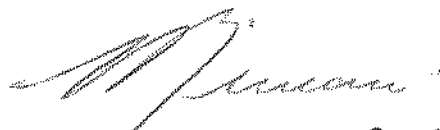


FREIRE

ESTUDO DA ESTRUTURA DE DEPÓSITOS
GALVANIZADOS POR MÉTODO ELETROQUÍMICO

027/90 Este exemplar corresponde à
Redação Final da Tese de finalidade por
CÉLIA MARINA DE ALVARENGA FREIRE
e aprovada pela Comissão Julgadora
em 03/12/90


Prof. Dr. ETTORE BRESCIANI FILHO

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

Tese de Doutorado.

Título da Tese: Estudo da Estrutura de Depósitos Galvanizados por
Método Eletroquímico.

Autor: Célia Marina de Alvarenga Freire. *cmf*

Orientador: Prof.Dr. Ettore Bresciani Filho. *t.*

Aprovado por:

Ettore Bresciani Filho

Prof.Dr. Ettore Bresciani Filho - Presidente

Stephan Wolynec

Prof.Dr. Stephan Wolynec

Margarita Ballester Santos

Prof.^a Dr. Margarita Ballester Santos

Zehbour Panossian Kajimoto

Prof.^a Dr. Zehbour Panossian Kajimoto

Carlos Ventura D'Alkaine

Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine

Campinas, 03 de dezembro de 1990

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

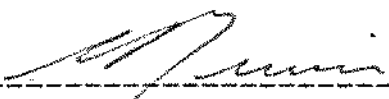
Tese de Doutorado.

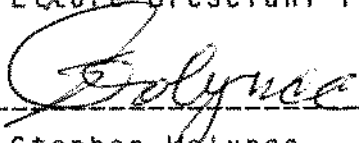
Título da Tese: Estudo da Estrutura de Depósitos Galvanizados por
Método Eletroquímico.

Autor: Célia Marina de Alvarenga Freire.

Orientador: Prof.Dr. Ettore Bresciani Filho.

Aprovado por:


Prof.Dr. Ettore Bresciani Filho - Presidente


Prof.Dr. Stephan Wolynec


Prof.^a Dr. Margarita Ballester Santos


Prof.^a Dr. Zebbours Panossian Kajimoto


Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine

Campinas, 03 de dezembro de 1990

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. ETTORE BRESCIANI FILHO pela orientação do trabalho.

À Prof.^aDr.^a MARGARITA BALLESTER SANTOS pela colaboração oferecida no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. RODNEI BERTAZZOLI pela colaboração e incentivo.

À Prof.^a IRIS TORRIANI (IFGW) pelo auxílio efetivo na realização dos ensaios por difratometria de raios-X.

Ao Sr. LAERTE STRUZIATTO e ao Aluno MARCELLO F.M.COLLARES Jr. pelo auxílio na construção do forno de galvanização.

À Sra. RITA HELENA BUSO JACON pelas análises metalográficas e análises por microsonda eletrônica.

À Sra. CLÁUDIA M. S. CATTANI AOKI pela amizade, incentivo e auxílios oferecidos no Laboratório de Tratamentos de Superfícies.

A todos os amigos do Departamento de Engenharia de Materiais - FEM - UNICAMP, em especial ao Sr.SÉRGIO T. BUTTON e à Sra. JOZETI APARECIDA BARBUTI GATTI.

Agradeço, ainda, aos responsáveis pelas seguintes Instituições que durante a realização deste trabalho forneceram o apoio técnico e financeiro necessários:

COMPANHIA SIDERÚRGICA NACIONAL - CSN, que financiou este Projeto de Pesquisas.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho é estudar a possibilidade de utilização das técnicas de dissolução eletroquímica como método de qualificação dos depósitos galvanizados obtidos em linhas comerciais de galvanização. Esses depósitos são caracterizados pela presença de uma camada interna constituída de compostos Fe-Al (Fe_2Al_5 e FeAl_3) e uma camada externa de zinco com a composição do banho de zinco fundido. As técnicas eletroquímicas empregadas incluem a dissolução potenciodinâmica ($v = 1 \text{ mV/s}$) e a dissolução galvanostática ($i = 5 \text{ mA/cm}^2$). O eletrólito utilizado consiste de uma solução de NaOH 2,5 N. Observou-se, para esse eletrólito, que o processo de dissolução eletroquímica tem caráter seletivo, implicando, inclusive, num processo de transformação de fases (formação do composto FeAl) com a dissolução preferencial do elemento menos nobre da liga - Alumínio. Esse processo de dissolução seletiva tende a ser alterado, entretanto, com o aumento do conteúdo do alumínio presente na liga.

ABSTRACT

The main purpose of this research is to study the use possibility of electrochemical dissolution process as a method of qualify the galvanized coatings obtained in commercial plants. The characteristic of these coatings is the presence of an inner layer constituted of Fe-Al compounds (Fe_2Al_5 e FeAl_3) and an external layer constituted of zinc with the bath composition. The employed electrochemical techniques are the potentiodynamic dissolution ($v = 1 \text{ mV/s}$) and the galvanostatic dissolution ($i = 5 \text{ mA/cm}^2$). The electrolyte used is an NaOH solution - 2,5N. We observe, in this electrolyte, that the dissolution process is a selective dissolution one; because of this, it occurred a phase transformation (formation of FeAl) with the dissolution of the less noble metal - aluminium. The selective dissolution is eliminated with the increase of the aluminium content in the phase.

INDICE

CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	1
1.2 JUSTIFICATIVAS	1
1.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	5
 CAPITULO 2 - ESTRUTURA DO DEPÓSITO GALVANIZADO	 7
2.1 O PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO	7
2.2 A INTERAÇÃO $\text{Fe(s)}-\text{Zn(l)}$	9
2.3 A FORMAÇÃO E CONSTITUIÇÃO DO DEPÓSITO GALVANIZADO	12
2.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34
 CAPITULO 3 - INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO SOBRE A ESTRUTURA DOS DEPÓSITOS GALVANIZADOS	 38
3.1 INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DAS CAMADAS DE LIGA Fe-Zn	38
3.2 MECANISMO DE INIBIÇÃO DAS CAMADAS DE LIGA Fe-Zn PELO ALUMÍNIO PRESENTE NO BANHO DE GALVANIZAÇÃO	51
3.3 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	58
 CAPITULO 4 - TÉCNICAS DE DISSOLUÇÃO ELETROQUÍMICA - POTEN- CIODINÂMICA E GALVANOSTÁTICA	 61
4.1 ASPECTOS ELETROQUÍMICOS	61
4.2 DISSOLUÇÃO ELETROQUÍMICA DE DEPÓSITOS DE METAIS PUROS	70
4.3 DISSOLUÇÃO DE LIGAS	77
4.4 A TÉCNICA DE DISSOLUÇÃO GALVANOSTÁTICA	81

4.5	CONSIDERAÇÕES GERAIS	84
4.6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
CAPITULO 5 - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL		88
5.1	ANÁLISE EXPERIMENTAL	88
5.2	MATERIAIS	90
5.3	EQUIPAMENTOS	91
CAPITULO 6 - RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS		94
6.1	INTRODUÇÃO	94
6.2	ESTRUTURA DAS CHAPAS REVESTIDAS COM ZINCO PURO	94
6.3	AS CURVAS DE DISSOLUÇÃO POTENCIODINÂMICA PARA OS DEPÓSITOS DE ZINCO PURO	98
6.4	ESTRUTURA DAS CHAPAS REVESTIDAS COMERCIAIS	122
6.5	CURVAS DE DISSOLUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CHAPAS RE- VESTIDAS COMERCIAIS	124
6.6	SÍNTESE DOS RESULTADOS	150
6.7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
CAPITULO 7 - CONCLUSÕES		154
BIBLIOGRAFIA		156

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1) Objetivos

Os objetivos fundamentais desta pesquisa são:

- Estudar o processo de deposição de zinco pelo processo de imersão a quente (galvanização) dando ênfase à estrutura do depósito obtido para um banho de zinco puro fundido.

- Estudar o processo de galvanização industrial, no qual a chapa revestida é obtida pela passagem da chapa de aço em um banho de zinco fundido contendo em torno de 0,16%Al. Nesse caso a ênfase também é dada à estrutura do depósito obtido.

- Estudar os processos de dissolução eletroquímica de depósitos, procurando relacioná-los à estrutura desses mesmos depósitos utilizando técnicas complementares de análise tais como as técnicas de microscopia óptica e eletrônica, a análise qualitativa e quantitativa através de microsonda eletrônica e a análise por difratometria de raios-X.

- Estudar particularmente a possibilidade de utilização das técnicas de dissolução eletroquímica como método de qualificação dos depósitos galvanizados obtidos em linhas industriais de galvanização.

1.2) Justificativas

As chapas galvanizadas ou zincadas são produtos siderúrgicos planos fabricados por processo de imersão a quente ou por

eletrodeposição a partir de chapa de aço de baixo carbono, usualmente laminados a frio que recebe o revestimento de zinco ou ligas de zinco em uma ou ambas as faces⁽¹⁾.

As chapas de aço galvanizadas têm um extenso uso nos mais diversos campos da construção mecânica, da construção civil e da construção elétrica⁽²⁾, e são responsáveis pela utilização de grande parte do zinco usado para o processo de revestimento do aço visando a sua proteção contra a corrosão.

A utilização do zinco como revestimento protetor do aço satisfaz os seguintes requisitos exigidos de uma camada protetora: aderência do revestimento, proteção galvânica do zinco sobre o aço e grande resistência à corrosão do zinco em diferentes meios, mais especificamente em meio atmosférico⁽¹⁻²⁾.

O processo mais difundido de revestir aço com zinco é o processo de imersão a quente.

Na deposição do zinco sobre o aço pelo processo de imersão a quente (galvanização) as reações entre o ferro e o zinco irão determinar a estrutura e a composição desses revestimentos⁽³⁾. Assim torna-se importante estudar: a) a natureza das reações em diferentes condições; b) os fatores que modificam ou interferem sobre essas reações e c) a maneira de se controlar essas reações.

O depósito de zinco sobre aço obtido pelo processo de galvanização não é constituído apenas por zinco puro: dada às condições do processo de deposição (mais especificamente a temperatura de deposição - 450°C), o depósito é constituído de camadas de liga Fe-Zn as quais são responsáveis pela aderência do depósito além de auxiliarem na proteção contra a corrosão do aço

exercida pelo revestimento como um todo.

As camadas de liga formadas têm a seguinte denominação: fase gama, fase delta₁, fase zeta, fase eta (zinco com a composição. Essa constituição básica pode ser alterada por diversos fatores como temperatura do banho, tempo de imersão no banho, composição do banho e composição do aço.

O alumínio é um dos elementos de liga mais usados em banhos de galvanização, tendo funções bastante específicas, tais como: proporcionar aumento de brilho ao depósito, reduzir a oxidação atmosférica dos banhos de zinco e o mais importante, produzir depósitos dúcteis suprimindo o crescimento das camadas intermetálicas Fe-Zn que possuem características de fragilidade⁽⁴⁾. A característica de fragilidade das camadas Fe-Zn interferem na conformabilidade das chapas revestidas⁽²⁾ e por consequência alteram as propriedades dos produtos finais obtidos.

A presença do alumínio produz modificações na estrutura do depósito a qual passa a ter a seguinte composição⁽⁵⁾: uma camada de liga interna constituída por compostos intermetálicos Fe-Al, a saber: Fe_2Al_5 e FeAl_3 , e uma camada externa de zinco com a composição do banho de zinco fundido.

De uma maneira geral os estudos da estrutura dessas camadas fazem uso de técnicas como a microscopia óptica e eletrônica, análise qualitativa e quantitativa através de microsonda eletrônica, difratometria de raios-X e espectroscopia de elétrons Auger.

Entretanto, a técnica eletroquímica para análise de depósitos vem sendo introduzida com sucesso. BRAININA⁽⁶⁾ desenvolveu modelo

matemático para a dissolução de eletrodepósitos sobre substratos inertes. PICKERING⁽⁷⁾, por outro lado, vem utilizando a técnica eletroquímica para estudo de ligas binárias procurando conhecer particularmente o processo de dissolução envolvido em diferentes casos. GORENSTEIN⁽⁸⁾ estuda o processo de dissolução galvanostática de ligas eletrodepositadas Zn-Ni. GHESHUN - KRUTIKOV⁽⁹⁾ estuda os processos de dissolução galvanostática e potenciodinâmica de ligas binárias.

Analisando, então, a potencialidade da técnica de dissolução eletroquímica e a possibilidade de qualificar eletrodepósitos através das curvas E vs t (galvanostática) e E vs i (potenciodinâmica), procurou-se aplicar essas técnicas ao estudo de depósitos galvanizados; visto que, a partir da definição do processo de dissolução eletroquímica e associação com a estrutura do depósito obtém-se uma curva com boa reprodutibilidade conjuntamente a um processo de execução rápida, poder-se-ia então utilizar essas técnicas como método de qualificação de depósitos em laboratório de controle de qualidade da produção.

1.3) Referências Bibliográficas

- (1) ROSAS, W.R., Produtos Siderúrgicos Planos Revestidos, Material Didático do Curso "Siderurgia para não Siderurgistas", ABM, 26 - 30 de outubro 1987, Rio de Janeiro.
- (2) BRESQIANI F.^O, E., Conformação Plástica de Chapas de Aço Galvanizadas, Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para o Concurso de Livre - Docência, julho 1980.
- (3) HORSTMANN, D. - PETERS, F.K., The Reaction between Iron and Zinc, Proceedings of the 9th International Conference on Hot Dip Galvanizing, 1971, pp. 75-106.
- (4) SOUSKE, R., La Galvanisation à Chaud, Paris, Dunod, 1963, pp. 91-112.
- (5) UREDENICEK, M. - KIRKALDY, J.S., Mechanism of Iron Attack Inhibition Arising from Additions of Aluminium to Zn(Fe) during Galvanizing at 450°C, Z. Metallkunde, 64, (12), 899-910, 1973.
- (6) BRAININA, Kh. Z., The Electrodisolution of Metals from the Surface of an Inert Electrode - III, Elektrokimiya, 2, (9), 1000-1014, setembro 1966.
- (7) PICKERING, H.W., Characteristic Features of Alloy Polarization Curves, Corrosion Science, 23, (10), 1107-1120, 1983.
- (8) GORENSTEIN, A. - YUGUE, E.T., Dissolução Galvanostática de Ligas Eletrodepositadas de Zn-Ni - Potencialidade da Técnica, Anais do B^O CBECIMAT, UNICAMP, Campinas - SP, dezembro 1988, pp. 22-24.

(9) CHESHUN, A.V. - KRUTIKOV, P.G., Galvanostatic and Potentiostatic
Active Dissolution of Homogeneous Binary Alloys,
Elektrokhimiya, 24, (10), 1313-1318, outubro 1988.

CAPITULO 2

Estrutura do Depósito Galvanizado

2.1 - O processo de galvanização

A galvanização ou zincagem consiste na imersão de peças (chapas, perfis, tubos e fios) de aço em um banho de zinco fundido com a finalidade de se obter uma camada de revestimento resistente à corrosão.

Quando o ferro e o zinco reagem durante a galvanização, um revestimento é formado sobre a superfície do ferro; essa camada de revestimento é constituída de camadas de liga que correspondem às fases encontradas no diagrama de equilíbrio Fe-Zn⁽¹⁾.

Antes da imersão das peças no banho de zinco fundido, as mesmas sofrem um tratamento prévio⁽²⁾, incluindo as etapas de:

(a) Desengorduramento: a etapa de desengorduramento é fundamental pois a presença de substâncias gordurosas na superfície das peças prejudica a ação dos ácidos de decapagem; essa etapa deve ser seguida de uma lavagem cuidadosa para evitar a contaminação dos banhos seguintes.

(b) Decapagem: a decapagem destina-se a remover da superfície das chapas as carepas de laminação e outros óxidos que a recobrem.

(c) Fluxagem: a fluxagem tem por objetivo dissolver quaisquer impurezas, óxidos ou umidade remanescentes. Essa etapa consiste em envolver a peça a ser revestida com uma película fina de uma mistura de cloreto de zinco e amônia (fluxo). No momento da imersão da peça no banho de zinco fundido, a película de fluxo sublima-se, levando

com ela as impurezas dissolvidas. Existem dois métodos de fluxagem os quais definem o processo de galvanização como seco ou úmido. Na galvanização a seco, as peças ainda molhadas devido à lavagem após a decapagem são imersas numa solução aquosa de cloretos de zinco e amônia a frio ou a quente. As peças são então retiradas após alguns segundos e secas em uma estufa. Na galvanização úmida, a mistura de cloretos de zinco e amônia forma uma camada de sais fundidos na superfície do banho de galvanização formando um colchão que sobrenada o zinco fundido. As peças molhadas após a decapagem são introduzidas lentamente no banho de galvanização, atravessando a camada de sais fundidos. Essa camada de sais ao mesmo tempo que dissolve as impurezas superficiais absorve também a umidade residual.

d) Imersão no banho de zinco: após os tratamentos preliminares de preparação de superfície, as peças são imersas no banho de zinco fundido para obtenção do recobrimento. A cuba que contém o zinco irá determinar as dimensões das peças que podem ser galvanizadas. Normalmente, a cuba é de aço com baixo teor de carbono e silício para evitar um desgaste rápido da mesma. Também existem as cubas em material cerâmico: essa cuba é revestida internamente com material refratário constituído de blocos espessos de cerâmica sílico - aluminosas.

As chapas a serem galvanizadas podem, alternativamente ao descrito acima, sofrer um tratamento prévio em sua superfície totalmente diferente do processo convencional de zincagem, o qual se dá em duas etapas⁽³⁾:

1) oxidação da superfície,

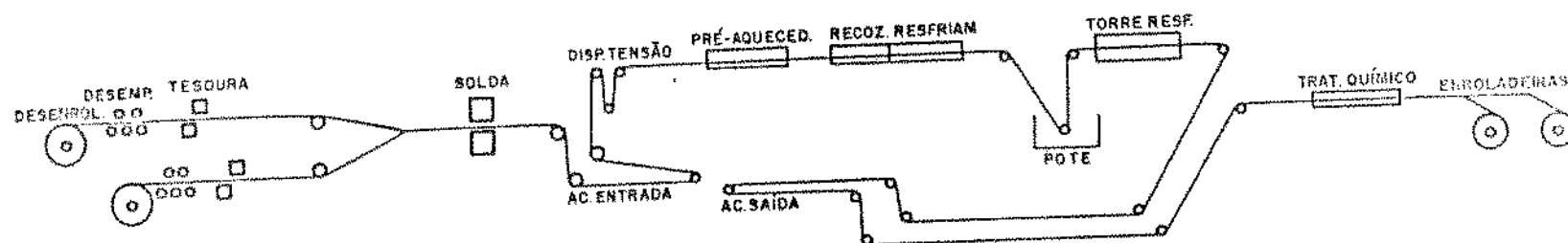
11) subsequente redução da superfície oxidada. A superfície é oxidada por meio de aquecimento em meio oxidante ou por meios químicos. Quando a oxidação por meio de calor é utilizada, é possível remover os lubrificantes da laminação e outros materiais combustíveis. Embora se obtenha uma superfície com variação no estado de limpeza, consegue-se uma superfície uniformemente oxidada. Na redução da superfície oxidada, os produtos da reação são gasosos e a qualidade da operação de redução é controlada pela composição da atmosfera e pela temperatura do forno.

Após as duas etapas descritas a superfície do metal base fica completamente preparada para receber o banho de metal fundido. A figura 2.1 mostra, simplificada, o arranjo esquemático de uma linha de zincagem contínua pelo processo Sendzimir, o qual se utiliza do tratamento de oxidação e redução para preparação da superfície da chapa a ser zincada.

2.2 - A interação $Fe-Fe-Zn$

As reações entre o ferro e o zinco são a base para todos os processos associados à deposição do zinco sobre o aço pelo método de imersão a quente, determinando a estrutura e a composição dos revestimentos⁽¹⁾. É importante conhecermos portanto: a) a natureza das reações em diferentes condições; b) os fatores que modificam ou interferem sobre essas reações e c) a maneira de controlar essas reações.

O zinco líquido reage com o ferro do substrato formando quatro diferentes compostos intermetálicos mostrados no diagrama de equilíbrio $Fe-Zn$ ⁽⁴⁾ (figura 2.2). Esses compostos são formados como



Nº1. TIPO SENDZIMIR COM RECOZIMENTO E LIMPEZA A FOGO.

Figura 21: Arranjo esquemático de uma linha de zincagem contínua pelo processo Sendzimir (3)

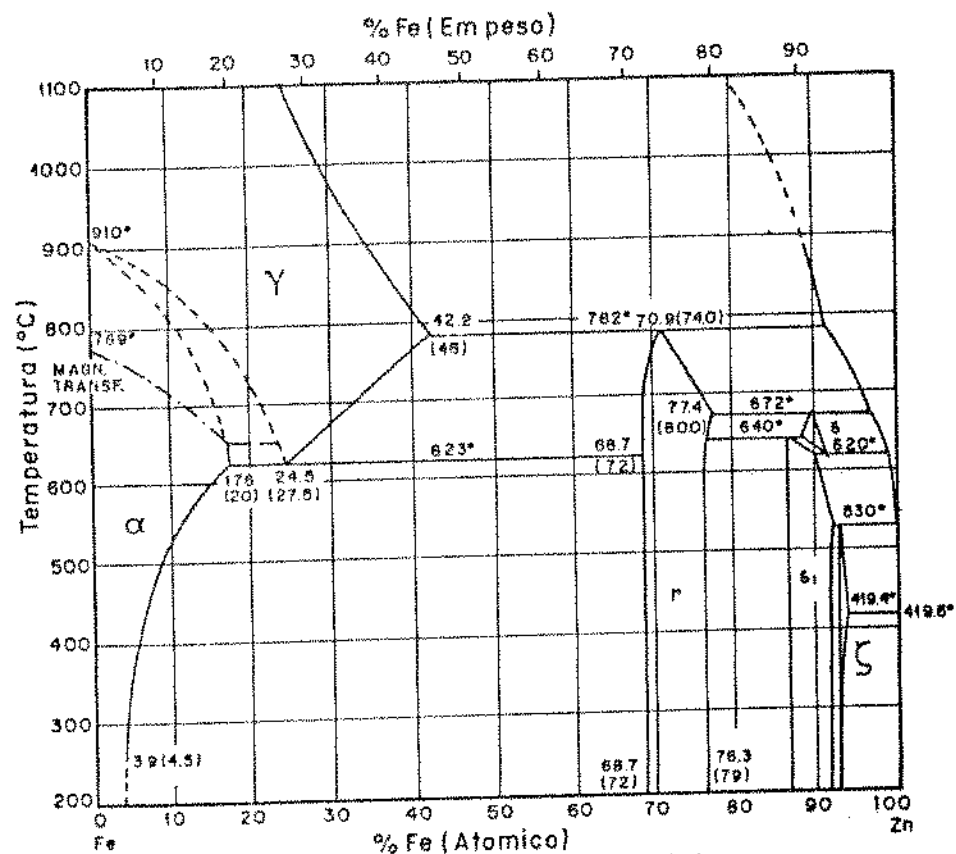
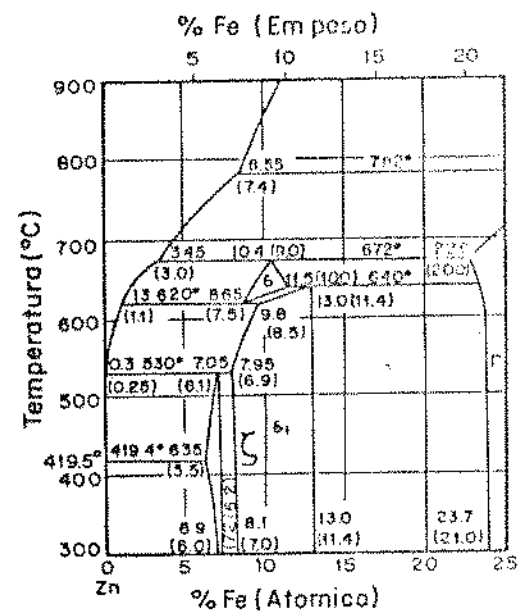


Figura 2.2: Diagrama de equilíbrio Fe-Zn (4)



camadas e chamados camadas de liga. Essas camadas crescem com o tempo de imersão da peça no banho de zinco fundido e têm a seguinte denominação: 1) fase gama, 2) fase δ_1 , 3) fase zeta, e 4) fase delta, na qual δ_1 é transformada em temperaturas acima de $(620 - 640)^\circ\text{C}$. Sobre essas camadas encontra-se uma camada de zinco puro (com a composição do banho) - fase eta.

Com relação à estrutura dessas camadas pode-se dizer que^(1,5):

(a) a fase gama possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado onde predomina o composto $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, contendo $(23,2 - 31,3)\text{at\%}$ de ferro;

(b) a fase δ_1 possui estrutura hexagonal, predominando o composto FeZn_7 , contendo $(8,1 - 13,2)\text{at\%}$ de ferro;

(c) a fase delta possui estrutura cristalina hexagonal, predominando o composto FeZn_7 , contendo $(8,1 - 11,5)\text{at\%}$ de ferro;

(d) a fase zeta possui estrutura cristalina monoclinica, predominando o composto FeZn_{13} , contendo $(7,2 - 7,4)\text{at\%}$ de ferro.

2.3 - A formação e constituição do depósito galvanizado

A constituição básica dos depósitos de zinco sobre aço obtidos pelo processo de imersão a quente foi descrita anteriormente, destacando-se o fato da camada total do depósito ser constituída das três camadas de liga: zeta, δ_1 e gama, além da camada eta correspondendo ao zinco puro (com a composição do banho).

Esses depósitos foram bastante estudados por diferentes pesquisadores⁽¹⁻³⁴⁾ que procuraram evidenciar a influência das seguintes variáveis sobre a estrutura e a espessura dos depósitos

obtidos: 1) temperatura do banho de zinco fundido, 2) tempo de imersão da peça no banho, 3) composição do banho de zinco fundido e 4) composição química do aço base. O conhecimento de todos esses fatores é importante, visto que, podem estar diretamente relacionados à proteção exercida pelo zinco sobre o aço que é a finalidade do revestimento galvanizado.

Estudando todos esses fatores também puderam observar que o depósito é ainda mais complexo que o descrito anteriormente.

Todos esses fatores destacaremos a seguir.

A - Influência da temperatura do banho e do tempo de imersão da peça no banho.

A.1) Estrutura dos depósitos galvanizados.

De uma maneira geral, as camadas de revestimentos galvanizados obtidas para temperaturas até 490°C são constituídas de camadas de liga compactas e bem aderentes formadas durante a reação do ferro sólido e zinco fundido. Essas camadas de liga incluem uma fina camada gama, interfaciando o ferro, seguida de uma espessa camada delta e por fim a camada zeta.

ONISHI et alii⁽⁸⁾ e ALLEN - MACKOWIAK⁽⁹⁾ demonstraram que durante a formação da camada de revestimento ocorre a difusão dos átomos de zinco em uma única direção através das camadas intermetálicas.

A respeito dessas camadas é interessante observar que as camadas de liga obtidas para galvanização do ferro puro são as mesmas observadas para chapas de aço galvanizadas para temperatura do banho abaixo de 490°C ⁽¹⁰⁾.

Com o aprofundamento dos estudos sobre as camadas de liga que constituem os depósitos galvanizados pode-se verificar outros detalhes relativos às camadas de liga que compõem esses depósitos.

Na faixa de temperatura entre 450°C - 490°C a camada de liga é constituída da camada zeta; da camada delta composta de uma região colunar (paliçada) e uma região mais compacta; em seguida estão presentes duas finas camadas entre delta e o ferro, ao invés da simples camada gama frequentemente citada.

Alguns pesquisadores estudaram essas duas camadas delta, (delta, paliçada e delta, compacta) e a dupla camada gama com maiores detalhes.

a) A camada gama.

Vários são os estudos sobre as reações $\text{Fe}(\text{a}) - \text{Zn}(\text{b})$ (8,11-13) nos quais é descrito o fato de se observar entre as camadas delta e o ferro duas finas camadas ao invés da camada gama, simplesmente.

HERSHMAN⁽¹¹⁾ observou que essa "dupla camada gama" ocorre em todos os depósitos formados sobre ferro puro.

ONISHI⁽⁸⁾ também identificou a dupla camada gama; essa camada é dividida em fase gama e fase gama₁ por um salto na concentração de ferro; de acordo com o pesquisador a camada gama₁ pode ser uma nova fase visto que possui interface distinta e uma composição fora do equilíbrio da fase gama, considerando-se o diagrama de equilíbrio convencional.

BASTIN et alii⁽¹²⁾ estudaram particularmente a dupla camada gama, dando especial atenção à camada gama₁. Utilizando experimentos

de difusão no estado sólido para o par Fe-Zn (coloca-se em contato duas lâminas de metais e/ou ligas, efetuando-se o recozimento desses "pares de difusão" em diferentes temperaturas, e após o processo de interdifusão determinar a curva concentração - penetração para cada temperatura) os pesquisadores notaram que em certas circunstâncias aparece, além das camadas de liga conhecidas, gama, δ_1 , zeta, uma quarta camada entre as camadas gama e δ_1 . Quando os pares Fe-Zn foram recozidos a 380°C durante curto tempo (1 hr a 4 hr) observou-se na zona de difusão a sequência gama, δ_1 , e zeta. Num recozimento subsequente (7 hr), entretanto, houve a nucleação de uma quarta camada entre gama e δ_1 , denominada γ_1 . Com o aumento do tempo de recozimento a camada γ_1 cresce com o sacrifício da camada gama que eventualmente desaparece.

A análise de microdureza indica que γ_1 possui a maior dureza entre as camadas de liga (Tabela 2.1).

Análises por microsonda mostraram que a 380°C a camada γ_1 contém cerca de 20at% de ferro e com isso sua formulação pode ser $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$. A figura 2.3 apresenta a região modificada do diagrama de equilíbrio.

O padrão de difração obtido para γ_1 contém um grande número de linhas, essencialmente todas as linhas que se encontra para a fase gama; o padrão de difração de raios-X indica que a fase γ_1 pode ser indexada para uma célula c.f.c. com parâmetro de rede igual a $17,963\text{\AA}$ comparativamente a $8,95\text{\AA}$ da fase gama.

b) A camada δ_1 .

ALEEN - MACKOWIAK⁽¹³⁾ analisando as camadas δ_1 , paliçada e

Tabela 2.1: Valores de microdureza Vickers (carga 25 g)
para os vários compostos do sistema Fe-Zn⁽¹²⁾.

Composto	Microdureza (kgf / mm ²)
Fe	104
Gama	326
Gama ₁	505
Delta	358
Zeta	208
Zn	52

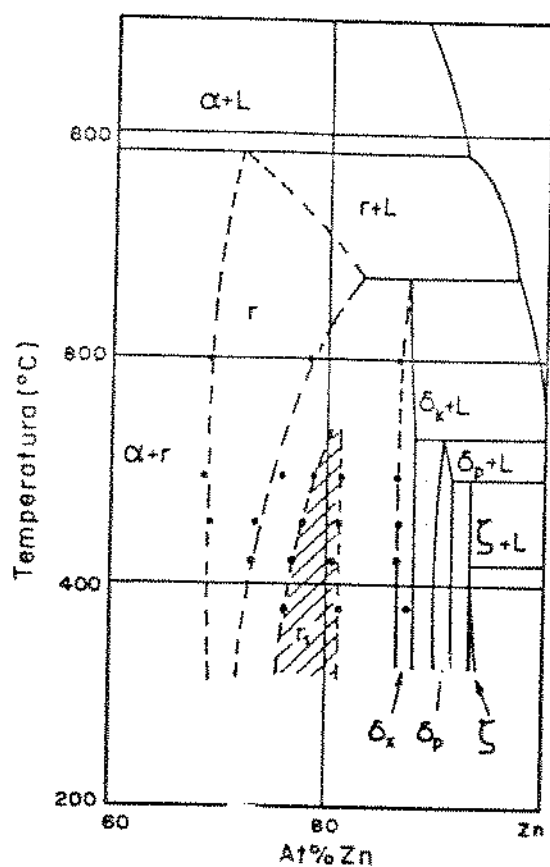


Figura 23: Parte do diagrama de equilíbrio Fe-Zn modificado por BASTIN (12)

- Resultados obtidos por BASTIN (12)
- Resultados obtidos por GHONIEM-LOHBERG (15)

δ_1 compacta observaram que o padrão de difração obtido para ambas as camadas são praticamente idênticos, sendo observadas somente pequenas diferenças relativas aos parâmetros do reticulado cristalino; também observaram que não há uma interface definida entre essas camadas como a que se encontra entre as camadas δ_1 paliçada e gama; os autores também investigaram as propriedades químicas e algumas propriedades físicas dessas camadas, notando diferença bem definida entre as mesmas.

GELLINGS⁽¹⁴⁾ também estuda a camada δ_1 de uma forma mais particularizada; o autor também observa que essa camada pode ser subdividida em duas camadas com morfologias distintas: uma mais interna formando uma camada compacta (δ_{1k}) e outra mais externa consistindo de cristais colunares (δ_{1p}).

GELLINGS⁽¹⁴⁾ observou através de resultados de microanálise, para aços galvanizados isentos de silício, um salto no conteúdo de ferro ao se atravessar a interface δ_{1p} - δ_{1k} de 10at% de ferro para 12at% de ferro. Esses resultados são razoavelmente concordantes com o diagrama de equilíbrio proposto por GHONIEM - LOHBERG⁽¹⁵⁻¹⁶⁾ mas não com SCHRAMM⁽¹⁷⁾ que propõe uma mudança gradual na concentração de ferro ao longo de toda a camada δ_1 .

De acordo com os estudos de GHONIEM - LOHBERG δ_{1p} e δ_{1k} são fases distintas sendo que na temperatura de 450°C δ_{1p} contém (8,7 - 10,0)at% Fe e δ_{1k} contém (12,9 - 13,4)at% Fe. Também afirmam que a máxima temperatura de equilíbrio para δ_{1p} é 530°C, de forma que acima dessa temperatura somente δ_{1k} e gama permanecem como fases estáveis (a temperatura máxima para estabilidade de zeta é 495°C).

ONISHI et alii⁽⁸⁾ estudaram a estrutura e a cinética de crescimento das camadas intermetálicas Fe-Zn, utilizando corpos-de-prova de ferro eletrodepositados com zinco e posterior recozimento. Dentre os vários resultados obtidos encontram-se alguns relativos à camada δ_1 . Puderam observar que há um salto na concentração de ferro entre as camadas δ_{1p} e δ_{1k} , entretanto, afirmam que ambas possuem a mesma estrutura cristalina, visto que a interface entre as duas camadas é extremamente obscura; além disso, as duas camadas estão na faixa de composição de equilíbrio da fase δ_1 .

BASTIN et alii⁽¹⁸⁾ realizaram um estudo particular sobre a camada δ_1 do sistema Fe-Zn, com o objetivo de determinar se as duas regiões, δ_{1k} (parte rica em ferro) e δ_{1p} (parte rica em zinco) são regiões distintas no diagrama de equilíbrio Fe-Zn, segundo afirmam alguns autores^(11,13,19,20). Essa investigação tem como origem um estudo sobre a textura da camada δ_1 , o que levou BASTIN⁽²¹⁾ a resultados discordantes daqueles obtidos por GHONIEM - LOHBERG⁽¹⁵⁾ (Figura 2.4).

Os estudos de BASTIN⁽¹⁸⁾ utilizaram a determinação dos parâmetros de rede como técnica de estudo da camada δ_1 , além da microanálise.

Com os resultados obtidos BASTIN propõe uma modificação ao diagrama de equilíbrio proposto por GHONIEM - LOHBERG⁽¹⁵⁾ (Figura 2.4).

A análise dos parâmetros de rede relacionados à temperatura de equilíbrio dos cristais δ_1 e sua composição são apresentados na figura 2.5.

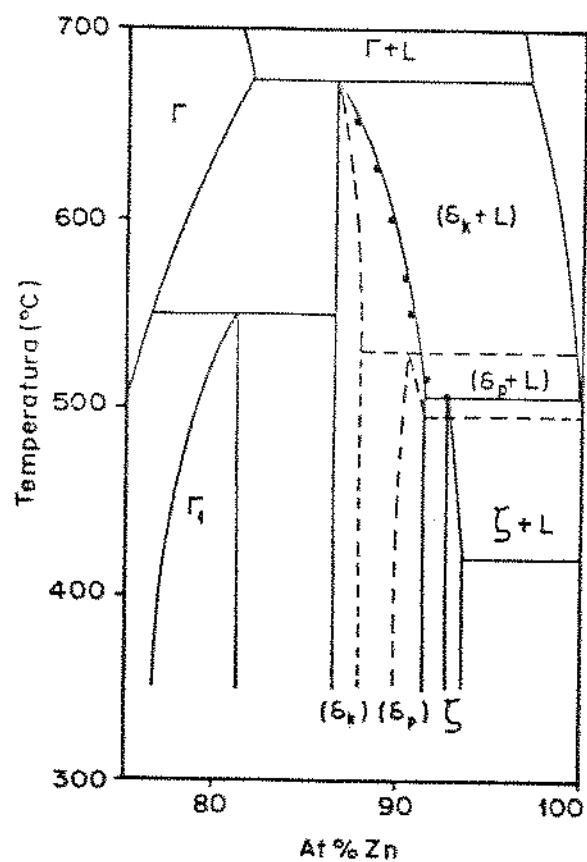


Figura 2.4: Parte do diagrama de equilíbrio Fe-Zn modificado por BASTIN (18)
 ---- Modificação proposta por GHONIEM-LOHBERG (15)
 Resultados obtidos por BASTIN (18)

(a)

T (°C)	Composição at. %Fe	a in 10 ⁻¹⁰ m	c in 10 ⁻¹⁰ m	c/a	Volume da célula unitária 10 ⁻³⁰ m
515	8.20	12.8007	57.303	4.4766	8132
550	9.30	12.8098	57.161	4.4623	8123
570	9.60	12.7940	57.056	4.4596	8088
600	10.25	12.8066	57.013	4.4518	8093
625	11.38	12.8094	56.997	4.4496	8099
650	12.10	—	—	—	—
650	13.13	12.7738	56.957	4.4589	8049

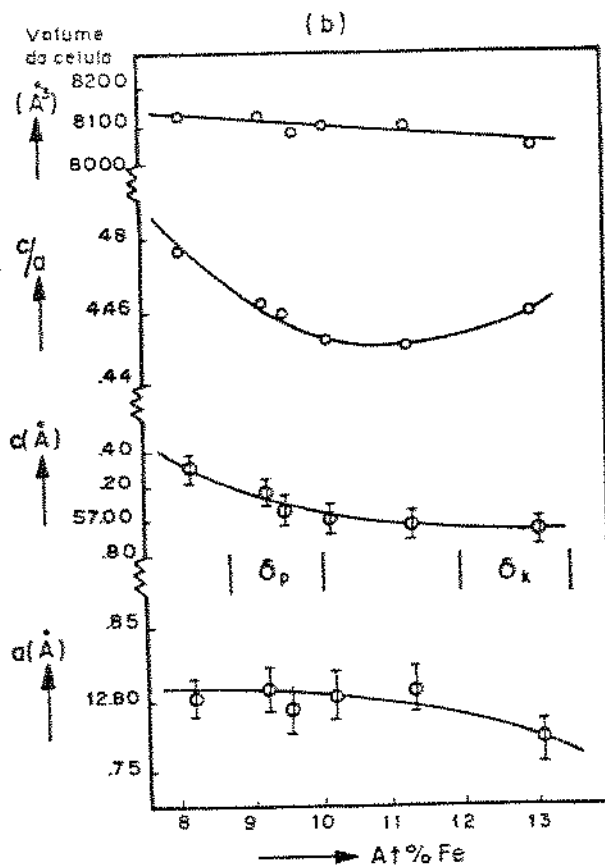


Figura 25: Resultados obtidos para os parâmetros de rede dos cristais 6. (18)

Segundo os autores esses resultados mostram apenas pequenas variações nos parâmetros de rede em relação à composição, especialmente para o parâmetro "a", o que certamente não indicaria uma descontinuidade, a qual seria esperada ao se atravessar um campo de duas fases⁽¹⁸⁾.

