

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

CARACTERIZAÇÃO DE FASES EM AÇOS GALVANNEALED

Cíntia Gonçalves Fonseca Costa^a, Rosângela Maria Vitor Paranhos^b, Vanessa de Freitas Cunha Lins^c, Evandro de Azevedo Alvarenga^d

Abstract

Hop dip galvanized steel can be obtained with or without thermal treatment on zinc layer. Galvanized steels with thermal treatment on zinc layer have more than one crystalline phase. The phases present are eta (Zn), zeta (FeZn₁₃), delta(FeZn₇) and gamma(Fe₃Zn₁₀). The presence of a high content of gamma phase can produce stamping problems of galvanized steels like powdering or flaking. Because of this, the composition and morphological structure of these intermetallic phases are very important on determination of processing parameters of hot dipping steels like galvanized steels with thermal treatment on zinc layer (galvanized). In this work, the phases present in the zinc layer of galvanized steels were determined by using the correlation between electrochemical dissolution and phase characterization of galvanized steel. The current density and pH effect on electrochemical dissolution of phases was studied. The Zn-Fe phases can be obtained by using electrochemical dissolution because each Zn-Fe phase has a characteristic potential. The Spectroscopy Electrochemical Impedance provided the electrolyte resistance (Rs) and the polarization resistance (Rp) of each Zn-Fe phase.

Keywords: Galvanized steel, electrochemistry, electrochemical impedance spectroscopy, corrosion.

Resumo

Aços galvanizados a quente podem ser obtidos com ou sem tratamento térmico da camada de zinco. Aços com tratamento térmico da camada de zinco têm mais de uma fase cristalina. As fases presentes são eta (Zn), zeta (FeZn₁₃), delta(FeZn₇) e gama(Fe₃Zn₁₀). A presença de maior quantidade de fase gama pode trazer problemas na estampagem dos aços como desprendimento do pó (powdering) ou de lascas (flaking). Por isso, a composição e estrutura morfológica destas fases intermetálicas são muito importantes na determinação das propriedades de processamento dos aços galvanizados a quente como os aços com tratamento térmico da camada de zinco (galvanized). Neste trabalho foram determinadas quantitativamente as fases presentes na estrutura cristalina da camada de zinco usando a correlação entre dissolução eletroquímica e a caracterização das fases do aço galvanized. Foram estudados o efeito da densidade de corrente, e do pH na dissolução eletroquímica das fases. Através da dissolução eletroquímica pode-se separar as fases presentes devido à diferença de potencial de cada fase. A espectroscopia de impedância eletroquímica forneceu

^a Doutor, Químico – Universidade Federal de Minas Gerais

^b Doutor, Engenheiro Químico – UNILESTE-MG

^c Doutor, Engenheira Químico – Universidade Federal de Minas Gerais

^d Doutor, Engenheiro Químico – Usiminas-MG

as medidas de resistência ôhmica do eletrólito (R_s) e resistência à polarização de cada fase (R_p).

Palavras-chave: Aços Galvannealed, eletroquímica, impedância, corrosão.

Introdução

Em relação ao consumo de aços, a aplicação de revestimentos é crescente em vários segmentos industriais, com o objetivo de reduzir problemas relacionados à corrosão. Devido à grande concorrência do mercado, faz-se necessário, cada vez mais, a utilização de produtos duráveis e de qualidade. Aços revestidos com zinco são amplamente utilizados pelo segmento automotivo a fim de proteger suas carrocerias contra corrosão. Ultimamente, chapas revestidas com zinco por galvanização por imersão a quente com tratamento térmico (*galvannealed*) e eletro galvanizadas têm sido as mais utilizadas (1).

