

CARACTERIZAÇÃO DA FASE INTERMETÁLICA DO REVESTIMENTO DE ZINCO POR DISSOLUÇÃO ELETROQUÍMICA

Paulo Roberto Rampellotti ⁽¹⁾

Caroline Carriel Schmitt ⁽²⁾ éder

Adolfo Serafim ⁽³⁾

mostra que a técnica de dissolução eletroquímica pode ser utilizada como ferramenta para estudos da camada intermetálica.

Palavras-chave: Camada intermetálica, Potencial eletroquímico, Galvanização a quente

Resumo. Aços com revestimento de zinco sem tratamento térmico, Galvanized (GI), apresentam camada intermetálica na interface entre o revestimento e o substrato. A remoção do revestimento pode ser realizada de maneira controlada, a partir da dissolução eletroquímica, utilizando-se um potenciostato e a curva de dissolução para a

INTRODUÇÃO

(1) Sociedade Educacional de Santa Catarina – SOCIESC (rampellotti@ibest.com.br)

(2) Sociedade Educacional de Santa Catarina – SOCIESC (caroline_carriel@yahoo.com.br)

(3) Sociedade Educacional de Santa Catarina – SOCIESC (eder.serafim@arcelor.com.br)

identificação das interfaces. O potencial da superfície galvanizada em solução de sulfato de zinco é em torno de -800,0 mV e do aço, -240,8 mV. Este trabalho mostrará o resultado da caracterização morfológica da fase intermetálica obtida através da interrupção da curva de dissolução na interface entre o revestimento e o aço. O potencial observado para a interrupção foi de -808 a -720 mV. Após a interrupção as amostras foram analisadas em microscopia eletrônica de varredura (MEV) em que observou-se a presença de cristais na superfície. Através da análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi possível mapear o elemento alumínio, que é inerente à composição da camada intermetálica. Ou seja, a observação em MEV e os resultados de EDS mostraram que a interrupção ocorreu, exatamente, entre a camada de zinco e a camada intermetálica, permanecendo esta intacta. Isto

As chapas de aço zincadas ou galvanizadas a quente são aquelas que apresentam revestimentos protetores metálicos formados por zinco ou por ligas de zinco. O revestimento de zinco atua como anodo de sacrifício, protegendo o aço das intempéries, conferindo excelentes propriedades de resistência à corrosão ao material revestido (GUIMARÃES et al., 2006). Os revestimentos formados por zinco (basicamente puro) são revestimentos que não oferecem tratamento térmico após a passagem pelo pote de zinco (GI). Em uma linha convencional de produção de aços galvanizados por imersão a quente, a tira de aço deformada a frio passa por um sistema de lavagem, limpeza e entra no processo

de recozimento contínuo para recuperação, recristalização e crescimento de grãos. Após o recozimento, a tira é imersa em um pote de zinco fundido para ser revestida. Após alguns segundos de imersão, a chapa revestida passa por navalhas de ar ou nitrogênio, as quais utilizam gás à alta pressão para remover o excesso de zinco e controlar a espessura da camada. Em seguida, o material galvanizado entra em uma torre de resfriamento com ar e névoa de água em que atinge, no topo da torre, aproximadamente 320°C, permitindo a solidificação completa do revestimento (OLIVEIRA, 1999). A composição química do pote de zinco é formada basicamente por zinco (Zn), alumínio (Al) e ferro (Fe). O ferro tem sua origem devido à difusão ocorrida na chapa e dos componentes dentro do pote, porém, não tem atuação direta no revestimento, mas forma fases sólidas (Fe-Al e Fe-Al-Zn) no zinco fundido e por isso deve ser controlado para não interferir no processo de galvanização. Já o alumínio é colocado no zinco fundido com objetivo de reduzir pequenos óxidos formados sobre a superfície da chapa, principalmente óxido de ferro. Quando o alumínio é adicionado ao banho de zinco, com um teor superior a 0,20%, ocorre o controle das reações Fe-Zn, impedindo o contato entre os dois metais, já que o alumínio tem preferência de reatividade com o ferro em relação ao zinco. Forma-se então a camada intermetálica Fe_2Al_5 na interface do revestimento de zinco e do aço (BARRIL; L'ESPERANCE; BOUTIN, 1998).