Apesar dos pesquisadores não terem encontrado quaisquer evidências para afirmar que o campo δ_1 seja dividido em regiões distintas δ_{1p} - δ_{1k} ainda deixam algumas perguntas sem resposta: 1) diferença de dureza entre δ_{1p} e δ_{1k} ; 2) comportamento distinto relativo à difusão; 3) diferentes respostas ao ataque metalográfico. De acordo com esses pesquisadores as respostas podem estar relacionadas às diferenças morfológicas entre as duas regiões.

TAVAKOLI⁽²²⁾ também estudou particularmente a camada δ_1 , dando ênfase à sua formação e crescimento utilizando diferentes velocidades de resfriamento dos depósitos obtidos. Com esse estudo concluiu que a fase δ_1 é formada e cresce durante o resfriamento, após a remoção das peças do banho de zinco fundido.

A.2) Cinética do processo de galvanização

De uma maneira geral, a velocidade de crescimento dos depósitos de zinco sobre ferro obtidos pelo processo de imersão a quente pode ser dividida em três faixas^(8,11,13,23,28): (1) parabólica inferior que engloba $450^{\circ}\text{C} < T < 490^{\circ}\text{C}$ com lei de crescimento (espessura vs tempo de deposição) aproximadamente parabólica; (2) linear para $490^{\circ}\text{C} < T < 530^{\circ}\text{C}$ com lei de crescimento linear e (3) parabólica superior para $T > 530^{\circ}\text{C}$ com lei de crescimento parabólica. Esses dados são válidos para o revestimento total, isto é, a camada de

zinco externa mais as camadas de liga. Entretanto, essas relações não são válidas para o crescimento das camadas de liga individuais. Esses aspectos serão discutidos a seguir com a apresentação dos resultados experimentais de diferentes pesquisadores.

BLICKWEDE⁽²⁹⁾ estudou através de técnica metalográfica depósitos galvanizados obtidos em diferentes condições de temperatura e tempo de imersão. Esse resultados foram plotados em escala logarítmica para ambas as coordenadas, espessura e tempo (Figura 2.6), verificando que para as camadas de liga individuais (gama, δ_1 , zeta) tinha-se como resultado - retas: dessa maneira a equação empírica que representa a velocidade de crescimento dessas camadas é:

$$y = k t^n \quad \text{onde}$$

y = espessura da camada de liga em questão;

t = tempo de imersão;

n, k = constantes (Tabela 2.2).

Embora essa lei matemática seja válida para o crescimento das camadas de liga individuais, o mesmo não se aplica à espessura total do depósito, pois não se obtém nesse caso uma reta no gráfico $\log y$ vs $\log t$. Com isso BLICKWEDE afirma que o crescimento da camada total do depósito é descrito por uma lei mais complexa que a apresentada anteriormente.

ALLEN - MACKOWIAK⁽¹³⁾ estudando a cinética do processo de galvanização obtiveram os seguintes valores para a constante n:
 $n_{\text{gama}} = 0,2$ e $n_{\text{total}} = 0,5$.

HERSHMANN⁽¹¹⁾ também procurou evidenciar a questão do crescimento da camada do depósito galvanizado. Em primeiro lugar o

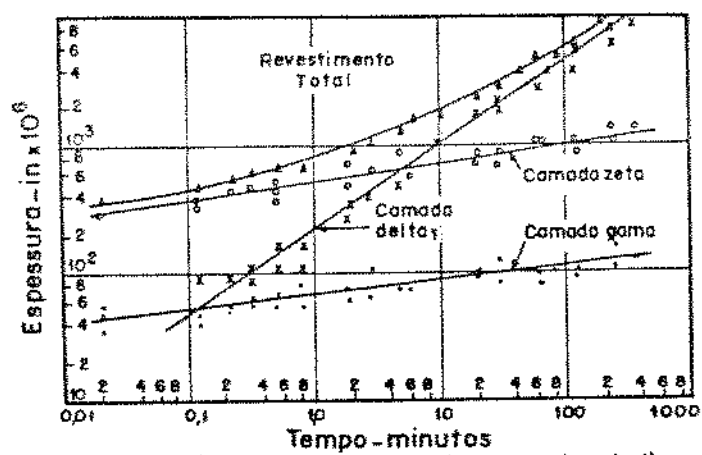


Figura 26: Variação da espessura das camadas de liga versus o tempo de imersão para $T = 840^\circ\text{F}$ (29)

Tabela 2.2: Valores das constantes k e n para cada camada de liga

Temperatura	Camada Gama		Camada Delta ₁		Camada Zeta	
°F	k	n	k	n	k	n
840	$8,29 \cdot 10^{-5}$	0,099	$2,63 \cdot 10^{-4}$	0,60	$5,37 \cdot 10^{-6}$	0,156
870	$5,93 \cdot 10^{-5}$	0,109	$3,11 \cdot 10^{-4}$	0,63	$6,31 \cdot 10^{-6}$	0,280
900	$1,39 \cdot 10^{-5}$	0,216	$3,26 \cdot 10^{-6}$	0,64	-----	

autor confirma que para as temperaturas de 450°C , 490°C , 530°C e 550°C a cinética do processo obedece uma lei parabólica. Entretanto, observa-se que nenhuma das fases presente nessas temperaturas sofre um aumento de espessura de acordo com uma lei parabólica.

ONISHI et alii⁽⁸⁾ estudaram a estrutura e a cinética de crescimento de camadas intermetálicas Fe-Zn, utilizando corpos-de-prova eletrodepositados com zinco com posterior recozimento. A análise dos corpos-de-prova obtidos mostraram que as camadas intermetálicas não crescem de acordo com uma lei parabólica; o crescimento da camada total, entretanto, segue de forma aproximada uma lei parabólica.

ONISHI obteve os seguintes valores para as constantes n : $n_{\text{total}} = 0,43$; $n_{\text{delta1}} = 0,49$; $n_{\text{zeta}} = 0,36$ e $n_{\text{gama}} = 0,23$.

O autor propõe, ainda, a seguinte sequência para a formação do depósito:

- (1) formação de zeta,
- (2) formação de delta_1 ,
- (3) formação de gama,
- (4) rápido crescimento de delta_1 ,
- (5) formação da dupla camada gama,
- (6) formação de delta_{1k} e
- (7) rápido crescimento de delta_{1p} .

B - Influência da composição química do aço

A presença de determinados elementos químicos na composição do aço alteram as reações entre $\text{Fe}_{(s)} - \text{Zn}_{(l)}$ durante o processo de

galvanização.

HERSHMANN⁽²⁰⁾ descreve de maneira sucinta o efeito de alguns desses elementos químicos:

a) carbono: o efeito produzido pelo carbono é bastante dependente da forma na qual o carbono está presente. Para um aço contendo 0,88% C, galvanizado a 450°C, a velocidade de ataque do zinco sobre o ferro é aumentada em 5,5 vezes no caso de um aço perlítico lamelar, cerca de 4 vezes se o carbono está presente na forma de cementita globular e aproximadamente 10% em aço recozido e temperado.

b) silício: a ação do silício sobre a constante de velocidade parabólica ($T < 490^{\circ}\text{C}$) não é marcante: entretanto, a adição do silício em determinadas proporções abaixa a temperatura na qual se inicia o ataque regido pela lei linear. De acordo com um estudo de HORSTMAN⁽¹⁹⁾, para teores de silício entre 0,7% - 1,5% no aço, o ataque é linear para $T = 450^{\circ}\text{C}$; nessas condições facilita-se a obtenção de revestimentos espessos pelo aumento do tempo de imersão. Para teores de silício superiores ocorre uma reversão da tendência anterior, e para um teor de 4,8% Si a região de ataque linear é completamente eliminada, e as constantes de velocidade para a lei parabólica são ligeiramente menores.

c) fósforo: de acordo com o trabalho de HERSHMANN⁽²⁰⁾ os resultados referentes à ação do fósforo são bastante contraditórios. Segundo HORSTMAN⁽¹⁹⁾ um conteúdo de fósforo de 0,263% aumenta em 50% a constante de velocidade parabólica para $T = 450^{\circ}\text{C}$; um teor de fósforo de 0,046% não tem efeito prático significativo. SANDELIN⁽³⁰⁾ afirma que a ação do fósforo é dependente do conteúdo de silício

presente no aço e provoca a formação de revestimentos bastante espessos. DAESEN⁽³¹⁾ apresenta resultados que mostram a formação de camada de liga bastante espessa para galvanização do aço contendo 0,14% C e 0,15% P.

d) manganês: o manganês exerce efeito pouco significativo quando presente nas quantidades normais dos aços estruturais⁽²⁰⁾.

A ação desses elementos está associada segundo HERSHMAN⁽²⁰⁾, à estrutura do depósito obtido para diferentes condições de galvanização. Para explicar esses fatos HERSHMAN parte inicialmente das razões que levam à alteração da cinética de crescimento das camadas para diferentes temperaturas do banho de zinco fundido. A transição da lei de crescimento parabólica para a lei de crescimento linear parece estar associada ao comportamento da fase zeta. Na temperatura de 450°C a camada zeta é compacta e se forma sobre toda a camada delta, na temperatura de 490°C ela é formada de modo mais descontínuo possibilitando ao zinco penetrar entre os cristais zeta, reagindo diretamente com os cristais delta; esse fato resulta numa fragmentação de delta por mecanismo semelhante à uma corrosão-sob-tensão. A ação do silício presente no aço de modo a diminuir a temperatura na qual se inicia a cinética linear, estaria associada às alterações da camada zeta, num mecanismo similar ao descrito anteriormente.

RADEKER⁽²²⁾ et alii estudaram particularmente o efeito do carbono, silício e alumínio sobre a espessura dos depósitos galvanizados.

De acordo com esses pesquisadores, e analisando também outros trabalhos, a maneira mais efetiva de se controlar a espessura do

depósito está na manipulação das reações entre o ferro e o zinco. Dentro de certos limites a espessura do revestimento pode ser aumentada pelo aumento da temperatura do banho ou por um tempo de imersão maior da peça no banho. Entretanto, os técnicos procuram obter maiores espessuras de depósito sem utilizar um aumento substancial da temperatura do banho. Uma das possibilidades de se obter tais resultados seria a utilização de aços contendo silício como elemento de liga. De uma maneira geral, a espessura das camadas de liga, e portanto do revestimento aumentam com o aumento do conteúdo de silício presente no aço. Todas as camadas exceto o zinco puro sofrem aumento de espessura com o aumento do conteúdo de silício; devido ao forte crescimento da camada delta, os cristais zeta são empurrados em direção à superfície, a qual fica com aparência rugosa.

O uso de maiores temperaturas de banho e maiores tempos de imersão objetivando depósitos mais espessos é menos atrativo economicamente que o uso de aços contendo silício. RADECKER⁽³²⁾ procurou, então, determinar a condição mais favorável para a obtenção de depósitos mais espessos em chapas de aço na condição de galvanização contínua; nesse estudo concluíram que:

a) aços contendo silício produziram depósitos menos espessos comparativamente ao aço não acaimado para condições similares de galvanização. A razão de peso de revestimento para os aços isentos de silício e aços contendo silício variou entre 1:0,95 e 1:0,54; a galvanização de aços contendo silício não garante uma espessura maior de revestimento (Tabela 2.3).

b) aços com alto teor de carbono (0,15%) produzem um aumento de

Tabela 3: Influência do teor de silício presente no aço sobre o peso de revestimentos de zinco para diferentes temperaturas e tempos de imersão.

Composição				430°C						450°C						470°C						500°C						530°C					
Amostra				*30seg		45seg		60seg		30seg		45seg		60seg		30seg		45seg		60seg		30seg		60seg		30seg		60seg		30seg		60seg	
No.	C	Si	Al	g/m ²	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm
1	0.04	0	0	443	62	425	59	489	66	447	63	471	66	554	78	446	62	436	61	522	73	307	43	370	52	256	35	275	39				
2	0.06	0.16	0	390	55	404	57	450	63	388	52	425	59	494	69	364	51	365	51	397	56	312	44	378	53	287	40	320	45				
3	0.07	0	0.024	432	60	457	64	490	69	457	64	487	68	525	73	507	71	553	77	595	83												
4	0.06	0.19	0.043	371	52	425	59	454	64	396	55	436	61	465	65	393	55	418	60	471	66												
5	0.15	0	0	450	63	464	65	511	72	465	65	518	73	543	76	507	71	553	77	593	83	316	44	369	52	230	32	283	40				
6	0.21	0.29	0	404	57	425	59	464	65	400	56	443	62	518	73	390	55	407	57	511	72	299	42	397	48	228	32	283	40				
7	0.22	0	0.047	436	61	447	63	500	70	450	63	507	71	536	75	464	65	557	78	575	81												
8	0.20	0.31	0.092	371	52	397	56	487	68	407	57	461	65	515	72	407	57	457	64	540	76												

*Tempo de imersão

10% no peso do revestimento comparativamente a aços contendo 0,04%C a 0,07%C, para aços isentos de silício.

c) em todos os casos tempos de imersão longos produziram um efeito claro mas não pronunciado sobre o aumento da espessura do depósito. As seguintes razões foram obtidas para experimentos realizados em laboratório: para os tempos de imersão 30:45:60 segundos os pesos de revestimento foram 1:1,1:1,2.

d) na faixa de temperatura 430°C - 470°C o aumento da espessura do depósito foi insignificante.

e) no processo contínuo o melhor aumento de espessura foi obtido para temperatura igual a 480°C e tempos de imersão de 60 segundos, para aços isentos de silício.

SJOUKES⁽³³⁾ também estuda o efeito do silício sobre a cinética do processo de galvanização, observando que para aços contendo mais que 0,20% Si o crescimento do depósito será linear e como consequência a camada delta é convertida em camada zeta.

Esse tipo de depósito contém grandes cristais de zeta e pode ser relativamente espesso. Esse fato embora vantajoso com relação ao caráter protetor do depósito possui desvantagem por sua fragilidade.

O mesmo fenômeno descrito acima pode ser observado no caso de aços contendo mais que 0,045% de fósforo em combinação com um baixo teor de silício.

C - Influência da composição química do banho de zinco fundido

Os tipos de zinco mais comumente usados em galvanização são aqueles cujo teor de zinco é da ordem de 98,0% a 98,5% sendo o

restante constituído de 1,2% Pb a 1,6% Pb, 0,2% Cd a 0,5% Cd, 0,02% Fe a 0,05% Fe, correspondendo ao tipo ASTM B-6 e ao tipo comum da ABNT - EB - 302.

A ação desses elementos pode ser sintetizada nos seguintes pontos⁽²⁾:

a) ação do chumbo: a presença do chumbo no zinco, no seu teor de saturação (1,2% a 450°C) é útil, porque por um lado melhora a molhabilidade do aço pelo zinco fundido e por outro, tem efeito de aumentar a espessura do revestimento em relação ao zinco puro. O excesso de chumbo deposita-se no fundo e protege a cuba do ataque pelo zinco.

b) ação do ferro: a solubilidade do ferro no zinco, no limite de saturação é cerca de 0,02% a 450°C, sendo esse o teor que se encontra na camada eta do revestimento. Teores acima de 0,1% têm efeito prejudicial.

c) ação do estanho: a adição de estanho no zinco tem como tendência provocar um aumento de espessura das camadas de liga e da espessura total do revestimento, provocando uma diminuição da ductilidade.

d) ação do alumínio: os efeitos produzidos pela presença do alumínio no zinco são múltiplos e serão destacados em capítulo a parte; de uma maneira simplificada podemos descrever seu efeito do seguinte modo:

i) para baixos teores (na ordem de 0,01% Al) o alumínio provoca um aumento do brilho do revestimento sem outras modificações de estrutura ou propriedades.

ii) acima de certo teor, em torno de 0,03%, começa-se a notar uma

diminuição de espessura das camadas de liga do revestimento.

iii) acima de 0,1% as modificações da estrutura do revestimento aumentam com o desaparecimento das camadas de liga, redução sensível da espessura do depósito e melhora de sua ductilidade.

e) ação de outros elementos: o cádmio, o cobre e o antimônio presentes no banho de zinco nos seus teores normais, não têm efeito sobre a estrutura e as propriedades do revestimento obtido; para teores mais elevados pode provocar alterações de coloração e ductilidade.

2.4 - Referências Bibliográfica

- (1) HORSTMANN, D. - PETERS, F.K., The reaction Between Iron and Zinc, Proceedings of 9th International Conference on Hot Dip Galvanizing, 1971, pp. 75 - 106.
- (2) CABRAL, E.R. - MANNHEIMER, W.A., Galvanização - Sua Aplicação em Equipamento Elétrico, Ao Livro Técnico S/A, Rio de Janeiro, 1979, cap.1.
- (3) BRAGANÇA, L.R.B., A Produção de Chapas Zincadas na Companhia Siderúrgica Nacional, 1976.
- (4) HANSEN, M., Constitution of Binary Alloys, Mc Graw Hill, NY, 1958, pp.737 - 741.
- (5) MORRAL, F.R. - MILLER, E.P., X-Ray Analyses of Hot Galvanized Heat-Treated Coatings, Transaction of Metallurgical Society - AIME, 143, 158 - 162, 1941.
- (6) ROWLAND, D.H. - ROMIG, O.E., The Metallography of Galvanized Sheet Using a Specially Prepared Polishing Medium with Controlled pH, Transaction of American Society for Metals, 31, (4), 980 - 990, 1943.
- (7) ROWLAND, D.H., Metallography of Hot - Dipped Galvanized Coatings, Transaction of American Society for Metals, 40, 983 - 1005, 1948.
- (8) ONISHI, M., et alii, Formation and Growth Kinetics of Intermediate Phases in Fe - Zn Diffusion Couples, Transaction of Japan Institute of Metals, 15, 331 - 337, 1974.
- (9) ALLEN, G. - MACKOWIAK, I., The Application of the Inert - Marker Technique to Solid - Solid and Solid - Liquid Couples,

- Journal of the Institute of Metals, 91, 369 - 372, 1962-63.
- (10) KOGA, H. et alii, Reaction Between Solid Iron and Liquid Zinc, Transaction of Japan Institute of Metals, 20, 290 - 298, 1979.
- (11) HERSHMAN, A.A., Alloy Formation in Hot - Dip Galvanizing: Some Current Experiments, Proceedings of the 7th International Galvanizing Conference, 1967, 189 - 208.
- (12) BASTIN, G.F. et alii, A New Compound in Iron - Zinc System, Z. Metallkunde, 65, (10), 656 - 660, 1974.
- (13) ALLEN, G. - MACKOWIAK, I., A Study of the Influence of Various Intermetallic Iron - Zinc Layers on the Rates of Attack of Solid Iron by Liquid Zinc, Corrosion Science, 3, 87 - 97, 1963.
- (14) GELLINGS, P.J., Mechanism of the Reaction Between Liquid Zinc and Steel, Corrosion Science, 14, 507 - 509, 1974.
- (15) GHONIEM, M. A. - LOHBERG, A., Metall., 10, 1026, 1972, in ref. 14.
- (16) GHONIEM, M.A., Beitrag zur Aufklarung der Reaktionsvorgange zwischen Flussigen Zink und Festen Eisen, Thesis Berlin - 1972, in ref. 14.
- (17) SCHRAAM, M.J., Zeisch. Metallkunde, 30, 131, 1938, in ref. 5.
- (18) BASTIN, G.F. et alii, On the δ Phase in the Fe-Zn System, Z. Metallkunde, 68, (5), 359 - 361, 1977.
- (19) HORSTMANN, D., Proceedings of the 6th International Conference on Hot Dip Galvanizing, 1961, pp. 319 - 328, in ref. 20.
- (20) HERSHMAN, A.A., Alloy Formation in Hot - Dip Galvanizing: A Short Review, Proceedings of the 8th International

Galvanizing Conference, 1969, pp.3 - 29.

- (21) BASTIN, G.F. et alii, On the Texture in the δ (Fe-Zn) Layer Formed During Hot Dip Galvanizing, Z. Metallkunde, 67, (10), 694 - 698, 1976.
- (22) BORHAN - TAVAKOLI, A., Formation and Growth of the δ_1 Phase in the Fe-Zn System: part 1, Z. Metallkunde, 75, (5), 350 - 355, 1984.
- (23) DANIELS, E.J., Journal of the Institute of Metals, 46, 81, 1931, in ref. 13.
- (24) PUNGEL, W. et alii, Arch. Eisenhüttenwiss, 9, 301, 1935 - 1936, in ref. 13.
- (25) SCHEIL, E. - WURST, W., Z. Metallkunde, 29, 224, 1937, in ref. 13.
- (26) SCHEIL, E. - WURST, W., Z. Metallkunde, 30, 4, 1938, in ref. 13.
- (27) HORSTMANN, D., Proceedings of the 4th International Galvanizing Conference, 1956, in ref. 13.
- (28) BABLIK, H. - GOTZL, F., Korros. Metall., 17, 128, 1941, in ref. 13.
- (29) BLICKWEDE, D.J., Kinetics of Galvanizing, Journal of Metals, 807 - 808, Junho 1953.
- (30) SANDELIN, R.W., Wire - Wire Prod., 16, (10), 567 - 571, 574 - 580, 1941, in ref. 20.
- (31) DAESSEN, J.R., Galvanizing Handbook, NY., Reinhold Pub. Corp., 1946, in ref. 20.
- (32) RADEKER, W., et alii, The Effect of Carbon, Silicon and Aluminium in Rolled Steel on the Thickness of Hot Dip

Galvanized Coatings on Rolled Steel, Proceedings of the 8th International Galvanizing Conference, 1969, pp. 59 - 72.

- (33) SJOUKES, F., The Structure and Determination of the Structure of Zinc Coatings Applied by Hot Dip Galvanizing, Electroplating and Metal Finishing, 17 - 21, nov. 1974.

CAPITULO 3

Influência do Alumínio sobre a estrutura dos Depósitos Galvanizados

3.1- Inibição do crescimento das camadas de liga Fe-Zn

O alumínio é um dos elementos de liga mais usados em banhos comerciais de galvanização. Proporciona aumento de brilho no depósito, reduz a oxidação atmosférica dos banhos de zinco e o mais importante, produz depósitos dúcteis, suprimindo o crescimento dos intermetálicos Fe-Zn que possuem características de fragilidade⁽¹⁾. A eliminação das camadas de liga Fe-Zn pode ser alcançada pela adição de 0,1% Al a 0,3%Al em banhos normais de galvanização cuja temperatura de trabalho é igual a 450°C⁽²⁻⁷⁾.

Para estudar a influência do alumínio sobre os depósitos obtidos pelo processo de imersão a quente, SOUSKE⁽²⁻³⁾ realiza diferentes experimentos levando em conta a temperatura do banho, o tempo de imersão do corpo-de-prova no banho e a concentração de alumínio no banho como variáveis do processo.

Alguns resultados obtidos com esses experimentos são descritos a seguir:

a) Efeito do tempo de imersão do corpo-de-prova no banho

O peso do revestimento aumenta com o aumento do tempo de imersão do corpo-de-prova no banho mas essa tendência é revertida quando cessa a formação da camada zeta. Esse fato é ilustrado nas figuras 3.1-3.2 para chapas imersas num banho de zinco a 450°C contendo 0,0% Al e 0,1% Al, respectivamente.

b) Efeito da temperatura do banho

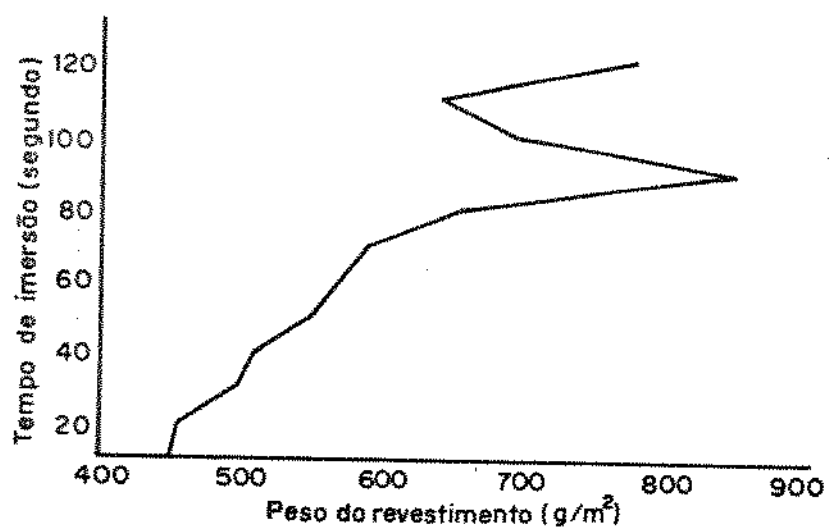


Figura 3.1: Variação do peso do revestimento com o tempo de imersão para banhos de zinco isentos de alumínio a 470 °C (2,3)

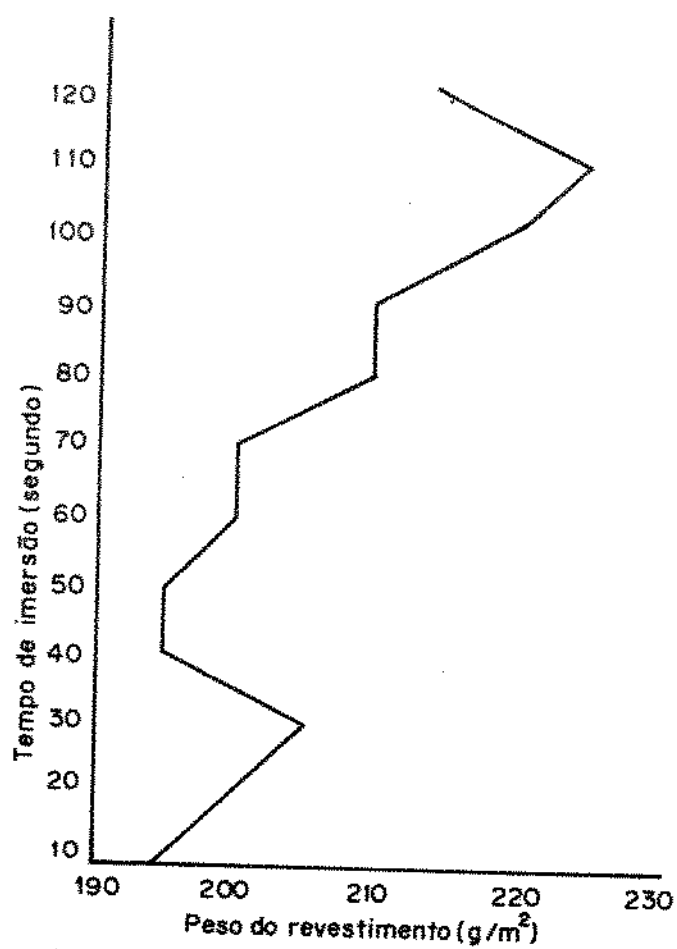


Figura 3.2: Variação do peso do revestimento com o tempo de imersão para banhos de zinco contendo 0,1% alumínio a 450 °C (2,3)

A variação do peso do revestimento com a temperatura - entre 440°C e 470°C - é mostrado na figura 3.3. O tempo de imersão em cada caso foi de 20 segundos.

No caso do banho de zinco contendo 0,1% Al, o autor considera que há pouca variação real do peso do revestimento com o aumento da temperatura, já que a variação observada encontra-se na faixa de limite de erro para o experimento.

c) Efeito do conteúdo de alumínio presente no banho

Na produção industrial são comuns os seguintes teores de alumínio no banho de zinco: 0,01%, 0,02%, 0,05%, 0,10%; assim sendo, SOUSKE trabalhou com esses teores de alumínio para estudar a influência desse elemento sobre o depósito final obtido.

De maneira geral o efeito observado para a adição de alumínio ao banho de zinco é o decréscimo da espessura (do peso) do revestimento com o aumento da concentração de alumínio. Entretanto um efeito oposto pode ser observado em certas condições como indicado na figura 3.4. Essa figura mostra que o peso máximo de revestimento é obtido para uma concentração de alumínio igual a 0,01% para corpos-de-prova galvanizados a 450°C durante 20 segundos. O efeito da variação da temperatura para essa concentração de alumínio é mostrado na figura 3.5 e comparado com as curvas para 0,0% Al e 0,02% Al.

O efeito do alumínio na redução da espessura com melhoria do brilho do depósito desaparece após um tempo de imersão acima de 2 minutos (inclusive). As figuras 3.6-3.7 mostram que após tempos de imersão prolongados o peso dos depósitos obtidos em banhos contendo alumínio podem, de fato, ser maiores que para revestimentos formados

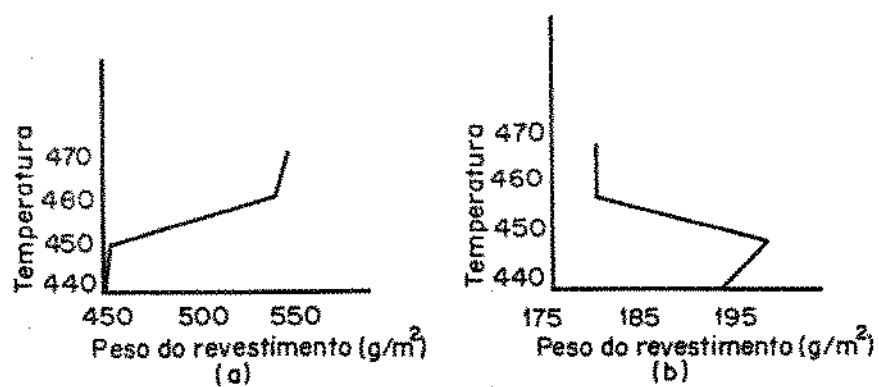


Figura 3.3: Variação do peso do revestimento em função da temperatura do banho de zinco: a) isento de alumínio b) 0,1% alumínio (2,3)

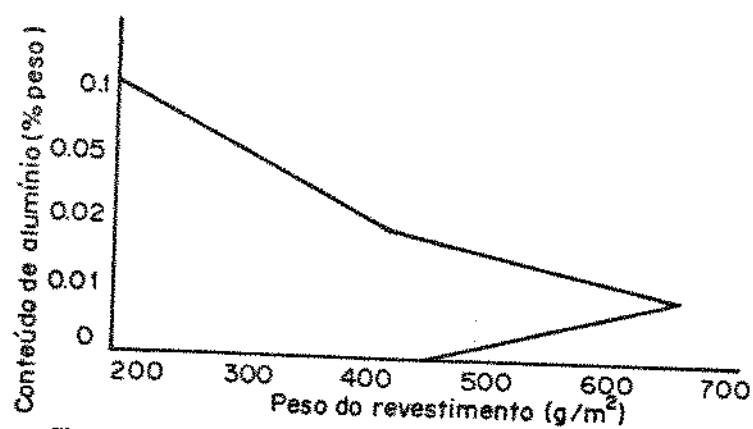


Figura 3.4: Variação do peso do revestimento em função do conteúdo de alumínio no banho de zinco para $T=450^{\circ}\text{C}$ e 20 segundos de imersão (2,3)

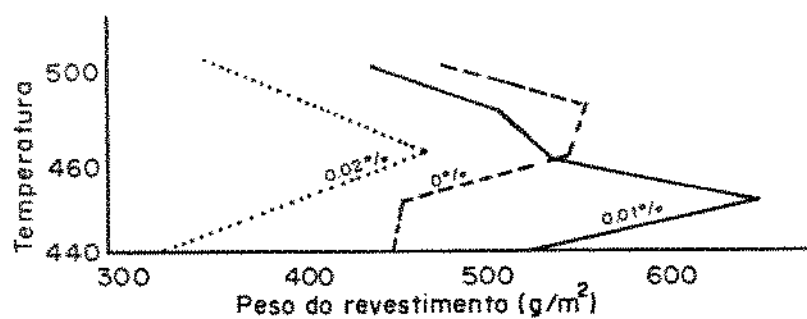


Figura 3.5: Efeito de pequenos conteúdos de alumínio presentes no banho de zinco sobre o peso do revestimento; tempo de imersão de 20 segundos. (2.3)

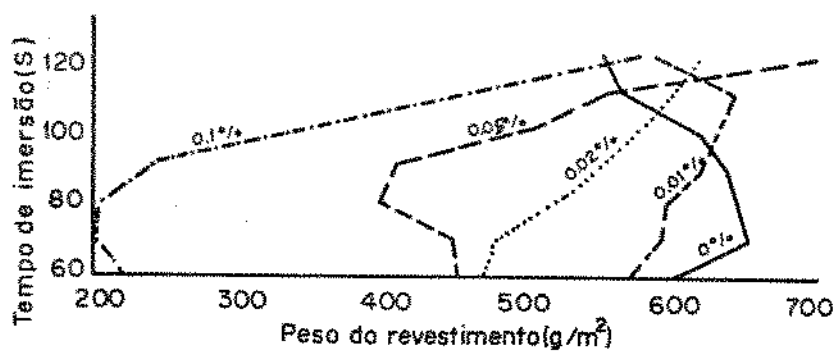


Figura 3.6: Efeito da adição de alumínio ao banho de zinco sobre o peso de revestimento para diferentes tempos de imersão e temperatura igual a 440 °C. (2,3)

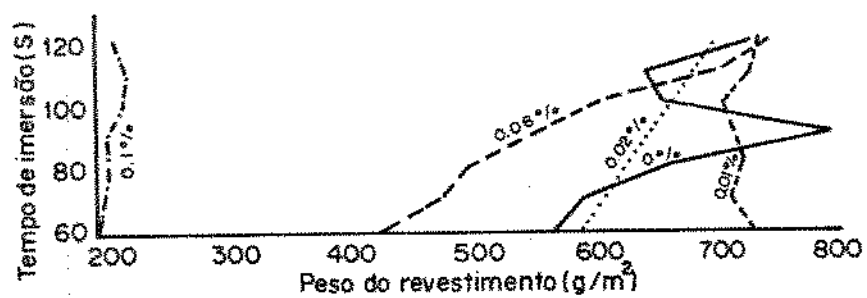


Figura 3.7: Efeito do conteúdo de alumínio presente no banho de zinco sobre o peso do revestimento para varios tempos de imersão e temperatura igual a 450 °C (2,3)

em banhos que não contenham alumínio.

Utilizando a técnica metalográfica SOUSKE⁽¹⁻²⁾ discute a estrutura dos depósitos obtidos para diferentes porcentagens de alumínio no banho de zinco fundido, analisando a formação da camada delta; essa camada é a principal responsável pela característica frágil dos depósitos galvanizados possuindo espessura que varia entre 30 μ m e 40 μ m.

i) 0,0%Al

Em banhos de zinco puro a camada delta aparece após 30 segundos de imersão à temperatura de 440°C; uma espessa camada delta pode ser encontrada mesmo para tempos de imersão iguais a 10 segundos para a temperatura de 450°C.

ii) 0,01%Al

Essa concentração de alumínio tem pouco efeito sobre a formação da camada delta. Para corpos-de-prova imersos por 20 segundos num banho a 500°C a camada delta é bastante regular e compreende a maior parte do depósito.

iii) 0,02%Al

A camada delta ainda é formada para banhos contendo 0,02% Al. Após 30 segundos de imersão em banhos a 440°C a camada delta compreende metade do depósito; mas para tempos de imersão iguais a 20 segundos e temperatura igual a 450°C ela é mais fina que a sua camada formada em condições similares em banhos isentos de alumínio.

iv) 0,05%Al

Para essa concentração de alumínio no banho há um efeito inibidor definitivo sobre a formação da camada delta; para temperatura igual a 440°C a camada delta começa a aparecer após um

tempo de imersão de 40 segundos: uma vez formada sua espessura aumenta com o tempo de imersão e com a temperatura do banho. Para a temperatura de 470°C a camada delta aparece após 10 segundos de imersão e para a temperatura de 500°C a camada delta compreende 50% do depósito para tempos de imersão superiores a 10 segundos.

v) 0,10%Al

A ação inibidora do alumínio é bastante marcante nesta concentração. A 440°C a camada delta é formada somente após um tempo de 110 segundos, não excedendo dois terços do total do depósito; os resultados para as temperaturas de 450°C e 460°C são similares, mas a camada delta aparece após 60 segundos de imersão no banho.

HORSTMANN⁽⁵⁾ levantou curvas experimentais com o objetivo de definir o período de inibição, isto é, o tempo no qual a formação de camadas espessas Fe-Zn pode ser suprimida, tendo como variáveis a concentração de alumínio e a temperatura do banho (Figura 3.8). A figura 3.8 mostra que o período de inibição aumenta com o conteúdo de alumínio no banho de zinco e decresce com a temperatura. Isso significa que acima de determinada temperatura a ação inibidora deixa de existir, havendo a formação de camadas Fe-Zn.

