

Conformabilidade e resistência à corrosão de eletrodepósitos de zinco Fabiano R. Santos^a, Zehbour Pannosian^b

Resumo

Este trabalho estudou duas amostras de chapas de aço zincadas em processos de eletrodeposição contínua, sendo uma obtida em um banho à base de cloreto com aditivos e outra obtida em um banho à base de sulfato/cloreto sem aditivos. O objetivo desse trabalho é caracterizar chapas de aço-carbono revestidas com esses dois banhos, verificar de maneira qualitativa a conformabilidade e avaliar a resistência à corrosão por meio de ensaios de imersão em solução de cloreto de sódio e dos ensaios acelerados de corrosão. Os resultados obtidos permitiram confirmar a influência da textura cristalográfica dos depósitos de zinco na conformabilidade e na resistência à corrosão. Verificou-se que o obtido em banho de cloreto com aditivos apresentava características desfavoráveis ao desempenho. Foi verificado que o revestimento obtido em banho de sulfato/cloreto sem aditivos apresenta maior resistência à corrosão do que o revestimento obtido em banho de cloreto com aditivos. A superioridade desse último foi atribuída à textura do zinco e à ausência de tensões residuais no eletrodepósito.

Palavras-chave: Aço zincado, Eletrodeposição contínua, Cloretos, Sulfatos, Aditivos.

Introdução

Um dos revestimentos mais utilizados para a proteção do aço carbono é o zinco (1). Esse metal pode ser aplicado por diferentes processos, um deles é a eletrodeposição que pode ser feita utilizando banhos ácidos e alcalinos, sendo possível revestir produtos acabados (processo por batelada) ou chapas e fios (processo contínuo). Segundo a literatura consultada (2), os banhos mais utilizados em processos contínuos, na prática, são à base de sulfato e cloreto sem aditivos por serem mais estáveis, eficientes e versáteis do que os banhos à base de só sulfato e, ainda, menos agressivos do que os banhos à base de só cloreto.

No mercado brasileiro, têm surgido ofertas de banhos à base de só cloreto com aditivos para processos contínuos os quais produzem chapas brilhantes, característica essa requerida em alguns setores. No entanto, a aceitação das chapas revestidas com esse processo esbarra na falta de conhecimento das características requeridas para esse produto: a conformabilidade e a resistência à corrosão.

Quando um metal é exposto a um meio corrosivo, a taxa de corrosão de cada grão é diferente, uma vez que a energia de ligação de cada átomo com os seus vizinhos é diferente para planos cristalográficos diferentes (3). De acordo com Scully (4), a energia total envolvida para a quebra da ligação de um átomo metálico com os seus vizinhos, e subsequente corrosão do átomo, é maior quando o átomo possui um número maior de átomos vizinhos, ou seja, é maior para planos cristalográficos mais compactos. Em outras palavras, os planos mais compactos são os mais resistentes à corrosão.

^a Mestre, Tecnólogo em Processos Metalúrgicos - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

^b Doutora em Ciências-Pesquisadora – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Dini (5) também afirma que a intensidade da corrosão de revestimentos de zinco é afetada pela sua textura e cita um exemplo do trabalho de Takeshi et al. (6) que verificou que depósitos de zinco imersos em NaOH apresentam taxas de corrosão menores para a textura basal (00.1) do que para outras texturas.

Park e Szupnar [1] estudaram a resistência à corrosão de eletrodepósitos de zinco obtidos a partir de banhos contendo $ZnSO_4$ e $(NH_4)_2SO_4$. Variando a densidade de corrente de 3 A/dm² para 50 A/dm², esses autores obtiveram diferentes depósitos, os quais foram caracterizados quanto à textura (por difração de raios X) e quanto à resistência à corrosão em solução de NaCl a 5 % des aerada. Os autores obtiveram as correntes de corrosão por meio de curvas de polarização obtidas com varredura de 250 mV a +250 mV em relação ao potencial de circuito aberto.