A camada intermetálica, além de evitar a reatividade entre o zinco e o ferro, melhora a aderência e a ductilidade do revestimento de zinco.

Porém, a camada intermetálica pode ter falha em sua formação devido à composição química do pote de zinco (desbalanceamento entre ferro e alumínio) e/ou à formação de compostos e óxidos complexos na superfície do aço, os quais não são reduzidos pelo alumínio ou são reduzidos parcialmente. Esta falha na camada intermetálica pode diminuir a ductilidade do revestimento,

deixando-o propenso a deslocar durante o processo de conformação do aço (BARRIL; L'ESPERANCE; BOUTIN, 1998).

Tendo em vista a importância da camada intermetálica Fe-Al presente nos aços galvanizados sem tratamento térmico, Galvanized (GI), torna-se fundamental o estudo detalhado, através de técnicas que permitam a obtenção de resultados satisfatórios.

Os aços Bake Hardening (BH) e o revestimento GI não apresentam alumínio significativo em sua composição química, ou seja, valores detectáveis pelo EDS, mas a camada intermetálica é formada por Fe e Al, ou seja, a análise de EDS é capaz de detectar a presença de Al, indicando a presença da camada intermetálica.

Através da dissolução eletroquímica é possível realizar a dissolução seletiva do revestimento de zinco, possibilitando interromper a dissolução para a caracterização da camada intermetálica, através de técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) (CHEN; FOURMENTIN; McDERMID, 2007).

1 MATERIAIS E MÉTODOS

1.1 MATERIAIS

As amostras para este trabalho foram cedidas pela Arcelor Mittal – Vega, sendo amostras de aço Bake Hardening (BH) com revestimento de zinco sem tratamento térmico, Galvanized (GI), com cristais minimizados, sendo uma amostra com camada intermetálica normal e outra com falha na camada intermetálica.

As amostras são oriundas do processo de galvanização a quente contínuo. Ambas são do mesmo tipo de aço e de condições de processo similares. O alumínio no pote de zinco era $\approx 0,20\%$. A tabela 1 mostra a composição química típica dos aços utilizados e a espessura do revestimento de zinco. A opção de se avaliar um material com camada intermetálica normal e outro com falha é para que seja verificada a eficiência do método de

dissolução eletroquímica para a caracterização da camada intermetálica.

Tabela 1 – Composição química típica dos aços utilizados e espessura do revestimento

C	Mn	Si	P	S	Espessura do Revestimento (μm)
<0,004 (%)	<0,500 (%)	<0,500 (%)	<0,045 (%)	<0,030 (%)	≈ 11

Fonte: ArcelorMittal - Vega

Para verificar a camada intermetálica foi realizada a análise metalográfica nas amostras. A figura 1 mostra a seção metalográfica das amostras, em que é possível observar a camada intermetálica contínua (sem falhas) na amostra normal (Fig. 1–A) e a falha na camada intermetálica na outra amostra (Fig. 1–B).

1.2 MÉTODOS

Dissolução eletroquímica. O potencial de dissolução característico do revestimento GI foi determinado através da

curva de dissolução anódica, utilizando-se um potenciostato MPQG-01.

Para a realização dos ensaios, as amostras foram limpas, desengraxadas e secas. Realizaram-se as dissoluções em uma célula eletroquímica de três eletrodos, utilizando como eletrodo de referência o de Ag/AgCl, como auxiliar o de platina e de trabalho, a amostra a ser analisada.