BORZILLO - HAHN⁽⁶⁾ analisando a microestrutura dos depósitos obtidos em banhos contendo de 0,2% Al a 0,3% Al observaram a ausência das camadas de liga Fe-Zn para depósitos obtidos em banhos a 430°C , 450°C e 470°C e tempos de imersão variando entre 20 segundos e 320 segundos. A ausência de camadas de liga Fe-Zn na interface com o substrato mostra que essas camadas são realmente inibidas em revestimentos contendo alumínio.

Embora, de uma maneira geral, o crescimento das camadas de liga

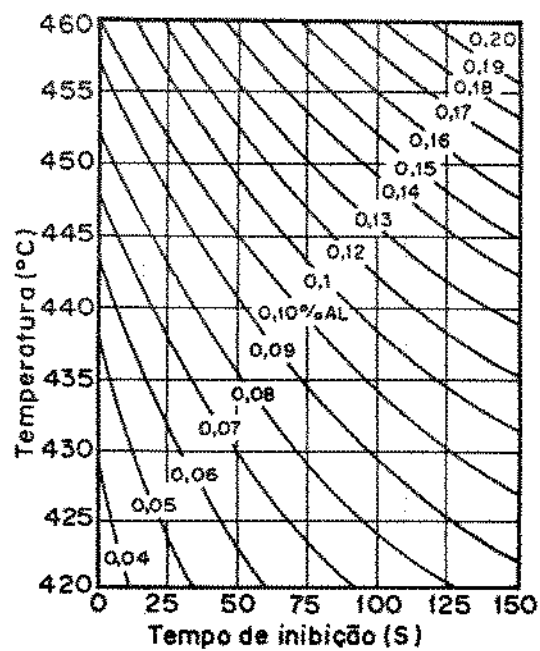


Figura 3.8: Efeito do alumínio sobre o tempo de inibição para o crescimento de camadas Fe-Zn em diferentes temperatura (5)

Fe-Zn seja suprimido nas condições de deposição acima, existem áreas de rápido crescimento localizado de camadas de liga Fe-Zn, onde houve quebra de inibição. Esse crescimento localizado depende da temperatura e do tempo de imersão, sendo mais intenso para maiores temperaturas e maiores tempos de imersão.

GHUMAN - GOLDSTEIN⁽⁷⁾ estudando a influência da quantidade de alumínio presente no banho de zinco fundido a 450°C observou que para banhos contendo 0,09% Al não ocorria a inibição da reação Fe-Zn. O depósito formado para tempos de imersão (igual a 3 segundos) continha as camadas convencionais. Entretanto para banhos contendo de 0,2% Al a 0,5% Al observou-se que o conteúdo desse elemento era suficiente para inibir o crescimento das camadas de liga Fe-Zn.

É importante observar também que para a temperatura estudada - 450°C o período de inibição é função do conteúdo de alumínio no banho. Maiores proporções de alumínio tendem a prolongar o período de inibição.

3.2 - Mecanismo de inibição das camadas de liga Fe-Zn pelo alumínio presente no banho de galvanização

De uma maneira geral, a formação das camadas de liga Fe-Zn é inibida pelo crescimento preferencial de um composto Fe-Al na interface Fe-Zn. O fato discutível refere-se à composição desse composto Fe-Al e o mecanismo inibidor do mesmo sobre a formação dos compostos intermetálicos Fe-Zn⁽⁵⁻¹⁷⁾. Esses fatos serão brevemente discutidos, visto que não são o ponto central desta pesquisa.

BABLIK⁽⁸⁾ e HAUGTON⁽⁹⁾ referem-se à formação de uma fina camada

do composto FeAl_3 a qual seria responsável pela inibição do crescimento das camadas de liga Fe-Zn. HUGHES⁽¹⁰⁾ relata que essa inibição é causada por uma fina camada do composto FeAl_3 contendo 16% Zn - 27% Zn.

HORSTMANN^(5,11) e BORZILLO⁽⁶⁾ concordam que há a formação de uma fina camada de composto Fe_2Al_5 sobre a superfície do ferro nos estágios iniciais da galvanização e essa camada seria responsável pela inibição das reações entre Fe(s)-Zn(l).

BORZILLO - HAHN⁽⁶⁾ procuraram estudar a estrutura da camada de depósito obtida em banhos contendo alumínio. A camada inibidora foi examinada com o microscópio ótico e eletrônico, por microsonda eletrônica e por difração de raios-X.

Através dessas técnicas puderam observar que a camada rica em alumínio não é uma camada de fase simples mas consiste de componentes de composições e estruturas diferenciadas: (1) uma camada muito fina que nem sempre é observada metalograficamente. Essa camada foi identificada como sendo essencialmente Fe_2Al_5 ; (2) nódulos e partículas que aparecem em vários pontos ao longo da camada anterior. As partículas e nódulos possuem coloração azul-acinzentada, e seu tamanho e frequência aumentam com o aumento da temperatura, tempo de imersão e conteúdo de ferro no banho.

BORZILLO - HAHN⁽⁶⁾ realizaram ensaios para definir a composição dessas partículas, evidenciando a presença de ferro - alumínio - zinco. Segundo os autores esse fato evidencia a presença de um composto ternário Fe-Zn-Al.

Através dessas observações os autores procuraram determinar o mecanismo de inibição do alumínio sobre a formação das camadas de

liga Fe-Zn: durante o período inicial de imersão, aproximadamente 20 segundos, a camada Fe_2Al_5 que é formada sobre a superfície do aço inibe o crescimento das camadas de liga Fe-Zn. Para longos tempos de imersão, o zinco do banho reage com a camada Fe_2Al_5 iniciando-se o aparecimento de partículas isoladas de cor azul-acinzentada e nódulos característicos da fase ternária. Conforme ocorre o crescimento dos nódulos, a fina camada protetora - Fe_2Al_5 - provavelmente começa a ser consumida.

Embora não haja total esclarecimento para os autores sobre a causa inicial da nucleação da fase ternária, o crescimento dessa fase está associado com a razão alumínio-ferro presente no banho, sendo que maiores teores de ferro favorecem a formação de nódulos da fase ternária. Com o aumento do tempo de imersão há a tendência de crescimento e coalescimento das partículas e nódulos da fase ternária formando, eventualmente, camadas pouco aderentes. Nesse estágio a camada Fe_2Al_5 é consumida de forma a expor o aço base ao banho de zinco fundido, resultando no crescimento localizado de compostos Fe-Zn.

GHUMAN-GOLDSTEIN⁽⁷⁾ também estudam a influência do alumínio sobre o mecanismo de formação dos revestimentos galvanizados.

Em seu estudo puderam observar que a estrutura dos depósitos formados em banhos contendo 0,25% Al a 450°C e tempo de imersão igual a 3 segundos consiste, essencialmente, de uma camada com a composição do banho e de uma fina camada de uma fase cinza-escuro na interface Fe-Zn. Essa última camada é responsável pela inibição da reação $Fe(s)-Zn(l)$. Utilizando a análise por microsonda eletrônica identificou-se essa camada como sendo um composto ternário Fe-Al-Zn,

contendo aproximadamente, 23% Fe- 13% Al- 64% Zn (em peso) - fase inibidora primária. Os padrões de difração de raios-X obtidos não indicaram a presença da estrutura Fe_2Al_5 . Entretanto algumas reflexões não puderam ser identificadas como fases conhecidas do sistema ternário Fe-Zn-Al.

As estruturas dos depósitos obtidos utilizando-se tempos de imersão de 5 segundos e 10 segundos são as mesmas observadas no caso anterior.

Para tempos de imersão mais longos a fase inibidora primária é atacada pelo banho, ocorrendo o crescimento de uma camada menos compacta constituída, ainda, de um sistema ternário Fe-Al-Zn - fase inibidora secundária. Esse crescimento aparece de forma localizada, podendo ser observado, por exemplo, no caso dos depósitos obtidos para tempos de imersão de 30 segundos em banhos contendo 0,25%Al a 450°C . Detectou-se que a fase inibidora secundária é mais rica em alumínio que a fase inibidora primária e é constituída por (33 - 36)%Fe - (24 - 30)%Al e (34 - 40)%Zn - em peso. Nesses casos também não foi observada a presença do composto Fe_2Al_5 .

Diversos outros experimentos são realizados pelos pesquisadores, variando-se a quantidade de alumínio no banho, a temperatura e o tempo de imersão, para os quais foi possível concluir que: para a temperatura de 450°C a inibição é inicialmente provocada por uma camada compacta de fase inibidora primária e depois pela fase inibidora secundária. Ambas as fases são compostos ternários Fe-Al-Zn não apresentando o composto Fe_2Al_5 . A quebra de inibição ocorre quando a fase inibidora secundária torna-se rica em alumínio e assume a estrutura mais estável do Fe_2Al_5 (0,25% Al a

450°C e 320 segundos de imersão), enquanto que os átomos de zinco em difusão reagem com o ferro iniciando o crescimento dos compostos convencionais Fe - Zn.

HARVEY - MERCER⁽¹²⁾ estudaram as camadas ricas em alumínio obtidas em linhas de galvanização de alta velocidade (450°C - 0,18% Al). A camada de liga obtida nessas condições possui espessura menor que 0,4µm, tornando difícil a utilização de técnicas como a microscopia ótica, difração de raios-X, e análise por microsonda eletrônica. As limitações dessas duas últimas técnicas deve-se ao fato da penetração e do diâmetro do feixe de raios-X serem maiores que a espessura da camada de liga. Em vista disso, utilizou-se como método de análise a microscopia eletrônica de transmissão e difração de eletrons, além da técnica de espectroscopia de absorção atômica.

Através da obtenção de réplicas das camadas de liga obtidas a partir de corpos-de-prova da linha normal de operação, os autores puderam verificar o seguinte: o padrão de difração obtido encontra-se, segundo os autores, em boa concordância com aqueles relativos ao composto Fe₂Al₅, mas evidências apresentadas por outros autores⁽⁶⁻⁷⁾ e a análise por microsonda eletrônica obtidas por HARVEY - MERCER⁽¹²⁾ indicam um sistema ternário Fe-Al-Zn. A microsonda eletrônica não apresenta resultados muito precisos devido à camada ser extremamente fina. Entretanto, a análise por espectroscopia de absorção atômica fornece resultados precisos e os dados obtidos mostraram que a camada rica em alumínio é definitivamente um sistema ternário Fe-Al-Zn. Sua composição varia frequentemente e depende, provavelmente, do nível de alumínio presente no banho. A composição da camada contínua está na faixa

(42 - 47)% Fe, (40 - 46)% Al e (10 - 15)% Zn - em peso. Os valores da quantidade de ferro são considerados um pouco elevados e os autores o atribuem ao ataque da base que ocorre durante a dissolução da liga ternária.

Para se certificarem dos resultados obtidos através da espectroscopia de absorção atômica, os autores separam alguns cristais a partir da escória e preparam o composto Fe_2Al_5 para comparação. Os padrões de difração obtidos para os compostos binário e ternário são bastante similares, e os autores atribuem a esse fato as controvérsias provenientes da interpretação dos espectros de raios-X.

Com os resultados desses ensaios e analisando a similaridade dos padrões de difração de raios-X entre o composto ternário e binário (Fe_2Al_5) os autores julgaram razoável definir o composto ternário como sendo essencialmente Fe_2Al_5 com alguns átomos substitucionais de zinco; assim, propõem que o sistema ternário poderia ser representado por $\text{Fe}_2\text{Al}_{(5-x)}\text{Zn}_x$. O valor de x para as amostras analisadas incluindo revestimento e escória estaria na faixa de 0,5 a 0,8.

MAKIMATTILA⁽¹³⁾ utilizando a técnica de espectroscopia de eletrons Auger define, assim como HARVEY - MERCER⁽¹²⁾, a camada intermetálica como sendo um composto ternário.

UREDNICEK - KIRKALDY⁽¹⁴⁾, tomando como base os trabalhos de CAMERON - ORMAY⁽¹⁵⁾ E KOSTER - GODECKE⁽¹⁶⁾, investigam o diagrama de equilíbrio Fe-Al-Zn e posteriormente propõem um mecanismo de atuação do alumínio para inibição do crescimento das camadas de liga Fe-Zn⁽¹⁷⁾.

De acordo com seu trabalho, a sequência regular de formação das camadas de liga Fe-Zn no processo de galvanização do ferro é inibida através da formação de camadas metaestáveis, consistindo das fases Fe_2Al_5 com alguma quantidade de zinco e FeAl_3 . Essas duas fases compreendem a maior parte da camada inibidora mas podem, ocasionalmente, serem acompanhadas da formação de partículas da fase FeAl_2 .

3.3 - Referências Bibliográficas

- (1) BRESCIANI F.^o, E., Conformação Plástica de Chapas de Aço Galvanizadas, Tese Apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para o Concurso de Livre Docência, julho 1980.
- (2) SOUSKE, R., La Galvanisation à Chaud, Paris, Dunod, 1963, pp. 91 -112.
- (3) SOUSKE, R., The Influence of Bath Temperature, Immersion Time and Aluminium Concentration on the Structure and Properties of Galvanized Coatings, Proceedings of the 6th International Galvanizing Conference, 1961, pp. 265 -275.
- (4) SEBISTY, J.J. - EDWARDS, J.O., The Influence of Aluminium, Lead and Iron on the Structure and Properties of Galvanized Coatings, Proceedings of the 5th International Galvanizing Conference, 1957, pp. 213 -226.
- (5) HORSTMANN, D., The Influence of Steel and Galvanizing Conditions on the Properties of Galvanized Sheet and Strip, Proceedings of the 7th International Galvanizing Conference, 1967, pp.146 - 166.
- (6) BORZILLO, A.R. - HAHN Jr., W.G., Growth of the Inhibiting Aluminium - Rich Alloy Layer on Mild Steel During Galvanizing in Zinc that Contains Aluminium, Trans. Amer. Soc.for Metals, 62, 729 -739, 1969.
- (7) GHUMAN, A.R.P. - GOLDSTEIN, J.I., Reactions Mechanisms for the Coatings Formed During the Hot Dipping of Iron in 0 to 10 pt. Al - Zn Bath at 450°C to 470°C, Metallurgical

Transactions, 2, 2903 - 2914, outubro de 1971.

- (8) BABLIK, H. et alii, The Causes of the Retarding Effect of Aluminium in Galvanizing Bath, Werkstoffe Korrosion, 2, 1963, 1951, in ref.7.
- (9) HAUGHTON, M.A., The Effect of Aluminium and Iron on the Structure of Galvanized Coatings, Proceedings of the 2nd International Galvanizing Conference, 1952, p. 59, in ref.7.
- (10) HUGHES, M.L., Proceedings of the International Galvanizing Conference, 1950, p. 31, in ref.7.
- (11) HORSTMANN, D., Arch. Eisenheuttenw, 27, 295, 1956, in ref.7.
- (12) HARVEY, G.J. - MERCER, P.D., Aluminium Rich Alloy Layers Formed During The Hot Dip Galvanizing of Low Carbon Steel, Metallurgical Transactions, 4, 619 - 621, 1973.
- (13) MAKIMATTILA, S.J., et alii, The Effect of the Intermetallic Layer on the Adherence of a Hot Dip Galvanized Coating, Scripta Metallurgica, 19, (2), 211 - 214, 1985.
- (14) UREDNICEK, M. - KIRKALDY, J.S., An Investigation of the Constitution of Iron-Zinc-Aluminium at 450°C, Z. Metallkunde, 64, (6), 419 - 427, 1973.
- (15) CAMERON, D.I. - ORMAY, M.K., The Effects of Agitation, Colling and Aluminium on the Alloying in Hot Dipping in Zinc, Proceedings of the 6th International Conference on Hot Dip Galvanizing, 1961, pp. 276 - 311.
- (16) KOSTER, W. - GODECKE, T., The Iron - Aluminium - Zinc Ternary System, Proceedings of the 8th International Galvanizing Conference, 1970, pp.129 - 139.
- (17) UREDNICEK, M. - KIRKALDY, J.S., Mechanism of Iron Attack

Inhibition Arising from Additions of Aluminium to Zn(Fe)
During Galvanizing at 450°C, Z. Metallkunde, 64, (12), 899 -
910, 1973.

CAPITULO 4

Técnicas de Dissolução Eletroquímica - Potenciodinâmica e Galvanostática

4.1) Aspectos eletroquímicos

A) Introdução⁽¹⁾

Uma maneira de se visualizar um experimento eletroquímico consiste em se observar a resposta de um sistema relativa à uma dada perturbação. Nesse caso, a célula eletroquímica é considerada uma "caixa preta" na qual uma certa função excitadora, por exemplo, um degrau de potencial, é aplicada e uma certa função resposta, por exemplo, variação de corrente com o tempo, é medida com todas as outras variáveis do sistema mantidas constantes.

Para um sistema onde se aplica um determinado potencial diferente do seu potencial de equilíbrio define-se a corrente i resultante como:

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (4.1)$$

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (4.2)$$

$$v = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad (4.3)$$

onde:

i = corrente em amperes

Q = carga em coulombs

t = tempo em segundos

N = número de moles eletrolizados

n = número de eletrons envolvidos na reação

F = constante de Faraday em amperes . segundo

v = velocidade de reação em moles/segundo

As reações de eletrodo são reações heterogêneas ocorrendo na interface eletrodo - eletrólito; sua velocidade depende da transferência de massa para o eletrodo e de vários efeitos de superfície, além das variáveis cinéticas comuns.

Devido ao fato das reações de eletrodo serem reações heterogêneas, suas velocidades de reação são normalmente descritas na unidade mol/segundo/unidade de área, ou seja:

$$v = \frac{j}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (4.4)$$

onde:

A = área exposta do eletrodo

j = densidade de corrente em amperes/cm²

B) As curvas i vs E ⁽¹⁾

As informações relativas às reações de eletrodo são frequentemente obtidas pela determinação da corrente como função do potencial (curvas i vs E) e determinada nomenclatura é associada a essas curvas.

O afastamento do potencial de eletrodo (ou potencial de célula) do seu valor reversível (ou de equilíbrio) pela passagem de correntes faradaicas é dito polarização. Quanto maior esse afastamento maior é a extensão da polarização, a qual é medida pelo sobrepotencial η que é o desvio do potencial do valor do potencial de equilíbrio:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (4.5)$$

São vários os fatores que atuam sobre a velocidade das reações de eletrodo do tipo:



a qual é composta por várias etapas as quais causam a conversão das espécies oxidadas O para a forma reduzida R também em solução.

Em geral a corrente (ou velocidade da reação de eletrodo) é governada pela velocidade de processos como:

a) transferência de massa: por exemplo, transferência das espécies O da solução para a superfície do eletrodo:

b) transferência de eletrons na superfície do eletrodo:

c) reações químicas que precedem ou se seguem à transferência de eletrons:

d) outras reações de superfície tais como adsorção, desorção ou eletrocristalização.

Quando se atinge um valor de corrente estacionária a velocidade de todas as etapas de reações são iguais. A magnitude dessa corrente é frequentemente limitada pela etapa mais lenta.

A uma dada densidade de corrente j estará associado um determinado sobrepotencial η . Esse sobrepotencial pode ser considerado como sendo a soma de diferentes termos associados às diferentes etapas de reação e podemos distingui-los como:

a) sobrepotencial de transferência de massa ou polarização por concentração:

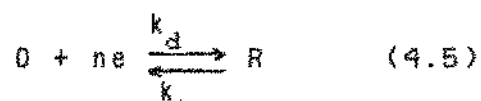
b) sobrepotencial de transferência de carga ou polarização por ativação.

c) A cinética das reações de eletrodo

A equação (4.4) estabelece a relação entre a velocidade de uma reação de eletrodo v e a corrente i .

Entretanto, a velocidade da reação é, decisivamente, função do potencial, e portanto, necessita-se de constantes de velocidade dependentes do potencial para uma descrição mais apurada da dinâmica de transferência de carga na interface eletrodo - eletrólito.

Para esse estudo vamos considerar a seguinte reação de eletrodo:



A reação direta se dá a uma velocidade v_d e que é proporcional à concentração da espécie oxidada O na superfície. A concentração de O a uma distância x da superfície no tempo t é $C_o(x,t)$; portanto, a concentração na superfície é $C_o(0,t)$ em moles/cm³. A constante de proporcionalidade entre a velocidade da reação direta e $C_o(0,t)$ é a constante de velocidade k_d :

$$v_d = k_d C_o(0,t) = \frac{i_c}{nFA} \quad (4.6)$$

onde:

v_d = velocidade da reação catódica em mol/s/cm²

k_d = constante de velocidade em cm/s

i_c = corrente catódica em amperes (A)

n = número de eletrons envolvidos

F = constante de Faraday em A.s

A = área do eletrodo em cm²

A reação inversa é descrita de forma análoga por:

$$v_l = k_l C_R(0,t) = \frac{i_a}{nFA} \quad (4.7)$$

onde:

v_l = velocidade da reação anódica em mol.s⁻¹.cm⁻²

i_a = corrente anódica em amperes (A)

As correntes i_c e i_a são componentes da corrente total do

processo. Assim, a velocidade global da reação é dada por:

$$v = v_d - v_l = k_d C_O(0,t) - k_l C_R(0,t) = \frac{i}{nFA} \quad (4.8)$$

e

$$i = i_c - i_a = nFA [k_d C_O(0,t) - k_l C_R(0,t)] \quad (4.9)$$

É importante observar que as concentrações das espécies O e R que participam das equações anteriores são relativas à interface eletrodo - eletrólito, a qual pode diferir da concentração presente na solução global. Assim o comportamento cinético dessas reações é fortemente influenciado pela diferença de potencial na interface eletrodo - eletrólito.

A equação (4.9) e equações dela derivadas são conhecidas de forma geral, como formulações de Butler - Volmer.

Para as reações de eletrodo, a diferença de potencial pode ser controlada e os valores de k_d e k_l que dependem dessa diferença de potencial são dados por:

$$k_d = k^0 \exp [-\alpha n f (E - E^{0'})] \quad (4.10)$$

$$k_l = k^0 \exp [(1-\alpha) n f (E - E^{0'})] \quad (4.11)$$

onde

k^0 = constante de velocidade padrão

α = coeficiente de transferência

E = potencial de eletrodo em volts

$E^{0'}$ = potencial formal padrão em volts

$$f = \frac{F}{RT}$$

para

F = constante de Faraday

R = constante geral dos gases em J/mol/K

T = temperatura absoluta em K

O significado físico da constante k° está relacionado à medida da facilidade com que ocorre a reação entre um par redox, ou seja, um sistema com valor de k° alto irá atingir o equilíbrio num tempo menor comparativamente a um sistema com valor de k° baixo.

Substituindo as equações (4.10) e (4.11) na equação da corrente global do processo (4.9) teremos:

$$i = nFAk^\circ \{ C_O(0,t) \exp [-\alpha n f (E - E^{\circ'})] - C_R(0,t) \exp [(1 - \alpha) n f (E - E^{\circ'})] \} \quad (4.12)$$

A equação (4.12) é extremamente importante pois o tratamento de qualquer problema referente a cinética de reações heterogêneas tem como base essa relação ou uma derivação da mesma.

No equilíbrio a corrente total i é nula, e nesse caso o potencial de eletrodo é baseado na concentração das espécies na solução como prevê a equação de Nernst.

A partir da equação (4.12) para $i = 0$ temos:

$$nFAk^\circ C_O(0,t) \exp [-\alpha n f (E_{eq} - E^{\circ'})] = nFAk^\circ C_R(0,t) \exp [(1 - \alpha) n f (E_{eq} - E^{\circ'})]$$

$$\text{ou} \quad \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = \frac{\exp [(1 - \alpha) n f (E_{eq} - E^{\circ'})]}{\exp [-\alpha n f (E_{eq} - E^{\circ'})]}$$

$$\text{ou} \quad \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = \exp [n f (E_{eq} - E^{\circ'})]$$

Como estamos considerando a condição de equilíbrio

$$\frac{C_O^*}{C_R^*} = \exp [n f (E_{eq} - E^{\circ'})] \quad (4.13)$$

onde

C^* = concentração dos íons em solução.

A equação (4.13) corresponde à forma exponencial da equação de Nernst:

$$E_{eq} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (4.14)$$

Nessa condição de equilíbrio, a corrente anódica é igual à corrente catódica e ambas são ditas corrente de troca i_o :

$$i_o = nFAk^o C_O^* \exp [-\alpha n f (E_{eq} - E^{o'})] \quad (4.15)$$

Elevando todos os lados da equação (4.13) ao expoente $-\alpha$ teremos:

$$\frac{C_O^*}{C_R^*}^{-\alpha} = \exp [-\alpha n f (E_{eq} - E^{o'})] \quad (4.16)$$

Substituindo (4.16) em (4.15) teremos

$$i_o = nFAk^o C_O^{*(1-\alpha)} \cdot C_R^* \quad (4.17)$$

Dividindo a equação (4.12) por (4.17) vamos obter

$$\frac{i}{i_o} = \frac{C_O(D,t) \exp [-\alpha n f (E_{eq} - E^{o'})]}{C_O^{*(1-\alpha)} \cdot C_R^{*\alpha}} \cdot \frac{C_R(D,t) \exp [(1-\alpha) n f (E - E^{o'})]}{C_R^{*(1-\alpha)} \cdot C_O^{*\alpha}} \quad (4.18)$$

ou

$$\frac{i}{i_o} = \frac{C_O(D,t)}{C_O^*} \exp [-\alpha n f (E - E^{o'})] - \frac{C_R(D,t)}{C_R^*} \exp [(1-\alpha) n f (E - E^{o'})] \frac{C_O^{*-(1-\alpha)}}{C_R^*} \quad (4.19)$$

ou ainda

$$i = i_0 \left[\frac{C_o(0,t)}{C_o^*} \exp(-\alpha n f \eta) - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} \exp[(1-\alpha) n f \eta] \right] \quad (4.20)$$

onde η = sobrepotencial

Essa equação é conhecida como equação corrente - sobrepotencial. O primeiro termo refere-se à componente catódica e o segundo refere-se à contribuição anódica.

O comportamento sobrepotencial - corrente previsto pela equação (4.20) está representado na figura 4.1.

A curva sólida mostra o comportamento da corrente total que é a soma das correntes i_c e i_a mostradas pela linhas tracejadas.

Para sobrepotenciais bastante negativos a componente anódica é desprezível. Para sobrepotenciais bastante positivos a corrente catódica é desprezível e a corrente anódica corresponde à corrente total.

Caminhando-se em ambas as direções a partir do potencial de equilíbrio (E_{eq}), observa-se um aumento rápido da corrente devido ao domínio do comportamento exponencial, mas a valores extremos de sobrepotencial (η) a corrente atinge um valor limite devido ao transporte de massa.

Algumas aproximações podem ser feitas a partir da equação (4.20).

No caso de sistemas onde há agitação da solução ou com fluxo de carga pequeno (baixas correntes), a concentração iônica na superfície eletrodo - eletrólito é praticamente a mesma da solução

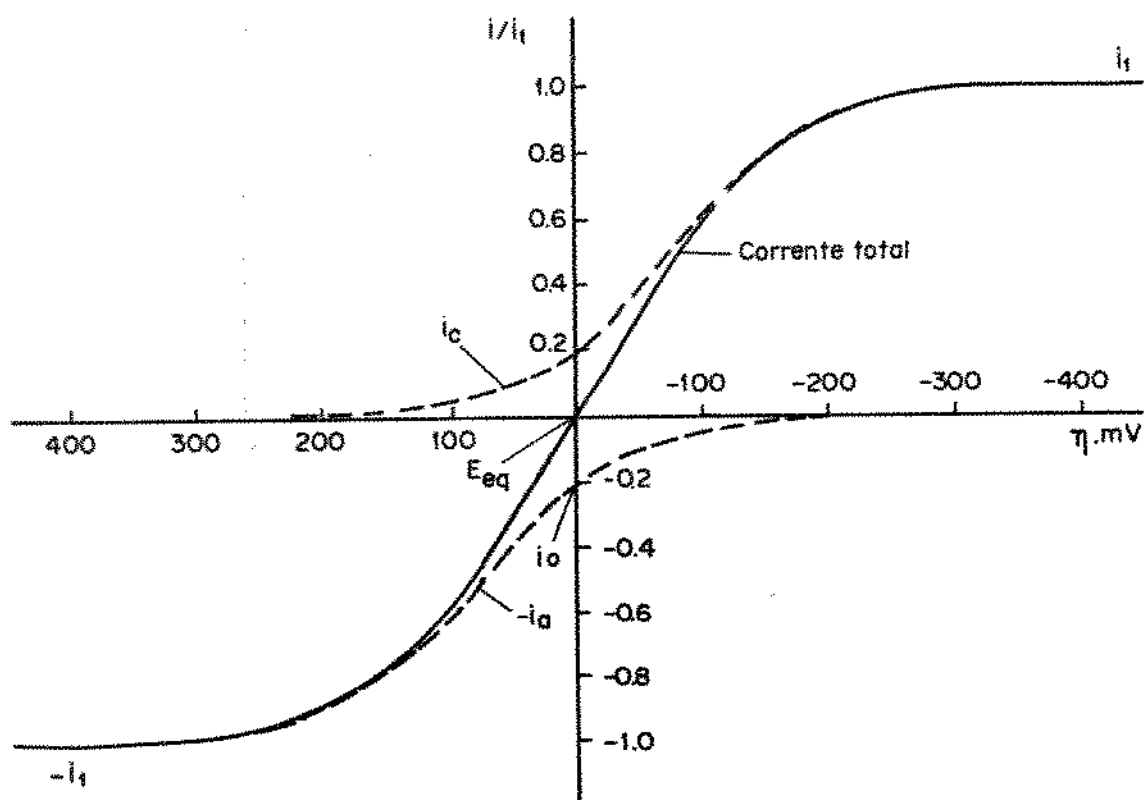


Figura 4.1: Curva corrente-sobrepotencial calculada a partir de: $\alpha=0,5$, $n=1$, $T=298K$,
 $i_{Le}=i_{La}=i_L$ e $i_o/i_L=0,2$ (1)

de forma que se elimina o problema da transferência de massa. Nessas condições a equação (4.20) passa a ter a seguinte forma:

$$i = i_0 [\exp(-\alpha n f \eta) - \exp(1-\alpha) n f \eta] \quad (4.21)$$

a qual é conhecida como equação de Butler - Volmer.

4.2) Dissolução eletroquímica de depósitos de metais puros

Dissolução Potenciodinâmica

Nos estudos sobre deposição eletroquímica, os pesquisadores estudam, em geral, o comportamento de eletrodos inertes completamente cobertos por uma substância eletroativa, e assumem que a atividade dessa substância é constante e igual à da fase pura correspondente. Entretanto, estudos experimentais sobre eletrodeposição a partir de soluções bastante diluídas mostraram que essa afirmação é incorreta quando o eletrodo não se encontra completamente coberto⁽²⁾.

Desconsiderando o mecanismo envolvido nos estágios iniciais da eletrodeposição, BRAININA⁽²⁾ introduz o termo a (atividade do depósito), empregando-o para caracterizar as propriedades do depósito. O termo a deve ser função da quantidade de substância depositada sobre o eletrodo (Q). Quando Q é grande, a tende à atividade do depósito puro (a_∞); quando Q é pequeno, a deve ser proporcional a a_∞ . A equação (4.22) seria uma equação a satisfazer ambas condições:

$$a = a_\infty [1 - \exp(-\gamma Q)] \quad (4.22)$$

onde γ = parâmetro

A quantidade de metal depositado Q é governada pelas condições do processo, e em muitos casos é proporcional à concentração de ions

C e ao tempo de eletrodeposição σ :

$$Q = k_d C \sigma \quad (4.23)$$

onde k_d = coeficiente de proporcionalidade

Dessa forma, o potencial de equilíbrio pode ser definido pela equação

$$E = E^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \ln [C f a_{\infty}^{-1} / (1 - \exp(-\gamma Q))] \quad (4.24)$$

Se $\gamma Q \ll 1$ então:

$$E = E^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \ln [a_{\infty} \gamma k_d / f] \pm \ln \sigma \quad (4.25)$$

Se $\gamma Q \gg 1$ então

$$E = E^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \ln [C f / a_{\infty}] \quad (4.26)$$

De acordo com a equação (4.25), quando Q é pequeno o potencial de equilíbrio é função do tempo de deposição e independente da concentração C . A equação (4.26) descreve o comportamento usual do potencial de eletrodo em equilíbrio com seus ions.

Para o estudo da dissolução anódica de metais eletrodepositados, BRAININA parte de um eletrodepósito sobre eletrodo plano inerte imerso em solução contendo excesso de eletrólito suporte, em repouso. Nessas condições, a dissolução segue a formulação de Butler - Volmer (4.12):

$$i = nFAk^{\circ} [a \exp \{(1-\alpha) nf (E + vt - E^{\circ'}) - \\ - C(D,t) \exp [-\alpha nf (E + vt - E^{\circ'})]\} \quad (4.27)$$

onde a concentração da espécie reduzida C_R foi substituída pela

atividade do metal eletrodepositado a para:

$$a = a_{\infty} (1 - \exp [-\gamma (Q_{in} - \int_c^t i \, d\tau)]) \quad (4.28)$$

onde

v = velocidade de varredura em volts/segundo

$E + vt$ = potencial aplicado no tempo (t) em volts

γ = fator de proporcionalidade em coulombs⁻¹

Q_{in} = quantidade de metal originalmente presente no eletrodo em coulombs.

$$i = \text{corrente em amperes para } i = nFAD \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (4.29)$$

$\int_c^t i \, d\tau$ corresponde à quantidade de metal que passa para a solução no tempo t .

A variação da concentração C dos ions M^+ na região próxima ao eletrodo pode ser descrita por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.30)$$

Substituindo a equação (4.29) na equação (4.27) teremos

$$D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = k^o [a \exp \{ (1-\alpha) nf (E + vt - E^o') \} - C(D,t) \exp \{ -\alpha nf (E + vt - E^o') \}] \quad (4.31)$$

Essa equação mostra que os processos anódico e catódico são controlados por difusão dos ions M^+ .

O primeiro termo da equação expressa a reação anódica e o segundo termo expressa a reação catódica. Quando a polarização anódica é suficientemente alta, o segundo termo da equação (4.30) pode ser desprezado.

A expressão (4.31) é a condição de contorno que aplicada à expressão (4.30) fornece a expressão que relaciona a corrente e o potencial durante a dissolução eletroquímica (voltametria).

Assim utilizando a expressão (4.31) como condição de contorno para a equação (4.30) e usando a equação (4.28) obtém-se:

$$i = nFAk^0 [a_{\infty} \{1 - \exp(-\gamma Q + \gamma \int_c^L d\sigma)\} \exp[(1-\alpha)nf(E + vt - E^{\circ'})]] \quad (4.32)$$

BRAININA⁽⁴⁾ resolve essa equação através da utilização de mudanças de variáveis e simplificações de forma a se obter:

$$\frac{i}{nFAk^0 a_{\infty}} = \frac{(e^{\gamma Q} - 1) \exp\left[\frac{A k^0 a_{\infty} RT}{\beta v} e^{\frac{\beta nF}{RT}(E - E^{\circ'})}\right]}{(e^{\gamma Q} - 1) \exp\left[\frac{A k^0 a_{\infty} RT}{\beta v} e^{\frac{\beta nF}{RT}(E - E^{\circ'})}\right] + \frac{\exp\left[\frac{\beta nF}{RT}(E + vt - E^{\circ'})\right]}{\exp\left[\frac{A k^0 a_{\infty} RT}{\beta v} e^{\frac{\beta nF}{RT}(E + vt - E^{\circ'})}\right]}} \quad (4.33)$$

onde

$$\beta = 1 - \alpha$$

$$Q = \frac{(nF)^2 A D C_0 vt}{RT\delta}$$

C_0 = concentração inicial dos íons em solução que serão depositados para a seguir serem dissolvidos

δ = espessura da camada de difusão na superfície do eletrodo.

A figura 4.2 apresenta a curva de dissolução eletroquímica calculada a partir da equação (4.33), na qual utilizou-se os

seguintes valores para os parâmetros da equação:

$$\begin{aligned} k^0 &= 10^{-8} \text{ cm/s} & \beta &= 0,5 & C_0 &= 0,15 \cdot 10^{-7} \text{ moles/cm}^3 \\ \gamma &= 10^4 \text{ coulombs}^{-1} & A &= 0,02 \text{ cm}^2 & v &= 0,1 \text{ V / s} \\ a_{\infty} &= 1 \text{ mol / cm}^3 & D &= 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s} & \delta &= 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \\ \frac{nF}{RT} vt &= 100 \text{ s} \end{aligned}$$

Podemos observar que a curva de dissolução descrita pela equação (4.33) apresenta um ponto de máxima corrente a qual está diretamente relacionada com a quantidade de carga dissolvida. Entretanto, não é possível obter o valor dessa corrente máxima através de uma solução analítica da equação (4.33); apesar disso pode-se utilizar algumas simplificações estudando-se dois casos particulares onde $\gamma Q \ll 1$ (filmes finos) e $\gamma Q \gg 1$ (filmes espessos).

Ao assumirmos a condição de $\gamma Q \ll 1$ a equação (4.33) passa a ter a seguinte forma:

$$\frac{i}{nFAk^0 a_{\infty}} = \gamma Q \exp \left[\beta \frac{nF}{RT} (E + vt + E^{0'}) \right] \exp \left(\frac{Ak^0 a_{\infty} RT}{\beta v} \right) \cdot \frac{\exp \left(\beta \frac{nF}{RT} (E - E^{0'}) \right)}{1 - \exp \left(\beta \frac{nF}{RT} vt \right)} \quad (4.34)$$

Essa equação permite obter a seguinte expressão para o valor da corrente máxima :

$$I_m = \frac{nF}{RT} \beta Q v \exp \left[\frac{Ak^0 a_{\infty} RT}{\beta v} \exp \left(\frac{\beta nF}{RT} (E_p - E^{0'}) - 1 \right) \right] \quad (4.35)$$

onde

E_p = potencial de pico correspondente ao ponto de máxima

corrente - i_m .

