretanto, após o ajuste dos dados verifica-se que a resistência à troca de cargas (R_2) após o tratamento térmico a 360°C é bem inferior ao valor obtido com o material tratado termicamente a 200°C (Tabela 4.11), indicando uma maior redução na resistência à corrosão do revestimento.

O resultado do ajuste dos dados do teste de EIE realizado com o revestimento tratado termicamente a 200°C está mostrado no Apêndice D (Figura D.5) e o circuito equivalente obtido após o ajuste é similar àquele mostrado na Figura 4.6. No caso do tratamento térmico realizado a 360°C o resultado do ajuste está mostrado na Figura 4.25 e o circuito equivalente encontrado está na Figura 4.26. Em ambos os casos, os valores dos elementos que compõem o circuito estão na Tabela 4.11.

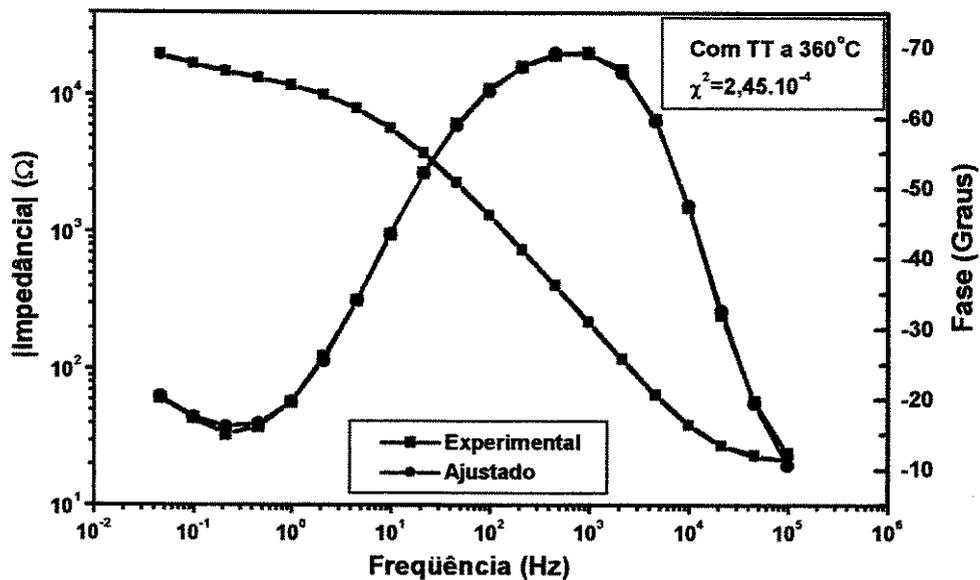


Figura 4.25. Ajuste dos dados obtidos através do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o revestimento de Al55-Zn tratado termicamente a 360°C.

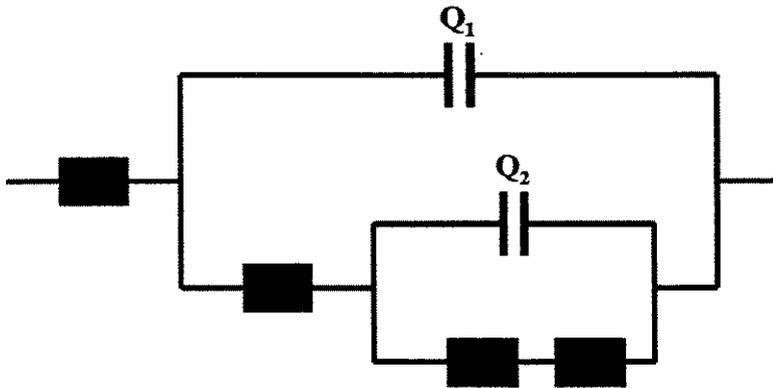


Figura 4.26. Circuito equivalente obtido pelo ajuste dos dados obtidos pelo teste de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o material tratado termicamente a 360°C.

A impedância de Warburg (W) que aparece em série com a resistência à troca de cargas do revestimento no circuito equivalente da Figura 4.26 indica que o processo corrosivo se apresenta sob controle parcial ou total de transporte de massa por difusão linear semi-infinita. Neste caso é provável que o processo corrosivo esteja limitado pela difusão do oxigênio dissolvido na solução de cloreto de sódio. Esta limitação do processo corrosivo pela difusão deve ser bastante acentuada para baixas frequências do sinal aplicado no teste de EIE.

Nas condições de difusão linear semi-infinita o valor da impedância de Warburg pode ser deduzida da Equação 4.6, considerando o valor de $n=0,5$. Assim, tem-se:

$$Z_w = Z_0(j\omega)^{-0,5}, \quad (\text{Equação 4.8})$$

onde $Z_0 = \sigma$ é o coeficiente de Warburg, dado por (Wolyneq, 1998):

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2n^2 F^2}} \left(\frac{1}{C_{ox}^0 D_{ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_r^0 D_r^{1/2}} \right), \quad (\text{Equação 4.9})$$

onde n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday, R é a constante ideal dos gases, T é a temperatura absoluta, C_{ox}^0 e C_r^0 são as concentrações iniciais das espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente, e D_{ox} e D_r são os coeficientes de difusão dessas espécies.

Aplicando-se a relação abaixo:

$$j^{-n} = \cos\left(-n\frac{\pi}{2}\right) + j \operatorname{sen}\left(-n\frac{\pi}{2}\right), \quad (\text{Equação 4.10})$$

a Equação 4.8 pode ser reescrita como:

$$Z_w = \sigma \omega^{1/2} (1 - j), \quad (\text{Equação 4.11})$$

Tabela 4.11. Valores dos componentes do circuito equivalente após ajuste dos dados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica.

	R_c	Q_1		R_1	Q_2		R_2	W	λ^2
Amostra	(Ω)	Y_0 (Ω^{-1})	n	(Ω)	Y_0 (Ω^{-1})	n	(Ω)	Y_0 (Ω^{-1})	
1	12,19	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,80	$4,97 \cdot 10^4$	$3,82 \cdot 10^{-5}$	0,81	$7,17 \cdot 10^4$		$1,33 \cdot 10^{-3}$
2	18,53	$1,88 \cdot 10^{-6}$	0,91	$5,69 \cdot 10^3$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	0,60	$1,71 \cdot 10^4$		$9,67 \cdot 10^{-4}$
3	19,86	$2,29 \cdot 10^{-6}$	0,87	$2,18 \cdot 10^3$	$7,35 \cdot 10^{-6}$	0,58	$1,09 \cdot 10^4$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$

AMOSTRA	CONDIÇÃO DO MATERIAL
1	Como recebido do fabricante
2	Com tratamento térmico a 200°C
3	Com tratamento térmico a 360°C

Na Figura 4.27 tem-se a resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn na condição de como recebido do fabricante e após ser submetido aos tratamentos térmicos, baseado nos dados da Tabela 4.11. A variação na resistência à corrosão, conforme discutido anteriormente,

pode ser avaliada pela soma das resistências R_1 e R_2 ou através da resistência R_2 apenas. Independentemente do processo de avaliação, verifica-se claramente que tanto o tratamento térmico a 200°C quanto o tratamento a 360°C reduzem a resistência à corrosão do revestimento. Entretanto, conforme já foi verificado anteriormente através da técnica de ET, o tratamento térmico a 360°C diminui mais a resistência à corrosão do revestimento do que o tratamento térmico a 200°C . Segundo Cruz (1998) isto se deve ao fato de o tratamento térmico a 200°C destruir apenas parcialmente o filme de cromatização do revestimento, enquanto o tratamento térmico a 360°C destrói totalmente o filme de cromatização do revestimento. Estes resultados foram obtidos por voltametria e estão de acordo com os dados obtidos por Steigerwald et al. (1989), os quais afirmam que o tratamento térmico destrói o filme de passivação de revestimentos.

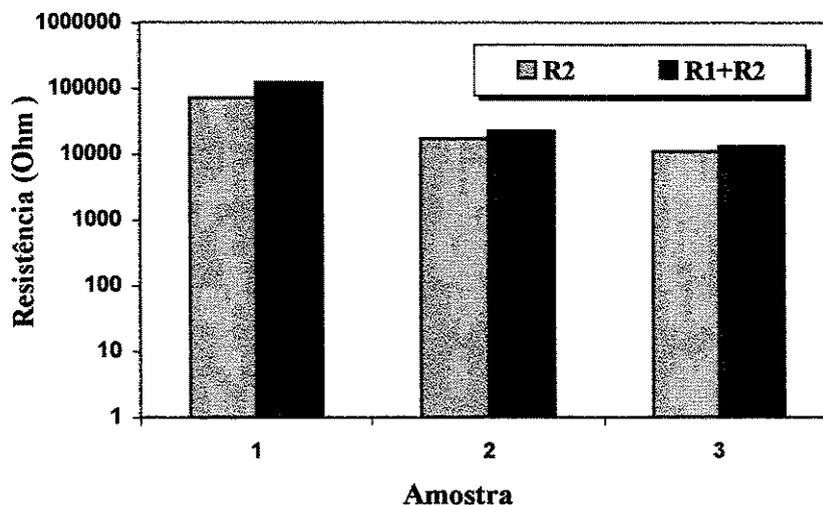


Figura 4.27. Resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn na condição de como recebido do fabricante. (1) sem tratamento térmico, (2) após tratamento térmico a 200°C , (3) após tratamento térmico a 360°C .

Na seção seguinte serão discutidas as alterações proporcionadas pelos tratamentos térmicos na microestrutura e na resistência à corrosão do revestimento deformado sob tração ou dobrado em ângulos de 90° ou 180° .

4.4. Influência de tratamentos térmicos na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação sob tração ou dobramento.

Os efeitos dos tratamentos térmicos na resistência à corrosão do revestimento após deformação axial ou dobramento foram avaliados usando-se a técnica de extrapolação de Tafel e o teste de espectroscopia de impedância eletroquímica. Antes, porém, serão apresentadas variações na composição química medida no interior das trincas após a realização do tratamento térmico a 360°C durante 16h. Foram feitas medidas pontuais da composição química no centro das trincas, utilizando-se uma sonda eletrônica acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva. Na Tabela 4.12 tem-se a concentração de alumínio, de zinco e de ferro medida no interior das trincas após deformação do revestimento até 15% do comprimento inicial sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 360°C antes e depois da deformação. Observa-se um aumento tanto na concentração de zinco quanto na concentração de alumínio no interior das trincas após o tratamento térmico a 360°C e uma redução na concentração de ferro de 92% para 42%. Estas variações na composição química são conseqüências da difusão de átomos de zinco e de alumínio através do substrato de aço, levando possivelmente à formação de compostos intermetálicos no interior das trincas.

Tabela 4.12. Composição química medida no interior das trincas após deformação do revestimento de Al55-Zn até 15%. (1) Sem tratamento térmico. (2) Com tratamento térmico a 360°C depois da deformação. (3) com tratamento térmico a 360°C antes da deformação.

Amostra	Al(%)	Zn(%)	Fe(%)
1	1	6	92
2	18	38	42
3	5	16	78

Na Figura 4.28, construída a partir dos valores da Tabela 4.12 tem-se uma melhor visualização dos efeitos do tratamento térmico a 360°C na composição química medida no interior das trincas.