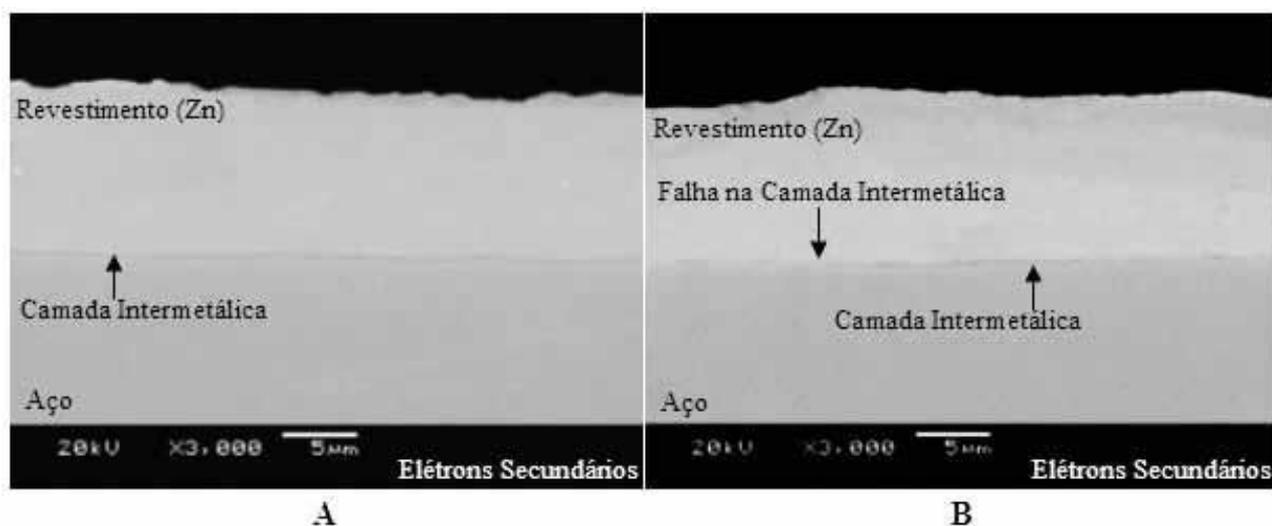


Figura 1 – Seção metalográfica do aço com camada intermetálica normal (A) e com falha(B)

Como eletrólito, utilizou-se uma solução aquosa contendo 100g/L de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ e 200g/L de NaCl. Uma corrente de 5mA/cm² foi aplicada durante a dissolução. Realizaram-se, inicialmente, três ensaios com remoção completa das camadas até atingir o substrato e registraram-se as curvas. Em seguida, utilizou-se a dissolução seletiva, interrompendo a dissolução na interface revestimento/camada intermetálica, que havia sido observada anteriormente. Para identificação da camada intermetálica, realizou-se uma associação dos potenciais eletroquímicos obtidos com os resultados morfológicos encontrados por MEV/EDS. Utilizou-se um MEV (marca JEOL, modelo JSM 6360) para a caracterização da morfologia da camada intermetálica após a dissolução do revestimento e um EDS (marca NORAN System SIX) para a confirmação da presença de alumínio, que é um elemento intrínseco da camada intermetálica.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

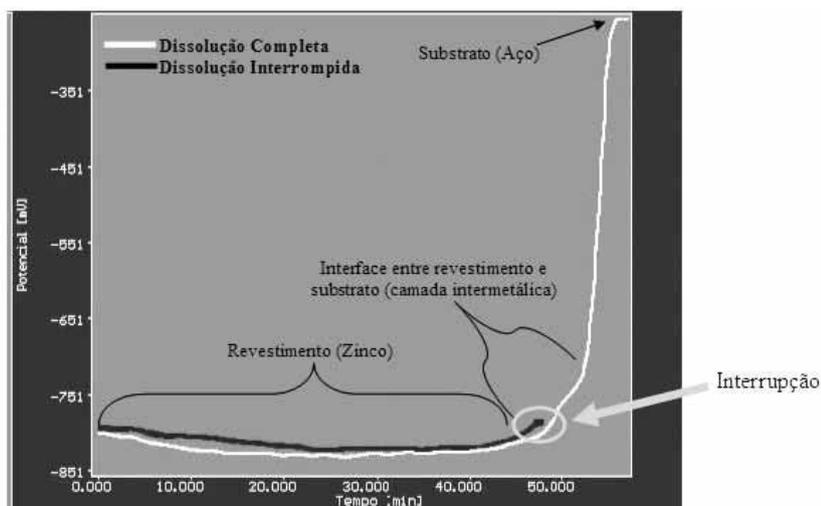
2.1 DISSOLUÇÃO ELETROQUÍMICA

Primeiramente, realizaram-se curvas de dissolução anódica completa. Pelas curvas obtidas, observou-se que para o material GI existem dois patamares de dissolução: i) o primeiro a -800 mV; ii) o segundo a -240,8 mV. O primeiro patamar manteve-se constante por, aproximadamente, 40 minutos, evidenciando a presença de uma