O revestimento galvannealed consiste em várias fases intermetálicas ferro-zinco (Fe-Zn), cuja natureza e espessura influenciam as propriedades mecânicas do material (2,3). Aços galvannealed têm sido amplamente utilizados pela indústria automobilística por apresentarem excelente resistência à corrosão após a pintura (2) e por aumentar a soldabilidade e pintabilidade dos aços (4). No processo galvannealing, o aço é imerso em um banho de zinco contendo alumínio e depois é submetido a um tratamento térmico. Este tratamento térmico promove uma difusão do zinco no aço e do ferro no zinco, formando diferentes fases intermetálicas Fe-Zn distribuídas sobre o substrato. Estas camadas galvannealed apresentam algumas vantagens, mas as camadas ricas em ferro restringem as propriedades mecânicas do revestimento. Quanto maior o conteúdo de ferro, mais pobre é a maleabilidade do revestimento e maior sua fragilização (5). Quatro fases intermetálicas Fe-Zn são obtidas, a saber: zeta, delta, gama 1 e gama (1). A fase delta é a que otimiza as propriedades físicas e mecânicas do material (6). Métodos espectroscópicos de análise, em particular o método de impedância eletroquímica (EIE) têm se apresentado como uma eficiente ferramenta para análise do comportamento da corrosão em metais (4).

Neste trabalho, foram determinadas quantitativamente as fases presentes na estrutura cristalina da camada de zinco usando a correlação entre dissolução eletroquímica e a caracterização das fases do aço galvannealed. Foram estudados o efeito da densidade de corrente, e do pH na dissolução eletroquímica das fases. Através da dissolução eletroquímica, pode-se separar as fases presentes devido à diferença de potencial de cada fase. A espectroscopia de impedância eletroquímica forneceu as medidas de resistência ôhmica do eletrólito (R_s) e resistência à polarização (R_p) de cada fase.

Metodologia

Os aços analisados foram obtidos industrialmente e submetidos à dissolução eletroquímica.

A massa, composição química e as fases presentes na camada de zinco foram analisadas utilizando cinco amostras com 40 mm x 80 mm. As amostras foram desengraxadas, limpas, pesadas e imersas em solução aquosa de ácido hidrolórico (1:1 v/v) com adição de hexametilenotetramina (3,5 g/L) como inibidor de corrosão, para remoção da camada de

zinco. O tempo de imersão foi considerado até que encerrasse a evolução de gás hidrogênio. As amostras sem a camada de zinco foram limpas com água destilada, secas com nitrogênio gasoso e pesadas. A massa da camada galvanizada foi determinada calculando a diferença entre a amostra galvanizada e a amostra cuja camada foi removida.

A dissolução eletroquímica da camada do aço galvanizado foi realizada usando 0,35 mol/L de sulfato de zinco heptahidratado e 3,42 mol/L de solução aquosa de cloreto de sódio com densidades de corrente de $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $7,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a pH 3,6; 4,5 e 5,5.

Foi utilizado um potenciostato EG & G, Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat, modelo 273.

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada em um potenciostato marca Princeton, modelo VS3. Foi utilizada frequência de 10 MHz a 1 mHz e amplitude de potencial de 10mV. Os dados de impedância foram adquiridos utilizando o software VersaStudio e os resultados foram tratados utilizando o software ZView. As medidas de impedância foram realizadas em amostras de aço contendo apenas a fase zeta, apenas a fase eta, apenas a fase gama e amostras em que foi realizada dissolução total, medindo 50 x 80 mm em solução de NaCl 3,5 % p/V.

Resultados e discussão

Os testes de dissolução no aço galvannealed utilizando densidade de corrente de $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a pH 4,5 produziram níveis de potencial melhor definidos em menor tempo de teste (fig. 1).

