

PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPRÉSTIMO

myeste

DM

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS À CARACTERIZAÇÃO DE
REVESTIMENTO “GALVANNEAL”

¹F. M. Queiroz*, ²H. G. de Melo, ¹Isolda Costa

¹Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - Laboratório de Corrosão, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, IPEN/CNEN-SP, Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – São Paulo – SP – Brasil - CEP 05508-900. fqueiroz@ipen.br, icosta@ipen.br

²Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Caixa Postal 61548, São Paulo – SP – Brasil – CEP 05424-970.

RESUMO

O uso do revestimento “galvanneal” tem sido crescente nos últimos anos, principalmente na indústria automotiva. A caracterização quanto a corrosão das fases de intermetálicos Fe-Zn neste revestimento é de grande importância para esta aplicação. Técnicas eletroquímicas são largamente utilizadas para esta caracterização, particularmente o “stripping” coulométrico e as curvas de polarização anódicas. A solução teste usada é composta por ZnSO₄. 7H₂O and NaCl. Os resultados mostraram picos anódicos de corrente em uma faixa de potencial que foi relacionada a dissolução de cada uma das fases Fe-Zn do revestimento. Análises por EIE foram conduzidos com amostras polarizadas em potenciais correspondentes aos três picos obtidos das curvas de polarização. A superfície das amostras foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) após os testes de EIE e micro-regiões foram analisadas por espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

Palavras chave: Galvanneal; Polarização; Impedância eletroquímica; Liga Fe-Zn

ABSTRACT

The use of galvanneal coatings has largely increased in the last years, mainly in the automotive industry. Corrosion characterization of the Fe-Zn intermetallic phases in galvannealed coatings is of great importance for the application of this kind of coatings. Electrochemical techniques are widely used for this characterization, particularly coulometric stripping and anodic polarization curves. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), however, is not yet much used in this coating characterization.

The aim of this work is the characterization of the various phases of a galvanneal coating by electrochemical techniques, particularly EIS and anodic polarization curves. The test solution used was made of ZnSO₄. 7H₂O and NaCl. The results showed anodic current peaks obtained in a range of potential that were related to dissolution of each of the Fe-Zn phases of the coating. EIS tests were carried out with the samples polarized at the potentials corresponding to the three peaks obtained from the polarization curves. The samples surface were observed by scanning electron microscopy (SEM) after EIS tests and micro-regions were analysed by energy dispersive spectroscopy (EDS).

INTRODUÇÃO

A utilização de aços revestidos com zinco no segmento automotivo é crescente, visando principalmente reduzir os problemas com corrosão. Entre os revestimentos usados, o revestimento “galvanneal”, desempenha papel importante⁽¹⁻³⁾. Produzido por imersão a quente,

este revestimento resulta do recozimento da chapa de aço após imersão em zinco fundido, gerando quatro fases distintas: zeta (6-7% Fe), delta (8-13% Fe), gama 1 (19-24% Fe) e gama (18-31%Fe). O controle na formação destas fases é extremamente importante na produção deste revestimento pois delas dependem suas características^(4,5). Para caracterização eletroquímica das camadas de ligas Fe-Zn formadas pelo processo "galvannealing", vem sendo utilizado o "stripping" eletroquímico que consiste na remoção sequencial das diferentes camadas de liga de um revestimento, devido a cada uma destas possuir potencial eletroquímico distinto⁽⁶⁻¹⁰⁾.

Besseyrias et al^(7,8), em seus estudos com o revestimento "galvanneal", apresentaram resultados de experimentos potenciodinâmicos com picos que surgem em potenciais coincidentes com os potenciais obtidos do "stripping" eletroquímico. Além disto, analisaram ligas puras e homogêneas, visando relacionar cada fase com seu respectivo potencial e comparar as propriedades eletroquímicas destas fases com aquelas geradas pelo revestimento multicamada.

Vários estudos⁽⁶⁻⁸⁾ citam que os platôs de potencial fornecem poucas informações quantitativas sobre as fases do revestimento e que o uso do "stripping" galvanostático deve ser feito com cautela, pois tais medidas são perigosas para a identificação das fases do aço "galvanneal". Nogueira et al⁽⁹⁾ propuseram que a dissolução de uma fase, em contato com o eletrólito, ocorre quando o potencial atinge valor acima do potencial de repouso e aplicaram a técnica voltamétrica anódica DC com taxa de varredura de potencial anódico suficientemente baixa de maneira a concluir a dissolução de uma fase antes de ser atingido o potencial da próxima. Segundo aqueles autores, a técnica adotada mostrou-se capaz de dissolver seletivamente as fases do "galvanneal", resultando em voltamogramas com picos bem definidos, que foram atribuídos a cada uma das fases presentes⁽⁹⁾.