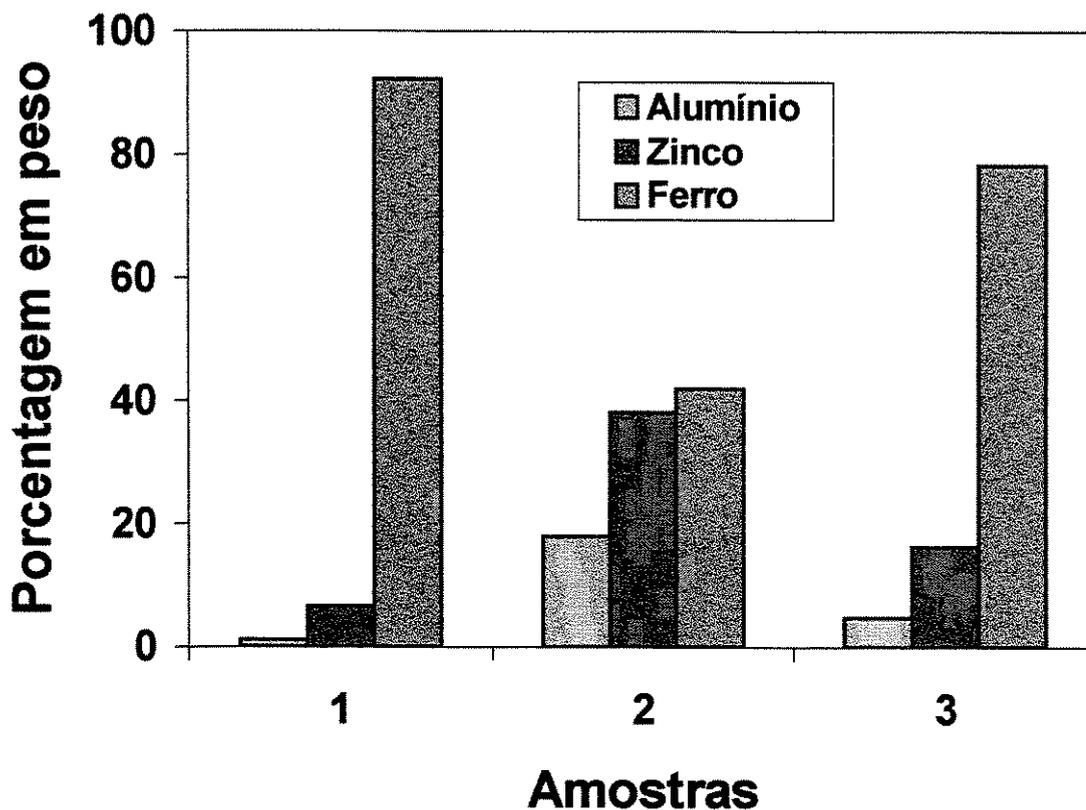


Figura 4.28. Composição química medida no interior das trincas após deformação do revestimento de Al55-Zn até 15%. (1) Sem tratamento térmico. (2) Com tratamento térmico a 360°C depois da deformação. (3) com tratamento térmico a 360°C antes da deformação.

Na Figura 4.29 abaixo tem-se o efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão do revestimento após deformação até 10%. Observa-se que para o tratamento térmico a 200°C a densidade de corrente aumentou de $3,2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $11\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Tabela 4.13). Este aumento na

densidade de corrente de corrosão possivelmente é consequência da eliminação parcial do filme de cromatização do revestimento. No caso do tratamento térmico a 360°C a densidade de corrente de corrosão diminuiu para 1,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicando um aumento na resistência à corrosão do revestimento. Este acréscimo na resistência à corrosão do revestimento pode ser explicado pelo fato de o tratamento térmico a 360°C favorecer a difusão de átomos de zinco e de alumínio através do substrato de aço, sugerindo assim a formação de um composto intermetálico no interior das trincas. Verifica-se também que o potencial de corrosão diminuiu para -997mV após o tratamento térmico a 200°C, sendo menor ainda após o tratamento térmico a 360°C (-1075mV), conforme mostrado na Tabela 4.13. Esta diminuição do potencial de corrosão, indicando um aumento na proteção galvânica do revestimento, é consequência direta da homogeneização parcial proporcionada pelos tratamentos térmicos.

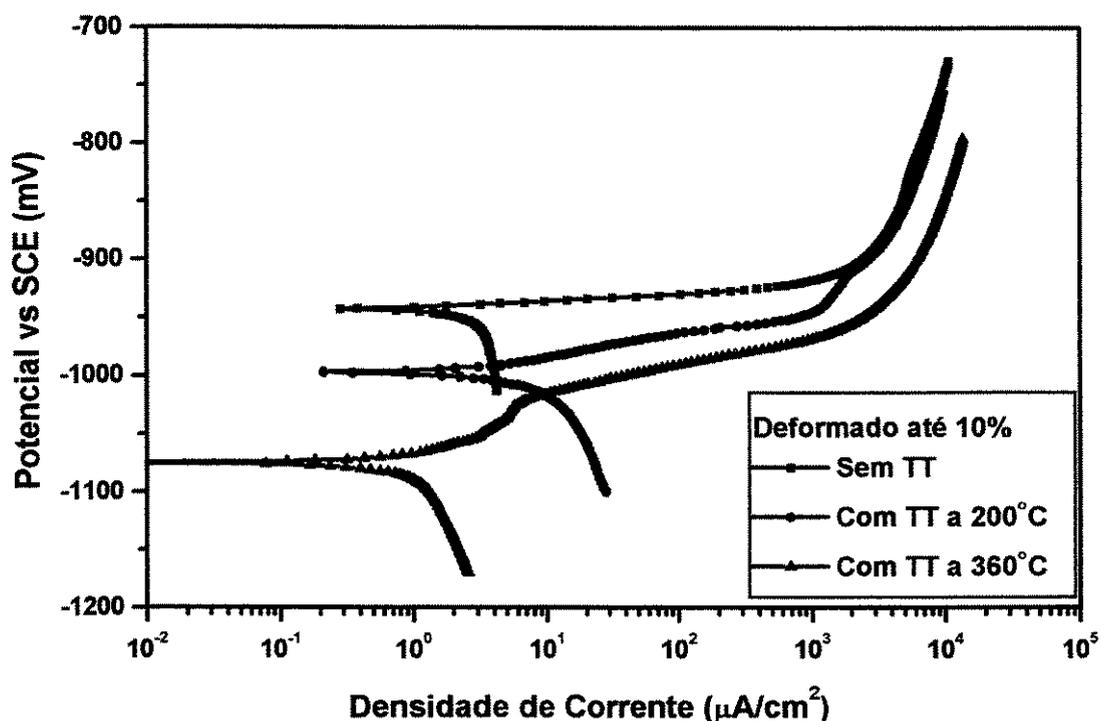


Figura 4.29. Influência do tratamento térmico a 200°C e a 360°C na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn deformado até 10% do comprimento inicial.

Tabela 4.13. Variações no potencial de corrosão e na densidade de corrente de corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação até 10% com e sem tratamento térmico. Dados obtidos através da técnica de extrapolação de Tafel.

Condição	Potencial de corrosão (mV)	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Sem TT	-950	3,2
TT a 200°C	-997	11
TT a 360°C	-1075	1,2

Nota: TT significa tratamento térmico.

A chapa deformada sob tração até 15% de seu comprimento inicial apresentou uma densidade de corrente de corrosão em torno de $3,2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figura 4.30), medida através do teste de extrapolação de Tafel. Após o tratamento térmico a 360°C durante 16h a densidade de corrente de corrosão medida pela técnica de ET diminuiu para $2,1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Tabela 4.14). Esta redução na densidade de corrente de corrosão e conseqüentemente o aumento na resistência à corrosão do revestimento também pode ser explicado pelo aumento da concentração de zinco e de alumínio no interior dessas trincas após o tratamento térmico (Gráfico 4.4), possivelmente favorecendo a formação de um composto intermetálico no interior das trincas. Verifica-se também que o potencial de corrosão diminuiu para -1065mV após o tratamento térmico a 360°C, conforme mostrado na Tabela 4.14. Esta redução no potencial de corrosão significa uma melhor proteção galvânica do revestimento, sendo conseqüência da homogeneização da microestrutura do revestimento após o tratamentos térmico.

Tabela 4.14. Variação no potencial de corrosão e na densidade de corrente de corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação até 15% e tratamento térmico. Dados obtidos através da técnica de extrapolação de Tafel. TT: tratamento térmico.

Condição	Potencial de corrosão (mV)	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Sem TT	-958	3,2
TT a 360°C	-1065	2,1

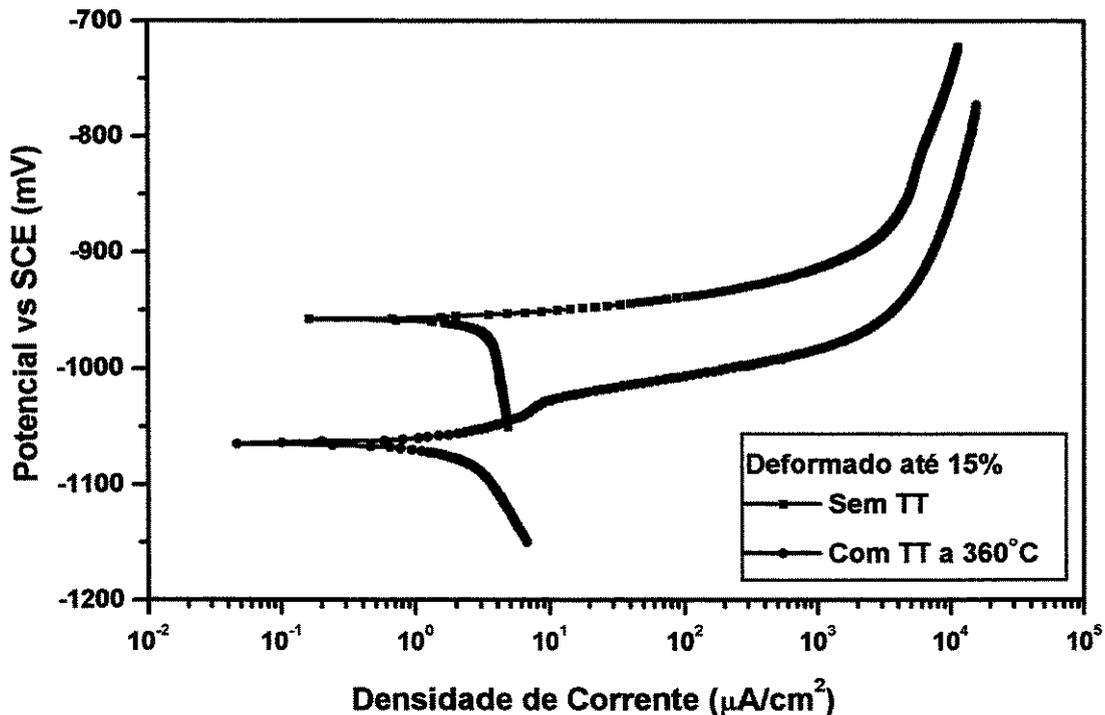


Figura 4.30. Influência do tratamento térmico a 360°C durante 16h na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn deformado até 15% do comprimento inicial. Resultados obtidos pela técnica de extrapolação de Tafel.