Assim, o presente trabalho tem por objetivo comparar as características de resistência à corrosão e de conformabilidade de dois lotes de chapas zincadas cedidos por uma empresa produtora de chapas zincadas, um obtido em banho à base de só cloreto com aditivos e outro obtido em banho à base de sulfato/cloreto tradicional sem aditivos, ambos em processo contínuo. Nesse trabalho serão apresentados e discutidos os ensaios de caracterização das chapas zincadas sem e com pintura e os ensaios de desempenho no que se refere à resistência à corrosão e à conformabilidade dessas mesmas chapas.

Metodologia

Duas amostras de chapas zincadas em processo contínuo foram fornecidas pela empresa Brasmatal Waelzholz S.A. Ambos os revestimentos estavam aplicados sobre chapas relaminadas de aço baixo carbono para estampagem Grau 2 da NBR 5007 (7).

A espessura da camada de zinco das chapas revestidas foi obtida por método gravimétrico (8) e por método microscópico medindo-se diretamente a espessura da seção transversal produzida por remoção de material com FIB (Focused Ion Beam) em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). A rugosidade Ra das camadas de zinco foi obtida em um microscópio confocal de luz branca da marca Zeiss, modelo Axio CSM 700. Para avaliar o comportamento dos revestimentos de zinco quando submetidos a uma deformação mecânica, foi adotado o ensaio de embutimento (9). Após o embutimento, a região de máxima deformação da calota dos corpos de prova foi examinada no microscópio eletrônico MEV/FEG. A textura dos depósitos foi determinada por meio das figuras de polo (00.1), (10.0) e (10.1). pela técnica de difração de raios X foi empregada usando um difratômetro de marca Rigaku, acoplado a um goniômetro de textura. Foi realizado um ensaio para a verificação qualitativa da presença de tensões residuais nas camadas de zinco.

Para ambos os revestimento, os ensaios de imersão e os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando como eletrólito uma solução de NaCl 0,35 mol/L.

O ensaio de imersão com monitoramento do potencial de circuito aberto e exame visual teve como objetivo o acompanhamento do potencial de circuito aberto (PCA) do revestimento de zinco imerso em solução salina. A medição do PCA foi repetida a cada 24 h, até que se percebesse a presença de produtos de corrosão de coloração vermelha o que indicava que o zinco tinha sido consumido pelo menos em parte da superfície dos corpos de prova. A determinação da taxa de corrosão das camadas de zinco foi feita, em triplicata, por perda de massa. A massa final dos corpos de prova foi determinada após a retirada dos produtos de corrosão que foi feita imergindo os corpos de prova ensaiados, por 5 min, em solução de

NH₄OH (150 mL de NH₄OH concentrado P.A. em 1000 mL de água deionizada) (10). Com os valores de massa inicial e massa final, calculou-se a taxa de corrosão.

Três corpos de prova de cada tipo de chapa zincada foram submetidos ao ensaio de exposição à névoa salina, segundo NBR 8094 [8], em câmara de marca Equilam modelo Q-Fog, e ao ensaio em câmara úmida em uma câmara de umidade saturada, de acordo NBR 8095 (11). Nesse último, a câmara utilizada foi de marca Equilam, modelo KEUM. Os corpos de prova foram avaliados a olho desarmado e seu aspecto superficial foi registrado por meio de fotografias.

Resultados e discussão

As espessuras dos revestimentos obtidas por método gravimétrico e por método microscópico estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Espessura da camada de zinco.

Banho	Método gravimétrico		Método microscópico	
	Média (µm)	Desvio padrão (µm)	Média (µm)	Desvio padrão (µm)
Cloreto	6,7	0,3	5,34	0,09
Sulfato/cloreto	3,4	0,3	3,50	1,2

Os valores de desvio padrão obtidos nas medidas feitas pelo método gravimétrico são iguais para as duas camadas e não refletem às diferenças microscópicas entre ambas. No entanto, há uma grande diferença nos valores de desvio padrão obtidos pelo método microscópico: o baixo valor do desvio padrão (0,09 µm) para a camada obtida com o banho de cloreto é indicativo de uma uniformidade microscópica muito superior à da camada obtida em banho de sulfato/cloreto que apresentou um elevado valor de desvio padrão (1,2 µm).