As técnicas eletroquímicas apresentam resultados representativos das fases do revestimento "galvanneal", quando aplicadas criteriosamente e vêm sendo utilizadas há alguns anos. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), todavia, não tem sido igualmente usada para a caracterização das fases deste tipo de revestimento. O objetivo deste trabalho é associar a técnica EIE às curvas de polarização anódica visando obter maiores informações sobre o comportamento eletroquímico dos aços "galvanneal".

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Amostras de aço com revestimento "galvanneal" com dimensões de 2 cm x 2 cm, foram lavadas com acetona, enxaguadas com água deionizada e secadas com ar quente. A área da superfície da amostra exposta ao eletrólito era de 0,98 cm². Uma solução composta por 3,42 mol.L⁻¹ de NaCl e 0,35 mol.L⁻¹ de ZnSO₄.7H₂O, chamada solução de "stripping"⁽⁶⁻¹⁰⁾ foi utilizada como eletrólito. Um arranjo de três eletrodos foi usado sendo um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e uma tela de platina como eletrodo auxiliar. A temperatura foi mantida em (20 ± 2) °C e a solução de "stripping" manteve-se naturalmente aerada durante os ensaios. Para as curvas de polarização potenciodinâmica utilizou-se um potenciostato (EG&G 273A) e para as medidas de espectroscopia de impedância, utilizou-se um analisador de respostas de frequência (Solartron 1255) acoplado a este potenciostato.

A faixa de potencial utilizada para as curvas de polarização foi de - 990 mV_{ECS} a - 600 mV_{ECS} com taxa de varredura de 0,02 mV/s. Também foram obtidas curvas na faixa de - 990 mV_{ECS} até o potencial de cada pico, onde as amostras foram mantidas, durante condução dos ensaios de EIE. As medidas de EIE foram conduzidas com uma amplitude de sinal de tensão de 10 mV em uma faixa de frequência de 20 kHz a 10 mHz, com 6 pontos por década. Ao término dos ensaios de EIE, as amostras foram enxaguadas com água deionizada, para remoção dos produtos de

dissolução depositados sobre a superfície durante os ensaios, secadas com ar quente e analisadas por MEV e EDS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra as curvas de polarização obtidas para 4 amostras de HDGA. Nota-se a ocorrência de três picos de corrente associados às três faixas de potencial.

Besseyrias et al ⁽⁷⁾ também obtiveram três picos de corrente e atribuíram a proximidade entre o primeiro e o segundo pico, à dificuldade de separação das duas primeiras fases de intermetálicos Fe-Zn presentes no revestimento. Os dados da tabela 2 comparam os valores dos picos deste trabalho com os de Besseyrias. As diferenças entre os dois estudos podem ser explicadas pela heterogeneidade entre as amostras de chapas produzidas por um mesmo fabricante e, quando comparados diferentes trabalhos, há também as diferenças entre fabricantes. Os resultados obtidos do estudo de ligas homogêneas ⁽⁸⁾ e a análise por difração de raios - X do revestimento em estudo indicam que o primeiro pico de potencial da curva de polarização anódica deve ser atribuído à fase zeta, e que os dois últimos picos devem estar relacionados com a fase delta, que sofre dissolução em duas etapas ou ainda a dissolução da fase gama 1, que ocorre no mesmo potencial que a segunda etapa de dissolução da fase delta (- 770 mV_{ECS}).

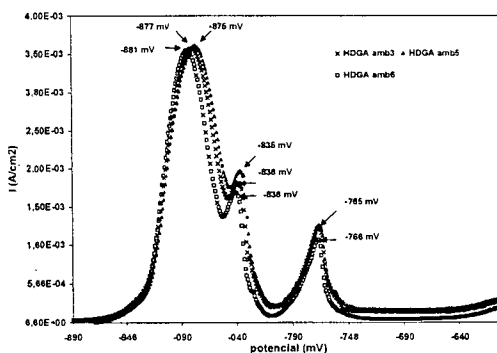


Figura 1 – Curvas de polarização anódica do revestimento “galvanneal” em solução 3,42 mol.L⁻¹ de NaCl e 0,35 mol.L⁻¹ de ZnSO₄ . 7H₂O. Taxa de varredura: 0,02 mV/s.