O tratamento térmico a 360°C durante 16h também teve influência na resistência à corrosão do revestimento dobrado até 90°. Verifica-se através da Figura 4.31 uma redução na densidade de corrente de corrosão medida pela técnica de ET, indicando um aumento na sua resistência à corrosão. Verifica-se que a densidade de corrosão medida após a realização do tratamento térmico a 360°C ainda é um pouco alta, indicando uma recuperação apenas parcial da resistência a corrosão do revestimento, uma vez que as trincas provocadas pelo dobramento até 90° apresentarem uma abertura bem maior, quando comparadas com as trincas resultantes da deformação do revestimento até 10% ou 15%.

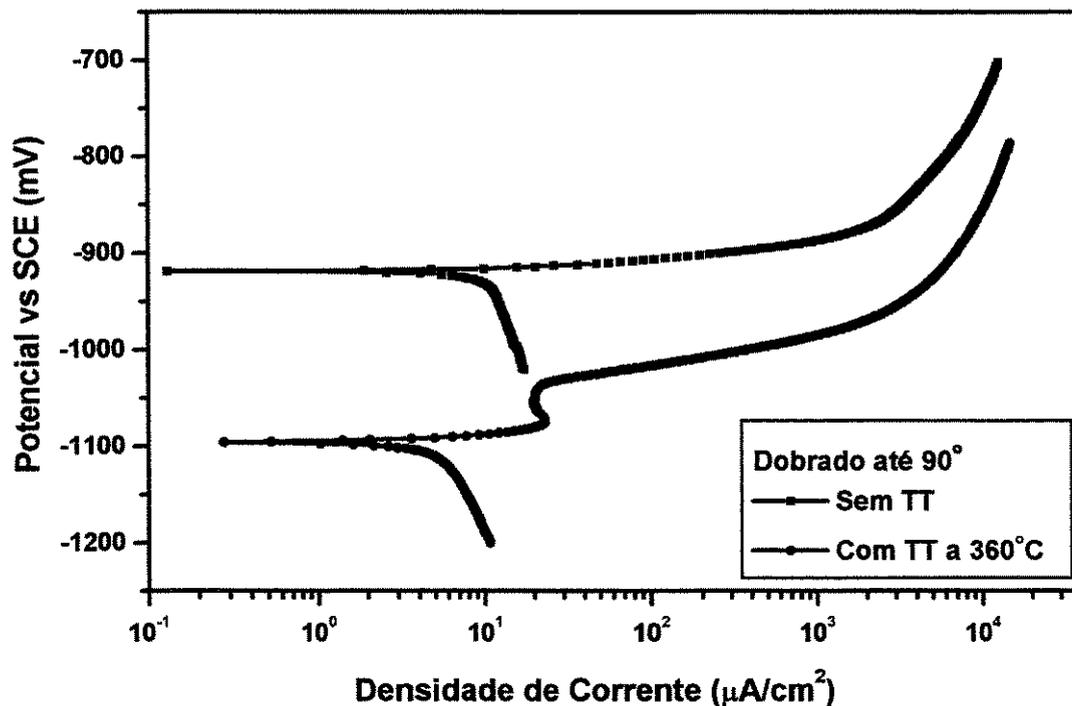


Figura 4.31. Influência do tratamento térmico a 360°C na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn dobrado até 90°. Resultados obtidos pela técnica de extrapolação de Tafel.

Tabela 4.15. Variação no potencial de corrosão e na densidade de corrente de corrosão do revestimento de Al55-Zn após dobramento até 90° e tratamento térmico. Dados obtidos através da técnica de extrapolação de Tafel. TT: tratamento térmico.

Condição	Potencial de corrosão (mV)	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Sem TT	-919	10
TT a 360°C	-1096	5,2

A influência do tratamento térmico na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação mecânica e dobramento também foi analisada através da técnica de EIE. Observando-se na Figura 4.32 a diminuição do valor máximo absoluto da impedância medida no teste de EIE, pode-se concluir que ocorre uma redução na resistência à corrosão do revestimento deformado até 10% com tratamento térmico a 200°C. Após o ajuste dos dados verifica-se que a resistência à troca de cargas no interior das trincas (R_2) diminuiu para 318 Ω (Tabela 4.16, amostra 3), indicando uma queda na resistência à corrosão do revestimento. Esta redução na resistência à corrosão do revestimento está associada com a provável eliminação parcial do filme de cromatização após a realização do tratamento térmico a 200°C.

O resultado do ajuste dos dados está mostrado no Apêndice D (Figura D.6) e o circuito equivalente obtido após o ajuste é similar àquele mostrado na Figura 4.6. Neste caso, R_1 representa a resistência do eletrólito no interior das trincas e R_2 representa a resistência à troca de cargas no interior das trincas. Q_1 está associado à dupla camada elétrica formada entre a superfície do revestimento e o eletrólito e Q_2 indica o elemento de fase constante associado à dupla camada elétrica formada no interior das trincas.

Pela observação da Figura 4.32 verifica-se que o gráfico do ângulo de fase medido em função da frequência do sinal aplicado no teste de EIE apresenta duas concavidades voltadas para baixo (eixo das abscissas) e que o módulo do ângulo de fase apresenta dois pontos de máximo locais bem definidos, indicando assim a presença de duas constantes de tempo, uma delas associada ao elemento de fase constante Q_1 e a outra associada ao elemento de fase constante Q_2 .

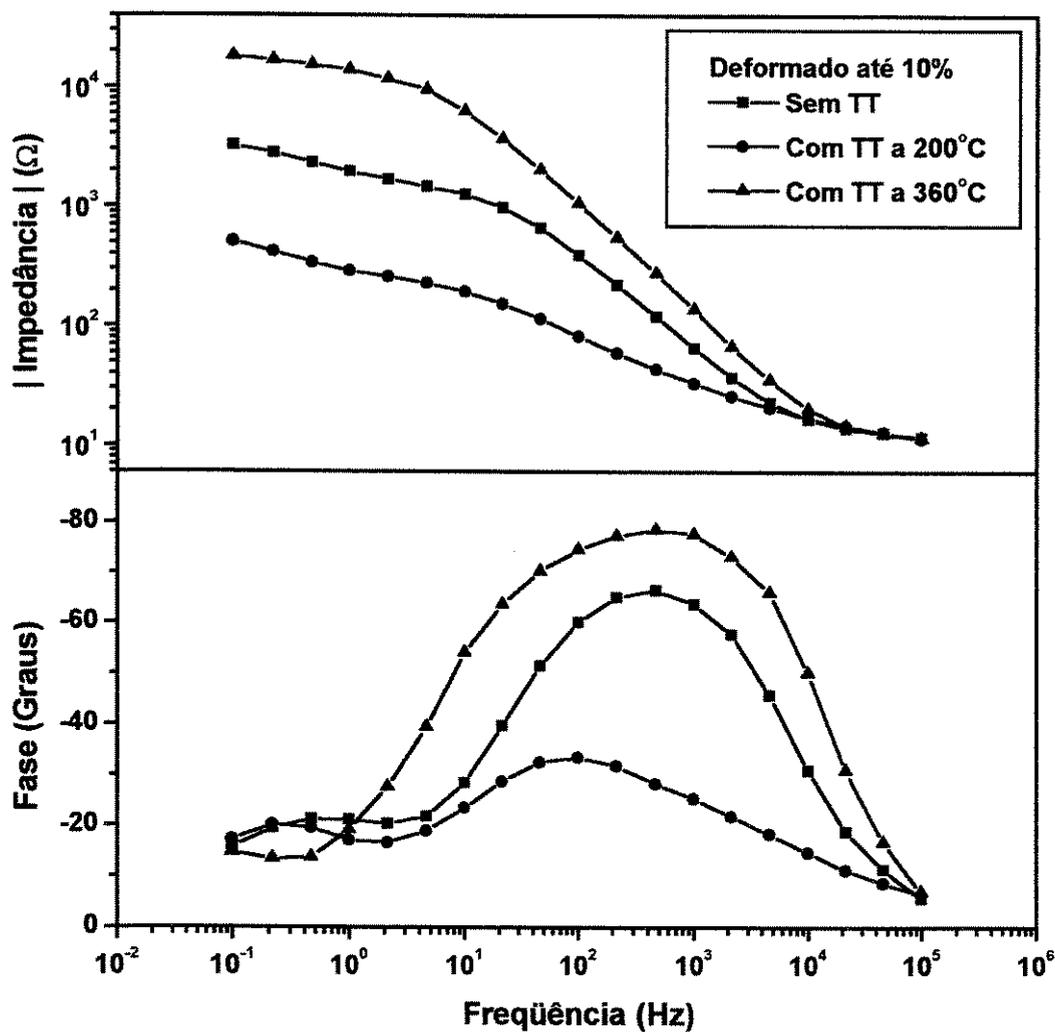


Figura 4.32. Efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após deformação até 10% de seu comprimento inicial.

O tratamento térmico a 360°C durante 16h realizado com o material deformado até 10% de seu comprimento inicial apresenta uma influência bastante positiva. O aumento verificado no valor máximo absoluto da impedância medida no teste de EIE (Figura 4.32), indica que ocorre um aumento na resistência à corrosão do revestimento deformado até 10% após o tratamento térmico a 360°C. O ajuste destes dados está mostrados no Apêndice D (Figura D.7) e o circuito equivalente obtido após o ajuste é similar àquele mostrado na Figura 4.26. Verifica-se que a resistência à troca de cargas no interior das trincas (R_2) aumentou para 11800 Ω (Tabela 4.16, amostra 4), indicando que o tratamento térmico a 360°C, apesar de eliminar o filme de cromatização, provoca um aumento na resistência à corrosão do revestimento. Isto se explica pelo fato de o tratamento térmico a 360°C favorecer a difusão de átomos de zinco e de alumínio através do substrato, possivelmente formando um composto intermetálico no interior das trincas, proporcionando este aumento na resistência à corrosão do revestimento.

Após o tratamento térmico a 360°C surge no circuito equivalente uma impedância de Warburg (W) em série com a resistência à troca de cargas no interior das trincas, indicando que o processo corrosivo se apresenta sob controle parcial ou total de transporte de massa por difusão linear semi-infinita. Neste caso é provável que o processo corrosivo esteja limitado pela difusão do oxigênio dissolvido na solução de cloreto de sódio. Esta limitação do processo corrosivo pela difusão deve ser bastante acentuada para baixas frequências do sinal aplicado no teste de EIE.

Resultados semelhantes foram obtidos com o tratamento térmico a 360°C realizado após a deformação do material até 15% de seu comprimento inicial. O aumento verificado no valor máximo absoluto da impedância medida no teste de EIE (Figura 4.33), indica que ocorre um aumento na resistência à corrosão do revestimento deformado até 15% após o tratamento térmico a 360°C. O ajuste destes dados está mostrados no Apêndice D (Figura D.8) e o circuito equivalente obtido após o ajuste é similar àquele mostrado na Figura 4.6. Verifica-se que a resistência à troca de cargas no interior das trincas (R_2) aumentou para 11500 Ω (Tabela 4.16, amostra 6), indicando também um aumento na resistência à corrosão do revestimento. Este aumento na resistência à corrosão também pode ser devido à difusão de átomos de zinco e de alumínio através do substrato de aço, induzindo provavelmente à formação de um composto intermetálico no interior das trincas.