Para o segundo caso particular onde $\gamma Q \gg 1$, o termo da equação $(e^{\gamma Q} - 1)$ pode ser aproximado para $e^{\gamma Q}$ o que faz com que a equação (4.33) passe a ter a seguinte forma:

$$\frac{i}{nFAk^0 a_{\infty}} = \frac{\exp \left[\beta \frac{nF}{RT} (E + vt - E^{\circ'}) \right]}{1 + \exp \gamma Q \exp \left[\frac{Ak^0 a_{\infty} RT}{\beta v} \left(\exp \left(\frac{\beta nF}{RT} (E + vt - E^{\circ'}) \right) - 1 \right) \right]} - \frac{\exp \left[\beta \frac{nF}{RT} (E + vt - E^{\circ'}) \right]}{\exp \left(\frac{\beta v F}{RT} (E - E^{\circ'}) \right)} \quad (4.36)$$

A equação (4.36) permite obter a seguinte expressão para o valor máximo da corrente:

$$i_m = - 0,93 \frac{nF}{RT} \beta v Q' + 0,835 \frac{nF}{RT} Q \quad (4.37)$$

onde Q' é a intersecção entre a extensão da porção linear da curva i vs Q com o eixo das abscissas.

Em ambos os casos as equações são válidas para reações irreversíveis.

A partir dessas equações é possível observar que a dissolução eletroquímica de filmes metálicos finos é diretamente proporcional à quantidade de metal sobre o eletrodo ou à concentração do metal na solução. O potencial de pico correspondente é função dos parâmetros cinéticos da reação k^0 e β e da variação do potencial de eletrodo.

Pelas equações anteriores pode-se verificar que há uma proporcionalidade direta entre a corrente máxima de dissolução do metal do depósito da superfície do eletrodo inerte e a concentração dos ions desse metal em solução. Essa relação pode ser alterada com o aumento da concentração desses ions em solução. A corrente máxima

de dissolução aumenta linearmente com a concentração dos íons em solução quando essa concentração é alta.

Uma redução na constante de velocidade (k^0) para a reação de eletrodo desloca essas curvas no sentido positivo do potencial, enquanto que uma redução do coeficiente de transferência (β) para a reação reduz a abertura do potencial de dissolução. Os parâmetros k^0 e β não têm efeito sobre a forma e a posição das curvas de polarização quando o valor de k^0 é muito alto.

Essa relação se aplica à dissolução de filmes finos e filmes espessos, mas o intervalo dos potenciais de dissolução são muito mais estreitos no caso de filmes mais espessos comparativamente aos filmes finos; além disso, o braço descendente da curva de dissolução é mais verticalizado no caso dos filmes espessos.

O potencial de pico na curva de polarização para filmes finos é independente da concentração de íons metálicos na solução e da quantidade de metal sobre o eletrodo. Por outro lado, na condição de filmes espessos o potencial de pico é função dessas mesmas quantidades.

Em resumo, independentemente dos parâmetros k^0 e β , a curva de polarização para dissolução eletroquímica de um metal puro apresenta um valor de corrente máxima bastante definido: a magnitude dessa corrente é diretamente proporcional à quantidade de metal sobre o eletrodo e em certas condições à concentração de íons metálicos na solução, no caso de filmes finos. Para a dissolução de filmes espessos a corrente máxima de dissolução varia linearmente com a concentração dos íons metálicos em solução.

4.3) Dissolução de Ligas

As curvas de polarização de ligas e metais puros apresentam, em geral, características bem distintas. Essa diferença é notória quando há uma separação distinta entre os valores dos potenciais padrão dos componentes da liga, ou seja, nessas condições os sobrepotenciais de dissolução dos componentes individuais são muito diferentes⁽⁵⁾.

A figura 4.3 apresenta uma representação esquemática de curvas de polarização anódica para ligas binárias A - B.

Na figura, a região a é uma região de corrente limite de baixo valor. Essa corrente é devida à dissolução do metal menos nobre A; essa dissolução de A é impedida por uma camada superficial do metal mais nobre B, embora não esteja claro se essa camada é constituída por B puro ou uma liga rica em B. Esses resultados baseiam-se em dados obtidos para ligas Cu-Au⁽⁶⁻⁸⁾ e Ag-Au⁽⁵⁾.

Outra possibilidade para explicar a região a, embora observado para um ou dois sistemas de liga é o seguinte: a baixa quantidade de B para a qual a região a é sempre observada corresponde a cerca de 10at% nos sistemas Cu-Au⁽⁵⁻⁸⁾ e Cu-Zn^(5-6,8-9). A quantidade de B na camada barreira aumenta com o aumento do potencial dentro da região a, por exemplo, 10 e 100 camadas atômicas de Au são necessárias para reduzir a velocidade de dissolução do Cu em uma liga Cu-13Au para aproximadamente 10^{-6} A/cm² para as regiões de baixo e alto potencial, respectivamente.

Já que a camada de metal protetor reduz a corrente de dissolução para valores na faixa de (10^{-7} a 10^{-5}) A/cm², a região a é semelhante à região passiva de metais e ligas. Nesse caso uma

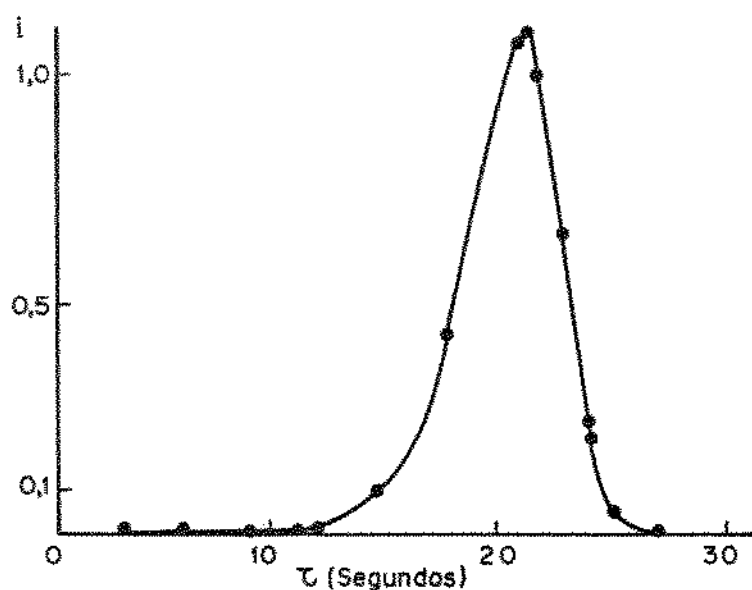


Figura 4.2: Curva de dissolução eletroquímica calculada apartir da equação (4.33) (4)

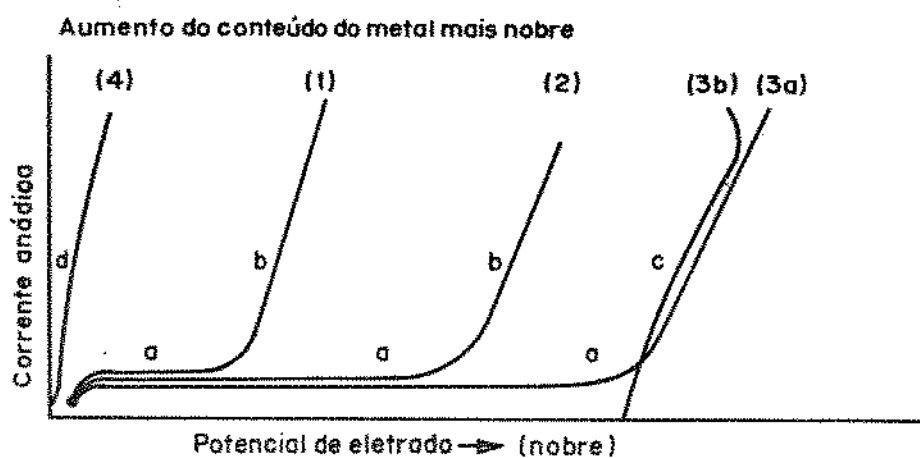


Figura 4.3: Representação esquemática de curvas de polarização anódica para ligas binárias A-B. As curvas (1), (2) e (3) são devidas à dissolução de A, e a curva (3b) à dissolução de (B).

camada de B ou rica em B toma o lugar da camada passiva, como por exemplo ouro numa liga Cu-Au⁽⁶⁻⁸⁾, Cu nos latões^(5-6,8-9) e Cd em ligas Mg-Cd⁽¹⁰⁾.

Propõe-se que o transporte do metal reativo até a superfície, na região a, dá-se por difusão a partir das camadas atômicas sub-superficiais após a camada externa estar desprovida de átomos do elemento A (menos nobre) e que esse processo de difusão é diminuído conforme a quantidade de B aumenta na camada atômica mais externa.

Na região de transição da região a para a região b define-se E_c (potencial crítico). A partir desse ponto observa-se uma alta velocidade de dissolução de A a qual aumenta significativamente com o aumento do potencial - região b. Nessa região ocorre inicialmente a dissolução de A; a dissolução de B (mais nobre) somente irá ocorrer se o potencial tornar-se mais positivo que o potencial de equilíbrio de B. Assim a dissolução na região b tem caráter seletivo para valores de potencial abaixo do potencial de dissolução de B.

As curvas de polarização que contêm as regiões a e b serão referidas como tipo I. A tendência para ocorrer a dissolução tipo I aumenta com o aumento da diferença entre os potenciais de eletrodo dos componentes da liga. Por outro lado, um aumento no conteúdo de B (mais nobre) na liga decresce a tendência para a dissolução do tipo I.

A região b é caracterizada por ataque tipo pite, resultando em porosidade, o qual não é observado na região a.

A dissolução tipo II contém as regiões a e c da figura 4.3; ocorre quando o conteúdo de B na liga está num nível para o qual E_c é deslocado para o potencial no qual B sofre dissolução; nesse caso

a fração molar de B na liga é tal que não ocorre a dissolução preferencial e a curva E vs I deixa de apresentar a região b, ocorrendo a região c - dissolução não seletiva. Nessa condição a superfície permanece plana. A dissolução tipo II tende a ocorrer quando a diferença entre os potenciais de eletrodo diminui ou o conteúdo de B na liga aumenta.

Na condição limite quando a diferença entre os potenciais de eletrodo tende a zero desaparece as características de dissolução de uma liga e a dissolução tipo II passa a ser a dissolução de um metal puro.

A região d da figura 4.3 mostra um outro comportamento E vs I (qual ocorre para ligas bastante ricas em A (menos nobre). Nesse caso o ataque tipo pite pode não ocorrer e o elemento B residual acumula-se e destaca da superfície.

Isso posto pode-se concluir que:

a) A dissolução tipo I (região a e b) é favorecida pelo aumento da diferença entre E_A^0 e E_B^0 ; a dissolução tipo II beneficia-se do contrário.

b) Sistemas de liga binária com $E^0 < 2V$ tem uma composição para transição da dissolução tipo I para a dissolução tipo II muito rica em B (mais nobre), $N_B > 0,9$.

c) Sistemas de liga binária com $E^0 = 1V$ têm uma composição de transição próxima a frações molares de A e B iguais, de forma que ligas ricas em A tendem a uma curva com regiões a e b e as ligas ricas em B tendem a apresentar as regiões a e c.

d) As ligas com $E^0 < 0,5V$ têm uma composição de transição para baixos conteúdos de B na liga.

4.4) A Técnica de Dissolução Galvanostática

Como visto anteriormente⁽²⁻⁴⁾ a voltametria de dissolução anódica fornece, como resultado, picos de dissolução num gráfico corrente - potencial. A dissolução galvanostática fornece como resultados, patamares de dissolução num gráfico potencial - tempo, os quais são obtidos através da aplicação de uma corrente de dissolução constante.

BRAININA⁽²⁻⁴⁾ estudou teoricamente os resultados das curvas de voltametria de dissolução anódica para metais puros, associando equações matemáticas aos picos de dissolução obtidos.

Entretanto, para a técnica de dissolução galvanostática de dissolução anódica, não foi possível encontrar um trabalho com suficiente fundamentação teórica, o qual associasse os parâmetros cinéticos e termodinâmicos em equações capazes de descrever os patamares obtidos na curva resultante potencial - tempo.

Por outro lado, pode-se citar alguns estudos de caráter experimental os quais procuram interpretar os patamares obtidos durante a dissolução anódica galvanostática de ligas.

BRITTON⁽¹¹⁾ utilizou o ensaio de dissolução galvanostática para o estudo de revestimentos de zinco sobre arames de aço. A figura 4.4 apresenta os tipos de curva obtidos nesse estudo.

Nesse caso, segundo o autor, quando o revestimento de zinco é removido por eletrólise, o potencial da amostra varia em função do tempo de tal modo que pode ser utilizado para a determinação da estrutura do recobrimento.

Para revestimentos obtidos por imersão a quente quando a

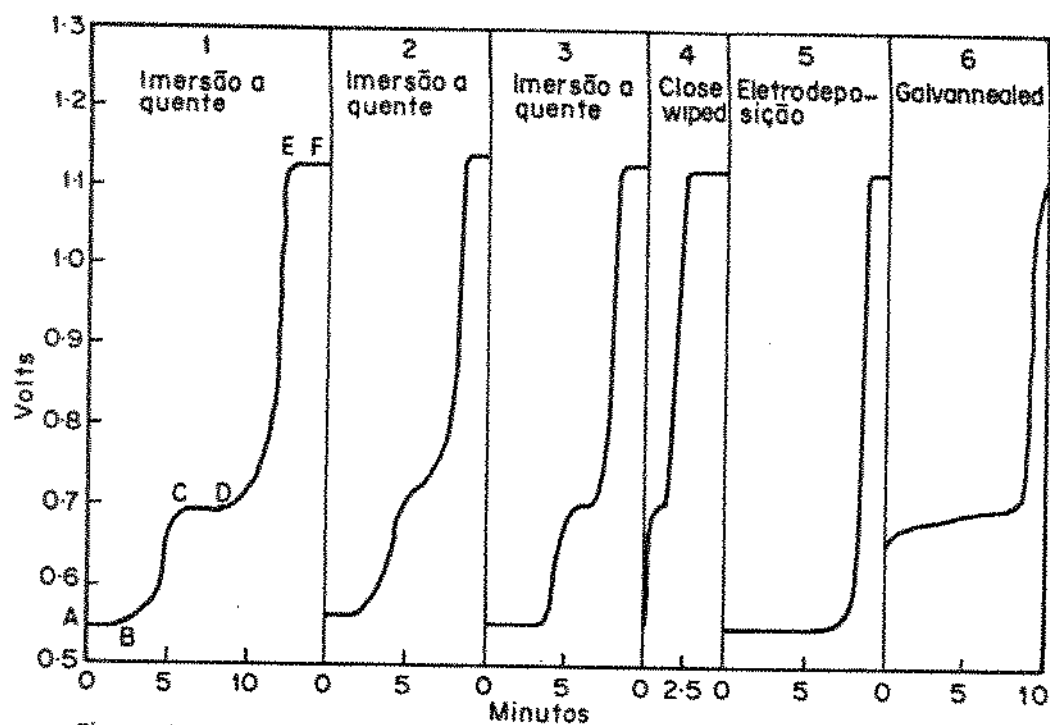


Figura 4.4: Curvas de dissolução galvanostática para diferentes tipos de revestimento de zinco sobre aço (II)

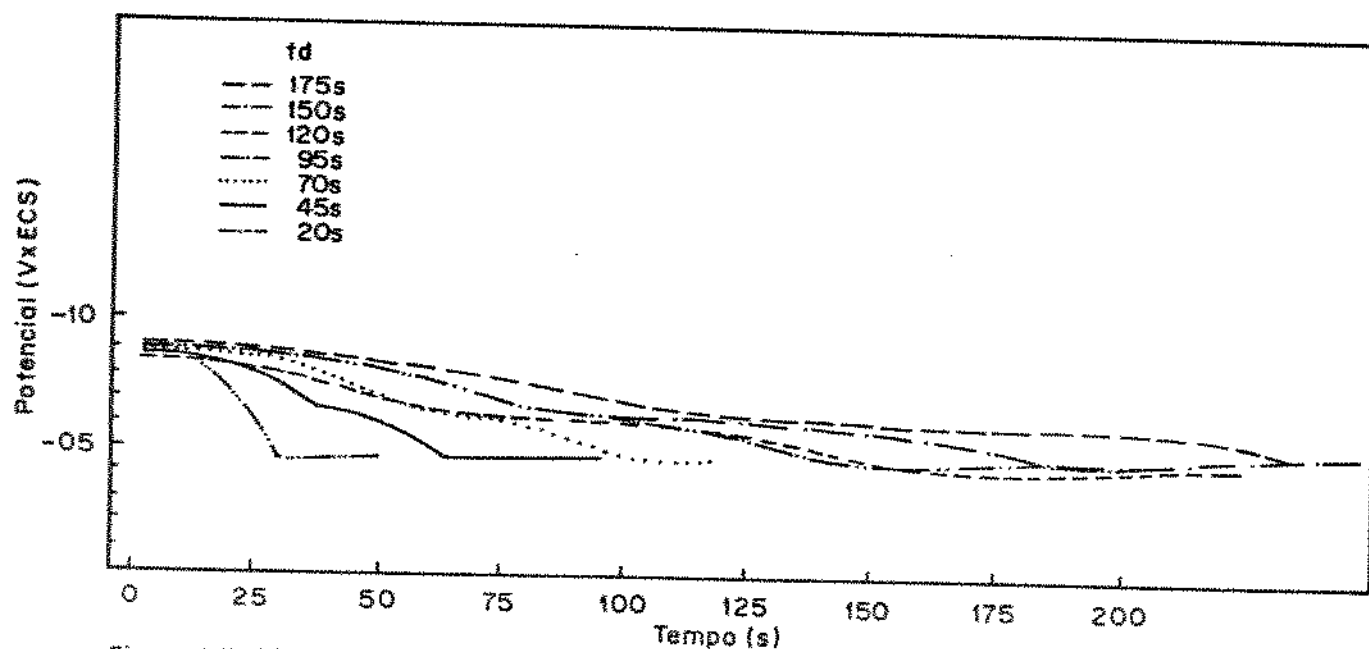


Figura 4.5: Dissolução galvanostática de ligas eletrodepositadas Zn-N: (13)

eletrólise é iniciada, a superfície exposta ao eletrólito é composta de zinco praticamente puro (com a composição do banho de zinco fundido) e dessa forma o potencial associado à corrente de dissolução permanece constante. Quando algum ponto da camada de liga é exposto ao eletrólito, o potencial começa a subir e irá variar até que toda a superfície exposta seja composta apenas da camada de liga; nesse ponto o potencial estabiliza-se novamente, voltando a variar quando da exposição de outra camada de liga ou do aço base.

PICKERING⁽¹²⁾ estuda a dissolução galvanostática de ligas Cu-Zn ricas em zinco. O principal resultado dessa pesquisa evidencia o fato de haver a formação de novas fases durante a dissolução preferencial do zinco a partir das ligas Cu-Zn.

GDREINSTEIN⁽¹³⁾ estuda a dissolução galvanostática de ligas eletrodepositadas Zn-Ni. A figura 4.5 apresenta as curvas de dissolução galvanostáticas de amostras crescidas com a mesma corrente de deposição (- 20 mA) e diferentes tempos. A corrente de dissolução utilizada foi igual a 10 mA.

Todas as curvas apresentam três patamares localizados nos seguintes potenciais: $E = -0,9$ V, $E = -0,65$ V e $E = -0,5$ V. Segundo o autor o patamar mais catódico ($E = -0,9$ V) pode ser atribuído ou à dissolução do zinco contido numa fase do eletrodepósito rica em zinco (fase ϵ), ou à dissolução de toda a fase ϵ . Há uma transição suave entre o primeiro e o segundo pico. Devido à possibilidade de formação de novas fases durante a dissolução, essa transição entre patamares pode estar associada à saída do zinco de uma fase originalmente presente no eletrodepósito e a concomitante formação de uma nova fase, que ou se dissolve no potencial

$E = -0,65V$, ou permite a saída do zinco desta nova fase em $E = -0,65V$. O mesmo tipo de raciocínio pode ser aplicado na transição do segundo para o terceiro patamar relativos ao níquel.

4.5) Considerações gerais

É importante ressaltar que, embora as técnicas de voltametria de dissolução potenciodinâmica e dissolução galvanostática vêm se apresentando como técnicas poderosas para a caracterização de fases e composição de ligas eletrodepositadas, a interpretação dos resultados experimentais é, ainda, uma questão em aberto⁽⁵⁻¹⁹⁾.

Além dos resultados apresentados anteriormente, destacaria aqui o trabalho de CHESHUN - KRUTIKOV⁽¹⁴⁾. Esses pesquisadores demonstraram teoricamente que no modo de dissolução galvanostático ocorre uma transição gradual da dissolução seletiva para dissolução uniforme da liga. No modo de dissolução potenciodinâmico persiste a dissolução seletiva dos componentes da liga.

4.6) Referências Bibliográficas

- (1) BARD, A.J. - FAULKNER, L.R., Electrochemical Methods - Fundamentals and Application, John Wiley, N.Y., 1980, pp 86 - 102.
- (2) BRAININA, Kh.Z. et alii, Characteristics of Thin-Layer Behavior on an Inert Electrode, Elektrokimiya, 1, (3), 311-315, março 1965.
- (3) BRAININA, Kh.Z. - YARUNINA, G.V., The Electrodissolution of Metal from the Surface of an Inert Electrode I, Elektrokimiya, 2, (7), 781-787, julho 1966.
- (4) BRAININA, Kh.Z., The Electrodissolution of Metals from the Surface of an Inert Electrode III, Elektrokimiya, 2, (9), 1000 - 1014, setembro 1966.
- (5) PICKERING, H.W., Characteristic Features of Alloy Polarization Curves, Corrosion Science, 23, (10), 1107-1120, 1983.
- (6) PICKERING, H.W. - WAGNER, G., Electrolytic Dissolution of Binary Alloys Containing a Noble Metal, Journal of Electrochemical Society, 114, (7), 688-705, julho 1967.
- (7) PICKERING, H.W., Volume Diffusion During Anodic Dissolution of a Binary Alloy, Journal of Electrochemical Society, 115, (2), 143-147, fevereiro 1968.
- (8) PICKERING, H.W. - BYRNE, P.J., On Preferential Dissolution of Alloys in the Low Current Region and the Nature of the Critical Potential, Journal of the Electrochemical Society, 118, (2), 209-215, fevereiro 1971.
- (9) PICKERING, H.W. - BYRNE, P.J., Partial Currents During Anodic Dissolution of Cu-Zn Alloys at Constant Potentials, Journal

of Electrochemical Society, 116, (11), 1492-1496, novembro 1969.

(10) GARDIAZABAL, J.I. - GALVELE, J.R., Selective Dissolution of Cd-Mg Alloys, Journal of Electrochemical Society, 127, (2), 259-265, fevereiro 1980.

(11) BRITTON, S.C., An Electrolytic Test for Zinc Coatings on Wire, Journal of the Institute of Metals, 58, 211-225, 1936.

(12) PICKERING, H.W., Formation of New Phases During Anodic Dissolution of Zn-Rich Cu-Zn Alloys, Journal of the Electrochemical Society, 117, (1), 8-15, janeiro 1970.

(13) GORENSTEIN, A. - YUGUE, E.T., Dissolução Galvanostática de Ligas Eletrodepositadas de Zn-Ni - Potencialidade da Técnica, Anais do 8 CBECIMAT, UNICAMP, Campinas - SP, dezembro 1988, pp. 22-24.

(14) CHESHUN, A.V. - KRUTIKOV, P.G., Galvanostatic and Potentiostatic Active Dissolution of Homogeneous Binary Alloys, Elektrokhiya, 24, (10), 1313-1318, outubro 1988.

(15) HOLLIDAY, J.E. - PICKERING, H.W., A Soft X-Ray Study of the Near Surface of a Cu-30Zn Alloy During Simultaneous Dissolution of its Components, Journal of Electrochemical Society, 120, (4), 470-475, abril 1973.

(16) RAMBERT, S. - LANDOLT, D., Anodic Dissolution of Binary Simple Phase Alloy - I, Surface Composition Changes on Ag-Pd Studied by Auger Electron Spectroscopy, Electrochimica Acta, 31, (11), 1421-1431, 1986.

(17) RAMBERT, S. - LANDOLT, D., Anodic Dissolution of Binary Simple Phase Alloys - II, Behavior of Cu-Pd, Ni-Pd, Ag-Au, in LiCl,

Electrochimica Acta, 31, (11), 1433-1441, 1986.

(18) PRYIOR, M.J., The Mechanism of Dealloying of Copper Solid Solutions and Intermetallic Phases, Journal of Electrochemical Society, 131, (6), 1230-1235, junho 1984.

(19) BERTAZZOLI, R., Modificação do Processo de Fabricação de Folha de Flandres através da Inibição do Crescimento da Camada de Liga Fe-Sn, Tese de Doutorado apresentada à FEM - UNICAMP, 1989.

CAPITULO 5

Desenvolvimento Experimental

5.1) Análise experimental

Para o estudo da estrutura dos depósitos galvanizados por método eletroquímico procurou-se determinar inicialmente as curvas de dissolução para depósitos obtidos a partir de um banho de zinco puro e a seguir estudou-se chapas galvanizadas comerciais cujo banho de zinco tem como principal elemento de adição o alumínio, com o objetivo de inibir o crescimento dos compostos intermetálicos Fe-Zn formados quando o banho é composto apenas de zinco puro.

A - Preparação das chapas revestidas com zinco puro

Utilizando-se um forno de resistência desenvolvido no laboratório, fundiu-se o zinco em cadinho de grafita, mantendo-se o banho em temperatura que variou entre 440°C e 460°C.

A preparação de superfície dos corpos-de-prova anteriormente à imersão no banho de zinco fundido seguiu às condições usuais as quais incluem: desengraxamento - lavagem - decapagem - lavagem - fluxagem - secagem - imersão no banho de zinco fundido.

Foram obtidas chapas para diferentes tempos de imersão no banho de zinco fundido (15s, 30s, 60s, 120s, 240s): o resfriamento dos corpos-de-prova após imersão no banho foi à temperatura ambiente. Também trabalha-se com um corpo-de-prova imerso por 150s no banho de zinco fundido, entretanto resfriado em água gelada.

B - Preparação das chapas galvanizadas comerciais

Para o estudo das chapas galvanizadas comerciais utilizou-se corpos-de-prova obtidos diretamente da linha de galvanização contínua industrial.

C - Ensaios realizados

a) Técnica de microscopia óptica

Os corpos-de-prova com revestimentos de zinco puro e as chapas galvanizadas comerciais foram submetidos à microscopia óptica, com o intuito de visualizar-se a estrutura dos depósitos, através de suas seções transversais.

b) Técnica de microscopia eletrônica associada à microanálise

Os mesmos corpos-de-prova submetidos à microscopia óptica foram analisados pelo microscópio eletrônico de varredura, em particular, pelo sistema de microanálises.

Cabe-se destacar aqui os seguintes pontos:

i) as camadas de liga Fe-Zn puderam, embora com alguma dificuldade, serem determinadas quantitativamente pelo sistema de microanálise.

ii) a camada de liga das chapas comerciais não puderam ser analisadas quantitativamente pelo sistema de microanálise dada à sua pequena espessura.

O sistema de microanálise também foi utilizado para acompanhamento do processo de dissolução eletroquímica dos depósitos, especialmente das chapas revestidas com zinco puro.

c) Técnica de difratometria de raios-X

A técnica de difratometria de raios-X foi utilizada no sentido de se procurar identificar a composição da camada de liga das chapas

galvanizadas comerciais, além de auxiliar a técnica de dissolução eletroquímica acompanhando a sequência de dissolução que ocorre durante o processo eletroquímico.

d) Técnica de dissolução potenciodinâmica

(voltametria de dissolução anódica)

Para o estudo da estrutura dos depósitos galvanizados por método eletroquímico procurou-se determinar as curvas de dissolução potencial - corrente tanto para os depósitos de zinco puro como para os depósitos comerciais.

Após a obtenção das curvas globais de dissolução procurou-se interromper o processo de dissolução em vários pontos dessas curvas, submetendo os corpos-de-prova obtidos às análises quantitativas (microanálise ou difratometria de raios-X)

e) Técnica de dissolução galvanostática

A técnica de dissolução galvanostática foi utilizada apenas para o estudo dos corpos-de-prova de depósitos galvanizados comerciais, objetivando identificar uma coerência ou não entre os tipos de dissolução obtidos através das duas técnicas eletroquímicas: potenciodinâmica e galvanostática.

Em ambas técnicas de dissolução eletroquímica o eletrólito utilizado foi uma solução 2,5N de hidróxido de sódio (NaOH) com pH medido igual a 13. A área exposta ao eletrólito é de 1cm^2 .

5.2) Materiais

A - Chapa de aço

Para deposição do revestimento de zinco utilizou-se como

substrato chapas de aço fornecidas pela Companhia Siderúrgica Nacional com a seguinte composição: C (0,03 - 0,05)%, Mn (0,20 - 0,30)%, S (0,025)% max., Si (0,01 - 0,02)% e P (0,015)% max..

B - Zinco para deposição

De acordo com a Norma ABNT- NBR 6323/1988 (Aço ou Ferro Fundido - Revestimento de Zinco por Imersão a Quente) o zinco empregado no processo de galvanização convencional é do tipo comum, com a seguinte composição: Pb (1,60)%max., Fe (0,05)% max., Cd (0,50)% max. e zinco (98,00)% min.. Assim, o zinco fundido do banho deve ter o teor de zinco igual ou maior que 98,00%.

O zinco utilizado neste trabalho tem pureza de 99,90%.

C - Chapa galvanizada comercial - CSN

Nesse caso o zinco utilizado para obtenção do revestimento é do tipo "Brass Special" com a seguinte composição: Pb (0,13 - 0,18)%, Fe (0,01 - 0,03)%, Cd (0,01 - 0,03)%, Al(0,30 - 0,40)% e Zn (balanço).

5.3) Equipamentos

A - Sistema eletroquímico

Para levantamento da curva de dissolução potenciodinâmica, utilizou-se o seguinte sistema eletroquímico: um Gerador de Rampa FAC - Modelo 200 B, um potenciostato FAC - Modelo 200 A, uma interface (desenvolvida no IFGW - UNICAMP), um sistema computacional - SCOPUS para armazenamento e acompanhamento dos dados em tempo real

e uma impressora Emília - PC.

B - Registrador x-t

Para levantamento das curvas galvanostáticas utilizou-se um Registrador x-t PHILIPS - PM 8202, acoplado ao potenciostato FAC - Modelo 200 A.

C - Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada consistiu da seguinte célula de três eletrodos: eletrodo de trabalho (chapa revestida), eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) e contra-eletrodo (platina).

D - Forno

Para obtenção do zinco fundido que irá revestir as chapas de aço desenvolveu-se, no próprio laboratório, um forno de resistência para aquecimento e fusão do zinco. Acoplou-se a esse forno um sistema mecânico que permite a imersão e emersão das chapas de aço no banho de zinco fundido.

E - Microscópio óptico

Para observação das camadas dos depósitos utilizou-se um Banco Metalográfico ZEISS - JENA, Modelo Neophot - 32.

F - Microscópio eletrônico de varredura

Para observação da estrutura dos depósitos e acompanhamento da dissolução eletroquímica dos mesmos utilizou-se um Microscópio

Eletrônico de Varredura, Marca Cambridge - Modelo Stereoscan S4-10.

G - Sistema de microanálise

Para análise quantitativa da composição dos depósitos e acompanhamento do processo de dissolução eletroquímica procurou-se utilizar, quando possível, o sistema de Microsonda Eletrônica, no caso um Sistema de Análise por Energia Dispersiva (EDS) - Marca Link associado ao Microscópio Eletrônico de Varredura.

H - Difratorômetro de Raios-X

Para análise quantitativa da composição dos depósitos e acompanhamento do processo de dissolução eletroquímica utilizou-se, alternativamente ao sistema de microanálise, a técnica de difratometria de raios-X. O equipamento utilizado é um Difratorômetro horizontal da RIGAKU - DENKI e um gerador de raios-X de anodo rotatório, radiação de Cu (K_{α}) ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) filtrada com Ni. A geometria utilizada é do tipo $\theta - 2\theta$.

CAPITULO 6

Resultados e Análise dos Resultados

6.1) Introdução

No capítulo anterior foram definidos os diferentes ensaios realizados no sentido de se estudar a dissolução eletroquímica de depósitos galvanizados, objetivando estabelecer uma curva E vs i que viesse a caracterizar a estrutura do depósito; utiliza-se como técnicas auxiliares as análises por microscopia óptica e eletrônica e as análises quantitativas por microsonda eletrônica e por difratometria de raios-X.

Inicialmente serão apresentados os resultados obtidos para as chapas revestidas com zinco puro e posteriormente os resultados obtidos para as chapas comerciais, cujos depósitos são caracterizados pela presença de uma camada de liga Fe-Al, ao invés dos compostos intermetálicos Fe-Zn convencionais.

6.2) Estrutura das chapas revestidas com zinco puro

As micrografias das seções transversais dos depósitos de zinco puro obtidos para os diferentes tempos de imersão dos corpos-de-prova no banho de zinco fundido são apresentadas nas figuras 6.1 a 6.6.

Cada um desses corpos-de-prova foi submetido à análise quantitativa para identificação das camadas de liga presentes em cada caso. Os resultados obtidos a partir da análise por microsonda

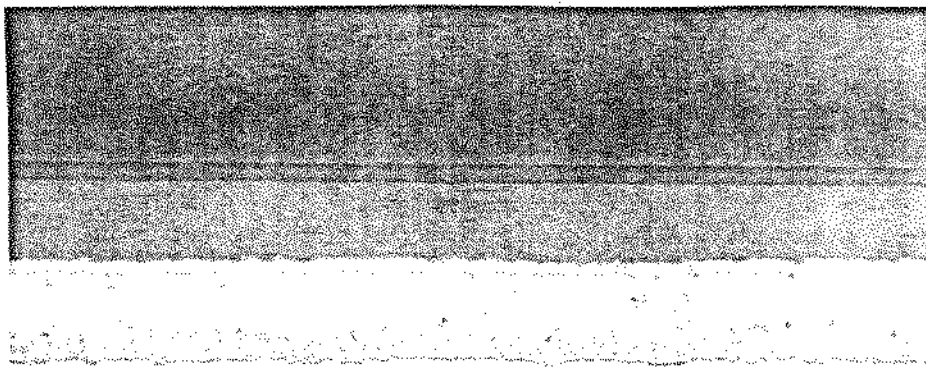


Figura 6.1: Seção transversal do depósito obtido para um tempo de imersão de 15 segundos e resfriamento ao ar (400 x).

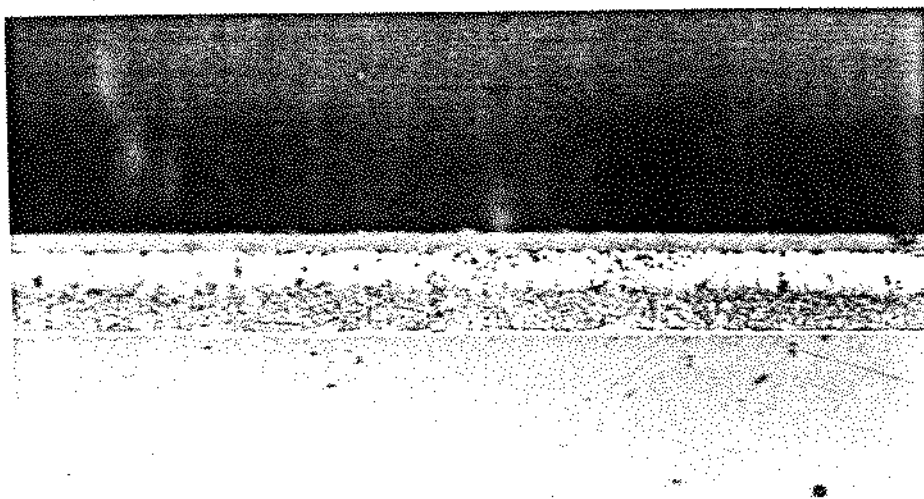


Figura 6.2: Seção transversal do depósito obtido para um tempo de imersão de 30 segundos e resfriamento ao ar (400 x).

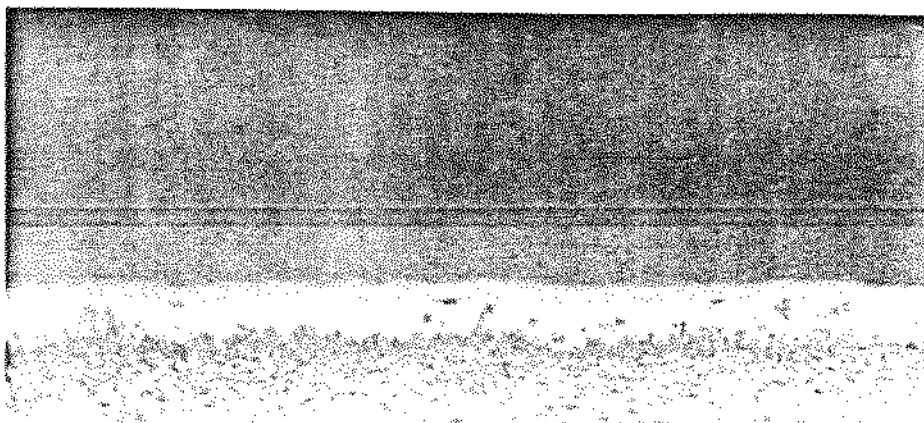


Figura 6.3: Seção transversal do depósito obtido para um tempo de imersão de 60 segundos e resfriamento ao ar (400 x).

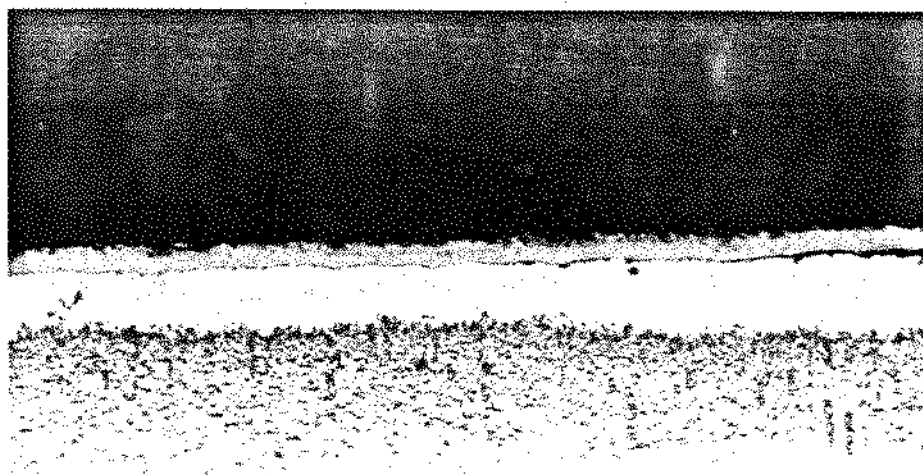


Figura 6.4: Seção transversal do depósito obtido para um tempo de imersão de 120 segundos e resfriamento ao ar (400 x).