Tabela 2 – Potenciais correspondentes a picos de corrente, obtidos da figura 1, comparados aos de Besseyrias⁽⁷⁾.

	Potencial, mV, (ECS)		
	1º pico	2º pico	3º pico
Este trabalho	-881 a -875	-838 a -835	-766 a -765
Besseyrias	-870	-810	-740

As figuras 2 e 3 mostram os diagramas de Nyquist e de Bode (ângulo de fase vs. logaritmo da frequência) para amostras mantidas polarizadas nos potenciais correspondentes aos picos (-876 mV_{ECS}, -836 mV_{ECS} e -766 mV_{ECS}) das curvas de polarização (figura 1). Estes diagramas indicam a presença de três constantes de tempo para amostras polarizadas a -876 mV_{ECS} e -836 mV_{ECS} e duas constantes para as amostras polarizadas a -766 mV_{ECS}. A constante de tempo na região de baixas frequências deve estar relacionada com processos faradâicos. Já a resposta de impedância nas frequências intermediárias (entre 10² Hz e 10¹ Hz) deve-se provavelmente aos fenômenos de transferência de carga. Observa-se também comportamentos muito próximos para as amostras polarizadas a - 876 mV_{ECS} e - 836 mV_{ECS}. Estes comportamentos devem estar relacionados com as quantidades relativas de fases no revestimento/heterogeneidades. Os diagramas de Bode

mostram ângulos de fase muito baixos (entre 15° e 35°) a frequências médias, indicando a fácil ocorrência dos processos de transferência de carga sob condições de polarização. A baixas frequências observa-se ruído, provavelmente resultante das alterações na interface metal-meio, decorrentes das altas taxas de dissolução nas condições deste ensaio (sob polarização). A alta cinética durante o processo de dissolução e a ocorrência de vários processos opostos e paralelos, além da heterogeneidade do material, contribuem para a presença de ruído tanto em altas quanto em baixas frequências.

Nos diagramas das figuras 2c e 3c nota-se a indicação de um comportamento indutivo na região de baixas frequências, para as amostras polarizadas a $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Porém a definição da existência ou não desta constante de tempo indutiva fica bastante prejudicada pela deriva do sistema, a qual deve estar associada às elevadas taxas de dissolução. Os resultados de EIE devem também estar sofrendo interferência dos produtos de dissolução que foram depositados sobre a superfície das amostras, evidenciados pelos resultados de MEV e EDS. Para todas as amostras polarizadas, independentemente dos potenciais finais de polarização, é possível notar a presença de uma elevada concentração de zinco associada a um depósito na forma de lâminas, como ilustram a tabela 3 e a figura 4. Parte deste depósito foi retirada manualmente quando da lavagem das amostras, logo ao final de cada ensaio mas, como mostram as micrografias da figura 4, resíduos deste material ainda permaneceram. A observação após ensaio das amostras polarizadas até $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, permitiu identificar uma camada escura nas superfícies destas. Esta camada é de difícil remoção para as amostras polarizadas até $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ sendo mais facilmente removida quando a polarização se dá até potencial de $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Já para amostras polarizadas até $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, esta camada é facilmente removida pelo enxágue com água, não sendo mais possível observá-la à vista desarmada. Tal camada já foi citada em outros estudos^(6,7,10).

A observação por MEV da superfície das amostras polarizadas até $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ permite a visualização clara de lâminas ricas em zinco. As lâminas apresentam-se em grande quantidade por toda a superfície sendo que em bem menor proporção para as amostras polarizadas até $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Acredita-se que tais lâminas são de produtos formados durante a dissolução do zinco e que estas permaneçam na superfície durante todo o processo, sendo responsáveis pela resposta de impedância nas altas frequências.