Figura 2 – Curvas de potencial da dissolução eletroquímica do revestimento, dissolução completa e dissolução interrompida

Fonte: os autores

única fase e, após 55 minutos, observou-se um grande aumento no potencial, que também se manteve constante, ou seja, o primeiro patamar se refere ao revestimento de zinco e o segundo ao substrato (aço). Partindo do princípio que a fase intermetálica fica na interface revestimento/substrato, realizou-se uma dissolução seletiva, interrompendo-se a dissolução na eminência entre os dois potenciais. A figura 2 mostra um exemplo de uma das curvas de dissolução eletroquímica completa e uma curva interrompida. Ou seja, após definida a condição para a interrupção, a dissolução das amostras foi interrompida nas mesmas condições para a análise da camada intermetálica.



2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Após a dissolução interrompida, as amostras foram analisadas em MEV. As figuras 3 e 4 mostram a superfície das duas amostras. Observa-se na amostra com fase intermetálica normal uma camada com cristais distribuídos uniformemente. Já na amostra com falha na fase intermetálica observa-se uma camada com cristais distribuídos heterogeneamente, ou seja, com falhas ao longo de sua extensão.

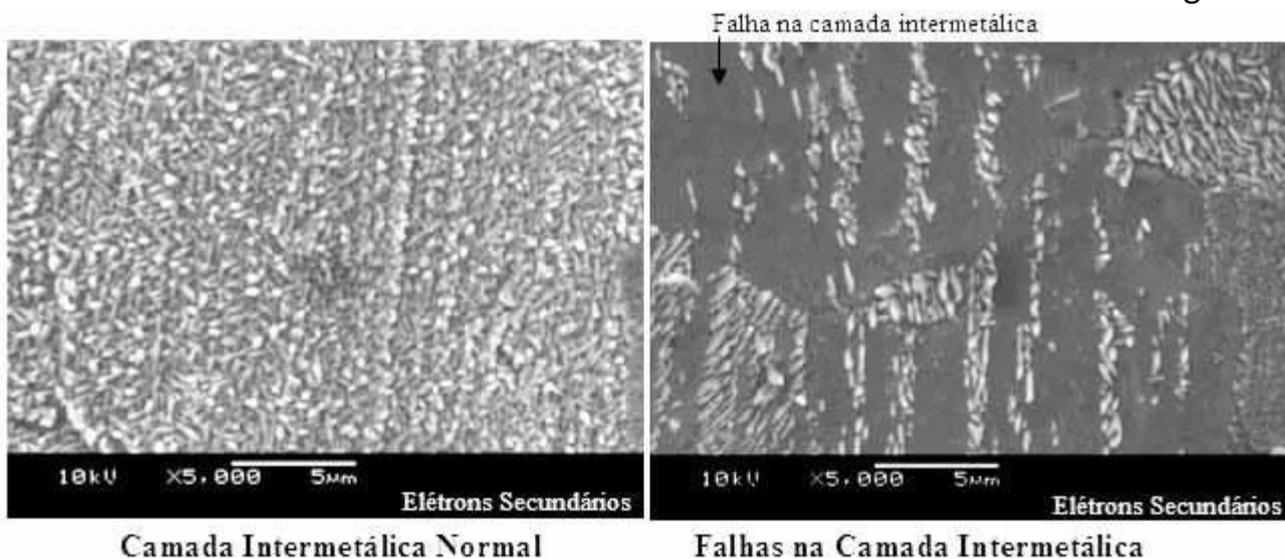
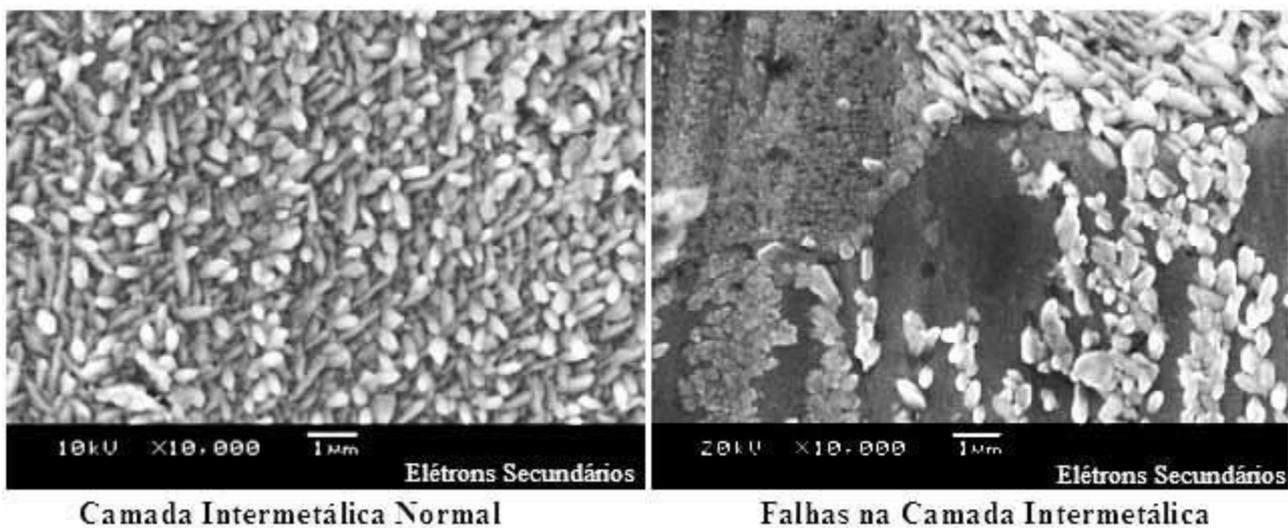