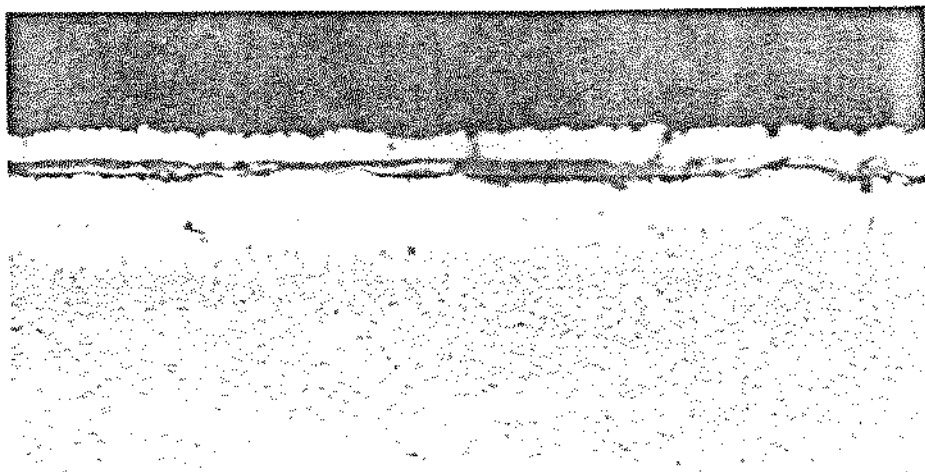


Figura 6.5: Seção transversal do depósito obtido para um tempo de imersão de 240 segundos e resfriamento ao ar (400 x).

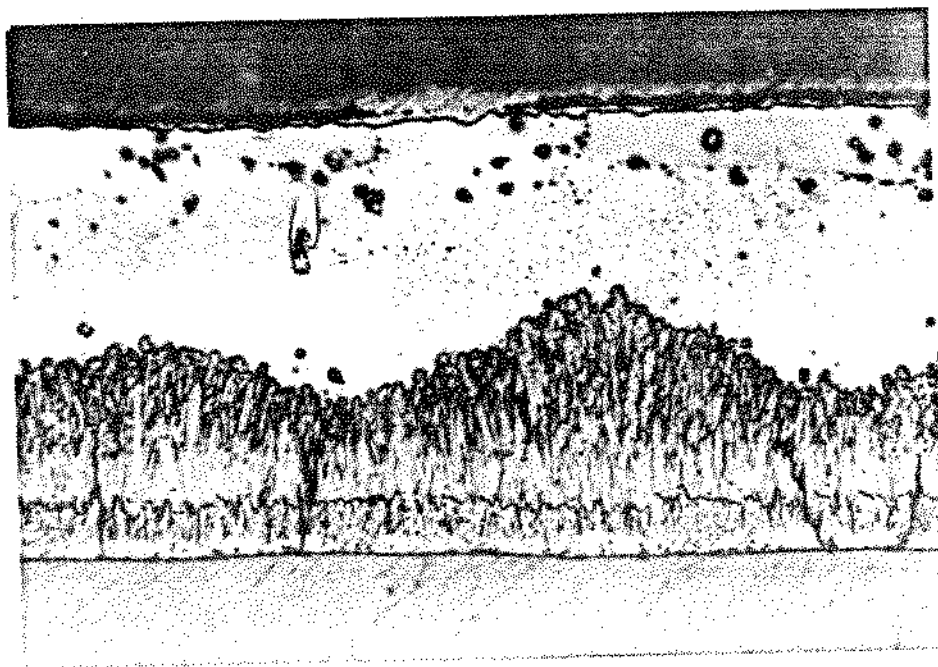


Figura 6.6: Seção transversal do depósito obtido para um tempo de imersão de 150 segundos e resfriamento em água a 1°C (740 x).

eletrônica são os seguintes:

a) Tempo de imersão igual a 15 segundos

As camadas de liga detectadas nesses depósitos são: camada eta, camada zeta, camada delta₁ paliçada, camada delta₁ compacta e camada gama₁.

b) Tempo de imersão igual a 30 segundos.

As camadas de liga detectadas nesses depósitos são: camada eta, camada zeta, camada delta₁ paliçada, camada delta₁ compacta e camada gama₁.

c) Tempo de imersão igual a 60 segundos

As camadas de liga detectadas nesses depósitos são: camada eta, camada zeta, camada delta₁ paliçada e camada gama₁.

d) Tempo de imersão igual a 120 segundos

As camadas de liga detectadas nesses depósitos são: camada eta, camada zeta, camada delta₁ paliçada e camada gama₁.

e) Tempo de imersão igual a 240 segundos

As camadas de liga detectadas nesses depósitos são: camada eta, camada zeta, camada delta₁ paliçada, camada delta₁ compacta. Não houve a identificação da camada gama₁.

f) Tempo de imersão igual a 150 segundos e resfriamento em água gelada

As camadas de liga detectadas nesses depósitos são: camada eta, camada zeta, camada delta₁ paliçada, camada delta₁ compacta e camada gama₁.

6.3) As curvas de dissolução potenciodinâmica para os depósitos de zinco puro.

As figuras 6.7 a 6.12 apresentam as curvas de dissolução para os corpos-de-prova obtidos para os diferentes tempos de imersão no banho de zinco fundido. Essas curvas correspondem às micrografias apresentadas anteriormente na respectiva ordem.

A tabela 6.1 apresenta uma comparação entre os dados obtidos para cada curva de dissolução. Em todos os casos o pico 1 encontra-se a um potencial entre $-1,3V$ e $-1,15V$ e o segundo pico encontra-se em torno de $-0,84V$ independentemente da espessura da camada de zinco e da camada de liga. As correntes de pico (pico 1), de forma geral, estão entre $72mA$ e $77mA$ com exceção do depósito obtido para 30 segundos de imersão, no qual a corrente de pico (pico 1) é igual a $59mA$. As correntes de pico (pico 2) estão na faixa de $23mA$ a $26mA$ com exceção do depósito obtido para 240 segundos de imersão onde a corrente de pico (pico 2) é igual a $32mA$.

Em todos os casos observa-se a formação de uma camada de coloração preta que se inicia após o 1º pico e permanece até o final do 2º pico. Essa camada se desprende com a continuidade do processo de dissolução, exceto no caso do corpo-de-prova resfriado rapidamente, no qual se observa a presença dessa camada até o final da curva de dissolução.

Para poder associar a estrutura do depósito à curva eletroquímica de dissolução, interrompeu-se o processo de dissolução em vários pontos como mostram as figuras 6.13 e 6.14, para o depósito obtido com 120 segundos de imersão no banho de zinco e para o depósito resfriado em água gelada, respectivamente.

A tabela 6.2 mostra as fases presentes para cada ponto da curva de dissolução obtida para o depósito com 120 segundos de imersão.

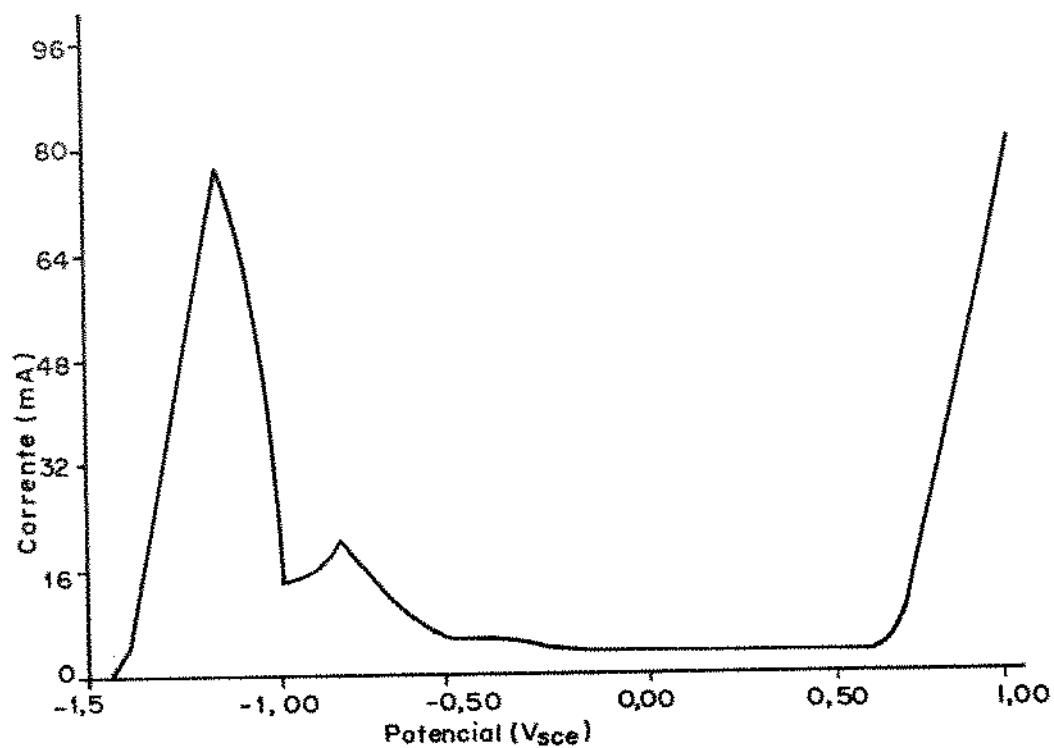


Figura 6.7: Curva de dissolução potenciodinâmica do depósito obtido para um tempo de imersão de 15 segundos e resfriamento ao ar ($v = 1 \text{ mV/s}$).

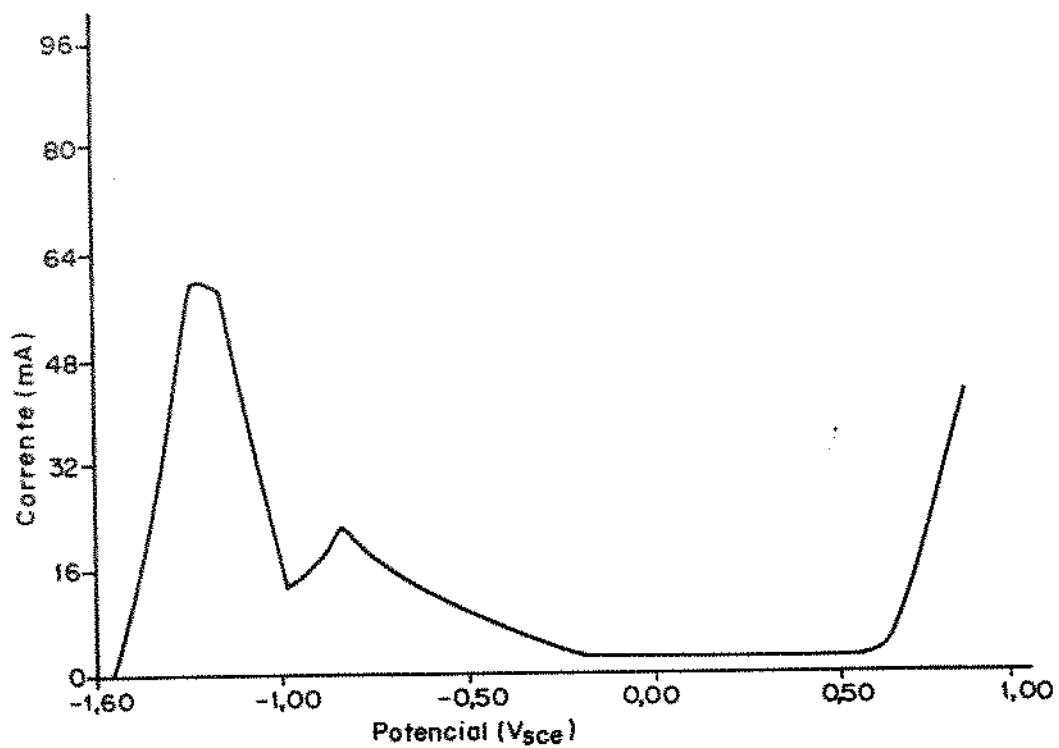


Figura 6.8: Curva de dissolução potenciodinâmica do depósito obtido para um tempo de imersão de 30 segundos e resfriamento ao ar ($v = 1 \text{ mV/s}$).

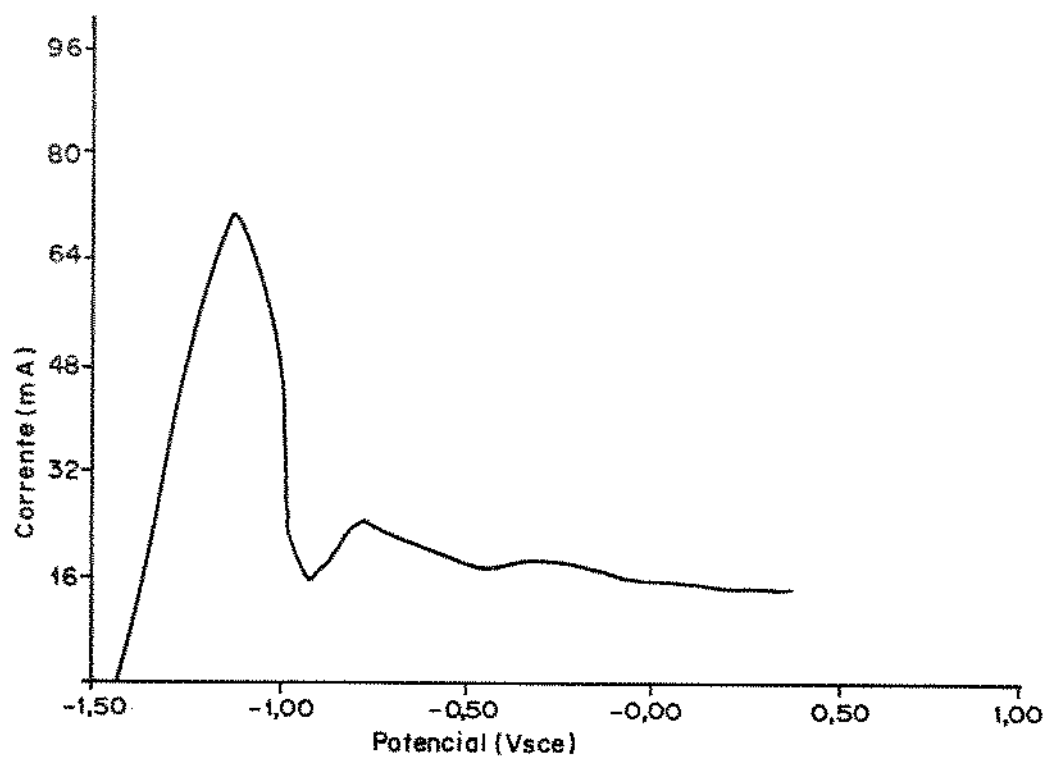


Figura 6.9: Curva de dissolução potenciodinâmica do depósito obtido para um tempo de imersão de 60 segundos e resfriamento ao ar ($v = 1 \text{ mV/s}$).

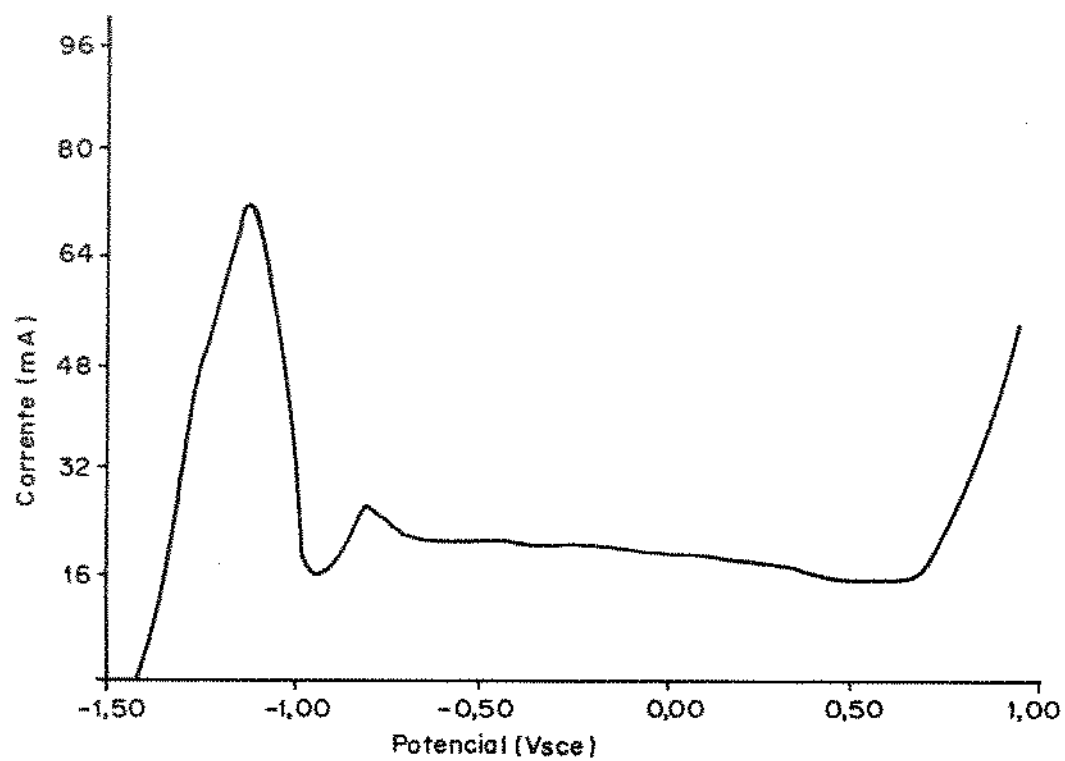


Figura 6.10: Curva de dissolução potenciodinâmica do depósito obtido para um tempo de imersão de 120 segundos e resfriamento ao ar ($v = 1 \text{ mV/s}$).

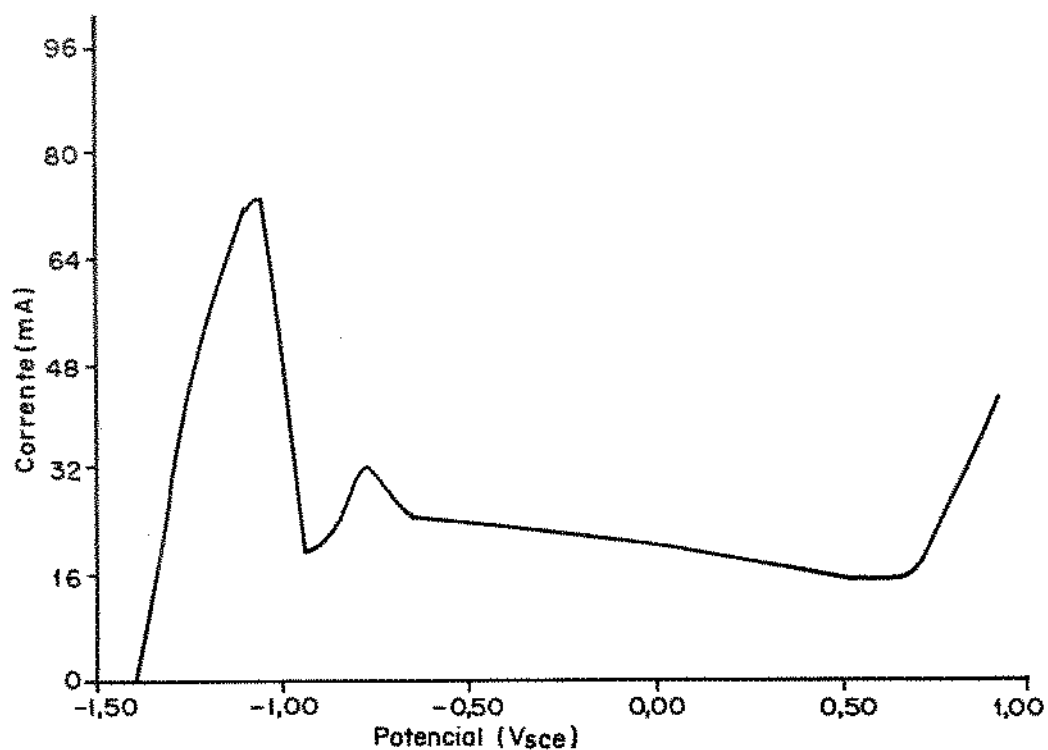


Figura 6.11: Curva de dissolução potenciodinâmica do depósito obtido para um tempo de imersão de 240 segundos e resfriamento ao ar ($v = 1 \text{ mV/s}$).

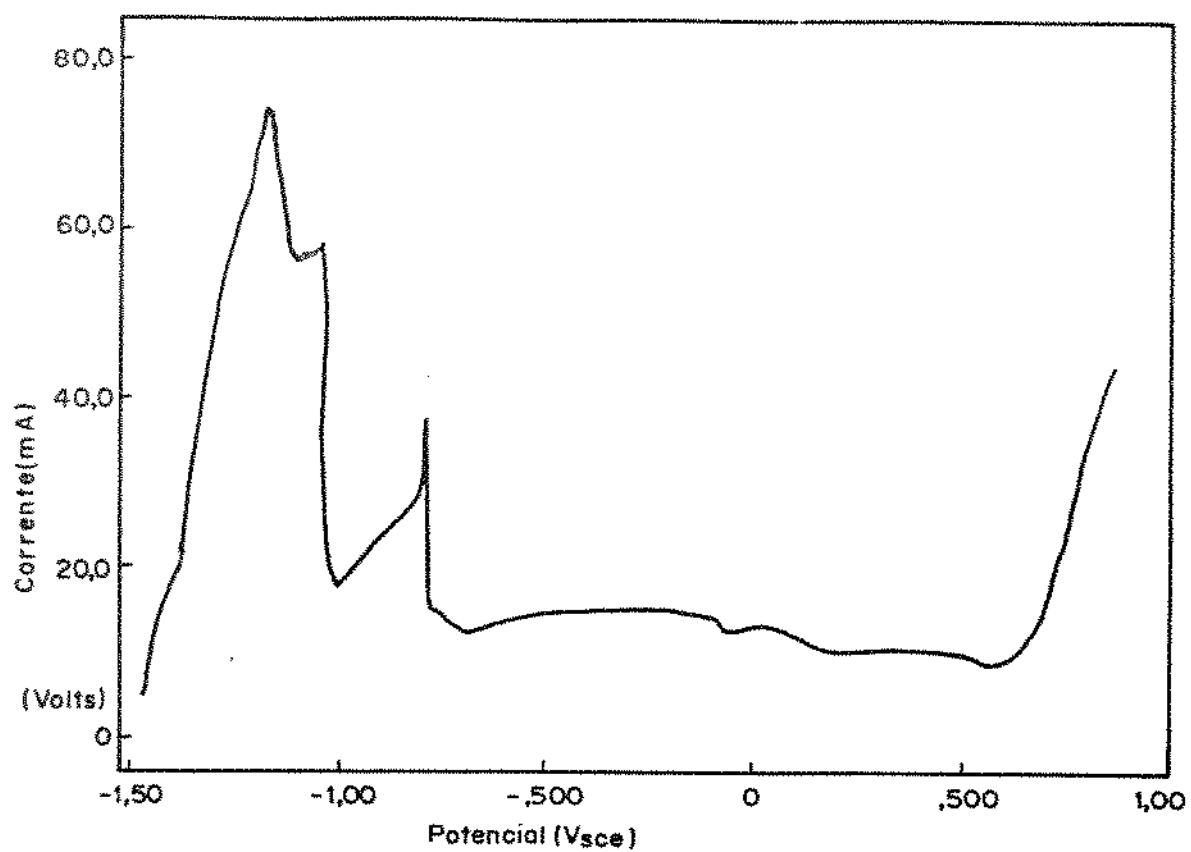


Figura 6.12: Curva de dissolução potenciodinâmica do depósito obtido para um tempo de imersão de 150 segundos e resfriamento em água a 1°C ($v = 1 \text{ mV/s}$).

Tabela 6.1: Comparação dos dados obtidos para as curvas de dissolução dos depósitos de zinco

Tempo de Imersão(s)	Espessura (μm)		Corrente de pico (mA)	
	Zinco	Camada de liga	Pico 1	Pico 2
15	17,5	15,0	77	23
30	10,0 - 12,5	17,5	59	23
60	12,5	30,0	72	26
120	20,0 - 25,0	50,0 - 55,0	72	26
240	12,5 - 25,0	87,5 - 95,0	73	32
150	33,0 - 47,0	33,0 - 47,0	73	26

Esses resultados são obtidos através da análise da superfície do corpo-de-prova após a dissolução. Os pontos I e II foram analisados por microsonda eletrônica. Os pontos seguintes, dada a pequena espessura das camadas, foram analisados por difratometria de raios-X. As figuras 6.15 a 6.18 apresentam os resultados dessas análises. A difratometria de raios-X fornece bons resultados mas não distingue a camada δ_1 em δ_1 paliçada e δ_1 compacta. Para o caso da camada gama, entretanto, BASTIN⁽¹⁾ realiza um estudo particular onde apresenta dados comparativos obtidos por difratometria de raios-X, mostrando os espaçamentos interatômicos referentes às camadas gama e γ_1 . Com esses dados pode-se identificar na curva de dissolução a presença da camada γ_1 em alguns casos e a sobreposição dos picos de gama e γ_1 em outros.

A tabela 6.3 mostra as fases presentes para cada ponto da curva de dissolução do depósito resfriado em água gelada. Esses resultados foram obtidos através da análise por microsonda eletrônica da superfície dos corpos-de-prova.

Na análise de ambas as curvas de dissolução é possível observar que a dissolução tende a ocorrer na forma de compostos ou por camadas, não sugerindo um processo de dissolução seletiva por elementos.

Entretanto, como o método de análise para avaliar o processo de dissolução é distinto para cada caso (120 segundos de imersão e resfriado ao ar, 150 segundos de imersão e resfriamento em água gelada), as informações tornaram-se complementares.

Na análise por raios-X da dissolução do depósito resfriado ao ar pode-se identificar além das fases presentes em cada ponto da

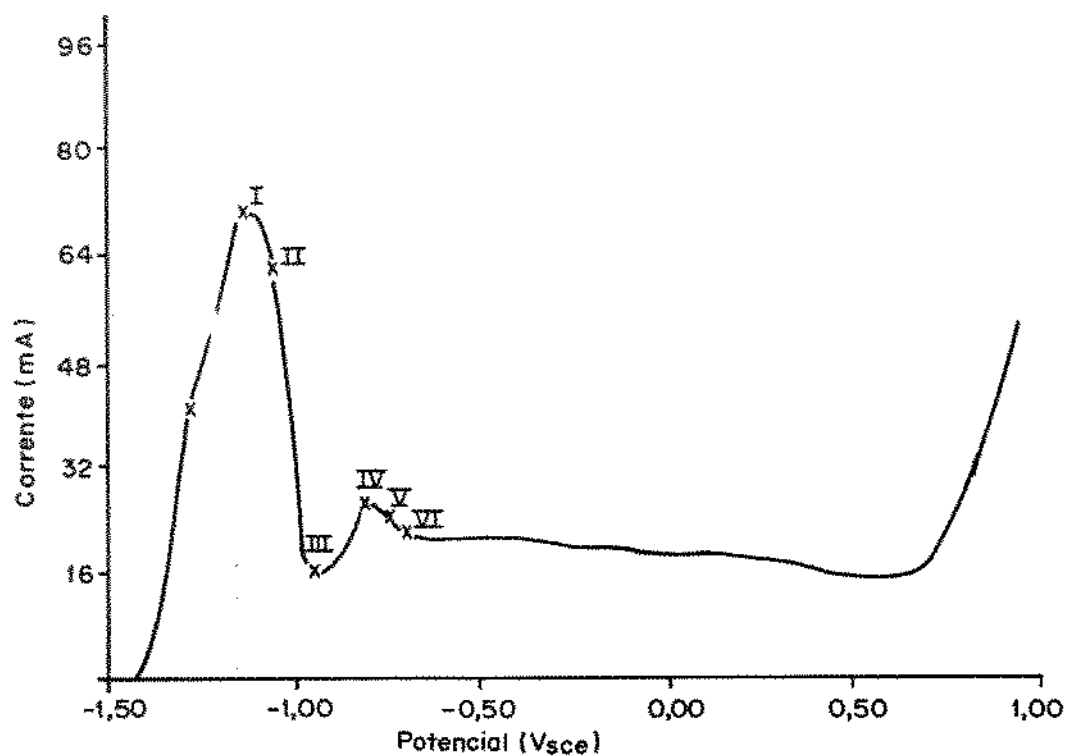


Figura 6.13: Pontos de Interrupção da curva de dissolução potenciodinâmica do depósito obtido para um tempo de imersão de 120 segundos e resfriamento ao ar.

Tabela 6.2: Resultados da análise de superfície para os diferentes pontos da curva de dissolução da figura 6.13.

	Ponto I	Ponto II	Ponto III	Ponto IV	Ponto V	Ponto VI
Fases Presentes	Zeta	Zeta	Zeta Delta $Zn(OH)_2$	----- Delta $Zn(OH)_2$ Gama ₁	----- Delta $Zn(OH)_2$ Gama ₁ Gama	----- Delta $Zn(OH)_2$ Gama ₁ Gama

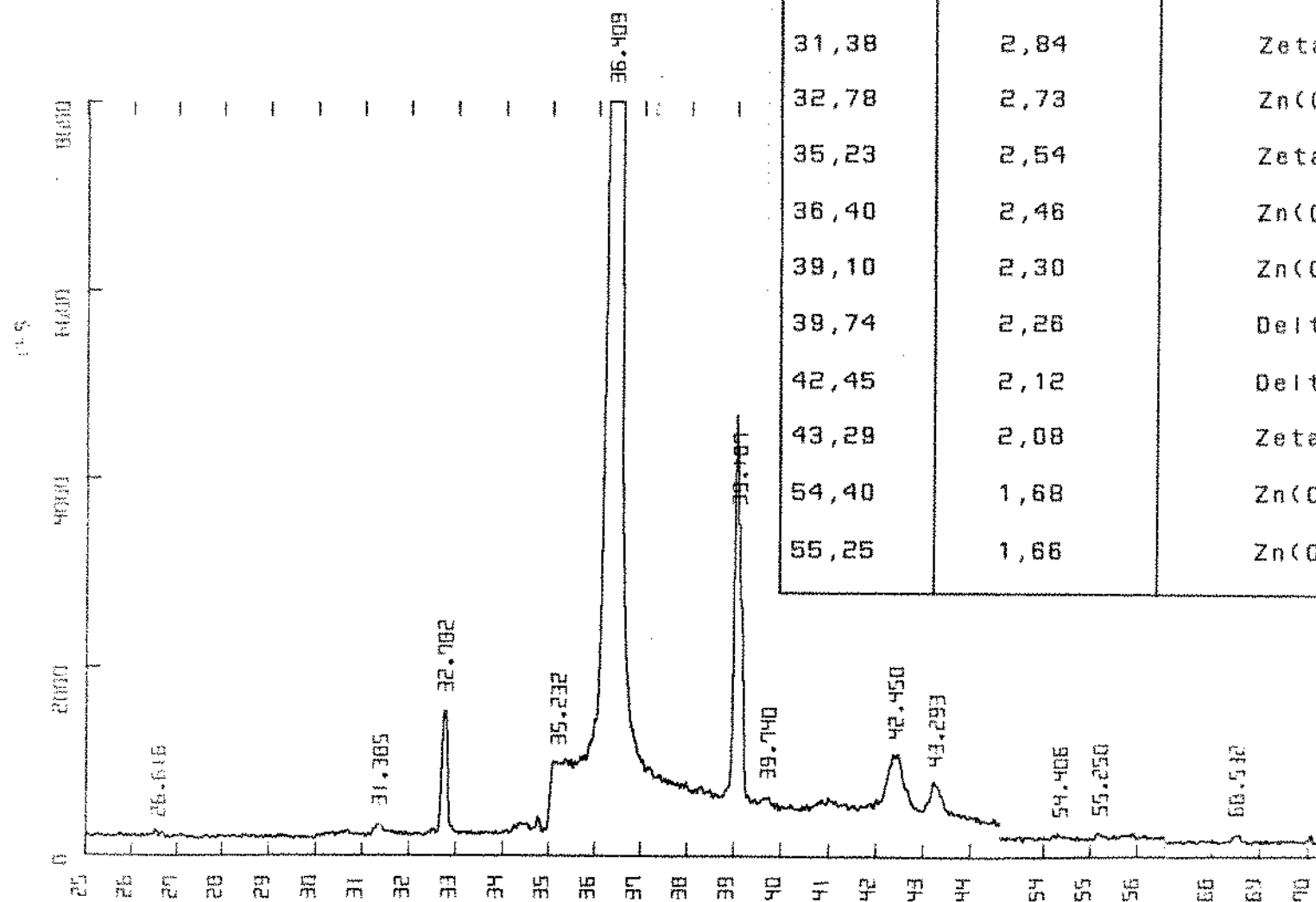


Figura 6.15: Diagrama de raios-X para o ponto III da curva de dissolução potenciodinâmica do depósito obtido para 120 segundos de imersão e resfriamento ao ar.

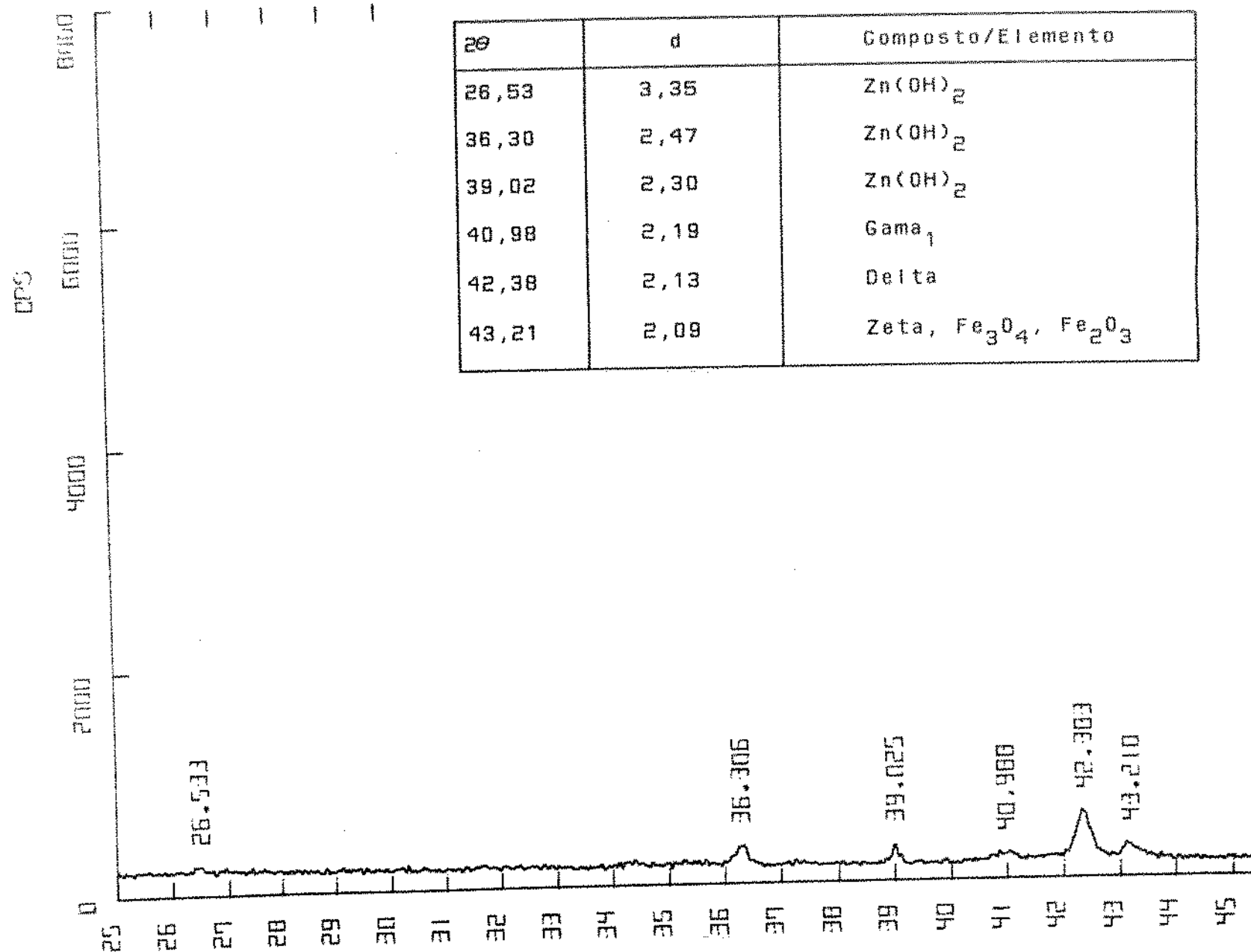


Figura 6.16: Diagrama de raios-X para o ponto IV da curva de dissolução potenciodinâmica do depósito obtido para 120 segundos de imersão e resfriamento ao ar.