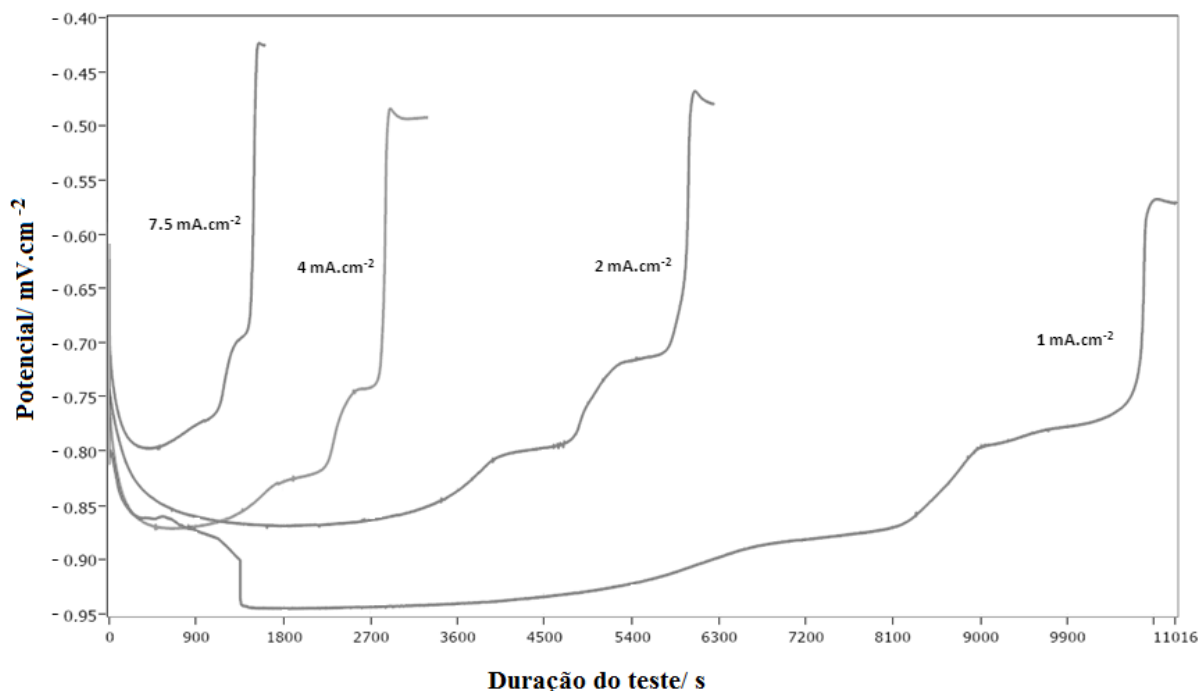


Fig. 1: Curva de potencial x tempo para dissolução eletroquímica de aços galvanizados com aquecimento da camada protetora a densidade de corrente de 1, 2, 4 e $7,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e pH 4,5.

O eletrólito ataca seletivamente as fases ferro-zinco e a densidade de corrente acelera a dissolução. A baixas densidades de corrente, o tempo de dissolução e o comprimento do platô

são muito grandes, não sendo o platô bem definido. Uma boa definição do platô e do seu potencial correspondente depende da seleção adequada da densidade de corrente. Para testes realizados à temperatura ambiente, foram propostos na literatura valores de densidade de corrente menores que 10 mA.cm^{-2} , para uma boa definição dos platôs nas curvas de potencial em função do tempo.

No pH 4,5, foi obtido o menor tempo de dissolução das fases (fig. 2). A dissolução do zinco é inibida em baixos valores de pH devido à alta concentração de hidrogênio. A adsorção do hidrogênio na superfície da camada de zinco inibe a dissolução do zinco. Em altos valores de pH, a baixa acidez não permite a dissolução da camada de zinco. De acordo com o diagrama de Pourbaix para o sistema zinco-agua a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, o equilíbrio entre a região de corrosão e a região de passivação é próximo ao pH 6 para concentração $0,35\text{M}$ de cátions zinco.