Figura 3 – Superfície das amostras após dissolução eletroquímica, foto em MEV



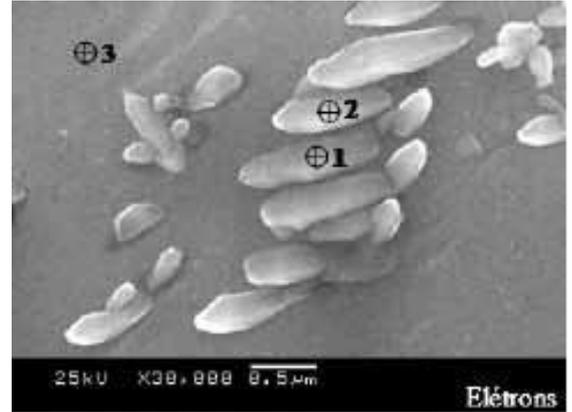
artigos

2.3 ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A camada intermetálica Fe-Al é formada essencialmente por Fe_2Al_5 com presença ocasional de $FeAl_3$ (BARRIL et al., 1998).

A amostra com falha na camada intermetálica foi analisada via EDS (análise química orientativa). A figura 5 mostra o detalhe da falha e de alguns cristais, que estão identificados com os pontos das análises de EDS.

Figura 5 – Detalhes dos cristais na amostra com falha na camada intermetálica, identificada com os pontos da análise de EDS



Revista do Instituto Superior Tupy

Observa-se que os cristais (pontos 1 e 2) sobre a superfície do substrato, após a dissolução do revestimento, apresentam grande quantidade de Al, indicando uma fase rica em Al, provavelmente, Fe_2Al_5 . O substrato (ponto 3) apresenta apenas Fe. Cabe ressaltar que a análise de EDS é de caráter orientativo, servindo apenas como uma análise auxiliar para a interpretação dos fatos.

Tabela 2 – Resultados das análises de EDS dos pontos marcados na figura 05 (% em massa)

Ponto	Al (%)	Fe (%)	Zn (%)
1	66,6	32,1	1,3
2			
3	-	-	74,1
	25,4		
	100,0	0,5	

Estes resultados de MEV e EDS mostram que a dissolução foi interrompida no momento correto, já que todo o revestimento (Zn) foi removido, ficando apenas a camada intermetálica e o substrato.