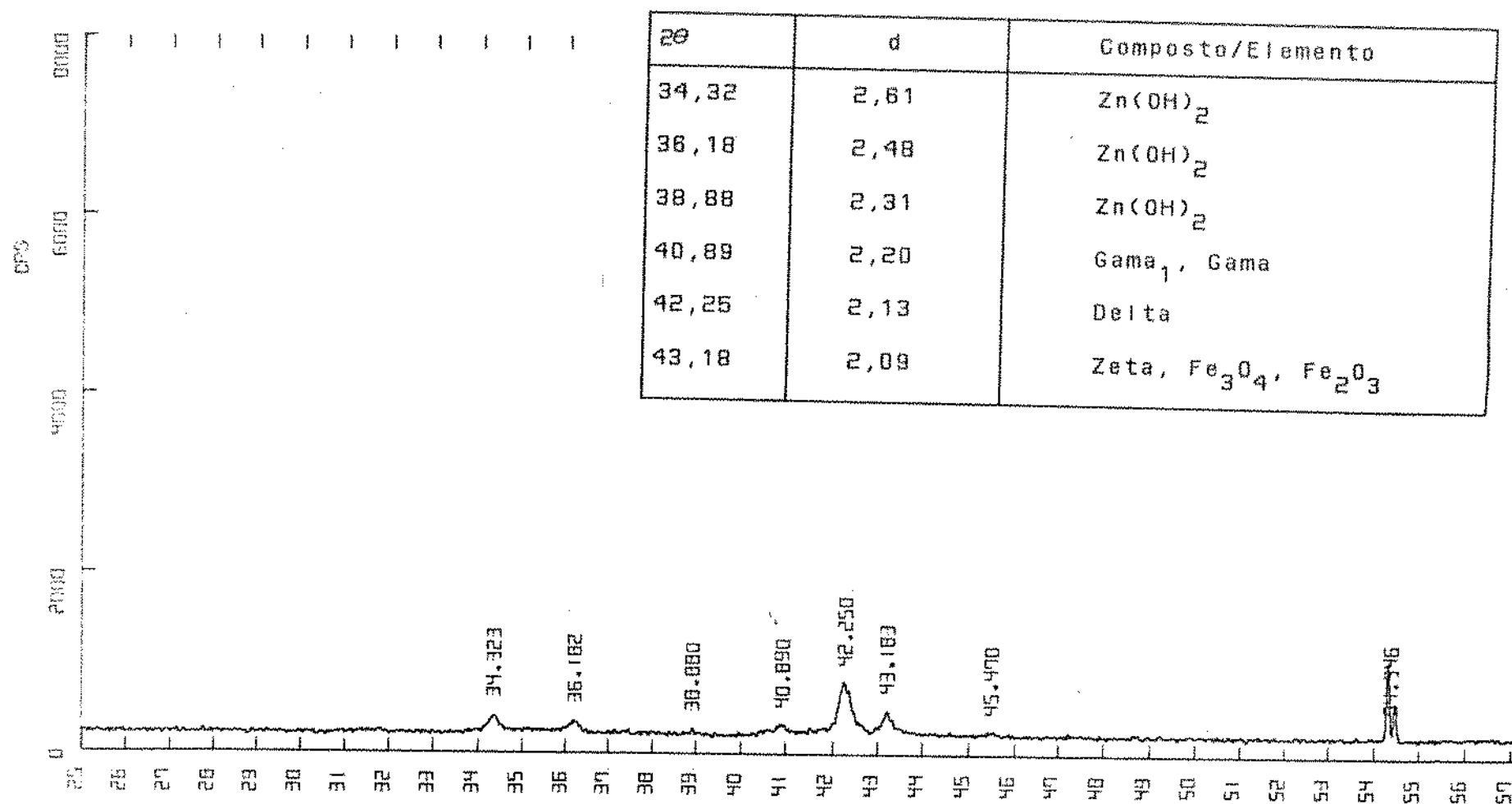


Figura 6.17: Diagrama de raios-X para o ponto V da curva de dissolução potenciodinâmica do depósito obtido para 120 segundos de imersão e resfriamento ao ar.

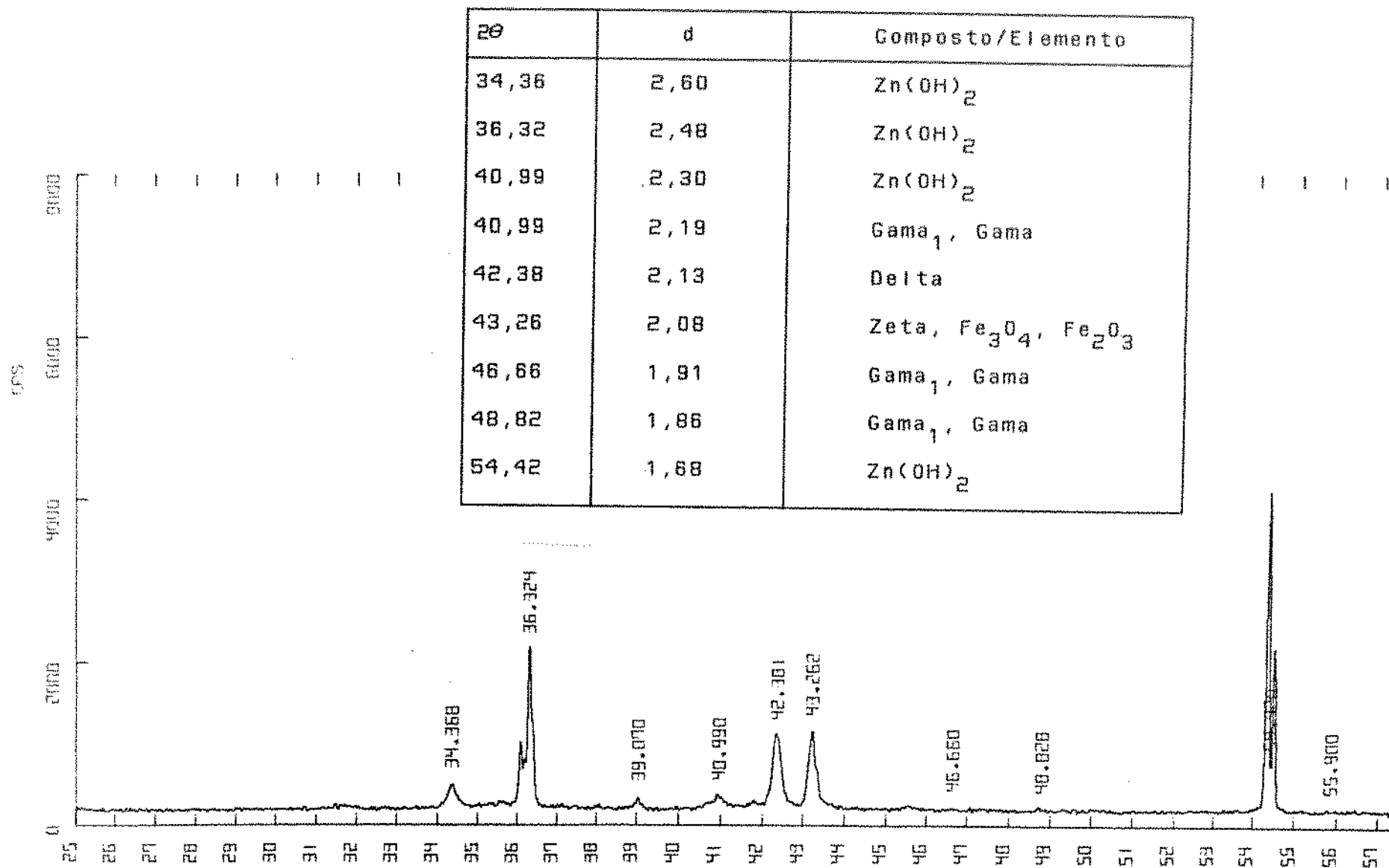


Figura 6.18: Diagrama de raios-X para o ponto VI da curva de dissolução potenciodinâmica do depósito obtido para 120 segundos de imersão e resfriamento ao ar.

curva de dissolução a presença de hidróxido de zinco. Nesse caso também é interessante observar que a dissolução do depósito caminha até o ponto três da curva: para os pontos seguintes IV, V e VI a análise fornece resultados repetitivos, ou seja, indica a presença das fases δ_1 e γ_1 durante a formação do 2º pico até o seu final, quando se destaca a camada de coloração preta formada até o ponto III da curva de dissolução.

Na análise por microsonda eletrônica da dissolução do depósito resfriado em água gelada pode-se identificar melhor o processo de dissolução: entretanto não há a identificação da presença dos hidróxidos dada às características do processo de análise.

A tabela 6.3 mostra os resultados obtidos para esse depósito. Nessa tabela é interessante observar a variação do conteúdo de ferro para cada fase detectada durante o decorrer da dissolução. O conteúdo de ferro para cada fase tende a decrescer até que toda a fase deixe de ser detectada. É importante observar aqui que mesmo havendo o decréscimo do conteúdo de ferro não ocorre a transformação de uma fase em outra: o único ponto que pode ser exceção é o ponto VII onde a análise indica a presença de 11,35% Fe a 11,40% Fe que corresponde à composição da fase δ_{1k} ; entretanto, pela análise por microsonda não podemos afirmar que tenha havido alteração do retículo cristalino, de forma a termos uma transformação de fase. Também para esse depósito observamos que a maior parte da dissolução do depósito ocorre até o ponto V da curva de dissolução. No caso do 2º pico pode-se verificar a variação do conteúdo de ferro para ambas fases γ e γ_1 ; entretanto, a fase γ permanece até o final da

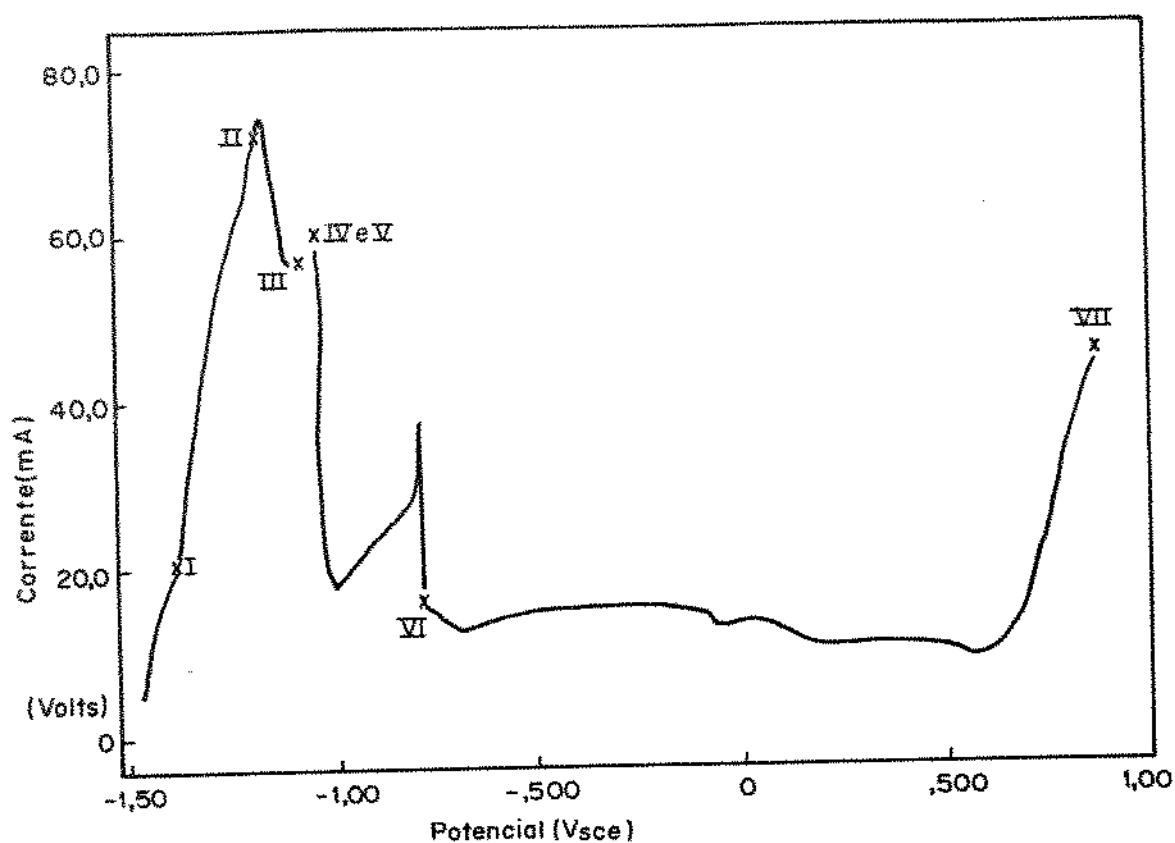


Figura 6.14: Pontos de interrupção da curva de dissolução potenciodinâmica do depósito obtido para um tempo de imersão de 150 segundos e resfriamento em água a 1°C.

Tabela 6.3: Resultados da análise de superfície para os diferentes pontos da curva de dissolução da figura 6.14.

Ponto I	Ponto II	Ponto III	Ponto IV	Ponto V	Ponto VI	Ponto VII
Eta	Eta	Eta				
	Zeta (5,88)%F	Zeta (4,64)%Fe	Zeta (3,43)%Fe			
		Delta _{1p} (6,53 - 6,60)%Fe	Delta _{1k} (11,07)%Fe			
			Gama ₁ 15,87)%Fe	Gama ₁ 14,51)%Fe	Gama ₁ (9,73)%Fe	
				Gama 28,63)%Fe	Gama (21,98)%Fe	Gama (11,35 - 12,40)%Fe

dissolução quando o sistema passa a sofrer grandes aumentos da corrente para pequenas variações de potencial.

Tomando como base esses resultados procurou-se interpretar as curvas de dissolução, ou seja, associar os picos de corrente à dissolução do depósito.

Para tanto tornou-se fundamental entender o comportamento de ambos os elementos constituintes do depósito (Fe - Zn) na presença do eletrólito, ou seja, NaOH - 2,5 N com pH medido igual a 13.

As curvas de polarização do Fe em solução alcalina aquosa⁽²⁾ mostram o seguinte comportamento (Figura 6.19):

i) região ativa entre $-1,24 V_{SCE}$ e $-0,94 V_{SCE}$ dependendo da concentração do eletrólito (1,0N - 19N) respectivamente.

ii) uma corrente de pico para potenciais entre $-1,04 V_{SCE}$ - $-0,94 V_{SCE}$ significando uma transição da dissolução ativa para o estado passivo.

iii) um segundo pico de corrente para potenciais entre $-0,89 V_{SCE}$ - $-0,79 V_{SCE}$ que está associada à transição do filme Fe_3O_4 para Fe_2O_3 .

iv) região de passividade para potenciais entre $-0,74 V_{SCE}$ e $-0,46 V_{SCE}$.

v) região transpassiva iniciando-se em $-0,46 V_{SCE}$ para eletrólitos menos concentrados.

A figura 6.20⁽³⁾ é uma representação esquemática da dissolução potenciodinâmica do zinco em solução de NaOH, onde pode-se destacar:

i) dissolução ativa para potenciais até a faixa de $-1,10 V_{SCE}$.

ii) uma região passiva para potenciais próximos a $-1,10 V_{SCE}$, representada pelo $Zn(OH)_2$.

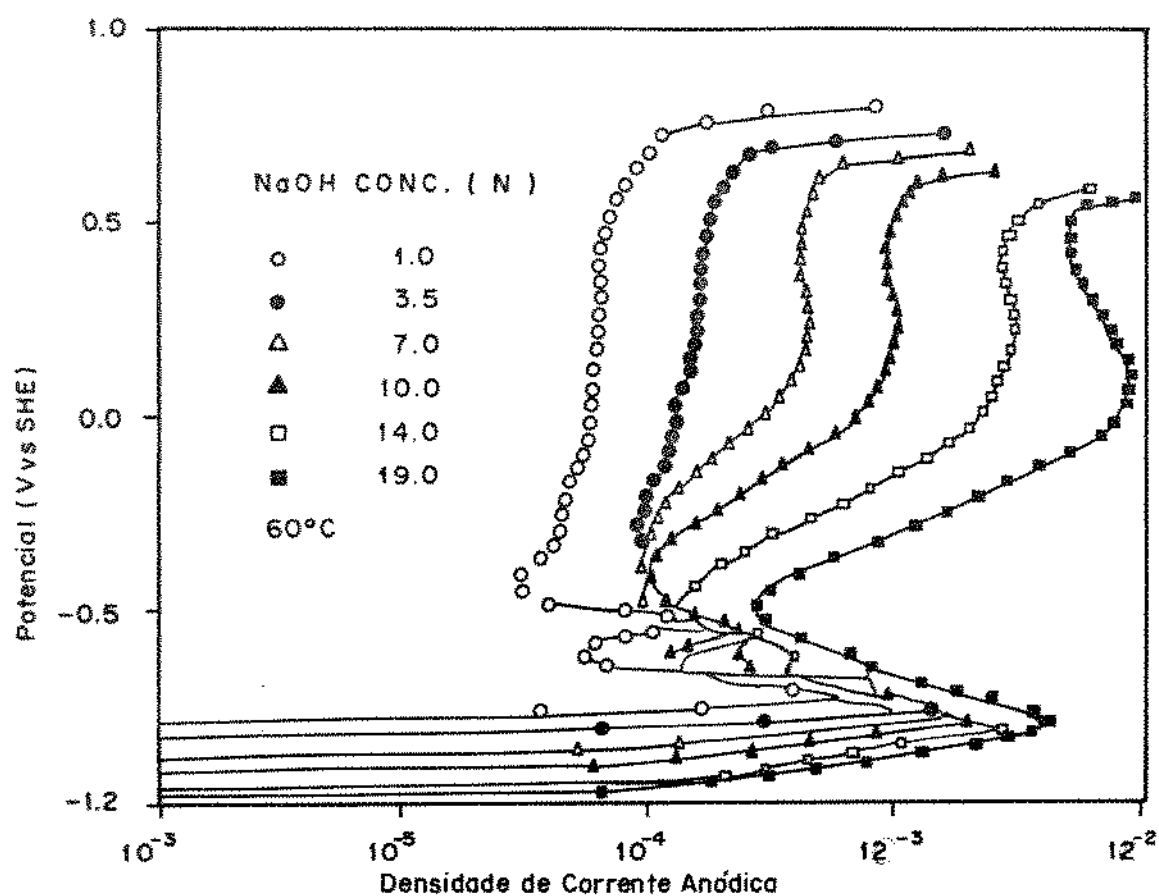


Figura 6.19: Curva de dissolução anódica do ferro em soluções concentradas de NaOH (2).

iii) uma região de instabilidade representada por $f - g$, iniciando-se próxima à $-1,10 V_{SCE}$.

Numa tentativa de resumir essas informações pode-se dizer que:

i) o ferro sofre passivação para $E > -0,94 V_{SCE}$ e

ii) o zinco sofre passivação para $E > -1,10 V_{SCE}$.

Em ambos os casos os valores são aproximados dadas às condições de ensaio impostas às curvas de dissolução.

Visto isso podemos fazer a seguinte análise da curva de dissolução potenciodinâmica dos depósitos de zinco:

a) Depósito resfriado ao ar e tempo de imersão igual a 120s

A figura 6.13 apresenta dois picos bastante distintos. No ponto I para $E = -1,15 V_{SCE}$ correspondente ao 1º pico, identifica-se a presença da camada zeta, e portanto o zinco ou camada eta completou sua dissolução até esse ponto.

Nos pontos II e III identifica-se, ainda, a presença da camada zeta, sendo que no ponto III já pode ser identificada a presença da camada delta. A camada zeta deixa de estar presente quando se atinge o 2º pico correspondente a $E = -0,80 V_{SCE}$. Nesse potencial identifica-se também a presença da camada delta, aparecendo, ainda, a camada γ_1 .

O mapeamento do segundo pico indica a presença constante de ambas as camadas: delta e γ_1 , sendo que nos pontos V e VI também detecta-se a presença da fase gama não identificada na análise da seção transversal.

b) Depósito resfriado em água gelada

A figura 6.14 apresenta a curva de dissolução para esse depósito.

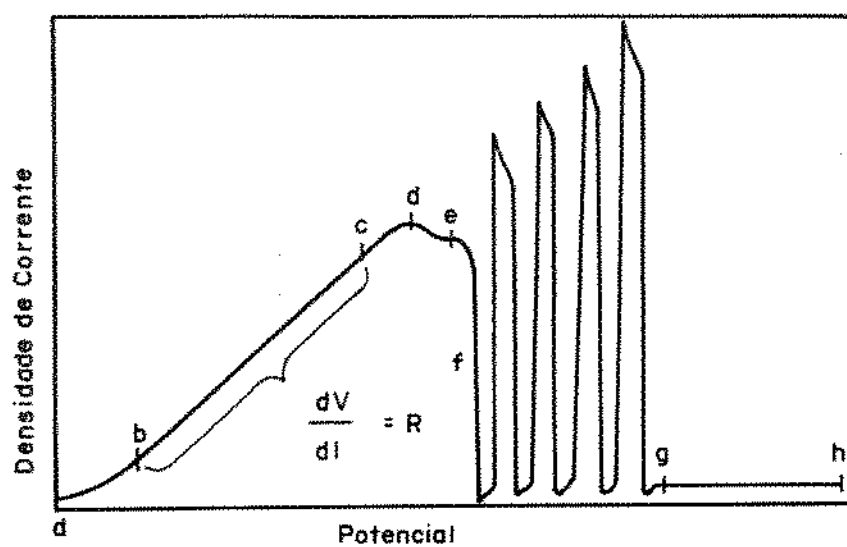


Figura 6.20: Curva de dissolução anódica do zinco em soluções concentradas de NaOH⁽³⁾.

No ponto I detecta-se somente a presença da camada eta. No ponto II que corresponde ao pico de corrente para $E = -1,15 V_{SCE}$ detecta-se a presença de zinco, além da camada zeta. No ponto III deixa de aparecer a camada eta, detectando-se a presença da camada zeta e da camada δ_{1p} . No ponto IV aparece a camada δ_{1k} . Adiantando um pouco a dissolução, temos a continuidade da presença da camada δ_{1k} aparecendo, ainda a camada γ_1 . No ponto VI detectamos um segundo pico para $E = -0,80 V_{SCE}$. Nessa região ainda aparece uma variação muito rápida no valor da corrente. Nos pontos V e VI observamos a presença das fases gama e γ_1 , sendo que gama não havia sido identificada pela análise da seção transversal. No ponto VII somente identifica-se a fase gama, embora com a ressalva do conteúdo de ferro estar na região de composição de δ_{1k} .

Com esses dados uma tentativa de explicitar a curva de dissolução seria:

i) associar o 1º pico à dissolução das fases eta e zeta, não sendo possível, pelo procedimento utilizado diferenciar as regiões de dissolução dessas fases;

ii) a dissolução da camada δ_{1p} estaria se dando na descida da corrente relativa à formação do 1º pico;

iii) para ambos os depósitos o primeiro pico termina para potenciais próximos a $-1,00 V_{SCE}$; nessa faixa de potencial o zinco já se encontra na região passiva sendo que o ferro iniciará sua passivação para potenciais próximos a $-0,94 V_{SCE}$; com isso poderíamos entender porque as camadas δ_{1p} , γ_1 e gama permanecem na curva de dissolução do depósito resfriado ao ar, e a permanência da fase gama para os depósitos resfriados em água

gelada.

iv) para o depósito resfriado em água gelada podemos observar um pico de corrente para $E = -0,80 \text{ V}_{\text{SCE}}$ que poderia estar sobrepondo dois fenômenos - passagem de Fe_3O_4 para Fe_2O_3 e a região de instabilidade do zinco.

v) em ambos os casos, após o 2º pico, pode-se notar que a corrente embora pequena não é nula, de forma que talvez não seja possível afirmar que haja um estado de passivação completo. Aqui deve-se destacar o fato de observar-se na figura 6.14 a diminuição no conteúdo de ferro da fase gama e o desaparecimento da fase gama_1 quando se passa do ponto VI para o ponto VII da curva de dissolução. O valor da corrente observada pode, então, estar relacionada à dissolução lenta do ferro, tanto da fase gama quanto do próprio substrato.

6.4) Estrutura das chapas revestidas comerciais

A figura 6.21 apresenta uma micrografia da seção transversal de uma chapa galvanizada comercial.

Através da técnica de difratometria de raios-X, realizou-se a análise da seção transversal da chapa comercial, observando-se a presença dos seguintes compostos intermetálicos e elementos (Figura 6.22): Fe_2Al_5 , FeAl_3 , Fe, Al, Zn. Esses resultados estão de acordo com os resultados apresentados por UREDNICEK - KIRKALDY⁽³⁾. Esses pesquisadores investigaram o diagrama de equilíbrio Fe-Zn-Al na temperatura de 450°C (temperatura do processo de galvanização). De acordo com esse trabalho a sequência regular de formação das camadas

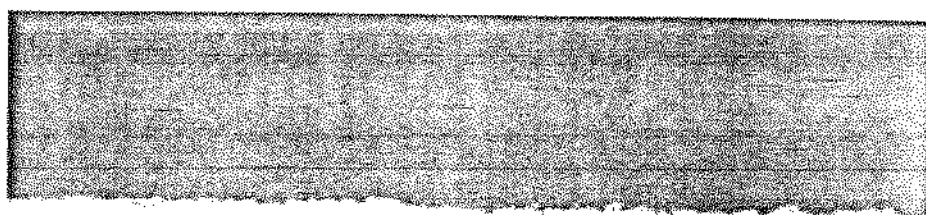


Figura 6.21: Seção transversal das chapas revestidas comerciais.

de liga Fe-Zn, no processo de galvanização do ferro é inibida através da formação de camadas metaestáveis consistindo das fases: Fe_2Al_5 FeAl_3 . Essas duas fases compreendem a maior parte da camada inibidora mas podem ocasionalmente serem acompanhadas da formação de partículas da fase FeAl_2 . Outra informação importante refere-se à composição dos compostos Fe-Al que aparecem no diagrama ternário Fe-Al-Zn.. UREDNICEK - KIRKALDY⁽⁴⁾ apresentam os seguintes resultados para a composição desses depósitos:

Composto	% peso Fe	% peso Al
FeAl	67,43	32,57
FeAl_2	51,00 - 51,50	48,45 - 49,00
Fe_2Al_5	44,00 - 47,00	53,00 - 61,00
FeAl_3	39,00 - 42,00	58,00 - 61,00

6.5) Curvas de Dissolução Eletroquímica de Chapas Revestidas Comerciais

Para o estudo da camada de liga das chapas revestidas comerciais através da técnica eletroquímica utilizou-se inicialmente a técnica de dissolução potenciodinâmica. Os resultados obtidos com esse estudo mostram que, aparentemente, a dissolução dos compostos Fe-Al se dá de maneira seletiva, ou seja, há a dissolução preferencial de elementos como veremos a seguir: esse processo difere-se daquele observado para os compostos Fe-Zn.

Com o intuito de se confrontar esses resultados utilizou-se posteriormente a técnica de dissolução galvanostática.

A) Curvas de dissolução potenciodinâmica

A figura 6.23 apresenta a curva global de dissolução potenciodinâmica utilizando-se uma velocidade de varredura igual a 1 mV/s.

Para correlacionar a curva de dissolução com a estrutura do depósito interrompeu-se o processo de dissolução em vários pontos como mostra a figura 6.24.

Os corpos-de-prova obtidos foram submetidos inicialmente à análise por microsonda eletrônica. Entretanto, essa técnica de análise forneceu apenas resultados qualitativos. Para o ponto 1 da curva de dissolução, através de micrografias em MEV pode-se observar duas regiões distintas sobre a superfície (figura 6.25). A primeira região, a que se apresenta em relevo há a predominância de zinco; também aparece em menor proporção o ferro e uma fraca indicação de alumínio. A segunda região tem aparência lisa, havendo a predominância do ferro e do alumínio; identifica-se, ainda, uma fraca indicação da presença de zinco. A quantificação desses resultados, entretanto, não foi possível devido à pequena espessura da camada inibidora, ocorrendo a interferência do ferro do substrato; apesar disso os resultados indicam a presença da camada de liga Fe-Al.

Para quantificar esses resultados e os demais pontos da curva de dissolução, passou-se a utilizar a técnica de difratometria de raios-X. A tabela 6.4 apresenta os resultados obtidos.

A interpretação desses resultados é bastante complexa dada à possibilidade da sobreposição de picos de diferentes elementos e compostos. Os picos cuja interpretação é duvidosa serão explicitados

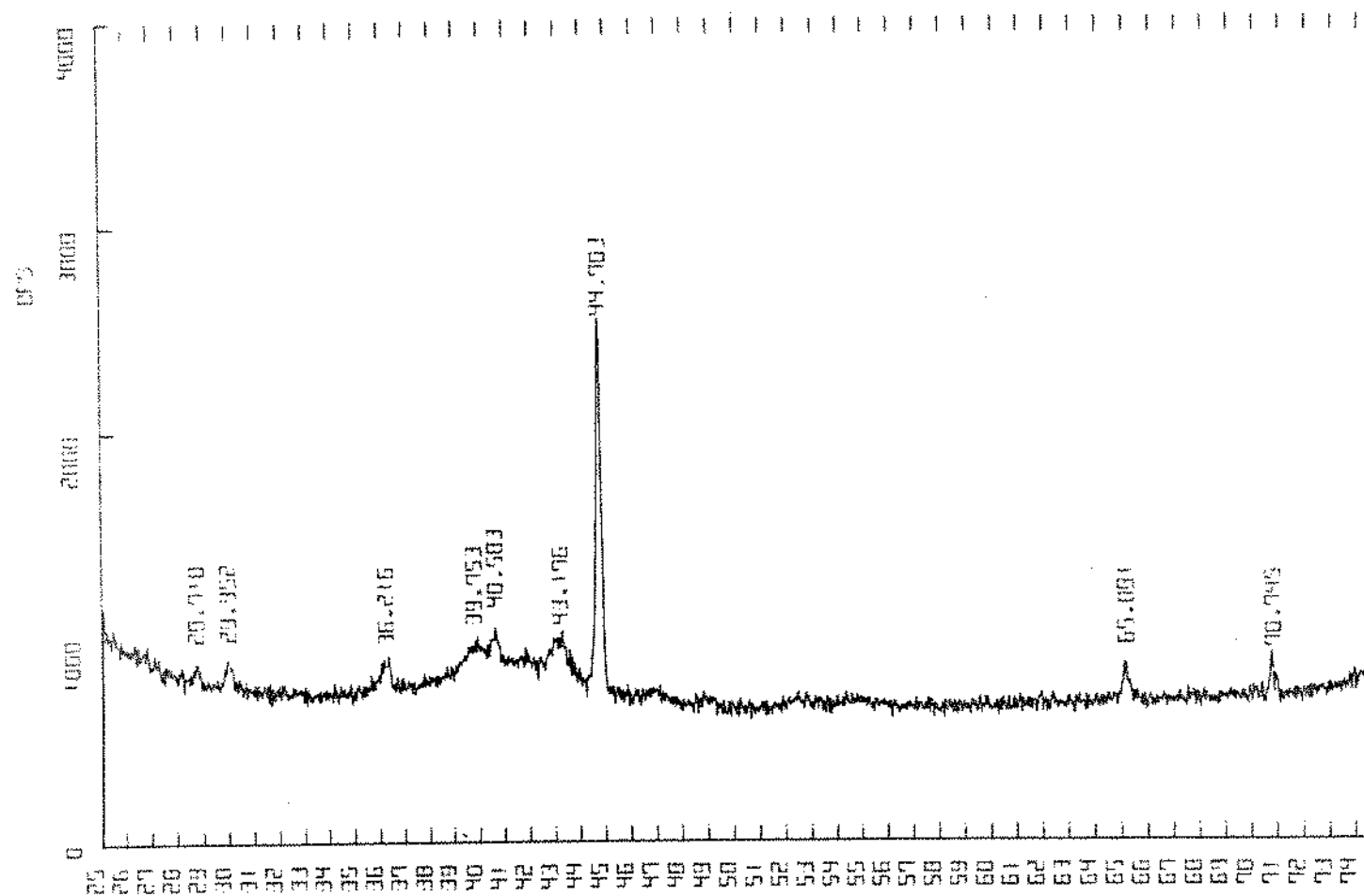


Figura 6.22: Diagrama de raios-X obtido para a seção transversal de chapas revestidas comerciais.

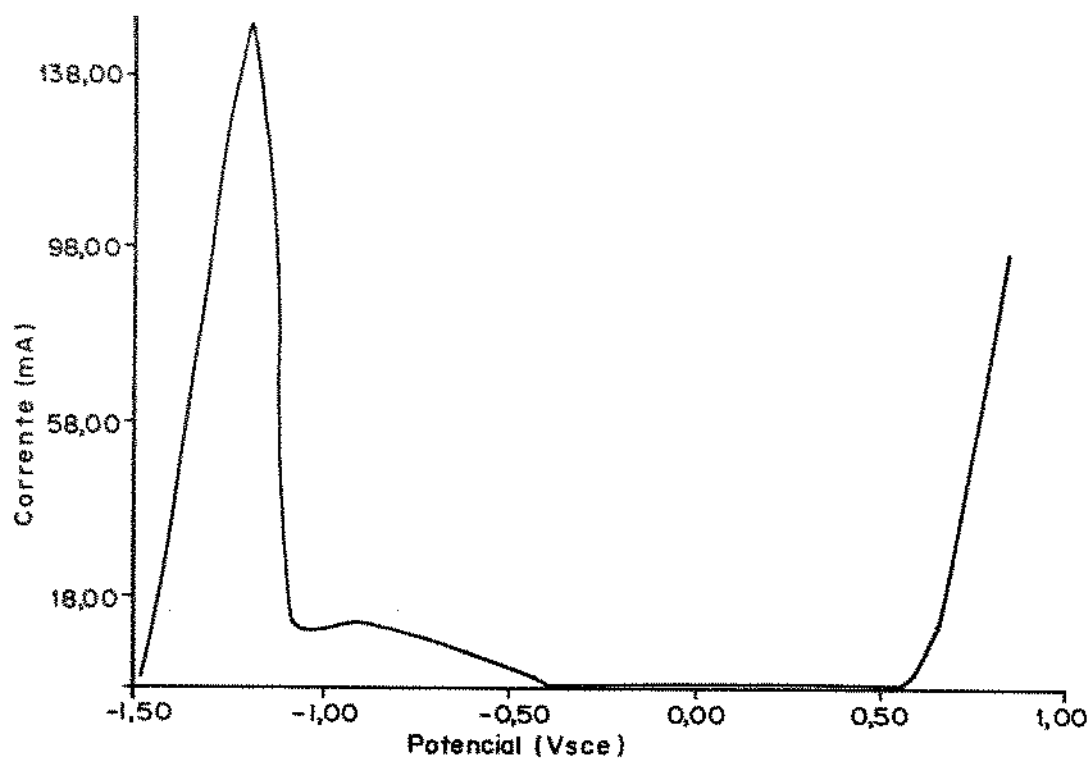


Figura 6.23: Curva de dissolução potenciodinâmica do depósito de chapas revestidas comerciais ($v = 1 \text{ mV/s}$).

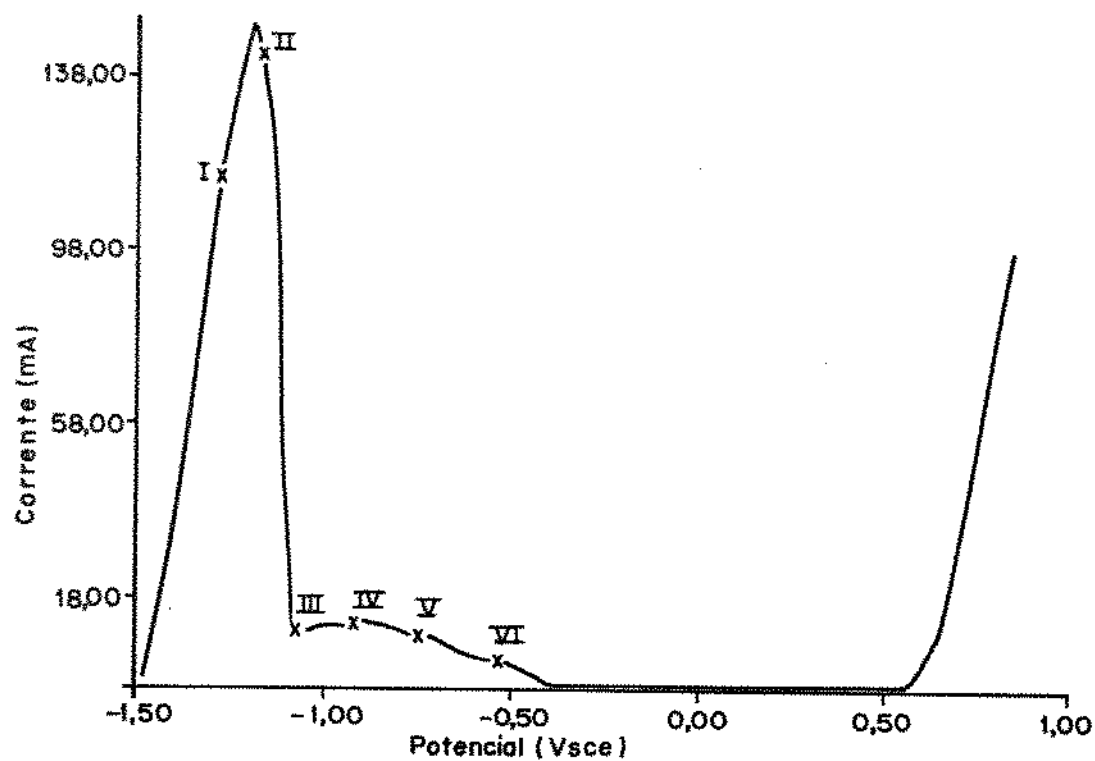


Figura 6.24: Pontos de interrupção da curva de dissolução potenciodinâmica do depósito de chapas revestidas comerciais.

Tabela 6.4: Resultados obtidos para a análise de superfície para os pontos da curva de dissolução galvanostática.

	Ponto I	Ponto II	Ponto III	Ponto IV	Ponto V	Ponto VI
Fases	Zn, Al, Fe	Zn, Al, Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
Presentes	FeAl ₂	FeAl ₂	FeAl ₂	FeAl ₂	FeAl ₂	FeAl ₂
	FeAl ₃	FeAl ₃				
		Fe ₂ Al ₅	Fe ₂ Al ₅	Fe ₂ Al ₅	Fe ₂ Al ₅	Fe ₂ Al ₅
				Ternário		
		FeAl	FeAl	FeAl	FeAl	
	Zeta	Zeta	Zeta			
	Gama	Gama				
	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb

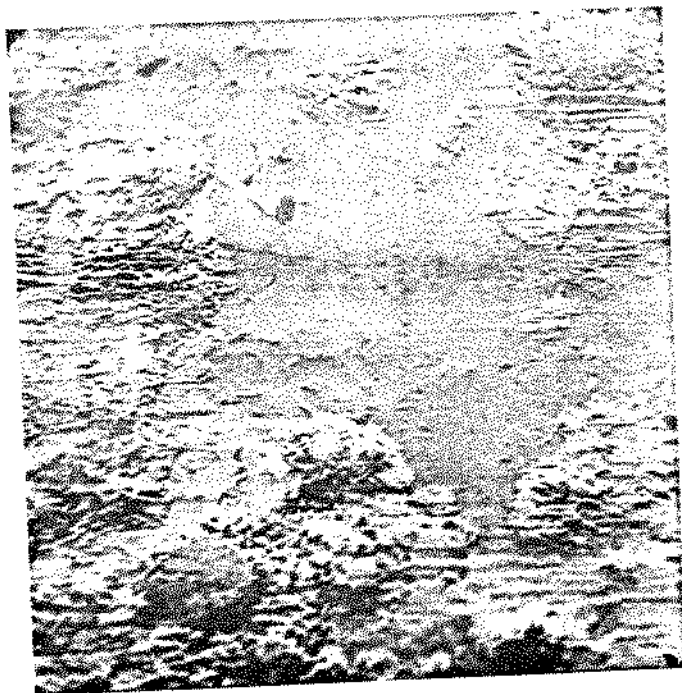


Figura 6.25: Micrografia da superfície de chapas revestidas comerciais após o ponto 1 da curva de dissolução potenciodinâmica.

a seguir.

i) Figura 6.26

- $d = 1,43$: sobreposição de Fe e Al

- $d = 2,56$: neste pico podemos ainda extrapolar o pico $d = 2,48$

Dada a posição do ponto I na curva de dissolução pode-se considerar que há a sobreposição dos picos do Zn e Pb, visto que também a análise por microsonda eletrônica indica a presença do Pb.