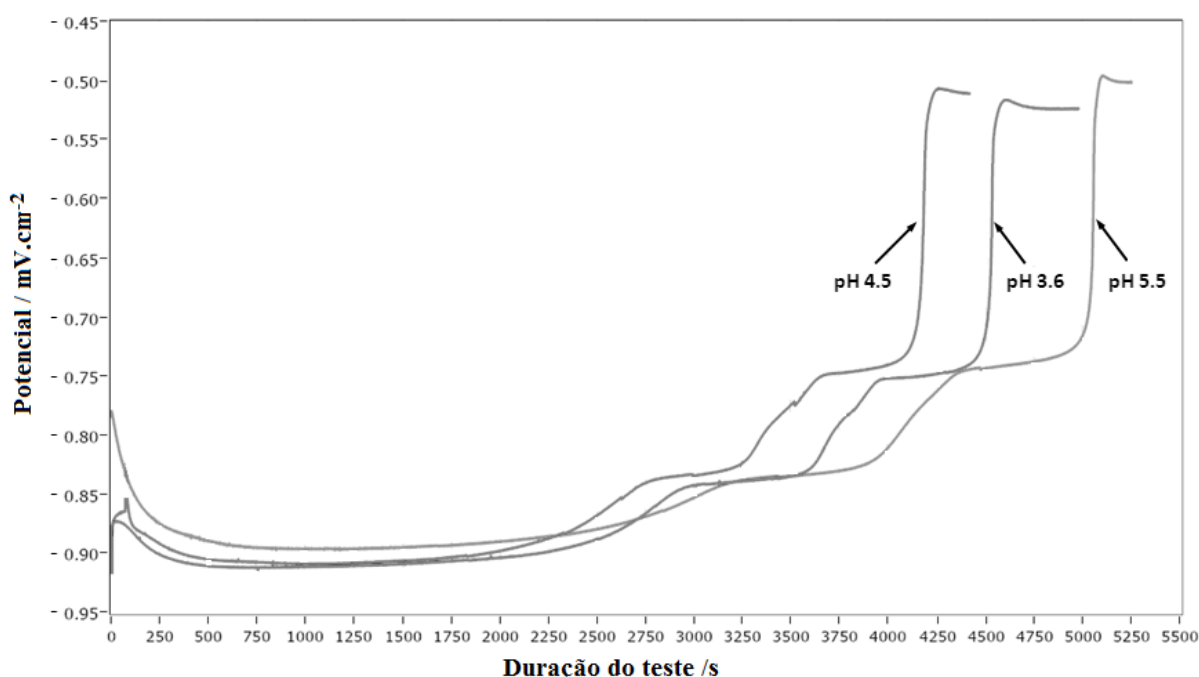


Fig. 2: Curva de potencial x tempo de dissolução para diferentes valores de pH

As amostras contendo apenas as fases eta, zeta e delta separadamente e amostras de aço galvanizado e aço galvanized foram analisadas por espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo o resultado apresentado na tabela a seguir:

Tabela 1 Valores de resistência obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica

Fase	R_s (Ω)	R_p (Ω)
Eta	5,9	684,1
Zeta	5,5	266,3
Delta	6,1	85,6
Gama	6,1	136,7
Dissolução total/aço	5,4	202,7

Os resultados de impedância eletroquímica foram simulados utilizando o software ZView, utilizando o circuito elétrico apresentado na fig. 3.

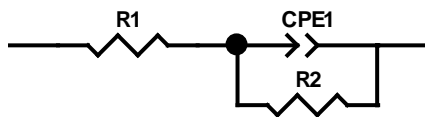


Fig. 3: Modelo de circuito elétrico utilizado para simulação dos resultados de impedância eletroquímica