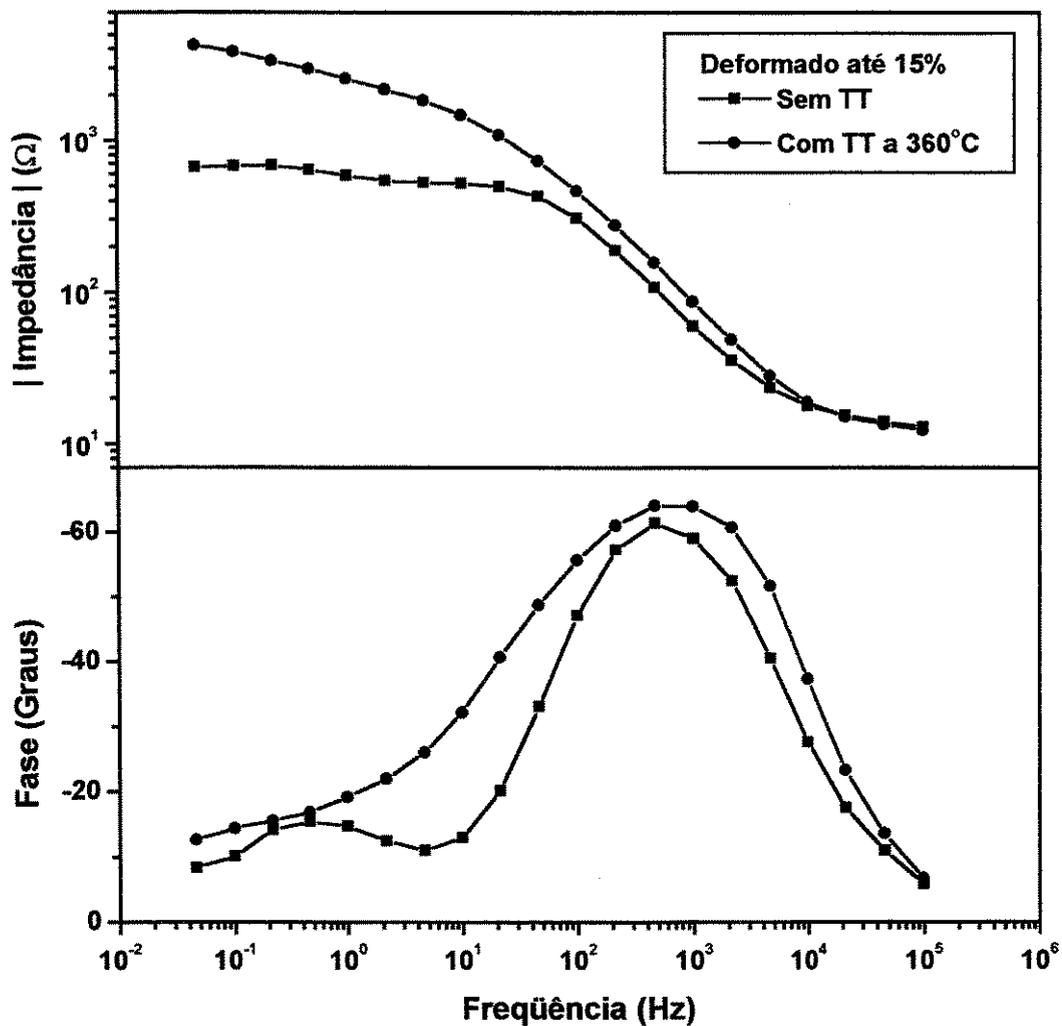


Figura 4.33. Influência do tratamento térmico a 360°C na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn deformado até 15%. Resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Finalmente, será mostrada a influência do tratamento térmico a 360°C na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após dobramento até 90°, através do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica. Aparentemente ocorre uma diminuição no valor máximo absoluto da impedância medida no teste de EIE (Figura 4.34). Entretanto, após o ajuste dos dados pelo método de Boukamp (1989), verifica-se que a resistência à troca de cargas no interior das trincas (R_2) aumentou para 5410 Ω (Tabela 4.16, amostra 6), indicando também um aumento na resistência à corrosão do revestimento. Este aumento na resistência à corrosão também pode ser devido à difusão de átomos de zinco e de alumínio através do substrato de aço, induzindo provavelmente à formação de um composto intermetálico no interior das trincas. Entretanto, em virtude da grande abertura das trincas resultantes após o dobramento até 90°, a resistência à corrosão não é totalmente restabelecida após o tratamento térmico. O resultado do ajuste dos dados está mostrado no Apêndice D (Figura D.9) e o circuito equivalente obtido após o ajuste é similar àquele mostrado na Figura 4.6. A interpretação física dos elementos que compõem o circuito equivalente é similar ao caso anterior (deformação até 15%) e as variações nos valores de cada um desses elementos estão mostradas na Tabela 4.16.

A Figura 4.35 abaixo, construído a partir dos dados da Tabela 4.16, mostra a variação na resistência à corrosão do revestimento após deformação ou dobramento com e sem tratamento térmico. O parâmetro de interesse para avaliar a variação na resistência à corrosão pode ser a soma das duas resistências, R_1+R_2 (Fedrizzi et al., 1996, Almeida et al., 1998). Entretanto, tanto o comportamento eletroquímico quanto o processo de corrosão na superfície do metal são descritos pelo parâmetro R_2 apenas (Amirudin & Thierry, 1995, Bonora et al., 1996). Como pode ser verificado através da Figura 4.35, as duas maneiras de se interpretar os dados levam às mesmas conclusões. Observa-se que o tratamento térmico a 200°C após a deformação até 10% (amostra 3) reduz ainda mais a resistência à corrosão do revestimento. Entretanto, o tratamento térmico a 360°C após a deformação até 10% ou 15% (amostras 4 e 6) recupera a resistência à corrosão do revestimento. Por último, pode-se concluir também que o dobramento até 90° diminui consideravelmente a resistência à corrosão do material (amostra 7) e que o tratamento térmico a 360°C após o dobramento (amostra 8) provoca apenas uma pequena recuperação na resistência à corrosão do revestimento.

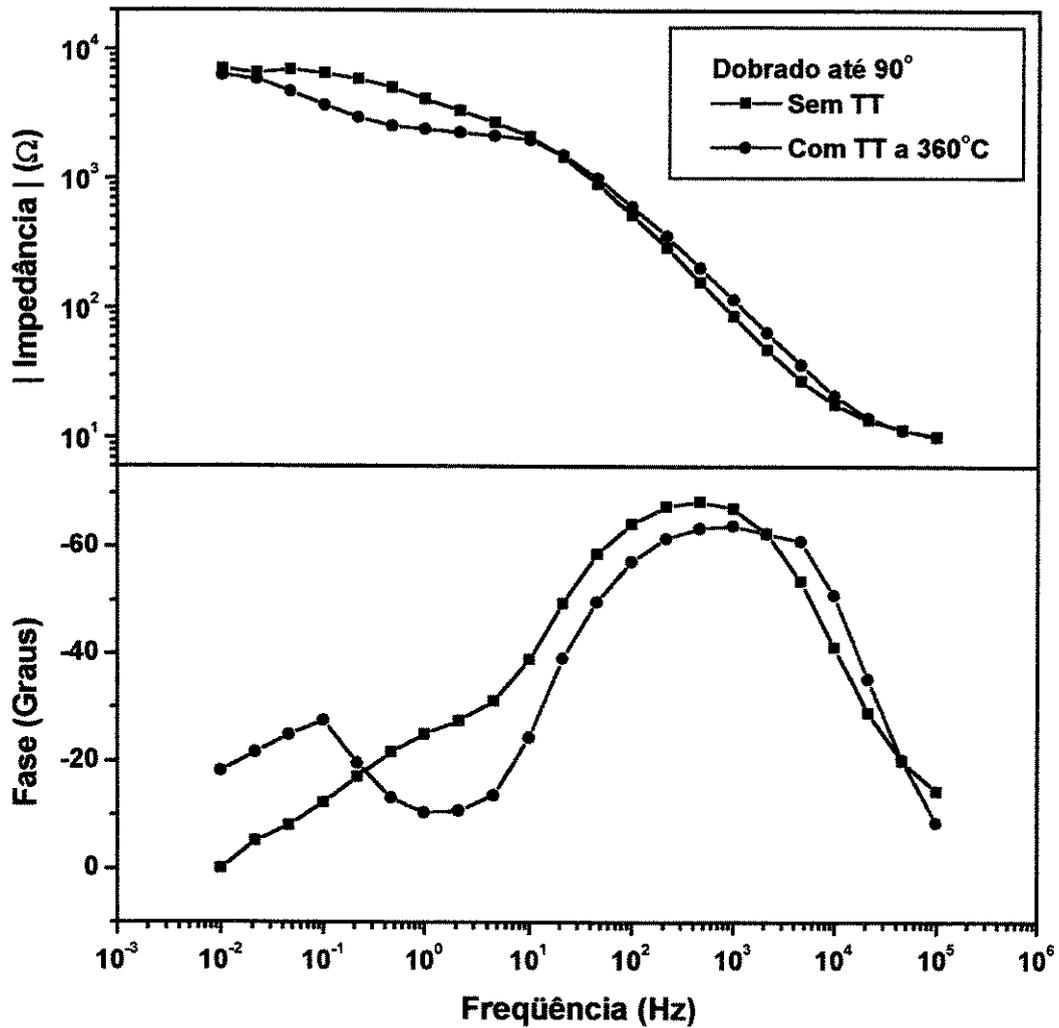


Figura 4.34. Influência do tratamento térmico a 360°C na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn após dobramento a 90°. Resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Tabela 4.16. Valores dos componentes do circuito equivalente após ajuste dos dados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica.