As amostras foram analisadas utilizando-se uma ferramenta de mapeamento de raios X. Com esta ferramenta é possível fazer a leitura do elemento Al, que é um dos constituintes da camada

intermetálica, ou seja, pode-se fazer uma leitura das regiões onde há ou não alumínio (falha na camada intermetálica).

A figura 6 mostra a amostra com camada intermetálica normal e o mapeamento de raios X do elemento Al. Observa-se que não há regiões com falta de Al, ou seja, não há falhas na camada intermetálica.

A figura 7 mostra mapeamento de raios X do elemento Al, feito na amostra com falha da camada intermetálica. Observa-se que há regiões em que não foram detectadas a presença de Al (regiões claras), ou seja, há falha na camada intermetálica.

zinco (-800,0 mV) e o do aço (-240,8 mV). Observou-se que o potencial da camada intermetálica fica entre -808 e -720 mV. O momento da interrupção da corrente na curva de variação de potencial foi exato para a caracterização da camada intermetálica, pois foi constatada a sua integridade.

Na análise de MEV foi possível identificar a camada intermetálica nas duas amostras, uma com a camada intermetálica normal e a outra com falha na camada intermetálica, como já era esperado. A análise de EDS (mapeamento de raios X do elemento alumínio) confirmou a presença da camada intermetálica, mas, principalmente, a falha em uma das amostras.

A técnica de dissolução eletroquímica mostrou-se totalmente adequada para auxiliar na caracterização da camada intermetálica, principalmente em estudos para avaliar as falhas que ocorrem nesta.

Tendo em vista a importância dos revestimentos de zinco na aplicação dos materiais galvanizados, este trabalho contribuiu para o desenvolvimento de uma metodologia de análise da fase intermetálica presente no revestimento GI.

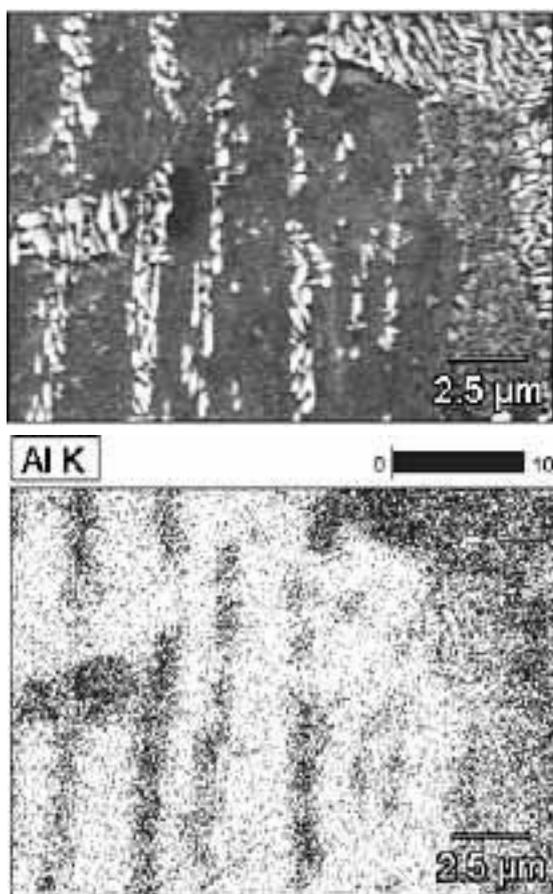


Figura 7 – Mapeamento de raios X do elemento alumínio na amostra com falha na camada intermetálica

CONCLUSÃO

Conclui-se que, através da dissolução eletroquímica, é possível determinar um potencial característico da fase intermetálica presente no revestimento GI, desde que conhecido o potencial eletroquímico característico do revestimento de