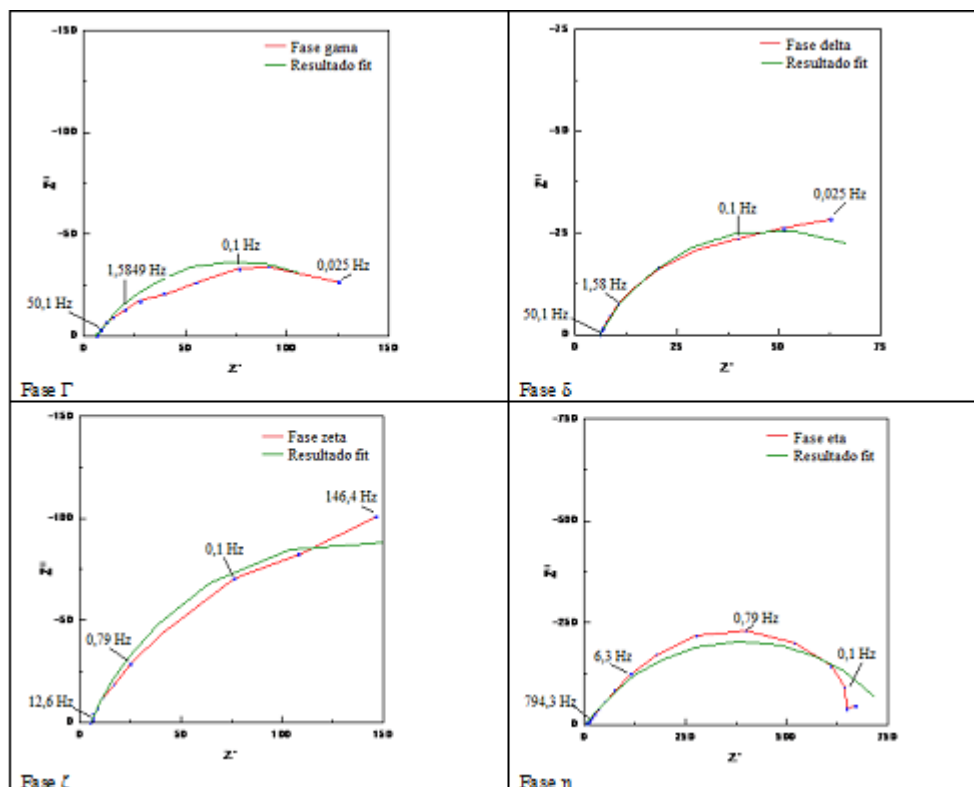


Fig. 4: Diagramas de Nyquist obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica das fases gama, delta, zeta e eta, respectivamente.

O valor de R_s foi aproximadamente o mesmo em todas as fases uma vez que a solução utilizada foi a mesma. O valor de R_p aumenta à medida que aumenta a concentração de zinco, sendo máximo para a fase Zn.

O desvio no comportamento capacitivo ideal não é absoluto, tendo uma certa influência do comportamento resistivo, portanto o circuito elétrico que representa o sistema é composto por uma resistência com um elemento de fase constante (CPE).

Conclusões

As medidas de dissolução eletrolítica permitiram concluir que densidade de corrente de 2 mA.cm^{-2} a pH 4,5 produziram níveis de potencial melhor definidos em menor tempo, conforme apresentado no ítem resultados e discussão.

Os resultados de espectroscopia de impedância permitiram obter as resistências ôhmica do eletrólito (R_s) e resistência à polarização (R_p) de cada fase Fe-Zn. Observa-se que as camadas com maior quantidade de zinco têm maior valor de R_p .

Referências bibliográficas

- (1) QUEIROZ, F. M. **Caracterização eletroquímica, química e morfológica de aço Galvannealed comercial**. 2003. 126p. Dissertação (mestrado em ciências-tecnologia nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo, 2003.
- (2) BANDYOPADHYAY, N. T.; JHA, G.; SINGH, A. K.; ROUT, T. K.; NITU R. Corrosion behavior of galvanized steel sheet, **Surface & Coatings Technology**, v. 200, n.14-15, p. 4312-4319, April 2006.
- (3) SILVA, P. S.G.; COSTA, A. N. C.; MATTOS, O. R.; CORREIA, A. N.; NETO, P. L. Evaluation of the corrosion behavior of galvanized steel in chloride aqueous solution and in tropical marine environment, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n.3, p. 375-383, March 2006.
- (4) FELIU, S.; BARRANCO, V. Comparative EIS and XPS studies of the protective character of thin lacquer films containing CR or P salts formed on galvanized steel, galvanized and galvanized substrates, **Electrochimica Acta**, v. 49, n.6, p. 951-964, March 2004.
- (5) CHAKRABORTY A.; RAY R. K. Effect of substrate texture on the formation of ζ phase in the overlying galvanized coatings in industrially produced interstitial free steels, **Scripta Materialia**, v. 56, n.8, p. 653-656, April 2007.
- (6) ROUT, T. K. Electrochemical impedance spectroscopy study on multi-layered coated steel sheets, **Corrosion Science**, v. 49, n.2 p. 794-817, February 2007.