Amostra	R_e (Ω)	Q_1 Y_0 (Ω^{-1})	n	R_1 (Ω)	Q_2 Y_0 (Ω^{-1})	n	R_2 (Ω)	W Y_0 (Ω^{-1})	χ^2
1	19,86	$2,29 \cdot 10^{-6}$	0,87	$2,18 \cdot 10^3$	$7,35 \cdot 10^{-6}$	0,58	$1,09 \cdot 10^4$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$
2	11,62	$1,03 \cdot 10^{-5}$	0,84	$1,48 \cdot 10^3$	$3,49 \cdot 10^{-4}$	0,68	$2,65 \cdot 10^3$		$6,80 \cdot 10^{-4}$
3	17,30	$3,69 \cdot 10^{-4}$	0,53	$3,51 \cdot 10^2$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	0,94	$3,18 \cdot 10^2$		$1,20 \cdot 10^{-3}$
4	11,44	$1,92 \cdot 10^{-6}$	0,94	$2,70 \cdot 10^3$	$3,62 \cdot 10^{-6}$	0,68	$1,18 \cdot 10^4$	$2,34 \cdot 10^{-4}$	$4,95 \cdot 10^{-4}$
5	13,16	$1,08 \cdot 10^{-5}$	0,85	$5,33 \cdot 10^2$	$2,36 \cdot 10^{-3}$	0,79	$6,00 \cdot 10^2$		$5,18 \cdot 10^{-3}$
6	12,10	$6,33 \cdot 10^{-6}$	0,86	$3,41 \cdot 10^1$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	0,22	$1,15 \cdot 10^4$		$3,99 \cdot 10^{-4}$
7	9,67	$9,46 \cdot 10^{-6}$	0,82	$3,07 \cdot 10^3$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	0,69	$4,55 \cdot 10^3$		$1,17 \cdot 10^{-3}$
8	9,10	$7,80 \cdot 10^{-6}$	0,81	$2,37 \cdot 10^3$	$7,54 \cdot 10^{-4}$	0,84	$5,41 \cdot 10^3$		$3,67 \cdot 10^{-3}$

AMOSTRA	CONDIÇÃO DO MATERIAL
1	Com tratamento térmico a 360°C
2	Deformado até 10% do comprimento inicial
3	Deformado até 10% com tratamento térmico a 200°C
4	Deformado até 10% com tratamento térmico a 360°C
5	Deformado até 15% do comprimento inicial
6	Deformado até 15% com tratamento térmico a 360°C
7	Dobrado até 90°
8	Dobrado até 90° com tratamento térmico a 360°C

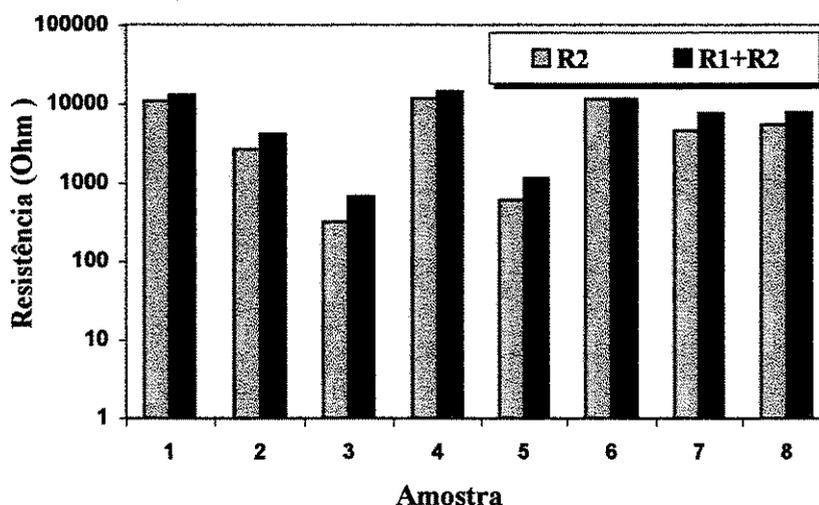


Figura 4.35. Análise da variação na resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn baseada na resistência à troca de cargas, determinada pelo teste de EIE.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Após as discussões anteriores pode-se chegar às seguintes conclusões:

1. a deformação sob tensão de tração uniaxial do revestimento de Al55-Zn até 10% ou 15% de seu comprimento inicial diminui a sua resistência à corrosão, em virtude do aparecimento de trincas na região interdendrítica, numa direção quase perpendicular à direção de aplicação do esforço de tração;
2. o dobramento do revestimento de Al55-Zn até 90° ou 180° com um raio de curvatura externo igual a 3 vezes a espessura da chapa induz a formação de trincas apenas no centro da dobra, ficando o restante do material sem sofrer qualquer alteração. As trincas assim formadas apresentam uma grande abertura, são bastante profundas, expondo o substrato;
3. os tratamentos térmicos a 200°C ou 360°C durante 16h diminuem a resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn, conforme comprovado através da técnica de extrapolação de Tafel e do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica. Esta redução na resistência à corrosão do revestimento se deve à eliminação do filme de oxidação do revestimento;
4. o tratamento térmico a 200°C durante 16h realizado com o revestimento de Al55-Zn deformado até 10% ou 15% de seu comprimento inicial, reduz ainda mais a resistência à corrosão do revestimento, pelo fato de este tipo de tratamento eliminar parcialmente a proteção do filme de oxidação;

5. o tratamento térmico a 360°C durante 16h, realizado com o revestimento de Al55-Zn deformado até 10% ou 15% de seu comprimento inicial, aumenta a resistência à corrosão do revestimento. Esta melhora na resistência à corrosão é resultante da difusão de átomos de alumínio e de zinco através do substrato de aço, possivelmente induzindo à formação de uma camada intermetálica no interior das trincas, dificultando o processo de corrosão;
6. o tratamento térmico a 360°C durante 16h recuperou parcialmente a resistência à corrosão do revestimento de Al55-Zn dobrado até 90°. Isto ocorre pelo fato de as trincas após o dobramento apresentarem uma abertura bem maior quando comparadas com aquelas resultantes após deformações axiais. Sendo assim, o provável composto intermetálico formado após o tratamento térmico não protege completamente o interior das trincas.

Finalmente, sugere-se para trabalhos futuros a exposição do revestimento de Al55-Zn em ambientes com agressividades diferentes para avaliação de sua resistência à corrosão atmosférica após deformação axial ou dobramento, com e sem tratamento térmico.

Referências Bibliográficas

- Allegra, L., Hart, R. G., Townsend, H. E. Intergranular zinc embrittlement and its inhibition by phosphorus in 55 pct Al-Zn-coated sheet steel. *Metallurgical Transaction A*, v. 14A, p. 401-411, March 1983.
- Almeida, E., Fedrizzi, L., Diamantino, T. C. Oxidising alternative species to chromium VI in zinc-galvanised steel surface treatment. Part 2 - Na electrochemical study. *Surface and Coatings Technology*, v.105, p.97-101, 1998.
- Amirudin, A., Thierry, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. *Progress in Organic Coatings*, v. 26, n. 1, p. 1-28, Aug. 1995.
- American Society for Testing and Materials, Philadelphia. ASTM A 792/A 792M; Standard Specification for Steel Sheet, 55% Aluminum-Zinc Alloy-Coated by Hot-Dip Process. Philadelphia, 1995. 4p.
- American Society for Testing and Materials, Philadelphia. ASTM E 8M; standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. Philadelphia, 1997.
- Bockris, J. O M., Reddy, A. K. N. Modern Electrochemistry, v.2, thd ed., Plenum/Rosetta, July 1977.

- Bonora, P. L., Deflorian, F., Fedrizzi, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochimica Acta*, v.41, n.7/8, p.1073-1082, 1996.
- Boukamp, B. A. Equivalent Circuit. *EG&G PARC*, version 3.97, 1989.
- Brady, G. S., Clauser, H. R. *Materials Handbook*, Eleventh Edition, McGraw-Hill, 1977.
- Cape, T. W., Gomersall, D. W., Denner, S. G. Tension bend staining of prepainted Galvalume®. In: GOODWIN, F. E. *Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance*. The Minerals, Metals & Materials Society, 1998. p. 271-279.
- Cruz, M. A. S. *Influência do pós-tratamento térmico na microestrutura, comportamento eletroquímico e resistência à corrosão do revestimento 55% Al-Zn*. Volta Redonda: Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, 1998. 98p. Dissertação (Mestrado).
- El-Mahdy, G. A., Nishikata, A., Tsuru, T. AC impedance study on corrosion of 55%Al-Zn alloy-coated steel under thin electrolyte layers. *Corrosion Science*, n.42, p.1509-1521, 2000.
- Evans, S., Koehler, E. L. Use of polarization methods in the determination of the rate of corrosion of aluminum alloys in anaerobic media. *Journal of Electrochemical Society*, v. 108, n. 6, Jun. 1961.
- Fedrizzi, L., Deflorian, F., Bon, G., Bonora, P. L., Pasini, E. EIS study of environmentally friendly coil coating performances. *Progress in Organic Coatings*, v. 29, n. 1-4, p. 89-96, Sep.-Dec. 1996.
- Freire Beserra, A. A., Silva, S. N., Ballester, M., Freire, C. M. A. The microstructure and corrosion resistance of 55%Al-Zn coating on steel after deformation. *Acta Microscopica*, v.8, supplement A, p.109-110, Oct. 1999.

- Friel, J. J., Townsend, H. E. Corrosion resistance of zinc and zinc aluminium alloy coatings. *Sheet Metal Industries*, v. 60, n. 9, p. 506-507, 1983.
- Haddock, R. M. All about metal roofing: a review of diverse technologies. *Roofing, Siding and Insulation*, v. 69, n. 4, p. 22-26, 1992.
- Halliday, D., Resnick, R., Walker, J. Fundamentos de Física, Eletromagnetismo, v.3, p.42-46, 4ª edição, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.
- Harvey, G. J. Structure and corrosion resistance of zincalume[®] coatings. *BHP Technical Bulletin*, v. 25, n. 2, p. 63-67, Nov. 1981.
- Livatyali, H., Duggal, N., Ahmetoglu, M. A., Altan, T. Investigation of crack formation on the galvalume coating of roll formed roof panels. *Journal of Materials Processing Technology*, v.98, p.53-61, 2000.
- 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: part II. 55%Al-Zn coating. *Corrosion*, v. 47, n. 1, p. 17-23, 1991.
- Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems, John Wiley & Sons, Inc, 1987.
- Marder, A. R. The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in Materials Science*, v.45, n.3, p.191-297, June 2000.
- MATLAB. The language of technical computing. The MathWorks Inc, version 5.0.
- Mertens, S. F., Xhoffer, C., De Cooman, B. C., Temmerman, E. Short-term Deterioration of polymer-coated 55%Al-Zn: Part 1 - behavior of thin polymer films. *Corrosion Science*, v.53, n.5, p.381-388, 1997.

- Mertens, S. F., Xhoffer, C., De Cooman, B. C., Temmerman, E. Short-term Deterioration of polymer-coated 55%Al-Zn: Part 3 - protective mechanism of inhibitor-modified coatings. *Corrosion Science*, v.55, n.3, p.278-285, 1999.
- O'Donnell, A. J. Comparison of the sacrificial protection afforded by continuous galvanised coatings. *Corrosion & Coatings SA*, v. 16, n. 10, p. 2-6, Oct./Nov. 1990.
- Palma, E., Puente, J. M., Morcillo, M. The atmospheric corrosion mechanism of 55%Al-Zn coating on steel. *Corrosion Science*, v.40, n.1, p.61-68, 1998.
- Seré, P. R., Zapponi, M., Elsner, C. I., Di Sarli, A. R. *Corrosion Science*, v.40, n.10, p.1711-1723, 1998.
- Shah, S. R., Dilewijns, J. A., Jones, R. D. The structure and deformation behavior of zinc-rich coatings on steel sheet. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 5, n. 5, p. 601-608, Oct. 1996.
- Silva, S. N., Freire, C. M. A., Ballester, M., Freire Beserra, A. A. Corrosion resistance and microstructure of annealed Zn-55Al coatings. *Acta Microscopica*, v.8, supplement A, p. 107-108, Oct. 1999.
- Silva, S. N. Estudo da influência do tratamento térmico sobre a resistência à corrosão do revestimento de liga 55Al-Zn em água do mar sintética. Universidade Estadual de Campinas, 73 p., 2000. Dissertação de mestrado.
- Steigerwald, J., Baker, D., Pyle, R. Post Annealing of galvalume optimum temperatures to achieve best formability and the effects on corrosion performance. In: INTERZAC'89, 1989.
- Stern, M., Geary, A. L. Electrochemical Polarization. I: a theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the Electrochemical Society*, v.4, n.1, p.56-63, Jan. 1957.