Tabela 3: Evolução da composição das lâminas com o potencial

Composição das lâminas (% peso)	Potencial final de polarização, mV (ECS)			
	-876	-836	-766	-600
Fe	21,88	19,38	15,99	44,58
Zn	78,12	80,62	84,01	55,42

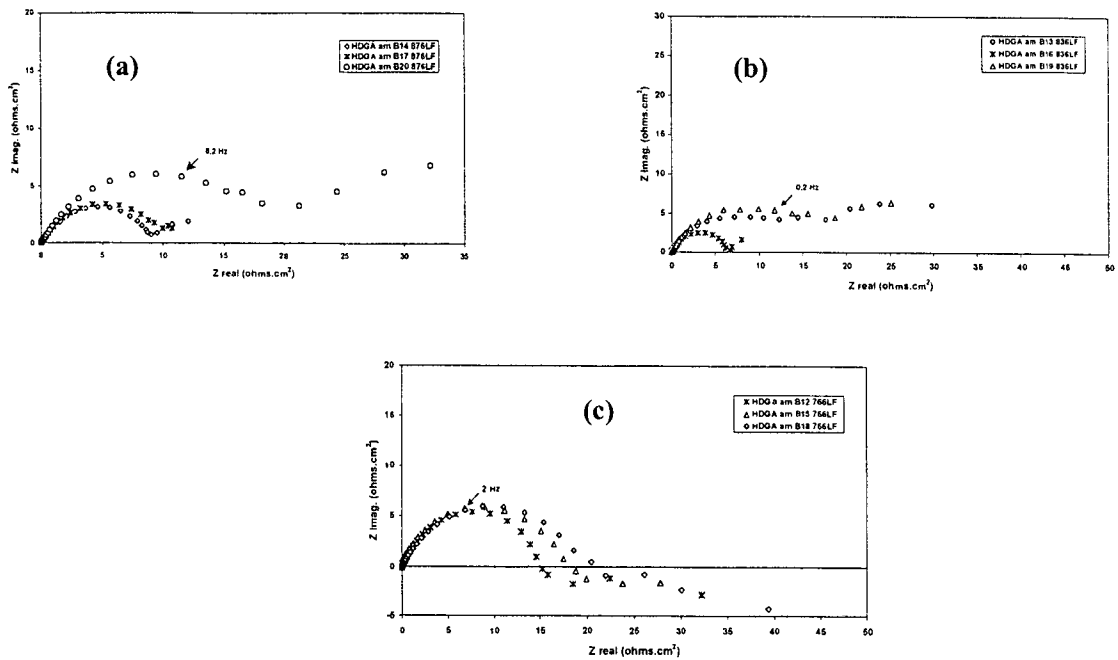


Figura 2: Diagramas de Nyquist para amostras polarizadas potenciodinamicamente em soluço de "stripping": (a) polarizadas até $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$; (b) polarizadas até $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e (c) polarizadas até $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