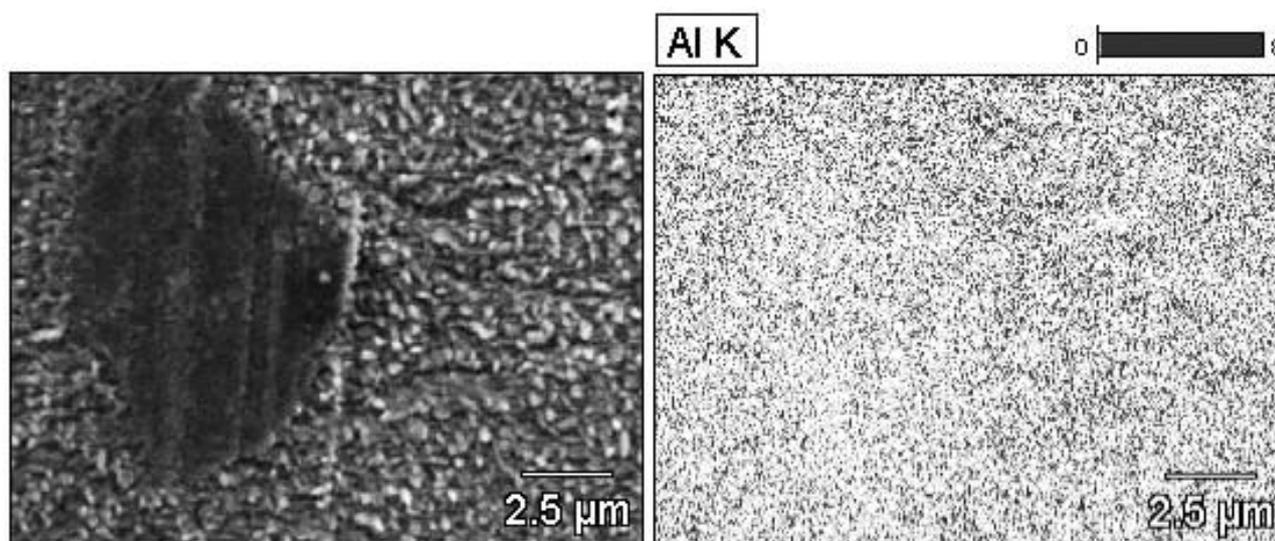


Figura 6 – Mapeamento de raios X do elemento alumínio na amostra com a camada intermetálica normal

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a ArcelorMittal Vega por disponibilizar todos os materiais e equipamentos necessários para este estudo e ao Coordenador de Produtos & Laboratório, Sr. José Francisco da Silva Filho pelo incentivo e apoio.

from the dissolution of the electrochemical coating using a potentiostat and the curve of dissolution for the identification of interfaces. The potential of the galvanized area in solution of zinc sulphate is around -800.0 mV and steel -240.8 mV. This work will show the result of the morphological characterization of inter-metallic phase obtained through the interruption of the curve of dissolution at the interface between the coating and steel. The potential observed for the interruption in the interface was -808 to -720 mV. After stopping, the samples were analyzed in SEM where there were the presences of crystals on the surface. Through analyze of energy dispersive by spectroscopy (EDS) it was unable to map the element aluminium, which is part of the composition of the layer inter-metallic. That is, the observation in SEM and the results of EDS showed that the interruption occurred, exactly, between the zinc and inter-metallic layer, leaving it intact. This shows that the dissolution electrochemical technique can be used as a tool for studies of the inter-metallic layer.

Abstract. Zinc coated steel without heat treatment Galvanized (GI) exhibit inter-metallic layer in interface between coating and substrate. The removal of coating can be controlled in a manner that is realized

Keywords: Intermetallic layer, Electrochemical potential, Hot dip galvanization

REFERÊNCIAS

BARRIL, E.; L'ESPERANCE, G.; BOUTIN, E. Effect of process parameter on inhibition breakdown mechanisms during dip galvanizing. International Conference on Zinc and Zinc alloy Coated Steel Sheet-Galvatech, Makuari, vol. 4, 168-173, 1998.

CHEN, L.; FOURMENTIN, R.; McDERMID, J.; Short term formation of the inhibition layer during continuous hot galvanizing. International Conference on Zinc and Zinc alloy Coated Steel Sheet-Galvatech, Osaka, vol. 6, pág. 321-326, 2007.

GUIMARAES, A. S. et al. Uma avaliação do comportamento da camada de zinco em chapa galvanizada produzida por eletrolise. Soldagem Insp., vol.11, n. 2, pág. 70-78, 2006.

OLIVEIRA, C.R. de. Caracterização microestrutural de revestimento em aços galvanizados a quente. Dissertação, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.