- Storojeva, L. M. Corrosion resistance of different coated steels for fuels tanks. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 44, n. 2, p. 84-89, 1997.
- Townsend, H. E. Continuous hot dip coatings. *Surface Engineering*, ASM, v.5, p.339-348, 1994.
- Townsend, H. E., Borzillo, A. R. Thirty-year atmospheric corrosion performance of 55% aluminum-zinc alloy-coated steel sheet. *Coatings & Linings*, p. 30-36, Apr. 1996.
- Townsend, H. E. Atmospheric corrosion resistance of skyward- and groundward-exposed surfaces of zinc- and 55%Al-Zn alloy-coated steel sheet. *Corrosion*, v.54, n.7, p. 561-565, Jul. 1998.
- Wallinder, I. O., He, W., Augustsson, P-E., Leygraf, C. Characterization of black rust staining of unpassivated 55% Al-Zn alloy coatings. Effect of temperature, pH and wet storage. *Corrosion Science*, v.41, p.2229-2249, 1999.
- Walter, G. W. Cyclic laboratory test methods to more closely simulate corrosion performance of zincalume[®] coated steel under atmospheric exposure conditions. *Materials Science Forum*, Switzerland, v. 192-194, p. 447-453, 1995.
- Willis, D. J. Corrosion performance of heat treated zincalume. In: INTERZAC'92, 1992.
- Wolyneć, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. SãoPaulo: USP, 1998. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Cap.6: Técnicas de Impedância eletroquímica, p. 6.19-6.21.

APÊNDICES

Apêndice A

Na Figura A.1 tem-se o esquema do circuito montado para calibração dos equipamentos antes da realização do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica. E representa o sinal aplicado e I indica a corrente que flui no sistema.

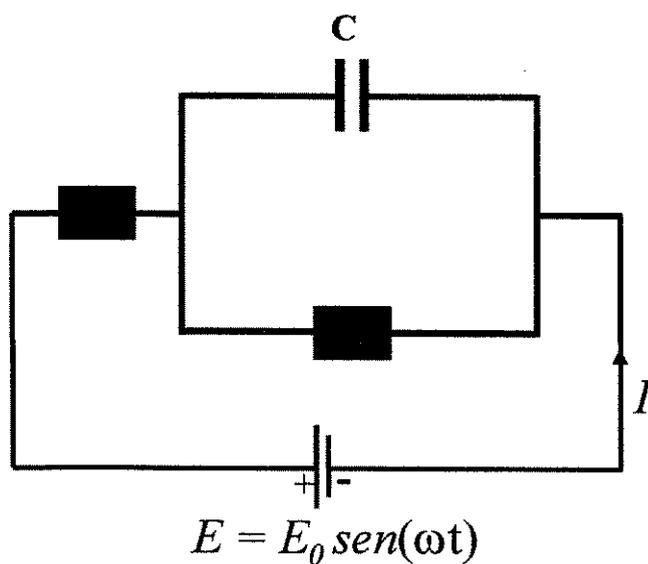


Figura A.1. Circuito elétrico utilizado para calibração dos equipamentos antes do teste de espectroscopia de impedância eletroquímica. E representa o sinal aplicado, I indica a corrente que flui no sistema, R_s e R_p são resistores que simulam a resistência da solução e a resistência à polarização do sistema e C indica um capacitor associado à dupla camada elétrica.

No circuito mostrado na Figura A.1, $E = ZI$, onde Z é a impedância total do circuito:

$$Z = Z_s + \frac{Z_p \cdot Z_c}{Z_p + Z_c}, (\text{Equação A.1})$$

onde $Z_s = R_s$, $Z_p = R_p$, $Z_c = -jX_c$, $X_c = 1/\omega C$ e ω é a frequência angular do sinal aplicado.

Substituindo-se as expressões acima na Equação A.1, obtém-se:

$$Z = R_s - \frac{jR_p X_c}{R_p - jX_c}, (\text{Equação A.2})$$

Multiplicando-se o segundo termo do segundo membro da Equação A.2 pelo conjugado do denominador, tem-se:

$$Z = R_s + \frac{R_p X_c^2 - jR_p^2 X_c}{R_p^2 + X_c^2}, (\text{Equação A.3})$$

Finalmente, substituindo-se X_c na Equação A.3 por $1/\omega C$, obtém-se:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + R_p^2 \omega^2 C^2} - j \frac{R_p^2 \omega C}{1 + R_p^2 \omega^2 C^2}, (\text{Equação A.4})$$

Apêndice B

```
%*****
% Programa eis_simul.m: calcula a impedância e a fase de um
% circuito equivalente ao teste de espectroscopia de impedância
% eletroquímica, considerando a resistência da solução(Rs), a
% resistência à polarização(Rp) e a capacitância da dupla
% camada(C). Faz também os gráficos do módulo da impedância X
% frequência (Bode plot), da fase X frequência e o gráfico
% de Nyquist: parte imaginária da impedância X parte real.
% aafb/2000.
%*****

clear
clf
format long e
Rs = input('digite o valor de Rs: ');
Rp = input('digite o valor de Rp: ');
C = input('digite o valor de C: ');
f = [0.1:0.1:10000];
den = (1+Rp^2*f.^2*C^2);
realz = Rs+Rp./den;
imagz = -Rp^2.*f*C./den;
zabs = sqrt(realz.^2+imagz.^2);
%*****
% Bode plot: Módulo da Impedância X Frequência
%*****
```

```

loglog(f,zabs)
xlabel('Frequência [Hz]')
ylabel('|Impedância | [Ohm]')
gtext('Rs')
gtext('Rs + Rp')
keyboard
%*****
% Fase X Frequência
%*****
teta = atan(imagz./realz).*180./pi;
semilogx(f,teta)
xlabel('Frequência [Hz]')
ylabel('Fase (Graus)')
keyboard
%*****
% Gráfico de Nyquist: Parte imaginária da impedância X Parte real
%*****
plot(realz,imagz)
xlabel('Parte Real')
ylabel('Parte Imaginária')
gtext('Rs')
gtext('Rs + Rp')
%*****
imped(:,1) = f';
imped(:,2) = realz';
imped(:,3) = imagz';
imped(:,4) = zabs';
imped(:,5) = teta';
%*****
% os dados serão armazenados no arquivo "imped.dat", em colunas
% na seqüência seguinte: frequência, parte real da impedância,

```

```
% parte imaginária, módulo da impedância e fase.  
%*****  
save imped.dat imped -ascii;  
% Fim
```

Apêndice C

```
%*****  
% Programa eis_test.m: compara os dados de impedância e fase  
% obtidos através do teste de espectroscopia de impedância  
% eletroquímica com valores calculados matematicamente. Faz  
% também os gráficos do módulo da impedância X frequência  
% (Bode plot), da fase X frequência e o gráfico de Nyquist:  
% parte imaginária da impedância X parte real. aafb/2000.  
%*****  
clear  
clf  
format long e  
%*****  
% os dados experimentais deverão estar na forma de matriz, onde as  
% colunas representam a frequência, a parte real da impedância, a  
% parte imaginária, o módulo da impedância e a fase, nesta ordem.  
% o nome do arquivo de dados deve ser fornecido sem a extensão.  
%*****  
nomearq = input('digite o nome do arquivo de dados ','s')  
eval(['load ', nomearq '.dat'])  
dados = eval(nomearq);  
fexp = dados(:,1);  
zrexp = dados(:,2);  
ziexp = dados(:,3);  
zaexp = dados(:,4);
```

```

fasexp = dados(:,5);
%*****

% Dados do circuito a serem lidos
%*****

Rs = input('digite o valor de Rs: ');
Rp = input('digite o valor de Rp: ');
C = input('digite o valor de C: ');
%*****

w = 2*pi*fexp;
den = (1+Rp^2*w.^2*C^2);
realz = Rs+Rp./den;
imagz = -Rp^2.*w*C./den;
zabs = sqrt(realz.^2+imagz.^2);
%*****

% Bode plot: Módulo da Impedância X Frequência
%*****

loglog(fexp, zaexp, 'o', fexp, zabs)
xlabel('Frequência [Hz]')
ylabel('|Impedância | [Ohm]')
gtext('Rs')
gtext('Rs + Rp')

keyboard

%*****

% Fase X Frequência
%*****

teta = atan(imagz./realz).*180./pi;
semilogx(fexp,teta,fexp,fasexp)
xlabel('Frequência [Hz]')
ylabel('Fase (Graus)')

keyboard

%*****

% Gráfico de Nyquist: Parte imaginária da impedância X Parte real

```

```
%*****
plot(realz, imagz, zexp, ziexp)
xlabel('Parte Real')
ylabel('Parte Imaginária')
gtext('Rs')
gtext('Rs + Rp')
%*****
% Fim
%*****
```

Apêndice D

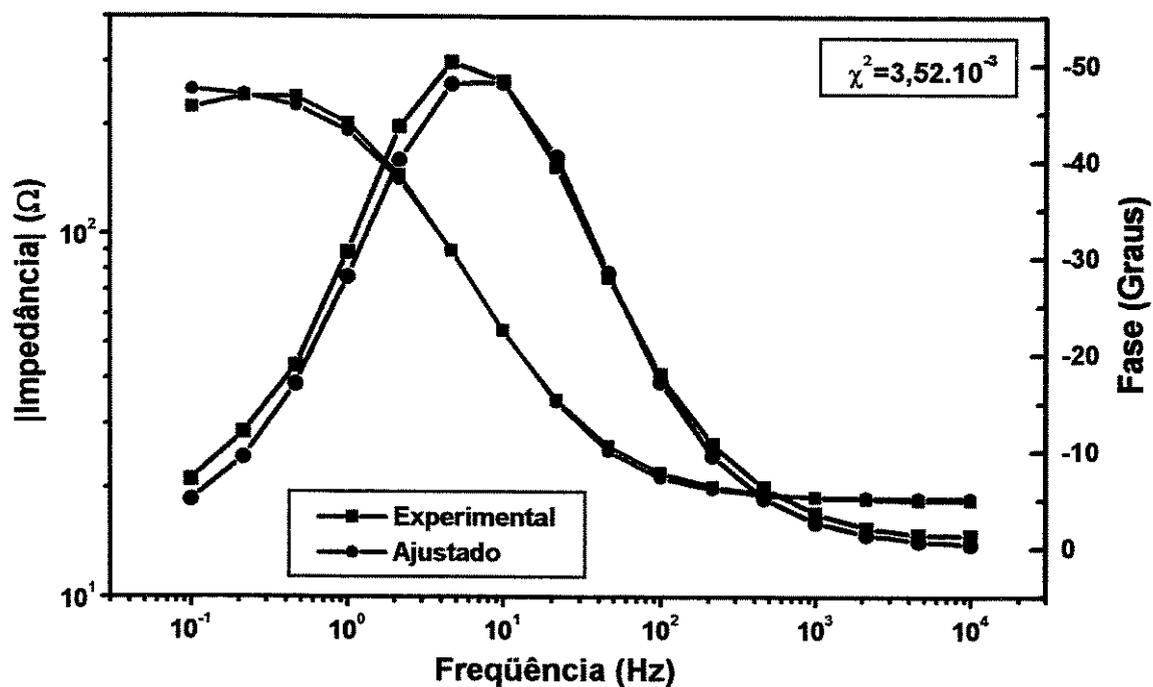


Figura D.1. Ajuste dos dados obtidos pelo teste de espectroscopia de impedância eletroquímica com o aço carbono 1020 polido com lixa 1200.