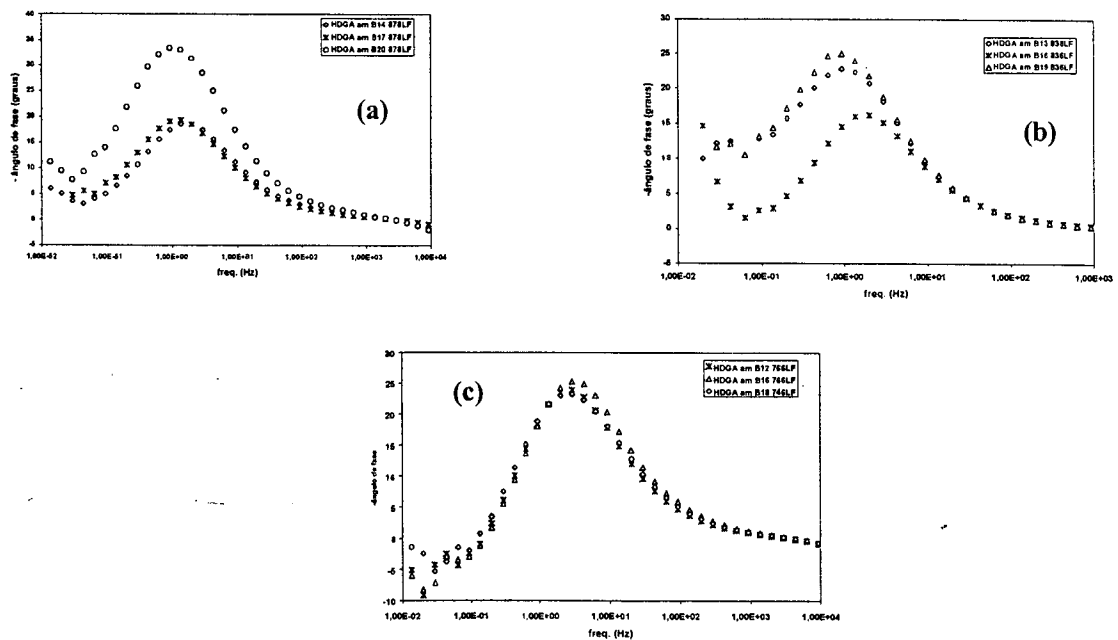


Figura 3: Diagramas de Bode (ngulo de fase vs. log. da frequência com a resistência ôhmica), para amostras polarizadas potenciodinamicamente em soluço de "stripping": (a) polarizadas até $-876 \text{ mV}_{\text{ECS}}$; (b) polarizadas até $-836 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e (c) polarizadas até $-766 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

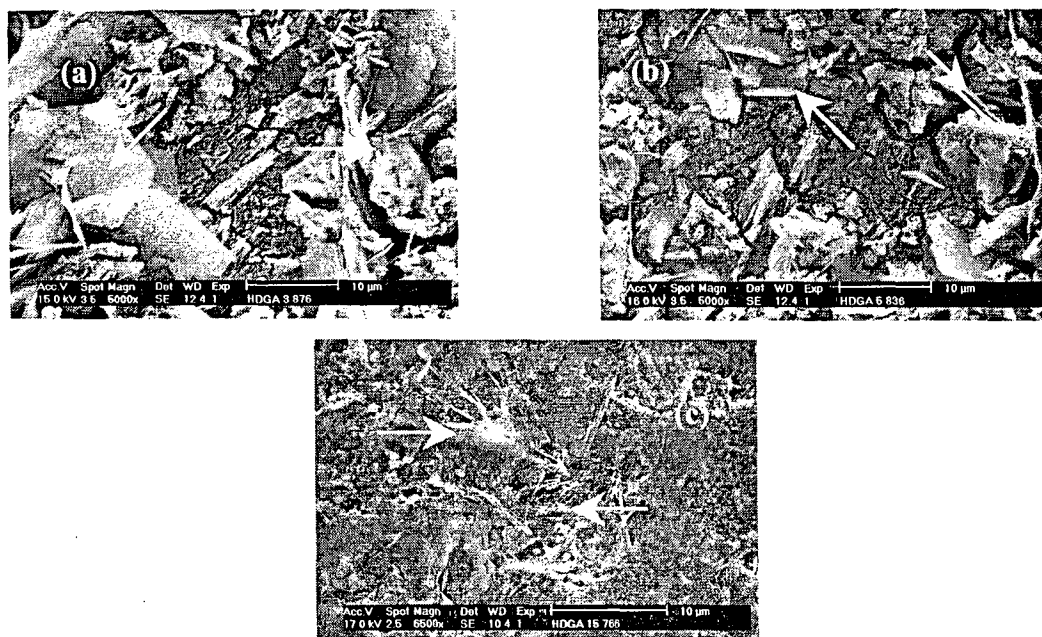


Figura 4: Micrografias de aço com revestimento “galvanneal” após polarização até: (a) -876 mV_{ECS} ; (b) -836 mV_{ECS} e (c) -766 mV_{ECS} . Setas apontam para lâminas sobre as superfícies.

CONCLUSÃO

A associação das técnicas de polarização anódica e EIE proporciona informações importantes sobre o revestimento “galvanneal”. A identificação por MEV e EDS de depósitos de produtos de dissolução, que não são totalmente removidos da superfície da amostra após lavagem, indica que não só a EIE utilizada neste estudo, como as demais técnicas apresentadas na literatura⁽⁷⁻¹¹⁾ (“stripping” eletroquímico e polarização anódica) devem sofrer interferências de tais depósitos.

