



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
BACHARELADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

JOÃO ALBERTO MARTINS COSTA

Avaliação de revestimentos galvanizados industriais com e sem cromatização para avaliação das propriedades anticorrosivas

Cabo de Santo Agostinho - PE

2024

JOÃO ALBERTO MARTINS COSTA

Avaliação de revestimentos galvanizados industriais com e sem cromatização para avaliação das propriedades anticorrosivas

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Metalurgia física

– Corrosão e revestimentos metálicos

Orientador: Prof. Euclides Apolinário Cabral de Pina

Coorientadora: Prof.^a Magda Rosângela Santos Vieira

Cabo de Santo Agostinho – PE

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C837a

Costa, João Alberto Martins

Avaliação de revestimentos galvanizados industriais com e sem cromatização para avaliação das propriedades anticorrosivas / João Alberto Martins Costa. - 2024.
62 f. : il.

Orientador: Euclides Apolinario Cabral de Pina.
Coorientadora: Magda Rosangela Santos Vieira.
Inclui referências.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Bacharelado em Engenharia Mecânica, Cabo de Santo Agostinho, 2024.

1. Corrosão. 2. Galvanização. 3. Cromatização. 4. Passivação. I. Pina, Euclides Apolinario Cabral de, orient. II. Vieira, Magda Rosangela Santos, coorient. III. Título

CDD 620.1

JOÃO ALBERTO MARTINS COSTA

Avaliação de revestimentos galvanizados industriais com e sem cromatização para avaliação das propriedades anticorrosivas

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: _____

Banca Examinadora

Prof. Euclides Apolinário Cabral de Pina
Orientador - UACSA - UFRPE

Prof.^a Magda Rosângela Santos Vieira
Coorientadora - UFPE

Me. Walter Leandro Cordeiro da Silva Filho
Examinador externo - UFPE

Prof. Alexandre Douglas Araújo de Moura
Examinador interno - UACSA - UFRPE

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tudo, e toda a sabedoria que ele me deu nos momentos mais difíceis, onde pude encontrar conforto.

Agradeço aos meus pais João José e Alzenira Antônia, e minhas irmãs Julianna e Jaqueline, por sempre acreditarem e se orgulharem de mim.

Agradeço a minha esposa Alice, pelos momentos que precisei dela e pelo incentivo de todos os dias.

Agradeço aos meus filhos, João César e Andressa Maria, por sempre alegrarem meus dias com seus sorrisos, me dando força para nunca desistir.

Agradeço ao Prof. Dr. Euclides Apolinário (orientador), pela amizade e por ter aceitado ser meu orientador.

Agradeço a Prof. Dra. Magda Vieira, (coorientadora), por todo o conhecimento compartilhado e paciência que teve comigo.

Agradeço aos departamentos INTM, LITIPEG e COMPOLAB do Centro de Engenharia UFPE, onde foram trabalhadas as preparações e análises das amostras.

Agradeço aos integrantes do COMPOLAB, em especial aos técnicos Walter,IVALDO, e aos doutorandos Izabel e Rafael, que me apoiaram nos ensaios do meu trabalho.

Agradeço à GALVANISA, pela possibilidade de utilização das instalações da empresa para preparação dos corpos-de-prova e aplicação dos revestimentos, através dos processos de galvanização e por todo apoio prestado ao longo deste trabalho.

Agradeço a todos que de alguma forma, diretamente e indiretamente me ajudaram para a realização deste trabalho de conclusão de curso.