Esses resultados refletem o aspecto visual dos revestimentos: o de cloreto brilhante e o de sulfato/cloreto fosca. Essa diferença pode ser atribuída à presença de aditivos no banho de cloretos. Muito provavelmente, havia um aditivo nivelador na composição do banho cloreto. Essas diferenças foram claramente verificadas por exames microscópicos da seção transversal dos revestimentos obtidas no MEV/FEG/FIB, conforme mostrado na Figura 2. Pode-se verificar que o revestimento de zinco cloreto apresenta uma uniformidade microscópica (nivelamento) muito superior à do revestimento de zinco sulfato/cloreto.

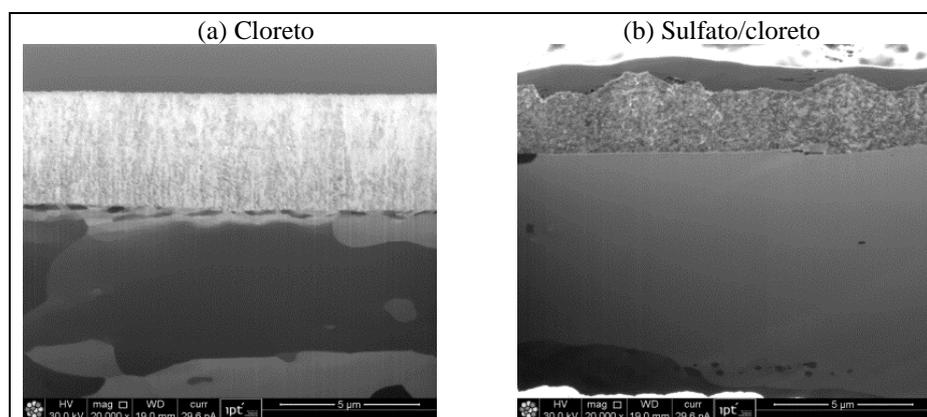


Figura 1 – Micrografias da seção transversal das camadas de em microscópio eletrônico de varredura *Dual Beam* MEV/ FEG/ FIB.

A Tabela 2 apresenta os resultados da rugosidade das camadas de zinco. Pode-se verificar que a rugosidade do revestimento cloreto é cerca de 12,5 vezes inferior à do revestimento sulfato/cloreto. Esses resultados são concordantes com os resultados discutidos.

Tabela 2 - Rugosidades R_a das camadas de zinco (μm).

Cloreto		Sulfato/cloreto	
Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0,64	0,08	8,03	0,11

A Figura 2 mostra micrografias da superfície no MEV/FEG das camadas de zinco estudadas. Pode-se verificar que, no revestimento de zinco cloreto, os grãos são muito pequenos, não sendo possível visualizá-los mesmo com uma magnificação de 10.000 vezes. Isso indica que os grãos são de tamanho nanométrico, podendo ser explicado pela presença de aditivos refinadores de grãos ou abrillantadores no banho de eletrodeposição à base de cloretos (12-13). Já, no revestimento de zinco sulfato/cloreto, ao contrário do revestimento cloreto, a estrutura hexagonal do zinco pode ser perfeitamente percebida. Para facilitar a visualização, o contorno hexagonal de algumas plaquetas foi ressaltado em amarelo. Esse tipo de revestimento é citado por diferentes autores (14-15) como sendo obtidos em banhos comerciais à base de sulfato sem aditivos, tendo sido descrito como conjuntos de plaquetas hexagonais, de tamanho variando entre 5 μm e 10 μm , paralelas entre si e inclinados em relação à superfície do substrato, formando textura piramidal.