REFERÊNCIAS

1. C.H.Nevison, Corrosion of zinc, Metals Handbook, v.13, ed.9, p.755-769.
2. Corrosion in the automotive industry, Metals Handbook, v.13, ed.9, p.1011-1018.
3. ATUALIDADES SIDERÚRGICAS. Aços galvanizados, posição no Brasil e no mundo. Minas Gerais: Usiminas, suplemento 15, fev. 2000.
4. R.G.Grant, D.C.Cook, Mössbauer effect and XRD studies of iron-zinc binary alloys, *Hyperfine Interactions*, v.94, p.2309-2315, 1994.
5. D.C.Cook, In-situ identification of iron-zinc intermetallics in galvanized steel coatings and iron oxides on exposed steel, *Hyperfine Interactions*, v.111, p.71-82, 1998.
6. X.G.Zhang, I.C.Bravo, Electrochemical stripping of galvanized coatings on steel, *Corrosion*, v. 50, n.4, p. 308-317, april, 1994.
7. A.Besseyrias, H.Baudin, F.Dalard, AND J.J.Rameau, A study of galvanic corrosion during coulometric dissolution of galvanized steel, *Corrosion Science*, v. 37, n.4, p. 587-595, 1995.
8. A.Besseyrias, H.Baudin, F.Dalard, AND J.J.Rameau, Electrochemical behavior of zinc-iron intermetallic compounds in an aqueous solution containing NaCl and ZnSO₄, *Corrosion Science*, v. 39, n.10-11, p. 1883-1896, 1997.

9. T.M.C.Nogueira, U.R.Seixas, AND P.R.Rios, Application of voltammetric stripping to a galvanized coating on an interstitial free steel sheet, note, *ISIJ International*, v.38, n.7, p. 775-777, 1998.
10. C.Xhoffer, H.Dillen, AND B.C.DE Cooman, Quantitative phase analysis of galvanized coatings by coulometric stripping, *Journal of Applied Electrochemistry*, n. 29, p. 209-219, 1999.



Faculty of Chemistry and Biology, Department of Chemistry of Materials
Faculty of Engineering, Department of Metallurgy
UNIVERSITY OF SANTIAGO OF CHILE

LIA

Institute of Chemistry, CATHOLIC UNIVERSITY OF VALPARAISO

School of Civil Construction, CATHOLIC UNIVERSITY OF CHILE

First Announcement

LATINCORR-2003

8th IBERO-AMERICAN CONGRESS OF CORROSION AND PROTECTION

5th NACE LATIN-AMERICAN REGION CORROSION CONGRESS

OCTOBER 20-24, 2003

About the Meeting:

The Congress builds on the highly successful meetings held in Venezuela (1991), Brazil (1994), Mexico (1997) and more recently in Colombia (2000). The aim of this Congress is to continue the tradition of the previous Meetings, focussed on the new results obtained in the area of Corrosion Science and Engineering and Protection of Materials. Not only fundamental and applied research and development but also industrial applications are covered. The technical program will consist of plenary conferences, oral and poster communications and technical exhibitions. The social program considers a gala dinner at one evening and tours to different places of general interest.

We are looking forward to welcome you to the fifth edition of LATINCORR, to be held at the Diego Portales Conference Center in Santiago, Chile, on October, 20-24, 2003.

Languages

The languages of the Conference are Spanish, Portuguese and English.

Technical Topics:

The Conference will include the following topics:

- Aeronautics
- Atmospheric Corrosion
- Aqueous Corrosion
- Cathodic/Anodic Protection
- Chemical/and Petroleum Industry
- Coating/Surface Modification
- Conservation and restoration
- Concrete
- Erosion
- Electrochemical Techniques
- Embrittlement
- Environmental Induced Cracking
- Failure Analysis
- High Temperature
- Inhibitors
- Localized Corrosion and Passivity
- Microbial Influence
- Resistant Materials
- Testing Inspection and Monitoring

IPEN/CNEN-SP
BIBLIOTECA
"TEREZINE ARANTES FERRAZ"

Formulário de envio de trabalhos produzidos pelos pesquisadores do IPEN para inclusão na
Produção Técnico Científica

AUTOR(ES) DO TRABALHO:

Fernanda M. Queiroz, Hercílio Gomes de Melo, Isolda Costa

LOTAÇÃO: CCTM

RAMAL: 9359

TIPO DE REGISTRO:

art. / periód.:
cap. de livro

Publ. IPEN
Art. conf

. resumo
outros

(folheto, relatório, etc...)

TÍTULO DO TRABALHO:

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS À CARACTERIZAÇÃO DE
REVESTIMENTO "GALVANNAEL".

APRESENTADO EM: (informar os dados completos - no caso de artigos de conf., informar o título
da conferência, local, data, organizador, etc..)

20 a 24 de Outubro Santiago - Chile

PALAVRAS CHAVES PARA IDENTIFICAR O TRABALHO:

Impedância eletroquímica; Galvannel; polarização; Liga Fe-Zn

ASSINATURA: _____

DATA: 9/12/2003