RESUMO

O processo de galvanização por imersão é muito utilizado como forma de proteção anticorrosiva de estruturas metálicas, promovendo mutuamente, uma barreira física e a proteção catódica do substrato, atuando como “eletrodo de sacrifício”, caso metal de base venha a ser exposto. Contudo, a camada de zinco quando exposta a ambientes úmidos e agressivos, é rapidamente submetido ao processo de corrosão branco do zinco. Visando minimizar esse processo, é comumente utilizado de forma associada, o processo de cromatização, que consiste na imersão da peça galvanizada em um banho contendo íons cromo hexavalente e trivalente. Apesar do caráter protetivo, a maior limitação desse processo são os efeitos tóxicos e carcinogênicos do Cr^{+6} . O presente trabalho tem como objetivo investigar a efetividade de proteção anticorrosiva da camada de cromatização aplicada sobre aço carbono galvanizado, obtido por meio de processo industrial, quando exposto ao NaCl. No presente estudo foram investigadas 3 condições de revestimentos galvanizados obtidos por meio de processo industrial sobre o aço ASTM A36: G (aço galvanizado); C10 (galvanização + cromatização por 10s) e C30 (galvanização + cromatização por 30s). As amostras foram submetidas a imersão em zinco fundido por 2 min e o banho cromatizante apresentava concentração de cromo de 0,46% m/v de Cr^{3+} , sendo todo o processo executado na empresa Galvanisa (Igarassu-PE). Foi realizado o monitoramento da espessura dos revestimentos e da rugosidade das superfícies. Para avaliação da microestrutura do revestimento foram obtidas micrografias por MEV e análise composicional foi realizada por EDS. Para análise da resistência à corrosão foram realizados ensaios de polarização linear em solução de NaCl 3,5% e posteriormente analisada a morfologia e composição das superfícies oxidadas através de MEV e EDS, respectivamente. Os resultados indicaram que os revestimentos obtidos apresentam heterogeneidade quanto à espessura, rugosidade e composição. Os revestimentos C10 e C30 não apresentaram uma distribuição uniforme de Cr na superfície galvanizada, sendo observados trechos mais susceptíveis à corrosão, pela ausência desse elemento. A condição C30 apresentou menor densidade de corrente anódica, indicando um comportamento de redução da cinética de corrosão.

Palavras-chave: galvanização; cromatização; resistência à corrosão.

ABSTRACT

The hot-dip galvanizing process is widely used as a form of anti-corrosion protection for metallic structures, mutually promoting a physical barrier and cathodic protection of the substrate, acting as a “sacrificial electrode” if the base metal is exposed. However, the zinc layer, when exposed to humid and aggressive environments, is quickly subjected to the white zinc corrosion process. In order to minimize this process, the chromatinization process is commonly used in combination, which consists of immersing the galvanized part in a bath containing hexavalent and trivalent chromium ions. Despite the protective nature, the biggest limitation of this process is the toxic and carcinogenic effects of Cr^{+6} . The present work aims to investigate the effectiveness of anti-corrosion protection of the chromatinization layer applied to galvanized carbon steel obtained through an industrial process, when exposed to NaCl. In the present study, 3 conditions of galvanized coatings obtained through an industrial process on ASTM A36 steel were investigated: G (galvanized steel); C10 (galvanization + chromatinization for 10s) and C30 (galvanization + chromatinization for 30s). The samples were subjected to immersion in molten zinc for 2 minutes and the chromatinizing bath had a chromium concentration of 0,46% m/v de Cr^{3+} , with the entire process carried out at the company Galvanisa (Igarassu-PE). The thickness of the coatings and the roughness of the surfaces were monitored. To evaluate the microstructure of the coating, micrographs were obtained by SEM and compositional analysis was carried out by EDS. To analyze corrosion resistance, linear polarization tests were carried out in a 3.5% NaCl solution and the morphology and composition of the oxidized surfaces were subsequently analyzed using SEM and EDS, respectively. The results indicated that the coatings obtained present heterogeneity in terms of thickness, roughness and composition. The C10 and C30 coatings did not present a uniform distribution of Cr on the galvanized surface, with sections more susceptible to corrosion being observed, due to the absence of this element. The C30 condition showed lower anodic current density, indicating a behavior of reduced corrosion kinetics.