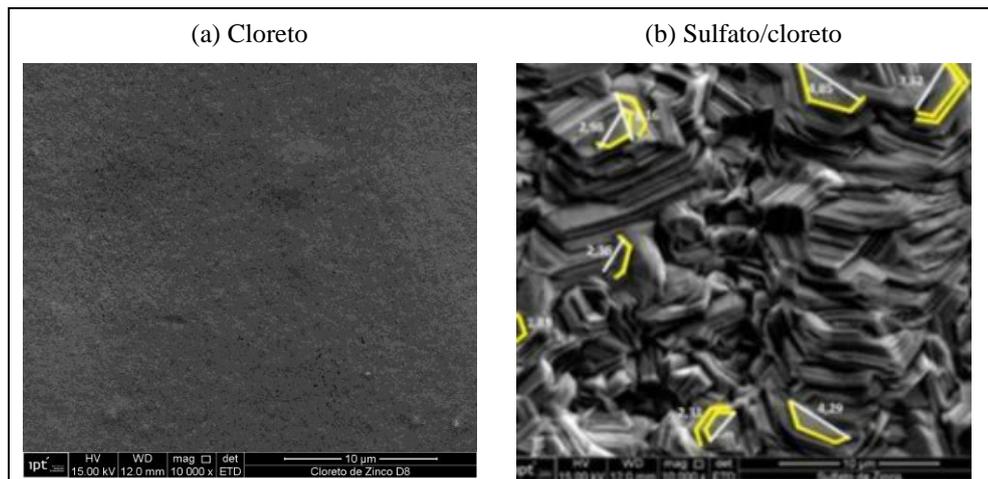


Figura 2 - Micrografias da superfície das camadas de zinco obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV/FEG).

A Figura 3 mostra o aspecto da região de máxima deformação das camadas de zinco após o embutimento. Pode-se observar a diferença marcante do aspecto das superfícies dos depósitos. Em toda a superfície do revestimento cloreto, são observadas trincas que expõem o substrato. Na literatura, é citada que revestimentos de textura prismática quando deformados apresentam trincas capazes de expor o substrato (16). Por outro lado, o revestimento sulfato/cloreto não apresentou trincas, mas somente modificação da aparência da superfície quando comparado com a superfície sem deformação. Essa modificação, muito provavelmente, decorre da mudança da textura da camada devido à deformação (17).

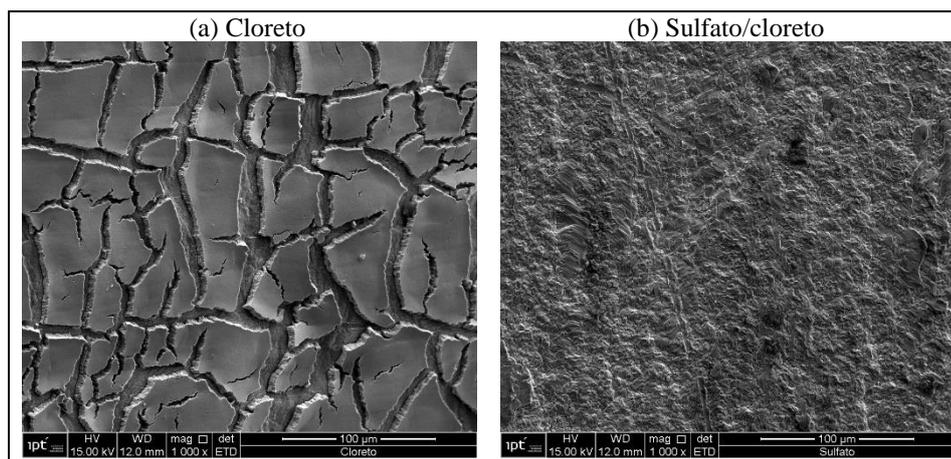


Figura 3 - Imagens obtidas em MEV/ FEG da região de máxima deformação dos revestimentos de zinco.

Os resultados da difração de raios X realizada para a determinação da textura dos depósitos estão apresentados na Tabela 3. Pode-se verificar que o revestimento cloreto apresenta textura prismática (10.0) com o eixo c apontado para todas as direções de maneira aleatória. Já o revestimento obtido em banho de sulfato/cloreto apresentou uma textura piramidal (10.3) com o eixo c inclinado de $35,6^\circ$. Nesse caso, o eixo c não está apontando uniformemente em todas as direções.

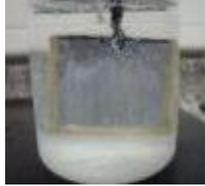
Tabela 3 - Orientações preferenciais dos revestimentos de zinco obtidos por difração de raios X.

Amostra	Orientação
Cloreto	Plano prismático (10.0) está paralelo à superfície da chapa com distribuição radial uniforme.
Sulfato/cloreto	O plano piramidal (10.3) está paralelo à superfície da chapa com distribuição radial não uniforme.