- $d = 2,099$: considerando a posição do ponto I na curva de dissolução, haveria a sobreposição de picos do Zn e Fe_2Al_5 . Há ainda a possibilidade da presença do Fe_3O_4 e Fe_2O_3 .

ii) Figura 6.27

- $d = 1,43$: sobreposição dos picos do Fe e Al

- $d = 2,48$: sobreposição dos picos do Zn e Pb, tendendo mais ao Pb devido à intensidade do pico relativa à posição do ponto na curva de dissolução. Pode haver ainda a sobreposição do $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

- $d = 2,098$: nesse caso embora o valor do espaçamento - d - se aproximemais do valor daquele correspondente ao Zn sua intensidade é muito grande; dessa forma poderíamos associar esse pico ao Fe_2Al_5 , com alguma presença de Zn. Pode haver ainda a sobreposição dos picos dos óxidos de ferro.

- $d = 1,34$: sobreposição do Zn, FeZn_{19} e Fe_2Al_5 , tendendo mais ao Fe_2Al_5 .

iii) Figura 6.28

- $d = 2,48$: considera-se nesse ponto que o pico corresponde exclusivamente ao Pb com sobreposição do pico relativo ao $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

- $d = 2,09$: corresponde ao Fe_2Al_5 com a possibilidade da sobreposição dos picos dos óxidos de ferro.

- d = 1,37: sobreposição de picos do Fe_2Al_5 e $\text{Zn}(\text{OH})_2$

- d = 1,43: corresponde ao Fe

iv) Figura 6.29

- d = 2,10: corresponde ao Fe_2Al_5 (mais os óxidos de ferro)

- d = 1,43: corresponde ao Fe

v) Figura 6.30

- d = 2,09: corresponde ao Fe_2Al_5 (mais os óxidos de ferro)

- d = 1,34: corresponde ao Fe_2Al_5 .

vi) Figura 6.31

- d = 2,07: corresponde ao Fe_2Al_5 .

Analisando esses resultados pode-se observar que:

a) a análise da seção transversal indica os compostos Fe_2Al_5 e FeAl_3 como constituintes da camada de liga inibidora;

b) nos pontos I e II da curva de dissolução observa-se a presença dos compostos intermetálicos Fe-Zn, mais especificamente as fases gama e zeta;

c) ao interromper o processo de dissolução eletroquímica ao longo da curva global de dissolução nota-se que:

- no ponto I, aparece além dos compostos Fe_2Al_5 e FeAl_3 (presentes na análise da seção transversal), o composto FeAl_2 , o qual de acordo com a teoria poderia realmente estar presente;

- no ponto II, aparece além dos compostos citados anteriormente, o composto FeAl , além da possibilidade da presença de um composto ternário Fe-Al-Zn;

- no ponto III, não mais se detecta a presença do composto FeAl_3 ; entretanto, permanecem os compostos FeAl_2 , FeAl , Fe_2Al_5 ;

- no ponto IV, são válidas as mesmas observações anteriores,

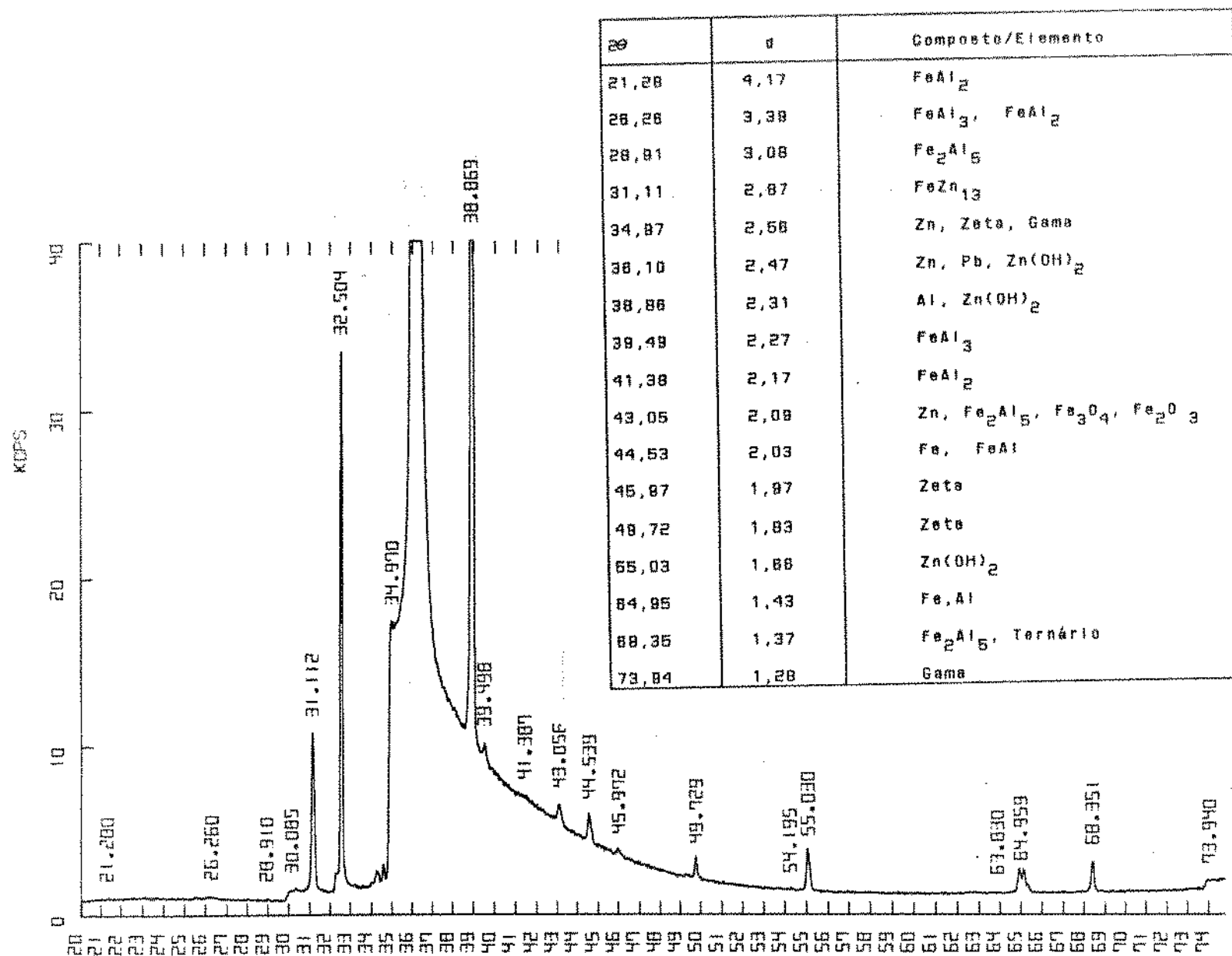


Figura 6.26: Diagrama de raios-x para o ponto I da curva de dissolução potenciodinâmica de depósitos de chapas revestidas comerciais.

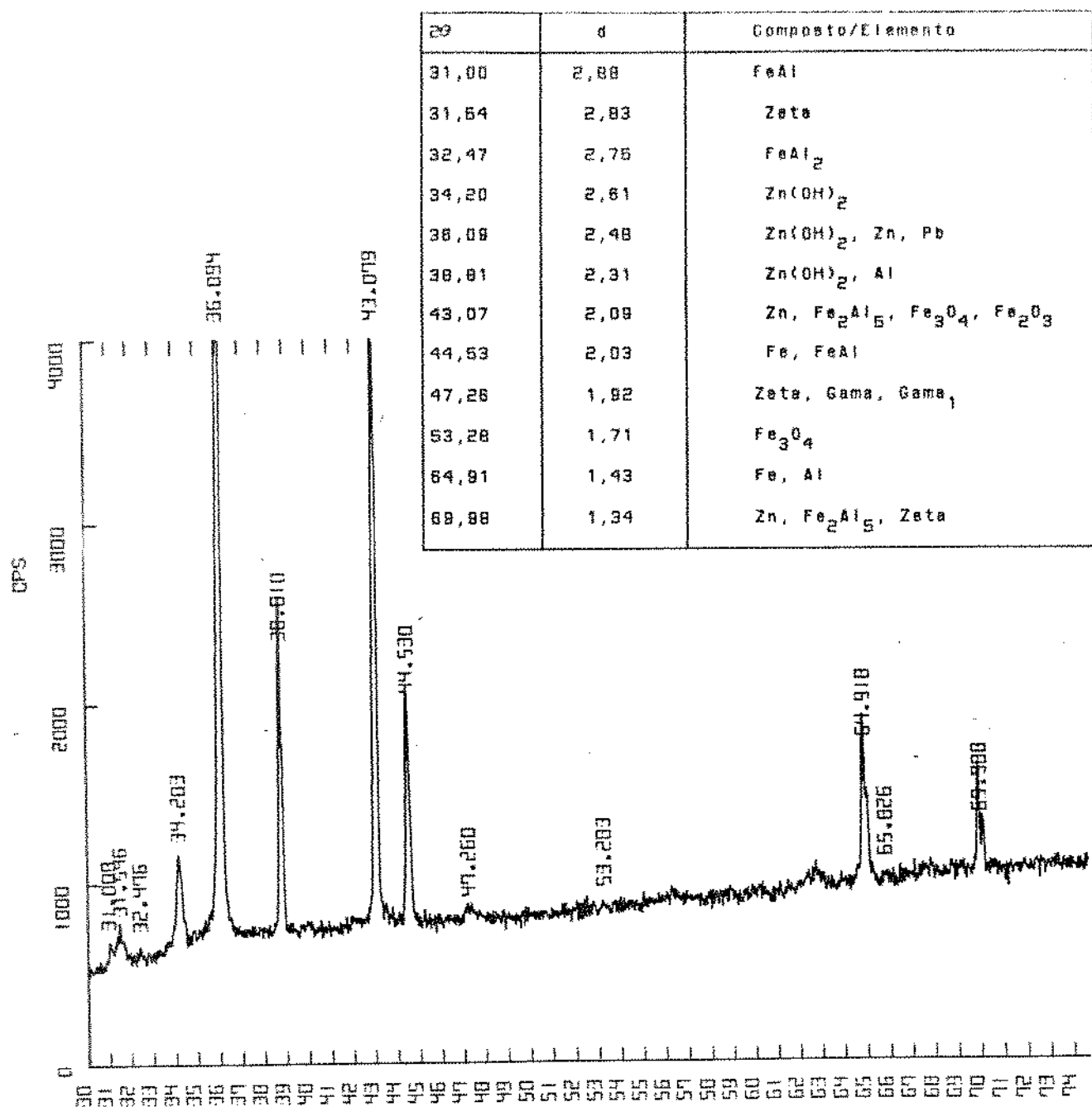


Figura 6.27: Diagrama de raios-X para o ponto II da curva de dissolução potenciodinâmica de depósitos de chapas revestidas comerciais.

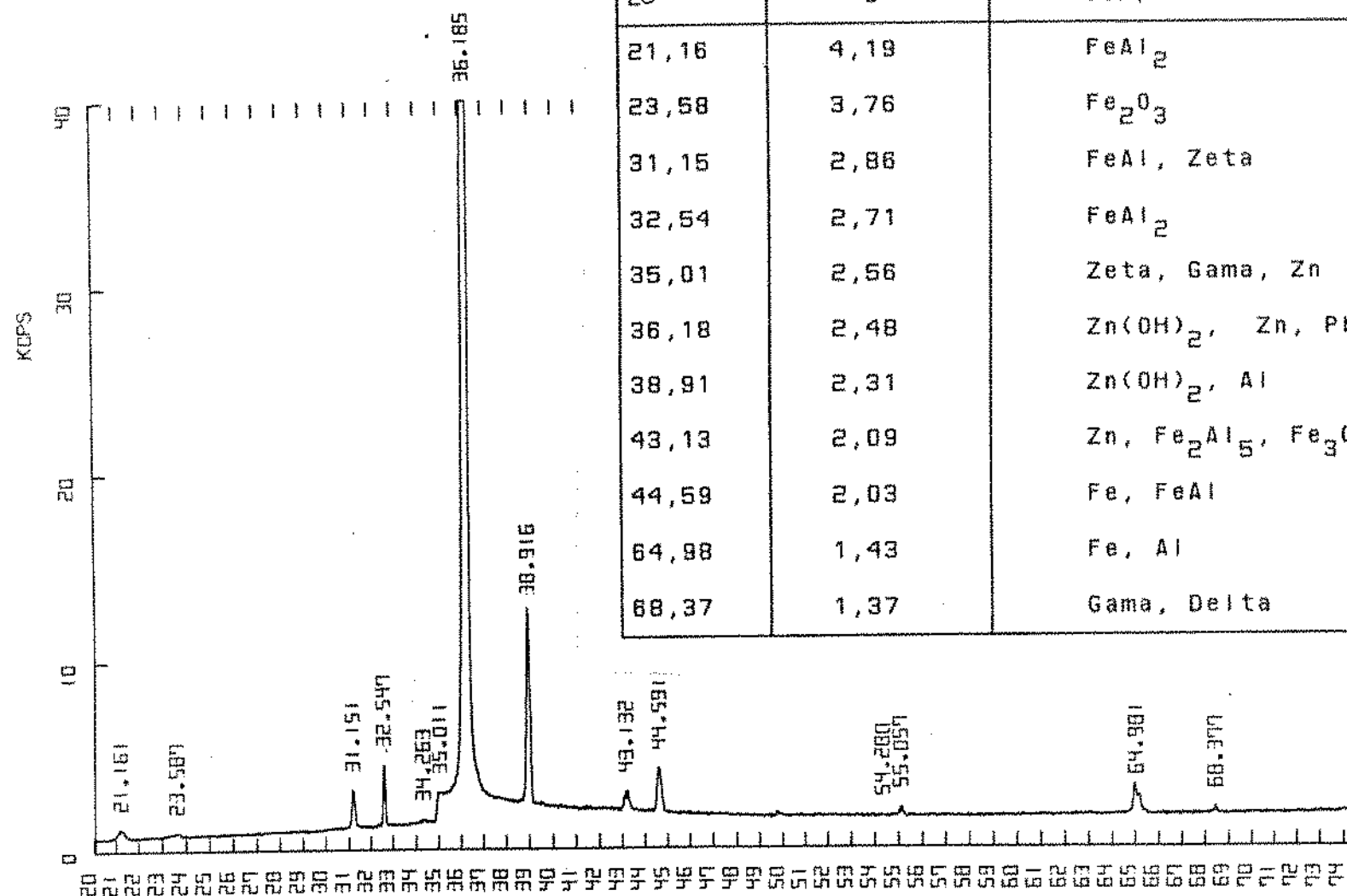


Figura 6.28: Diagrama de raios-X para o ponto III da curva de dissolução potenciodinâmica de depósitos de chapas revestidas comerciais.

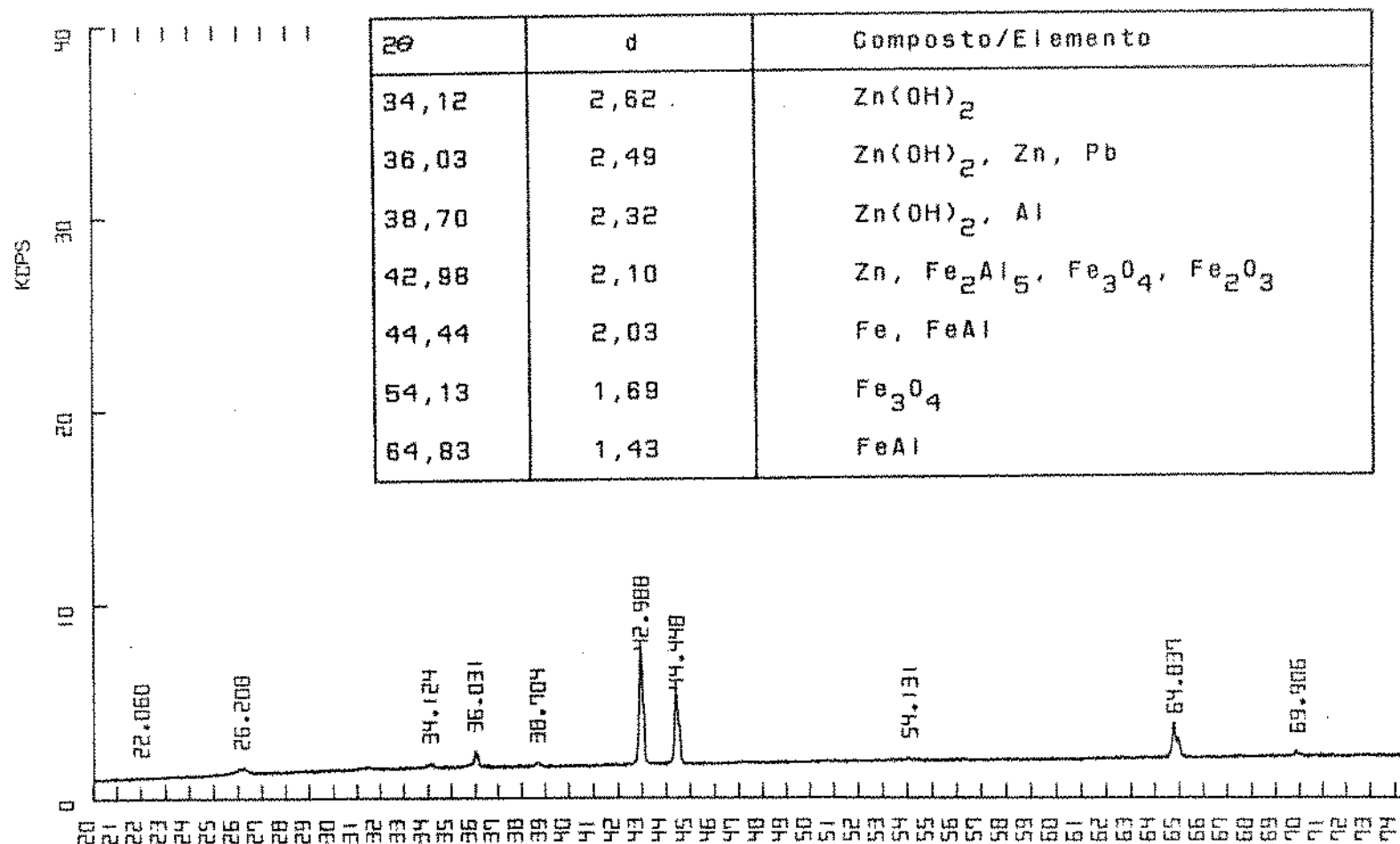


Figura 6.29: Diagrama de raios-X para o ponto IV da curva de dissolução potenciodinâmica de depósitos de chapas revestidas comerciais.

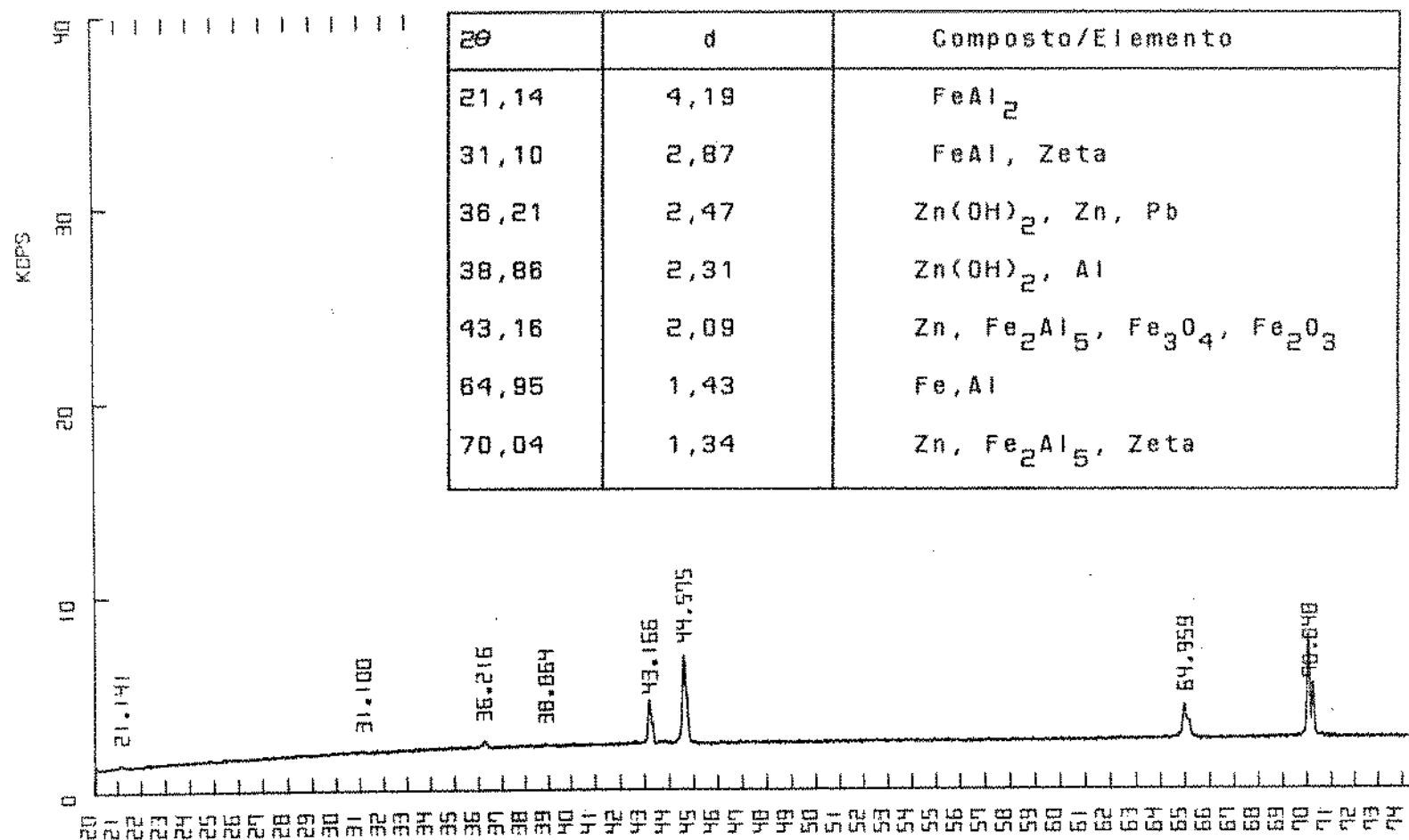


Figura 6.30: Diagrama de raios-X para o ponto V da curva de dissolução potenciodinâmica de depósitos de chapas revestidas comerciais.

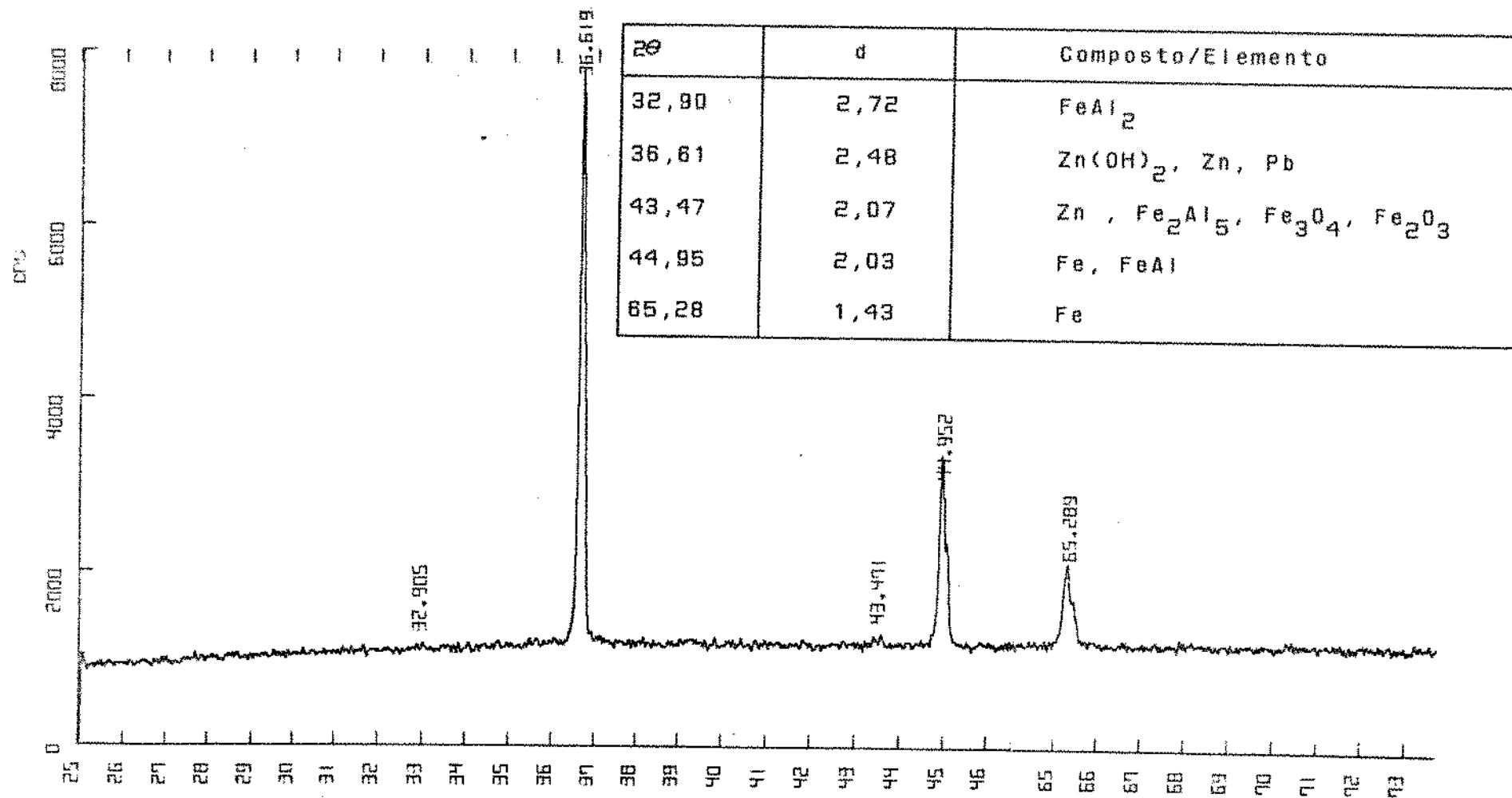


Figura 6.31: Diagrama de raios-X para o ponto VI da curva de dissolução potenciodinâmica de depósitos de chapas revestidas comerciais.

com exceção da possibilidade de um composto ternário Fe-Al-Zn:

- no ponto V permanece a presença dos compostos FeAl_9 , FeAl e Fe_2Al_5 ;

- no ponto VI detecta-se a presença dos compostos FeAl_2 e Fe_2Al_5 (indicação bastante fraca) e FeAl .

A presença de compostos intermetálicos Fe-Zn é analisada por BORZILLO - HAHN⁽⁵⁾; em seu trabalho os pesquisadores destacam o fato de haver um crescimento, provavelmente localizado, desses compostos, significando "quebra de inibição", a qual pode estar relacionada à temperatura do banho e ao tempo de imersão da peça no banho. O fato desses compostos não serem observados na análise da seção transversal, e serem observados após alguma dissolução do depósito com posterior análise da superfície, poderia ser uma indicação de que realmente esse crescimento é apenas localizado.

A análise do comportamento dos compostos Fe-Al é, por outro lado bem mais complexa.

Seria importante destacar inicialmente a composição desses compostos, levando em conta o conteúdo de alumínio presente nos mesmos. Em ordem crescente:



Com esses dados pode-se verificar que ao considerarmos a análise da seção transversal, estão inicialmente presentes os compostos com maiores teores de alumínio, ou seja, Fe_2Al_5 e FeAl_9 .

No ponto I da curva de dissolução aparece como complemento o composto FeAl_2 , o qual seria o composto seguinte numa ordem decrescente do teor de alumínio. Entretanto, esse composto pode estar presente de acordo com o estudo de UREDNICEK - KIRKALDY⁽⁶⁾.

Ao prosseguirmos o processo de dissolução, ponto II, aparece além dos compostos anteriores, o composto FeAl , que é o composto com menor teor de alumínio.

No ponto seguinte da curva de dissolução, ponto III, não mais se detecta a presença do composto com maior teor de alumínio, FeAl_3 , estando presentes os demais compostos. Nas duas etapas seguintes mantém-se esses resultados; no ponto VI tem-se uma fraca indicação dos compostos Fe_2Al_5 , FeAl_2 e FeAl .

Feita a análise dos resultados dos corpos-de-prova, obtidos em diferentes pontos da curva de dissolução de chapas revestidas comerciais, pode-se fazer as seguintes observações:

- o tipo de dissolução que aparentemente está ocorrendo é do tipo seletivo e refere-se ao alumínio presente nos compostos Fe-Al ;
- com a dissolução preferencial do alumínio estaria ocorrendo uma transformação de fase, onde passam a prevalecer os compostos com menores teores de alumínio.

Assim como foi feito para os depósitos de zinco puro, deve-se também discutir, para as chapas comerciais, a questão de como relacionar a forma, ou os picos de corrente da técnica de dissolução potenciodinâmica, com a sequência de dissolução ocorrida na camada inibidora. Para tanto faremos uma análise a partir da figura 6.24.

Pode-se notar na curva de dissolução dois picos distintos. O primeiro para $E = -1,25 \text{ V}_{\text{SCE}}$, o qual numa associação aos depósitos de zinco puro, corresponderia à dissolução da camada η , com sobreposição da dissolução dos compostos Fe-Zn .

No valor de corrente máxima do segundo pico para $E = -0,85 \text{ V}_{\text{SCE}}$ detecta-se essencialmente a presença dos compostos com menores

teores de alumínio, os quais aparecem pela provável dissolução seletiva do alumínio originalmente presente nos compostos Fe_2Al_5 e FeAl_3 .

O segundo pico pode assim estar relacionado à dissolução desses compostos visto que no ponto VI da curva detecta-se apenas uma fraca indicação dos compostos FeAl_2 e Fe_2Al_5 e FeAl .

O segundo pico de dissolução está na faixa de passivação do Fe assim como observamos para os depósitos de zinco puro. Também observamos que a análise da composição da superfície permanece a mesma para os pontos IV e V; o ponto VI é de interpretação duvidosa visto que as indicações são muito fracas; a maior probabilidade seria a de que os três compostos presentes estivessem dissolvidos até o final do segundo pico.

b) Curva de dissolução galvanostática de chapas revestidas comerciais

Com o intuito de confrontar os resultados obtidos com a técnica de dissolução potenciodinâmica, fez-se uma análise da curva de dissolução galvanostática, utilizando-se a mesma metodologia anterior.

A figura 6.32 apresenta a curva global de dissolução galvanostática, utilizando uma corrente de dissolução igual a 5 mA/cm^2 . Para poder correlacionar a curva de dissolução eletroquímica com a estrutura do depósito e o processo de dissolução do mesmo, interrompeu-se o processo de dissolução em vários pontos como mostra a figura 6.33.

A tabela 6.5 apresenta os resultados obtidos, utilizando-se o

método de difratometria de raios-X para análise da superfície das amostras. As figuras 6.34 a 6.37 são referentes à essas análises.

Também aqui a interpretação dos resultados obtidos é complexa e destacam-se os seguintes aspectos:

i) Figura 6.34

- $d = 2,55$: sobreposição dos picos relativos aos compostos FeZn_{13} (fase zeta) e $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ (fase gama).
- $d = 2,48$: sobreposição dos picos relativos ao Zn e Pb.
- $d = 2,34$: sobreposição dos picos relativos ao Zn(OH)_2 e Al.
- $d = 2,03$: sobreposição dos picos relativos ao Fe e FeAl.

ii) Figura 6.35

- $d = 2,48$: pode-se considerar ainda como sobreposição de picos relativos ao Zn e Pb.
- $d = 2,34$: considera-se ainda como sobreposição dos picos do Al e Zn(OH)_2 .
- $d = 2,03$: pode-se considerar ainda como sobreposição dos picos relativos ao FeAl e Fe; entretanto, considera-se maior a influência do ferro do substrato.

A análise dos picos relativos aos demais pontos da curva de dissolução podem ser sumarizados da seguinte maneira:

- $d = 2,34$: corresponde ao pico do Zn(OH)_2 .
- $d = 2,03$: corresponde ao pico do ferro.
- $d = 1,43$: corresponde ao pico do ferro.

Considerando esses resultados poderia-se fazer a seguinte análise a respeito da forma da curva de dissolução galvanostática: no ponto I da curva observa-se a presença de compostos Fe-Zn e do composto FeAl, que é o composto FeAl com menor teor de alumínio;

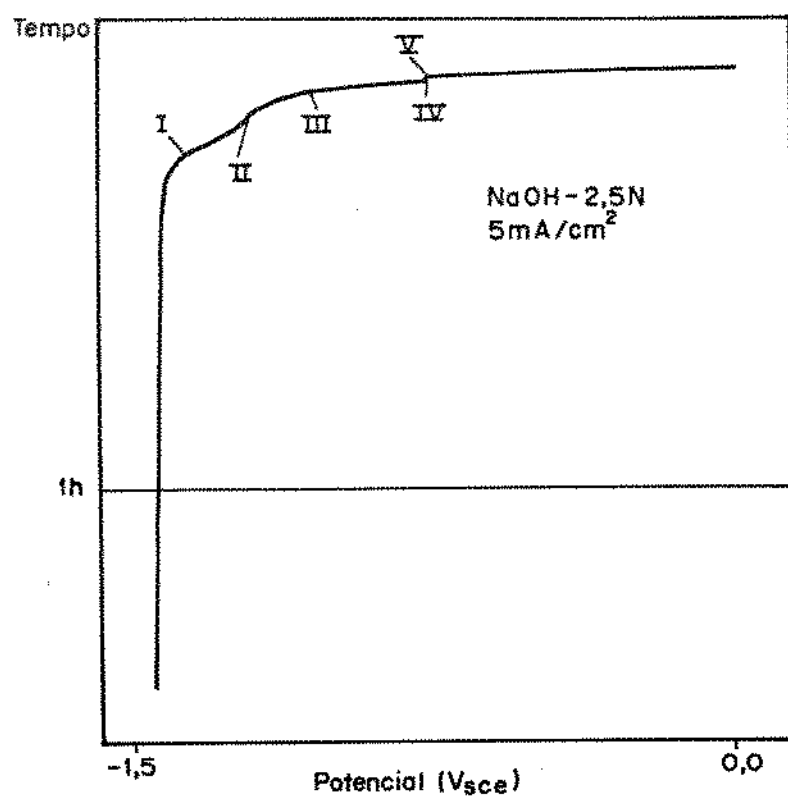


Figura 6.32: Curva de dissolução galvanostática de depósitos de chapas revestidas comerciais ($i = 5 \text{ mA/cm}^2$).

Tabela 6.5: Resultado das análises de superfície das amostras dissolvidas galvanostaticamente.

	Ponto I	Ponto II	Ponto III	Ponto IV	Ponto V
Fases Presentes	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	Al	Al			
	Zn	Zn			
	FeAl	FeAl			
	Zn(OH)_2	Zn(OH)_2	Zn(OH)_2	Zn(OH)_2	Zn(OH)_2
	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb
	Zeta				
	Gama				

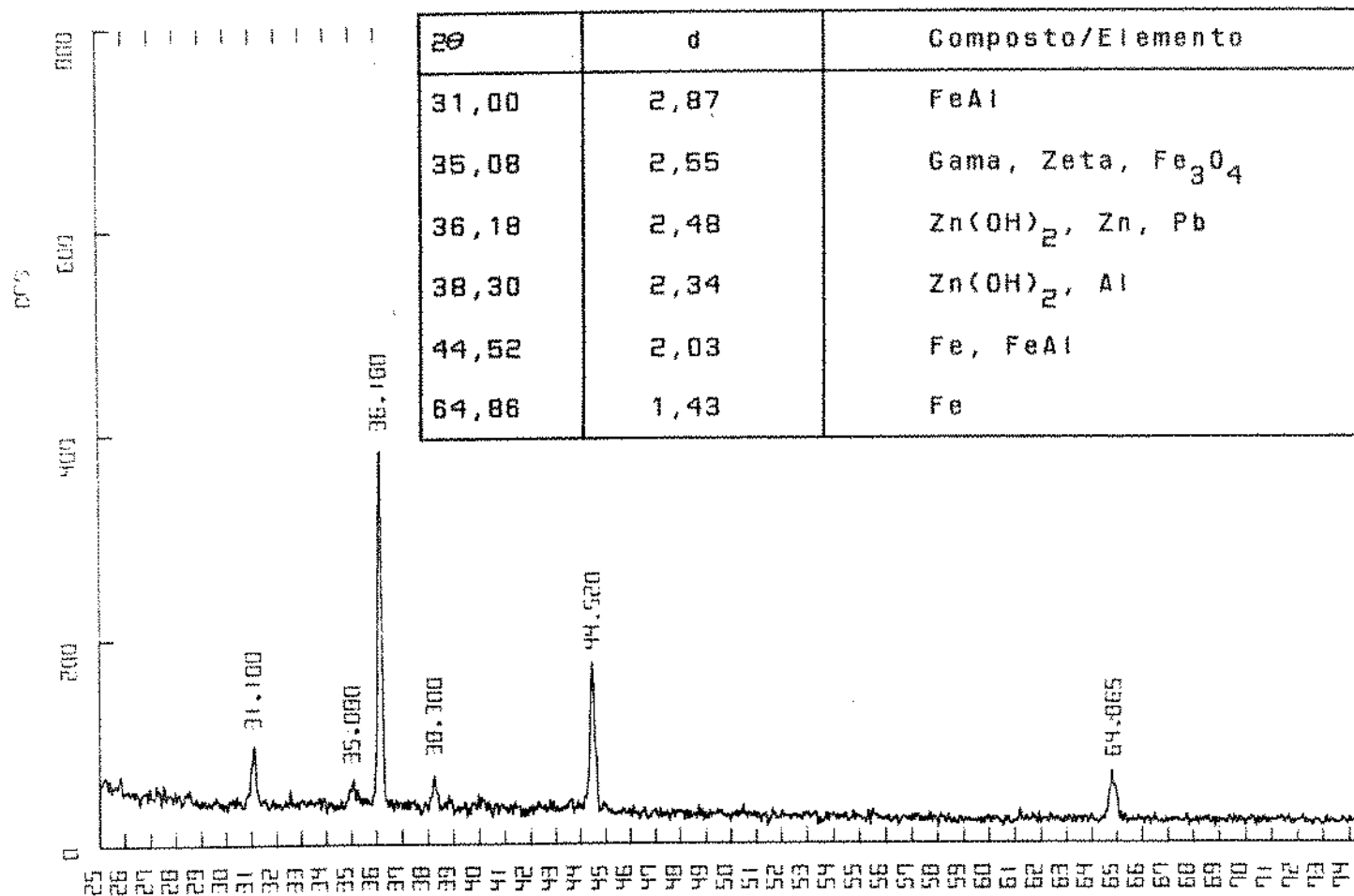


Figura 6.33: Diagrama de raios-X para o ponto I da curva de dissolução galvanostática de depósitos de chapas revestidas comerciais.