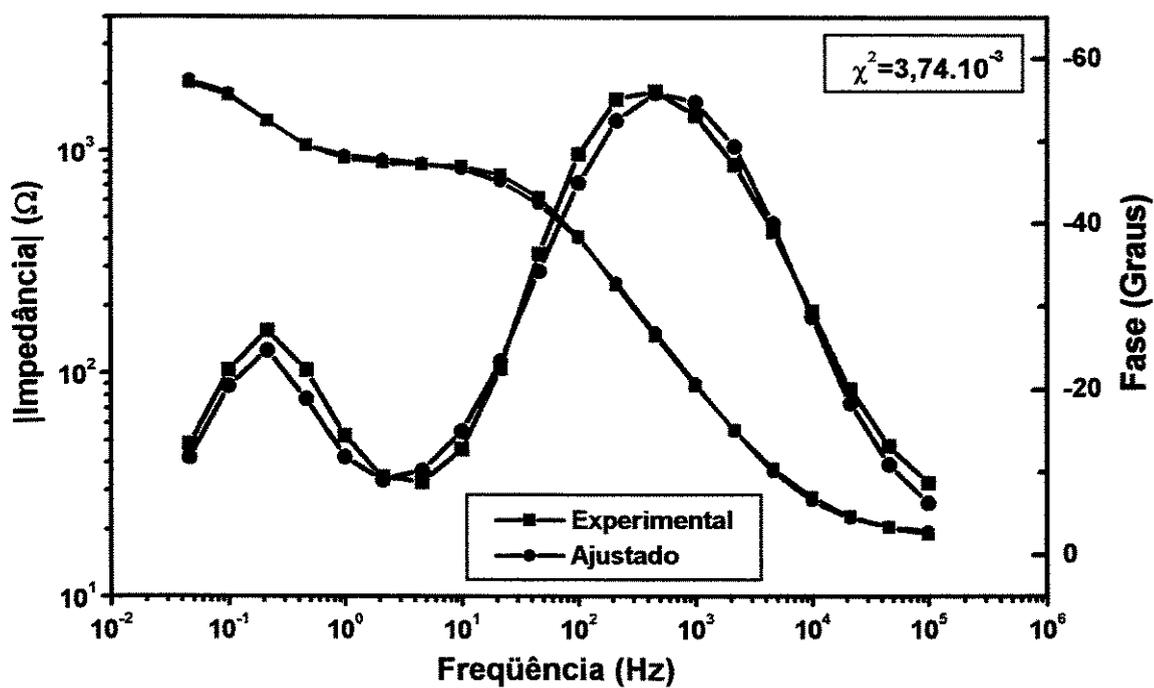


Figura D.2. Ajuste dos dados obtidos pelo teste de espectroscopia de impedância eletroquímica com o aço galvanizado.

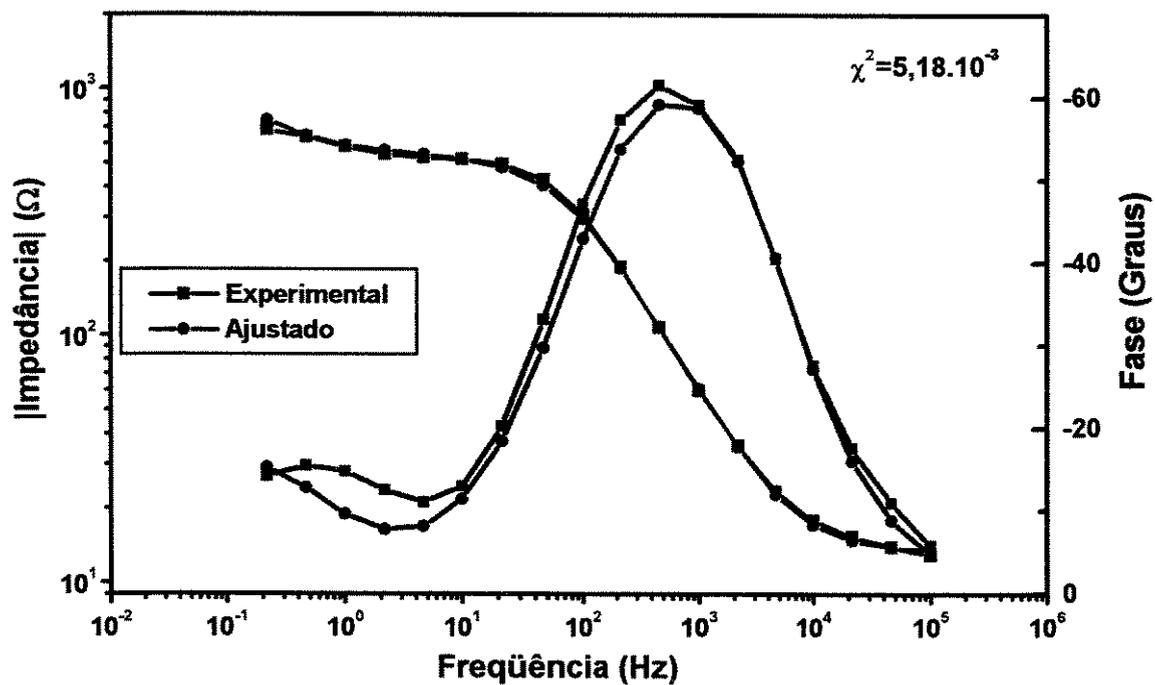


Figura D.3. Ajuste dos dados obtidos pelo teste de espectroscopia de impedância eletroquímica com o revestimento deformado até 15%.

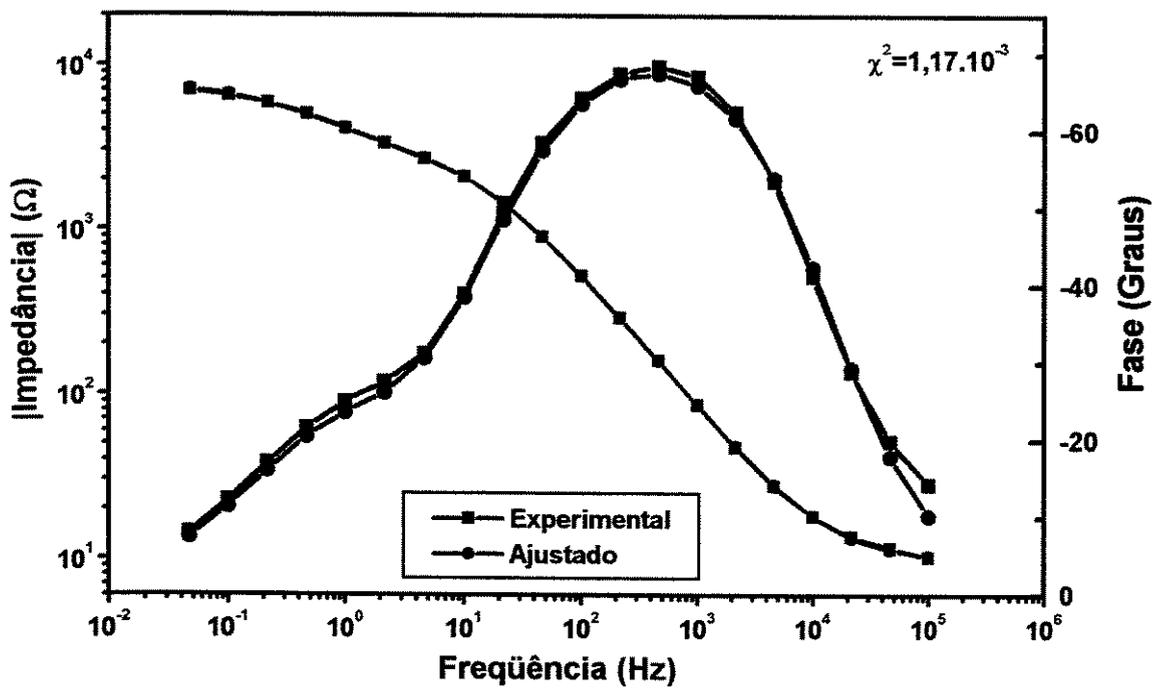


Figura D.4. Ajuste dos dados obtidos pelo teste de espectroscopia de impedância eletroquímica com o revestimento dobrado até 90° .

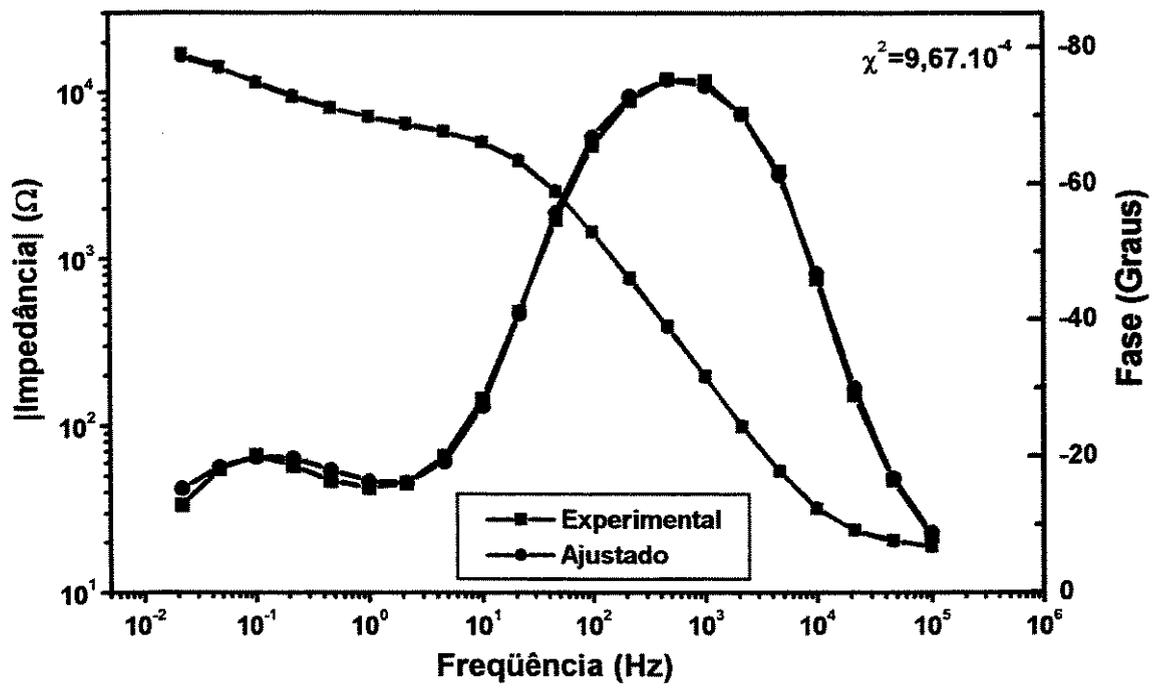


Figura D.5. Ajuste dos dados obtidos pelo teste de espectroscopia de impedância eletroquímica com o revestimento de Al55-Zn tratado termicamente a 200°C.