Os resultados do ensaio de verificação qualitativa das tensões residuais das camadas de zinco mostraram que o revestimento cloreto apresentava tensões residuais de tração (deflexão das tiras em direção aos anodos de zinco) e o revestimento sulfato/cloreto não apresentaram tensões residuais nem de tração e nem de compressão (nenhuma deflexão nas tiras).

A Tabela 4 mostra o aspecto de um dos três corpos de prova ensaiados imersos em solução de NaCl 0,35 mol/L com os respectivos valores do PCA para diferentes tempos de imersão. Apesar das medidas terem sido realizadas a cada 24 h, nem todos os resultados foram apresentados. Analisando os dados da tabela **Tabela 4**, é possível observar que o comportamento dos dois tipos de revestimento foi muito parecido, tendo a corrosão branca e vermelha iniciadas no mesmo período e os valores de PCA muito próximo um do outro. Isso mostra que o consumo do revestimento de zinco cloreto com espessura maior (média de $6,7 \mu\text{m}$) ocorreu em um tempo praticamente igual ao consumo do revestimento de zinco sulfato/cloreto de espessura menor (média de $3,4 \mu\text{m}$). Isso mostra que a taxa de corrosão do revestimento de zinco cloreto foi maior.

Tabela 4 - Aspecto visual e PCA do aço zincado em banho de cloreto e de sulfato/cloreto.

t (h)	PCA (V, ECS)		t (h)	PCA (V, ECS)	
	Cloreto	Sulfato/cloreto		Cloreto	Sulfato/cloreto
0	 -1,039	 -1,040	216	 -1,045	 -1,035
48	 1,078	 -1,069	312	 -0,761	 -0,701
168	 -1,042	 -1,049	336	 -0,775	 -0,687

A Tabela 5 e a Tabela 6 apresentam o aspecto visual de um dos três corpos de prova dos revestimentos de zinco cloreto e de sulfato/cloreto expostos à névoa salina e à umidade saturada, respectivamente. Os ensaios foram conduzidos até o aparecimento de corrosão vermelha em ambos os tipos de revestimento.

Tabela 5 - Aspecto visual de um dos três corpos de provas zincados expostos à câmara de névoa salina.

t (h)	Cloreto	Sulfato/cloreto	t (h)	Cloreto	Sulfato/cloreto
0	 Aspecto antes do início do ensaio	 Aspecto antes do início do ensaio	48	 Intensificação da corrosão branca	 Início da corrosão vermelha
24	 Início da corrosão branca	 Início da corrosão branca	72	 Início da corrosão vermelha	 Intensificação da corrosão vermelha

Tabela 6 - Aspecto visual dos corpos de provas zincados expostos à câmara úmida

t (h)	Cloreto	Sulfato/cloreto	t (h)	Cloreto	Sulfato/cloreto
0	 Aspecto antes do início do ensaio	 Aspecto antes do início do ensaio	336	 Início da corrosão branca	 Intensificação da corrosão branca
48	 Escurecimento da superfície e da perda do brilho	 Início da corrosão branca	1444	 Início da corrosão vermelha	 Intensificação da corrosão vermelha

Pela Tabela 5, pode-se observar que os corpos de prova de ambos os revestimentos apresentaram início de corrosão branca em 24 h de ensaio em câmara de névoa salina, sendo que a intensidade dessa corrosão foi maior para o revestimento sulfato/cloreto. Após 48 h de ensaio, o revestimento sulfato/cloreto já apresentou corrosão do substrato. Após 72 h, o revestimento cloreto apresentou início de corrosão vermelha enquanto o revestimento sulfato/cloreto apresentou intensificação da corrosão vermelha já iniciada após 48 h.

Pela Tabela 6, pode-se observar que, após 48 h, ocorreu o escurecimento do revestimento cloreto e início da corrosão branca do revestimento sulfato/cloreto, sendo que o revestimento cloreto apresentou início da corrosão branca somente após 336 h. Após esse período, ambos os revestimentos apresentaram intensificação da corrosão branca com o tempo. Com 1080 h, foi verificado início de corrosão vermelha no revestimento sulfato/cloreto (fotografia não apresentada). A corrosão vermelha no revestimento cloreto ocorreu somente após 1444 h.