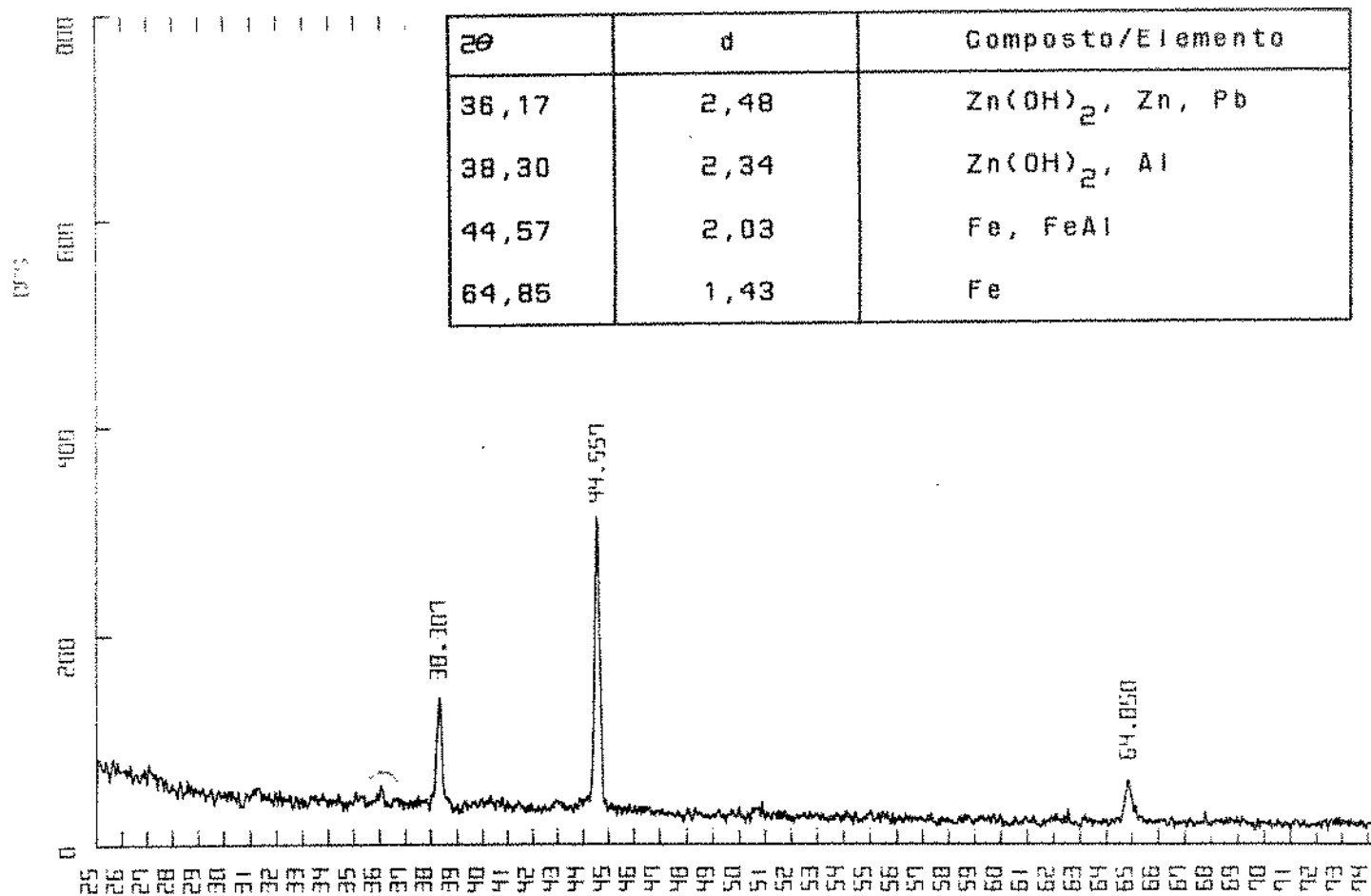


Figura 6.34: Diagrama de raios-X para o ponto II da curva de dissolução galvanostática de depósitos de chapas revestidas comerciais.

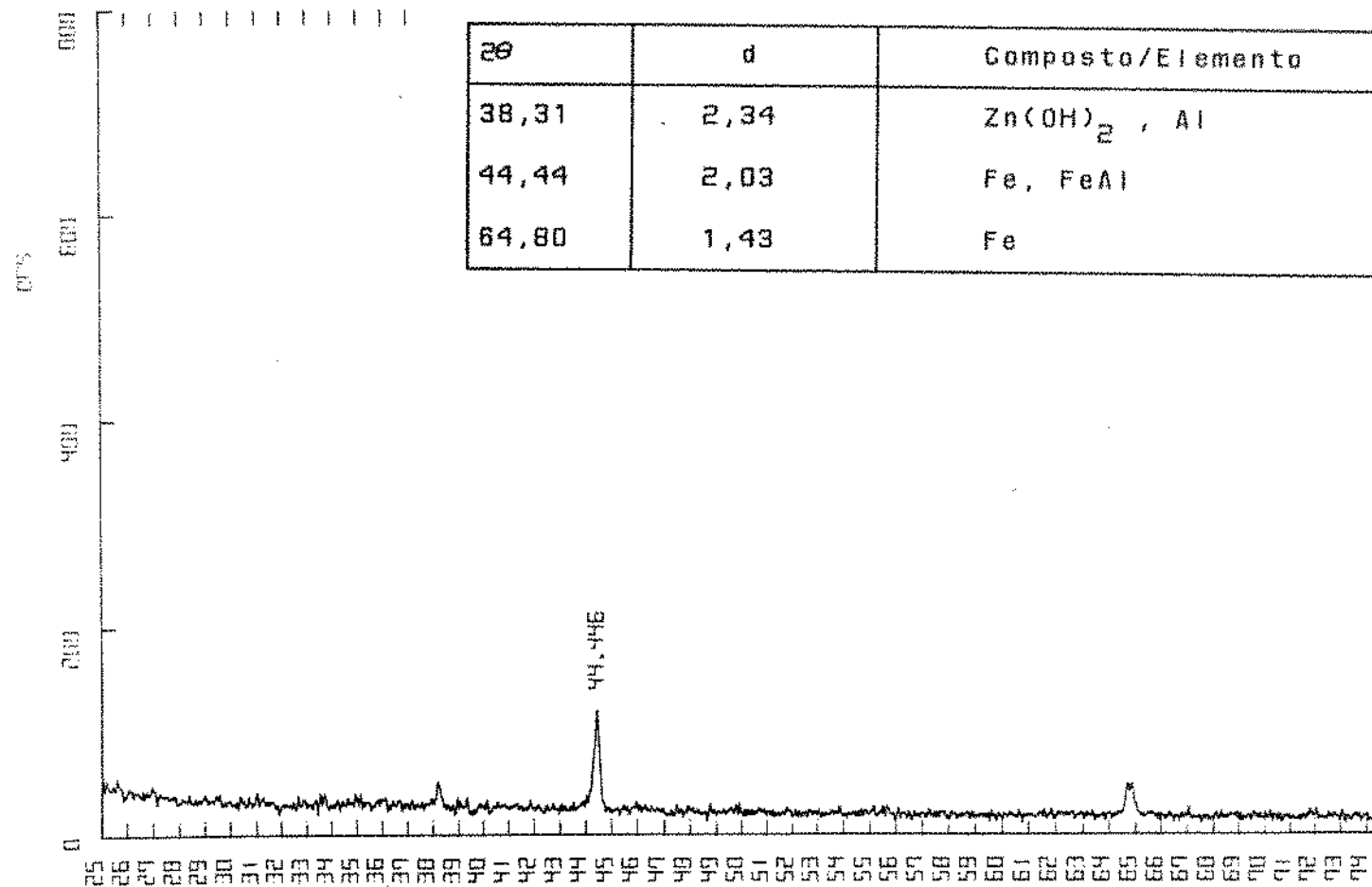


Figura 6.35: Diagrama de raios-X para o ponto III da curva de dissolução galvanostática de depósitos de chapas revestidas comerciais.

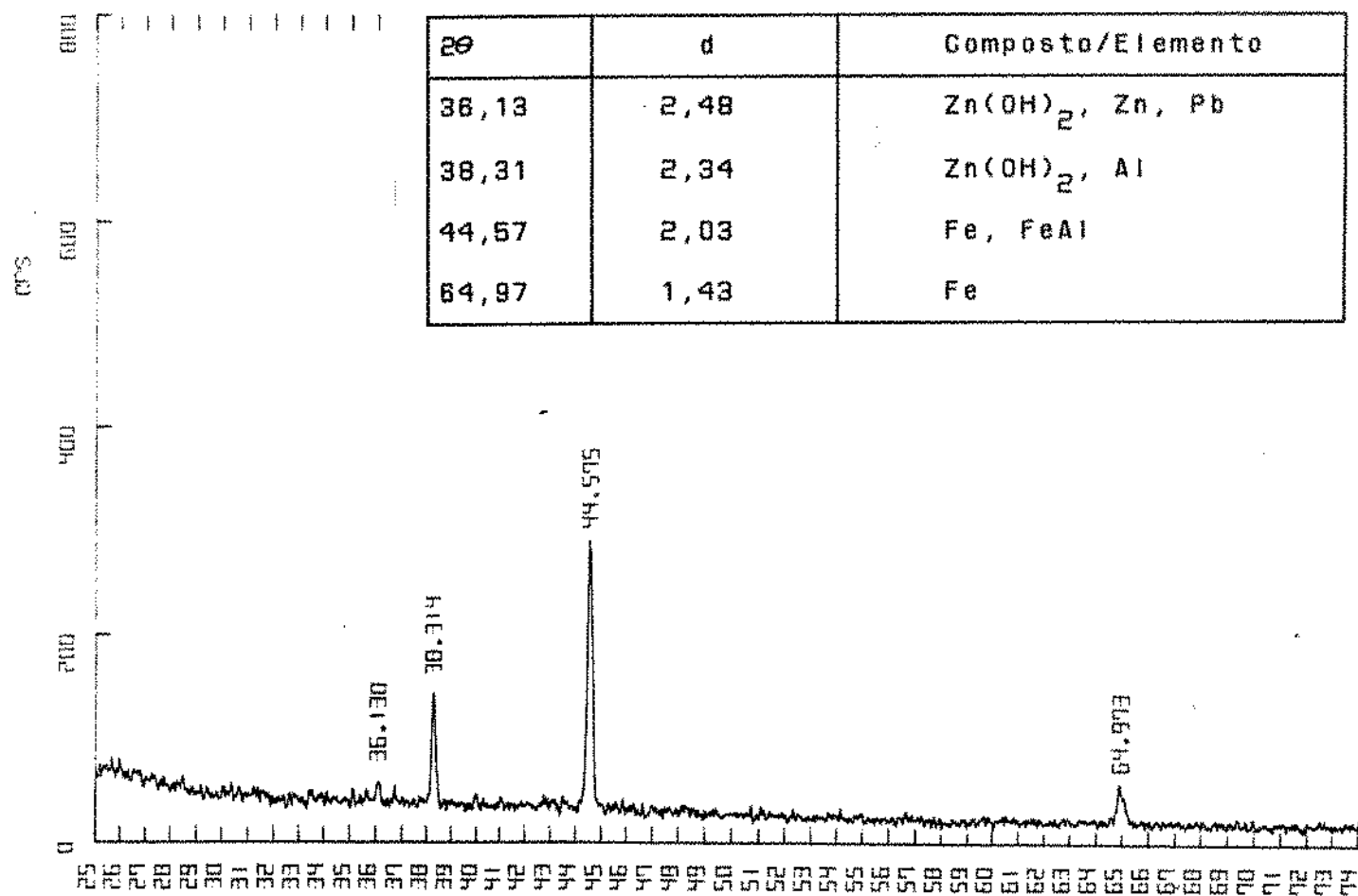


Figura 6.36: Diagrama de raios-X para o ponto IV da curva de dissolução galvanostática de depósitos de chapas revestidas comerciais.

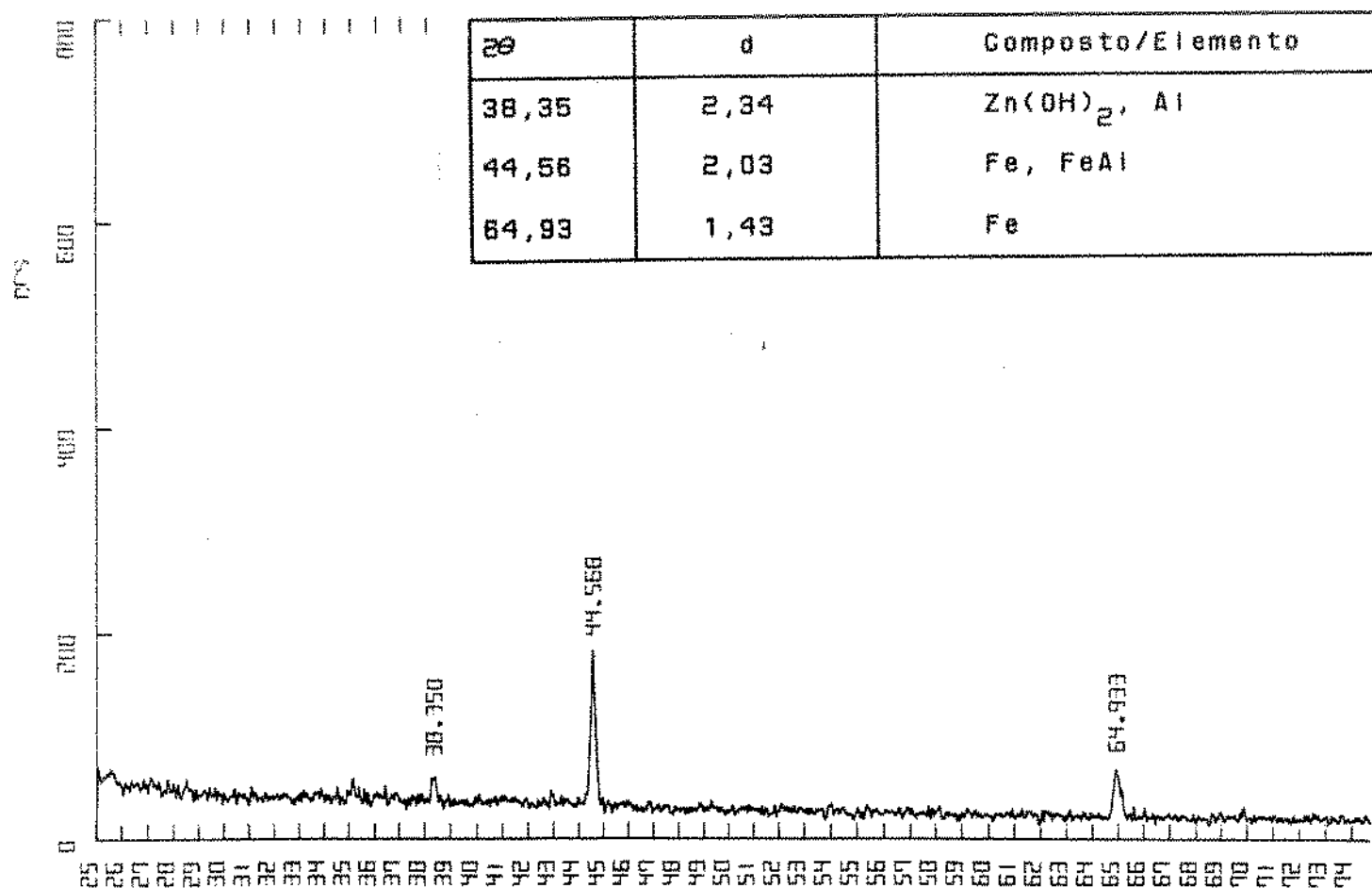


Figura 6.37: Diagrama de raios-X para o ponto V da curva de dissolução galvanostática de depósitos de chapas revestidas comerciais.

deve-se considerar também que a dissolução se processa, na sua quase totalidade, a um potencial próximo a $-1,5 V_{SCE}$, potencial no qual ambos elementos - Fe e Zn - estão em suas regiões ativas, ou seja, sofrem dissolução. Ao fazer uma associação com a curva de dissolução potenciodinâmica desses mesmos depósitos poderia-se dizer que até o ponto I praticamente todo o zinco se dissolve; até o ponto II os compostos Fe-Zn sofrem dissolução assim como os compostos Fe-Al inicialmente presentes, $FeAl_3$ e Fe_2Al_5 , passaram para a forma da fase FeAl dada à dissolução preferencial do alumínio.

Os pontos IV e V, dado ao valor de potencial próximo a $-1,08 V_{SCE}$ poderia estar relacionado à região de passivação instável do zinco.

6.6) Síntese dos resultados

Uma discussão sucinta dos resultados obtidos seria a seguinte: os compostos intermetálicos Fe-Zn tendem a sofrer um processo de dissolução não seletiva, enquanto que os compostos Fe-Al tendem a sofrer um processo um processo de dissolução seletiva no eletrólito utilizado.

No capítulo 4 discutiu-se o trabalho de PICKERING⁽⁷⁾ no qual o autor analisa os aspectos de dissolução de ligas binárias, o qual pode ser sintetizado nos seguintes pontos:

i) para $\Delta E^0 > 2$ volts há a tendência para dissolução seletiva do metal menos nobre que compõe a liga;

ii) para $\Delta E^0 = 1$ volt, a tendência à dissolução seletiva cresce com o aumento do conteúdo do elemento menos nobre, e decresce

com o aumento do conteúdo do elemento mais nobre:

III) para $\Delta E^{\circ} < 0,5$ volts há a tendência a um processo de dissolução não seletiva.

No caso dos compostos Fe-Zn tem-se:

$$E_{Zn}^{\circ} = -0,763 \text{ V}_{SHE} \quad e \quad E_{Fe}^{\circ} = -0,440 \text{ V}_{SHE}$$
$$\Delta E^{\circ} = 0,323 \text{ V}_{SHE}$$

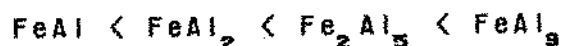
De acordo com o modelo de PICKERING, há a tendência a um processo de dissolução não - seletivo, o qual pode ser observado com o resultado dos estudos do corpos-de-prova obtidos após diversas etapas do processo de dissolução eletroquímica.

No caso dos compostos Fe-Al tem-se:

$$E_{Al}^{\circ} = -1,67 \text{ V}_{SHE} \quad e \quad E_{Fe}^{\circ} = -0,44 \text{ V}_{SHE}$$
$$\Delta E^{\circ} = 1,23 \text{ V}_{SHE}$$

De acordo com o modelo de PICKERING, $\Delta E^{\circ} = 1,23 \text{ V}$ corresponde, mais proximamente ao caso onde $\Delta E^{\circ} = 1,00 \text{ V}$, onde o processo de dissolução seletivo ou não seletivo estaria vinculado ao conteúdo do elemento menos nobre, no caso alumínio.

Como visto anteriormente os compostos Fe-Al são assim classificados numa ordem crescente do conteúdo de alumínio:



Ao analisarmos principalmente os resultados obtidos através da técnica de dissolução potenciodinâmica poderia se dizer que: dentre os compostos inicialmente presentes, $FeAl_3$ e Fe_2Al_5 , com maiores teores de alumínio, o primeiro estaria sofrendo um processo de dissolução seletivo enquanto que os demais tenderiam a permanecer até o final da etapa de dissolução da camada de revestimento para $E = -0,5 \text{ V}_{SCE}$. Isso poderia estar indicando que esses compostos

estariam dissolvendo como fases e não como elementos.

6.7 - Referências Bibliográficas

- (1) BASTIN, G.F. ET alii, A New Compound in Iron - Zinc System, Z. Metallkunde, 65, (10), 656 - 660, 1974.
- (2) YUN ZOU, J - TAU CHIN, D., Anodic Behaviour of Carbon Steel in Concentrated NaOH Solution, Electrochimica Acta, 33, (4), 477 - 485, 1988.
- (3) MCKUBRE, M.C.H. - MACDONALD, D.D., The Dissolution and Passivation of Zinc in Concentrated Aqueous Hydroxide, J. Electrochemical Society, 128, (3), 524 - 530, 1981.
- (4) UREDNICEK, M. - KIRKALDY, J.S., An Investigation of the Constitution of Iron - Zinc - Aluminium at 450 °C, Z. Metallkunde, 64, (6), 419 - 427, 1973.
- (5) BORZILLO, A.R. - HAHN, W.C., Growth of the Inhibiting Aluminium - Rich Alloy Layer on Mild Steel During Galvanizing in Zinc that Contains Aluminium, Trans. Amer. Soc. for Metals, 62, 729 - 739, 1969.
- (6) UREDNICEK, M. - KIRKALDY, J.S., Mechanism of Iron Attack Inhibition Arising from Addition of Aluminium to Zn(Fe) During Galvanizing at 450 °C, Z. Metallkunde, 64, (12), 899 - 910, 1973.
- (7) PICKERING, H.W., Characteristics Features of Alloy Polarization Curves, Corrosion Science, 23, (10), 1107 - 1120, 1983.

CAPITULO 7

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos pode-se chegar às seguintes conclusões quanto à estrutura dos depósitos e seu comportamento frente a um processo de dissolução eletroquímica:

A) Nas chapas obtidas em laboratório (banho de zinco puro)

- (1) As camadas de liga Fe-Zn tendem a sofrer um processo de dissolução (potenciodinâmica) não-seletivo.
- (2) A velocidade de dissolução potenciodinâmica das camadas Fe-Zn tende a diminuir a partir do término do 1º pico da curva de dissolução, devido possivelmente à passivação do ferro e do zinco a partir de determinados potenciais.
- (3) No processo de dissolução potenciodinâmica o ferro tende a sair mais rapidamente da estrutura das camadas de liga, embora o processo de dissolução tenha característica não-seletiva.
- (4) O processo de dissolução potenciodinâmica não permitiu, nas condições ensaiadas, uma total visualização das etapas de dissolução das diferentes camadas de liga Fe-Zn.

B) Nas chapas comerciais (contêm alumínio)

- (1) A presença de compostos intermetálicos Fe-Zn é observada, embora os mesmos devessem ser suprimidos pela adição de alumínio ao banho de zinco fundido.
- (2) A estrutura das camadas de liga encontra-se de acordo com aquela descrita por UREDNICEK-KIRKALDY (ref.17 cap.3), tendo a

composição Fe_2Al_5 e FeAl_3 .

- (3) Os compostos Fe-Al sofrem um processo de dissolução potenciodinâmico distinto dependendo do conteúdo de alumínio presente; à medida que o teor de alumínio decresce, na composição do composto, o processo de dissolução deixa de ter caráter seletivo, com dissolução preferencial do alumínio, passando a ter um caráter de dissolução não-seletivo.
- (4) Um processo de transformação de fases pode ocorrer durante a dissolução eletroquímica (potenciodinâmica e galvanostática) dos compostos Fe-Al devido à dissolução preferencial do alumínio presente na fase rica em alumínio.
- (5) O processo de dissolução potenciodinâmica não permitiu, nas condições do ensaio, uma total visualização das etapas de dissolução dos diferentes compostos Fe-Al presentes na camada de liga.
- (6) O processo de dissolução galvanostática mostrou-se pouco eficiente para o estudo eletroquímico dado ao elevado tempo de ensaio (superior a 1 hora) e aos resultados obtidos (dissolução preferencial do alumínio).

C) Em ambas as chapas

- (1) O modelo de dissolução eletroquímica segue o modelo de PICKERING (ref.5 cap.4) que associa o modo de dissolução (seletivo e não-seletivo) à diferença entre os potenciais padrão dos elementos (ou compostos intermetálicos) constituintes da liga.

BIBLIOGRAFIA

- ALLEN, C. - MACKOWIAK, I., A Study of the Influence of Various Intermetallic Iron - Zinc Layers on the Rates of Attack of Solid Iron by Liquid Zinc, Corrosion Science, 3, 87 - 97, 1963.
- ALLEN, C. - MACKOWIAK, I., The Application of the Inert - Marker Technique to Solid - Solid and Solid - Liquid Couples, Journal of the Institute of Metals, 91, 369 - 372, 1962-63.
- BABLIK, H. - GOTZL, F., Korros. Metall., 17, 128, 1941, in ref. 13.
- BABLIK, H. et alii, The Causes of the Retarding Effect of Aluminium in Galvanizing Bath, Werkstoffe Korrosion, 2, 1963, 1951, in ref.7.
- BARD, A.J. - FAULKNER, L.R., Electrochemical Methods - Fundamentals and Application, John Wiley, N.Y., 1980, pp 86 - 102.
- BASTIN, G.F. et alii, A New Compound in Iron - Zinc System, Z. Metallkunde, 65, (10), 656 - 660, 1974.
- BASTIN, G.F. et alii, On the Texture in the δ (Fe-Zn) Layer Formed During Hot Dip Galvanizing, Z. Metallkunde, 67, (10), 694 - 698, 1976.
- BASTIN, G.F. et alii, On the δ Phase in the Fe-Zn System, Z. Metallkunde, 68, (5), 359 - 361, 1977.
- BERTAZZOLI, R., Modificação do Processo de Fabricação de Folha

- de Flandres através da Inibição do Crescimento da Camada de Liga Fe-Sn, Tese de Doutorado apresentada à FEM - UNICAMP, 1989.
- BLICKWEDE, D.J., Kinetics of Galvanizing, Journal of Metals, 807 - 808, Junho 1953.
- BORHAN - TAVAKOLI, A., Formation and Growth of the δ_1 Phase in the Fe-Zn System: part 1, Z. Metallkunde, 75, (5), 350 - 355, 1984.
- BORZILLO, A.R. - HAHN Jr., W.C., Growth of the Inhibiting Aluminium - Rich Alloy Layer on Mild Steel During Galvanizing in Zinc that Contains Aluminium, Trans. Amer. Soc. for Metals, 62, 729 - 739, 1969.
- BRAGANCA, L.R.B., A Produção de Chapas Zincadas na Companhia Siderúrgica Nacional, 1976.
- BRAININA, Kh.Z., The Electrodisolution of Metals from the Surface of an Inert Electrode III, Elektrokimiya, 2, (9), 1000 - 1014, setembro 1966.
- BRAININA, Kh.Z. et alii, Characteristics of Thin-Layer Behavior on an Inert Electrode, Elektrokimiya, 1, (3), 311-315, março 1965.
- BRAININA, Kh.Z. - YARUNINA, G.V., The Electrodisolution of Metal from the Surface of an Inert Electrode I, Elektrokimiya, 2, (7), 781-787, julho 1966.
- BRESCIANI F.^O, E., Conformação Plástica de Chapas de Aço Galvanizadas, Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para o Concurso de Livre - Docência, julho 1980.

- BRITTON, S.G., An Electrolytic Test for Zinc Coatings on Wire, Journal of the Institute of Metals, 58, 211-225, 1936.
- CABRAL, E.R. - MANNHEIMER, W.A., Galvanização - Sua Aplicação em Equipamento Elétrico, Ao Livro Técnico S/A, Rio de Janeiro, 1979, cap.1.
- CAMERON, D.I. - ORMAY, M.K., The Effects of Agitation, Colling and Aluminium on the Alloying in Hot Dipping in Zinc, Proceedings of the 6th International Conference on Hot Dip Galvanizing, 1961, pp. 276 - 311.
- CHESHUN, A.V. - KRUTIKOV, P.G., Galvanostatic and Potentiostatic Active Dissolution of Homogeneous Binary Alloys, Elektrokimiya, 24, (10), 1313-1318, outubro 1988.
- DAESEN, J.R., Galvanizing Handbook, NY., Reinhold Pub. Corp., 1946, in ref. 20.
- DANIELS, E.J., Journal of the Institute of Metals, 46, 81, 1931, in ref. 13.
- GARDIAZABAL, J.I. - GALVELE, J.R., Selective Dissolution of Cd-Mg Alloys, Journal of Electrochemical Society, 127, (2), 259-265, fevereiro 1980.
- GELLINGS, P.J., Mechanism of the Reaction Between Liquid Zinc and Steel, Corrosion Science, 14, 507 -509, 1974.
- GHONIEM, M.A., Beitrag zur Aufklärung der Reaktionsvorgänge zwischen Flüssigen Zink und Festen Eisen, Thesis Berlin - 1972, in ref. 14.
- GHONIEM, M. A. - LOHBERG, A., Metall., 10, 1026, 1972, in ref.14.
- GHUMAN, A.R.P. - GOLDSTEIN, J.I., Reactions Mechanisms for the

- Coatings Formed During the Hot Dipping of Iron in 0 to 10 pt. Al - Zn Bath at 450°C to 470°C, Metallurgical Transactions, 2, 2903 - 2914, outubro de 1971.
- GOENSTEIN, A. - YUGUE, E.T., Dissolução Galvanostática de Ligas Eletrodepositadas de Zn-Ni - Potencialidade da Técnica, Anais do 8^o CBECIMAT, UNICAMP, Campinas - SP, dezembro 1988, pp. 22-24.
- HANSEN, M., Constitution of Binary Alloys, Mc Graw Hill, NY, 1958, pp.737 - 741.
- HARVEY, G.J. - MERCER, P.D., Aluminium Rich Alloy Layers Formed During The Hot Dip Galvanizing of Low Carbon Steel, Metallurgical Transactions, 4, 619 - 621, 1973.
- HAUGHTON, M.A., The Effect of Aluminium and Iron on the Structure of Galvanized Coatings, Proceedings of the 2nd International Galvanizing Conference, 1952, p. 59, in ref.7.
- HERSHMAN, A.A., Alloy Formation in Hot - Dip Galvanizing: Some Current Experiments, Proceedings of the 7th International Galvanizing Conference, 1967, 189 - 208.
- HERSHMAN, A.A., Alloy Formation in Hot - Dip Galvanizing: A Short Review, Proceedings of the 8th International Galvanizing Conference, 1969, pp.3 - 29.
- HOLLIDAY, J.E. - PICKERING, H.W., A Soft X-Ray Study of the Near Surface of a Cu-30Zn Alloy During Simultaneous Dissolution of its Components, Journal of Electrochemical Society, 120, (4), 470-475, abril 1973.
- HORSTMANN, D., Arch. Eisenheuttenw, 27, 295, 1956, in ref.7.
- HORSTMANN, D., Proceedings of the 4th International Galvanizing

- Conference, 1956, in ref. 13.
- HORSTMANN, D., Proceedings of the 6th International Conference on Hot Dip Galvanizing, 1961, pp. 319 - 328, in ref. 20.
- HORSTMANN, D., The Influence of Steel and Galvanizing Conditions on the Properties of Galvanized Sheet and Strip, Proceedings of the 7th International Galvanizing Conference, 1967, pp.146 - 166.
- HORSTMANN, D. - PETERS, F.K., The Reaction between Iron and Zinc, Proceedings of the 9th International Conference on Hot Dip Galvanizing, 1971, pp. 75-106.
- HUGHES, M.L., Proceedings of the International Galvanizing Conference, 1950, p. 31, in ref.7.
- KOGA, H. et alii, Reaction Between Solid Iron and Liquid Zinc, Transaction of Japan Institute of Metals, 20, 290 - 298, 1979.
- KOSTER, W. - GODECKE, T., The Iron - Aluminium - Zinc Ternary System, Proceedings of the 8th International Galvanizing Conference, 1970, pp.129 - 139.
- MCKUBRE, M.C.H. - MACDONALD, D.D., The Dissolution and Passivation of Zinc in Concentrated Aqueous Hydroxide, J. Electrochemical Society, 128, (3), 524 - 530, 1981.
- MAKIMATTILA, S.J., et alii, The Effect of the Intermetallic Layer on the Adherence of a Hot Dip Galvanized Coating, Scripta Metallurgica, 19, (2), 211 - 214, 1985.
- MORRAL, F.R. - MILLER, E.P., X-Ray Analyses of Hot Galvanized Heat-Treated Coatings, Transaction of Metallurgical Society - AIME, 143, 158 - 162, 1941.

- ONISHI, M., et alii, Formation and Growth Kinetics of Intermediate Phases in Fe - Zn Diffusion Couples, Transaction of Japan Institute of Metals, 15, 331 - 337, 1974.
- PICKERING, H.W., Volume Diffusion During Anodic Dissolution of a Binary Alloy, Journal of Electrochemical Society, 115, (2), 143-147, fevereiro 1968.
- PICKERING, H.W., Formation of New Phases During Anodic Dissolution of Zn-Rich Cu-Zn Alloys, Journal of the Electrochemical Society, 117, (1), 8-15, janeiro 1970.
- PICKERING, H.W., Characteristic Features of Alloy Polarization Curves, Corrosion Science, 23, (10), 1107-1120, 1983.
- PICKERING, H.W. - BYRNE, P.J., Partial Currents During Anodic Dissolution of Cu-Zn Alloys at Constant Potentials, Journal of Electrochemical Society, 116, (11), 1492-1496, novembro 1969.
- PICKERING, H.W. - BYRNE, P.J., On Preferential Dissolution of Alloys in the Low Current Region and the Nature of the Critical Potential, Journal of the Electrochemical Society, 118, (2), 209-215, fevereiro 1971.
- PICKERING, H.W. - WAGNER, C., Electrolytic Dissolution of Binary Alloys Containing a Noble Metal, Journal of Electrochemical Society, 114, (7), 688-705, julho 1967.
- PRYIOR, M.J., The Mechanism of Dealloying of Copper Solid Solutions and Intermetallic Phases, Journal of Electrochemical Society, 131, (6), 1230-1235, junho 1984.
- PUNGEL, W. et alii, Arch. Eisenhüttenwiss., 9, 301, 1935 - 1936,

in ref. 13.

RADEKER, W., et alii, The Effect of Carbon, Silicon and Aluminium in Rolled Steel on the Thickness of Hot Dip Galvanized Coatings on Rolled Steel, Proceedings of the 8th International Galvanizing Conference, 1969, pp. 59 - 72.

RAMBERT, S. - LANDOLT, D., Anodic Dissolution of Binary Simple Phase Alloy - I, Surface Composition Changes on Ag-Pd Studied by Auger Electron Spectroscopy, Electrochimica Acta, 31, (11), 1421-1431, 1986.

RAMBERT, S. - LANDOLT, D., Anodic Dissolution of Binary Simple Phase Alloys - II, Behavior of Cu-Pd, Ni-Pd, Ag-Au, in LiCl, Electrochimica Acta, 31, (11), 1433-1441, 1986.

ROWLAND, D.H., Metallography of Hot - Dipped Galvanized Coatings, Transaction of American Society for Metals, 40, 983 - 1005, 1948.

ROWLAND, D.H. - ROMIG, D.E., The Metallography of Galvanized Sheet Using a Specially Prepared Polishing Medium with Controlled pH, Transaction of American Society for Metals, 31, (4), 980 - 990, 1943.

ROSAS, W.R., Produtos Siderúrgicos Planos Revestidos, Material Didático do Curso "Siderurgia para não Siderurgistas", ABM, 26 - 30 de outubro 1987, Rio de Janeiro.

SANDELIN, R.W., Wire - Wire Prod., 16, (10), 567 - 571, 574 - 580, 1941, in ref. 20.

SCHEIL, E. - WURST, W., Z. Metallkunde, 29, 224, 1937, in ref. 13.

SCHEIL, E. - WURST, W., Z. Metallkunde, 30, 4, 1938, in ref.

13.

- SCHRAAM, M.J., *Zeisch. Metallkunde*, 30, 131, 1938, in ref. 5.
- SEBISTY, J.J. - EDWARDS, J.O., The Influence of Aluminium, Lead and Iron on the Structure and Properties of Galvanized Coatings, Proceedings of the 5th International Galvanizing Conference, 1957, pp. 213 -226.
- SJOUKES, F., The Structure and Determination of the Structure of Zinc Coatings Applied by Hot Dip Galvanizing, Electroplating and Metal Finishing, 17 - 21, nov. 1974.
- SOUSKE, R., *La Galvanisation à Chaud*, Paris, Dunod, 1963, pp. 91 -112.
- SOUSKE, R., The Influence of Bath Temperature, Immersion Time and Aluminium Concentration on the Structure and Properties of Galvanized Coatings, Proceedings of the 6th International Galvanizing Conference, 1961, pp. 265 -275.
- UREDENICEK, M. - KIRKALDY, J.S., An Investigation of the Constitution of Iron-Zinc-Aluminium at 450°C, *Z. Metallkunde*, 64, (6), 419 - 427, 1973.
- UREDENICEK, M. - KIRKALDY, J.S., Mechanism of Iron Attack Inhibition Arising from Additions of Aluminium to Zn(Fe) during Galvanizing at 450°C, *Z. Metallkunde*, 64, (12), 899-910, 1973.
- YUN ZOU, J. - TAU CHIN, D., Anodic Behaviour of Carbon Steel in Concentrated NaOH Solution, *Eletrochimica Acta*, 33, (4), 477 - 485, 1988.