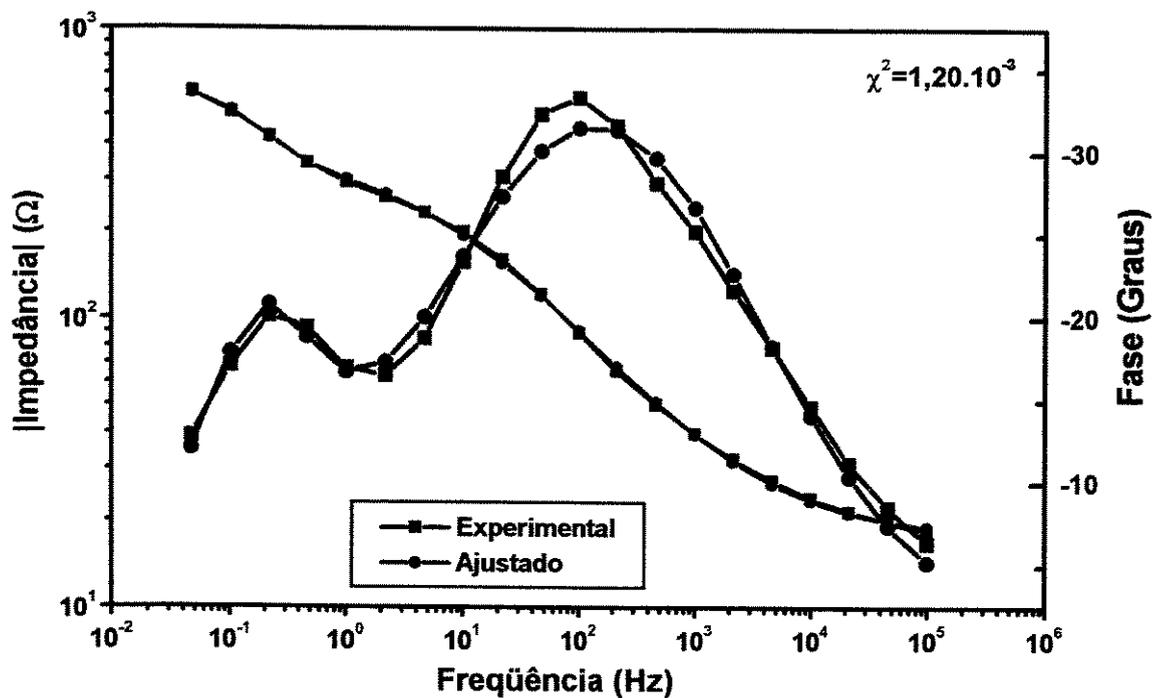


Figura D.6 Ajuste dos dados obtidos pelo teste de espectroscopia de impedância eletroquímica com o revestimento deformado até 10% com tratamento térmico a 200°C.

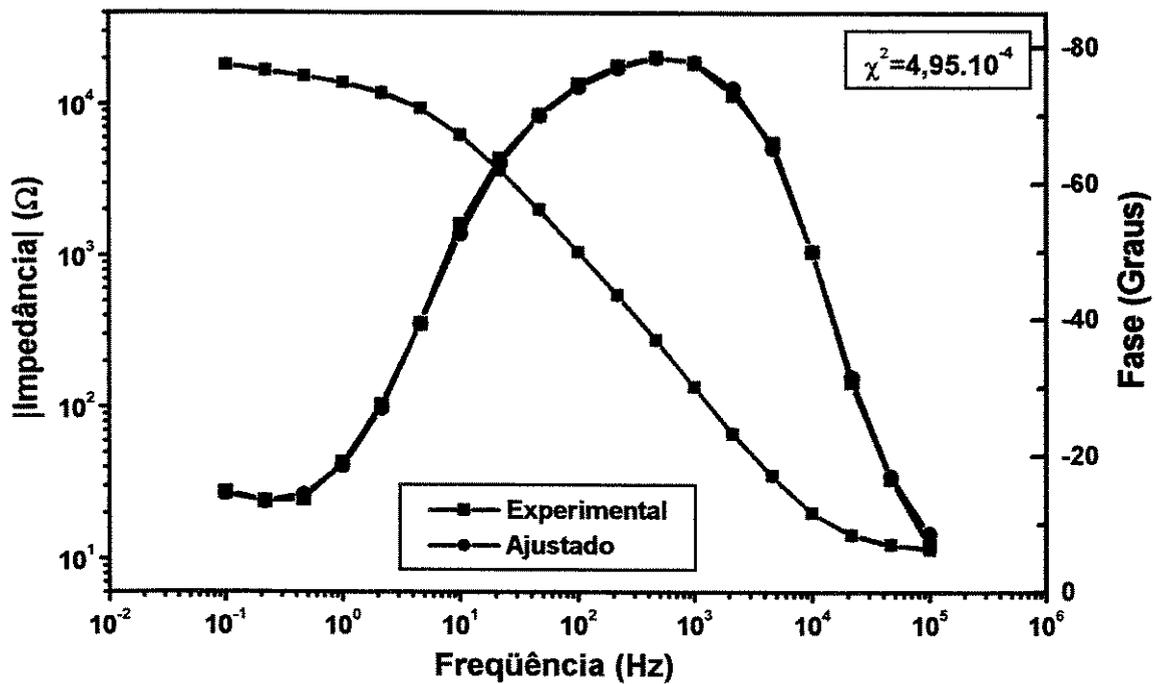


Figura D.7. Ajuste dos dados obtidos pelo teste de espectroscopia de impedância eletroquímica com o revestimento deformado até 10% com tratamento térmico a 360°C.

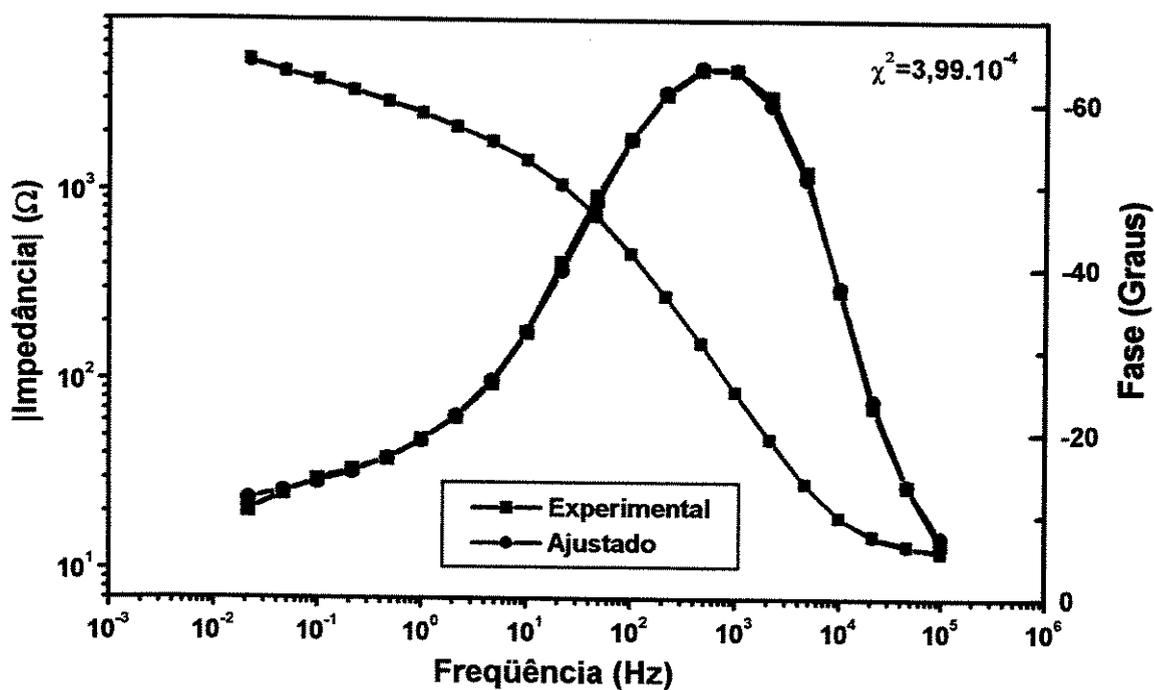


Figura D.8. Ajuste dos dados obtidos pelo teste de espectroscopia de impedância eletroquímica com o revestimento deformado até 15% com tratamento térmico a 360°C.

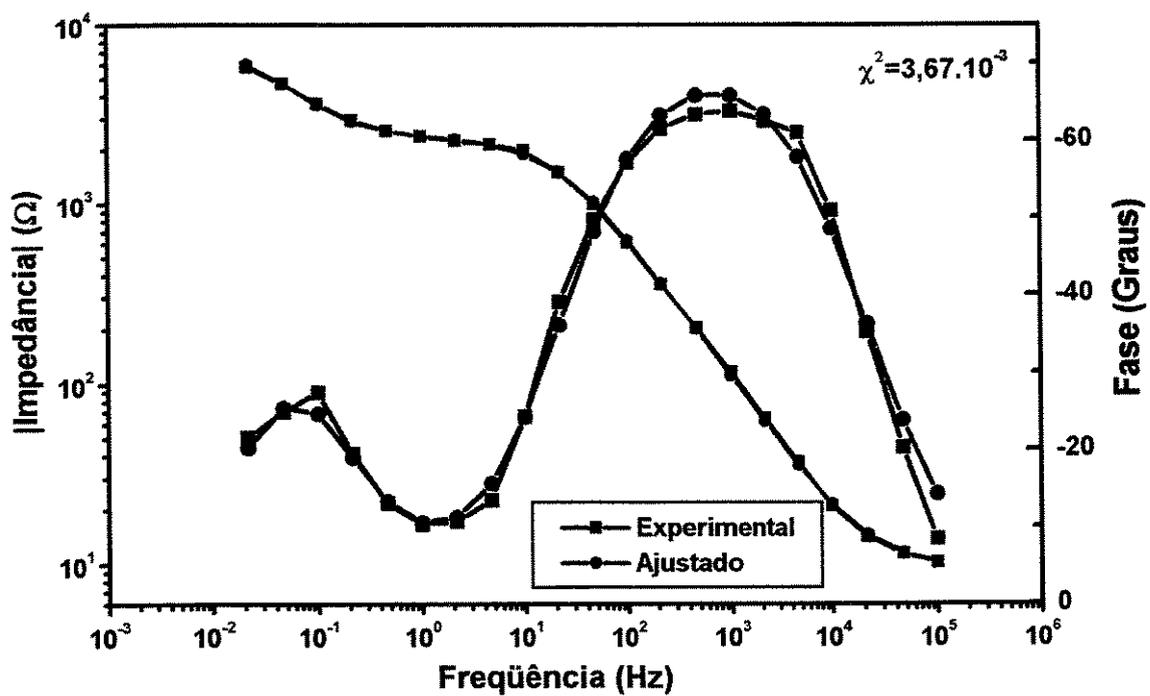


Figura D.9. Ajuste dos dados obtidos pelo teste de espectroscopia de impedância eletroquímica com o revestimento dobrado até 90° com tratamento térmico a 360°C.