Conclusões

Eletrodepósitos de zinco obtidos, em processo contínuo, em banho de cloreto com aditivos e em banho de sulfato/cloreto sem aditivos foram caracterizados e a sua conformabilidade foi verificada de maneira qualitativa. Diferenças significativas foram observadas entre ambos, principalmente no que se refere ao tamanho de grão e textura. O primeiro apresentou grãos nanométricos e textura prismática e o segundo grãos micrométricos e textura prismática de baixo ângulo. Essa diferença influenciou na conformabilidade desses revestimentos. O de textura prismática apresentou trincas após conformação e o de textura piramidal de baixo ângulo não trincou ao ser deformado. O revestimento cloreto, apesar de mais espesso (cerca

de duas vezes), apresentou desempenho comparável ao do sulfato/cloreto quando exposto a meios corrosivos. A textura cristalográfica diferenciada foi um elemento chave para compreender esse comportamento diferenciado dos dois revestimentos estudados. A textura piramidal do revestimento sulfato/cloreto, contra a textura prismática do revestimento cloreto, favoreceu à sua resistência à corrosão. A presença de tensões residuais de tração do revestimento cloreto foi mais um fator que prejudicou o seu desempenho.

Referências bibliográficas

- (1) BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistical for experiments** – an introduction to design, data analysis and model building. New York: John Wiley & Sons, 1978. p. 650-653.
- (1) LOTO, C. A. Electrodeposition of zinc from acid based solutions: a review and experimental study. **Asian Journal of Applied Sciences**. 2012;5:314-3261
- (2) PANOSSIAN, Z. Principais tipos de banhos para eletrodeposição de zinco – Revisão bibliográfica. **Tratamento de Superfície**. 1999;20:32-40.
- (3) PARK, H.; SZPUNAR, J. A. The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings. **Corrosion Science**. v. 40, n. 4/5, p. 525-545, 1998.
- (4) SCULLY J. C. 1990 apud PARK, H.; SZPUNAR, J. A. The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings. **Corrosion Science**. v. 40, n. 4/5, p. 525-545, 1998.
- (5) DINI, J. W. **Electrodeposition - The materials science of coatings and substrates**. Saddle River: Noyes Publications, 1993. 367 p.
- (6) TAKESHI et al. 1981 apud DINI, J. W. **Electrodeposition - The materials science of coatings and substrates**. Saddle River: Noyes Publications, 1993. 367 p.
- (7) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5007: 2008. Tiras relaminadas de aço baixo teor de carbono para estampagem - **Especificação**. Rio de Janeiro.
- (8) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7397: 2016. Produto de aço e ferro fundido galvanizado por imersão a quente - Determinação da massa do revestimento por unidade de área - **Método de ensaio**. Rio de Janeiro.
- (9) INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Norma ISO 1520** : 2006. Paints and varnishes – Cupping test.
- (10) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G1: **standard practice for preparing**, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. West Conshohocken, 2011. 9 p.
- (11) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8095**: Material metálico revestido e não revestido - Corrosão por exposição à atmosfera úmida saturada - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2015: 3 p.
- (12) PANOSSIAN, Z. Eletrodeposição de metais. São Paulo: Universidade de São Paulo: Escola Politécnica/ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, (**Apostila do curso da disciplina PMT 5742**).1986;101
- (13) KARAHAN, I. H.; ÇETINKARA, H.A.; GÜDER, H.S. Electrodeposition and characterization of Zn, Zn-Fe and Zn-Fe-Ni coatings in the presence of gelatin as additive. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**. 2008;86:157-16.
- (14) LINDSAY, J. H. ET AL. The interaction between electrogalvanized zinc deposit structure and the forming of sheet steel. **Plating and Surface Finishing**. 1989;76: 62-89.

- (15) Rangarajan, V. et al. The effect of texture and microstructure on deformation of zinc coatings. **Journal of Materials Shaping Technology**. 1989;6:217-227.
- (16) De Boeck, A.; Vanthournout, M.; van der hoeven, J.-M. The influence of texture on the deformation behavior of electrodeposited zinc coatings. In: **International Deep Drawing Research Group. Lisbon: IDDRG**. 1994;55-66.