Keywords: hot-dip galvanizing; chromatinization; corrosion resistance.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	GERAL	11
2.2	ESPECÍFICOS	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1	CORROSÃO: CONCEITOS INTRODUTÓRIOS	12
3.2	CLASSIFICAÇÃO DA CORROSÃO QUANTO À MORFOLOGIA	14
3.3	MEIOS CORROSIVOS	22
3.3.1	Águas	22
3.3.2	Atmosfera	23
3.3.3	Solo	24
3.3.4	Produtos químicos	25
3.4	MÉTODOS DE PROTEÇÃO	25
3.5	GALVANIZAÇÃO POR IMERSÃO A QUENTE	30
3.6	CORROSÃO EM REVESTIMENTOS GALVANIZADOS	32
3.7	CROMATIZAÇÃO	34
3.8	RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS CAMADAS CROMATIZADAS	36
4	METODOLOGIA	38
4.1	CORPOS DE PROVA	38
4.2	PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO	38
4.3	IDENTIFICAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE AMOSTRAS INVESTIGADAS	41
4.4	ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS	41
4.4.1	Medição de Espessura	41
4.4.2	Análise de Rugosidade	41
4.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	42
4.4.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva	43
4.5	ANÁLISES DE CORROSÃO	43
4.5.1	Ensaio Eletroquímico	43
4.5.2	Morfologia e Composição da Corrosão	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	MEV DAS SUPERFÍCIES E SESSÕES TRANSVERSAIS	45

5.2	ESPESSURA E RUGOSIDADE DOS REVESTIMENTOS	47
5.3	ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO	49
5.4	ANÁLISES DE CORROSÃO	50
6	CONCLUSÃO	57
7	PERSPECTIVAS	59
	REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

Estruturas, componentes e utilitários metálicos expostos às ações do meio ambiente estão sujeitos a danos causados por corrosão, que podem promover impactos negativos na durabilidade e desempenho dos materiais, ocasionando prejuízos financeiros, ambientais e sociais. (Gentil; De Carvalho, 2022).

No cenário nacional e mundial, a preocupação com a estabilidade dos materiais metálicos é frequente. Várias são as tentativas de retardar a corrosão, que pode ser definida como um processo espontâneo, no qual o metal tende a voltar ao seu estado de menor energia. Essa deterioração do material metálico ocorre por meio da ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos (Gentil; De Carvalho, 2022).

Diversos setores industriais são fortemente atingidos por problemas de corrosão, podendo se destacar as áreas da indústria química, petrolífera, petroquímica, naval, construção civil, automobilística, eletroeletrônicos, alimentícia, meios de transporte, comunicação, médica, odontológica, etc. O processo de corrosão pode causar alterações indesejáveis no material original, como perda de massa, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado ao uso (Gentil; De Carvalho, 2022).

O interesse por alternativas de métodos de proteção no combate à corrosão é contínuo e crescente, frente aos elevados custos financeiros associados a esse processo (Revie, 2011). Estima-se que aproximadamente 3 a 4% do PIB (Produto Interno Bruto) das nações são gastos com corrosão, o que em termos financeiros, seriam estimando um custo global com o processo de corrosão de aproximadamente 2,5 trilhões de dólares (Koch, 2017).

O contínuo aperfeiçoamento dos métodos de proteção tradicionais e desenvolvimento de novos métodos eficientes, que promovam o aumento da vida útil de materiais susceptíveis à corrosão, é um tema de grande interesse e relevância para a indústria, pois além de promover a maior durabilidade do material, reduz os custos de manutenção, riscos de acidentes operacionais e ambientais.

Dentre os diversos métodos protetivos, a galvanização é um dos processos tradicionais largamente difundidos. Esse método consiste em revestir os substratos metálicos, geralmente aço ou ferro fundido, com um metal menos nobre, o zinco, para o aumento da proteção anticorrosiva e a estética das peças revestidas. O processo de galvanização por imersão é muito utilizado como forma de proteção anticorrosiva de estruturas metálicas, possibilitando que o revestimento promova, mutuamente, uma barreira física e a proteção catódica do substrato, atuando como “eletrodo de sacrifício”, caso metal de base venha a ser exposto (Kuklík;

Kudlacek, 2016; Panossian, 1993; Pannoni, 2017).

De forma resumida, pode-se afirmar que a eficácia protetiva do revestimento de zinco em aços carbono depende de sua capacidade de agir como barreira de isolamento entre o metal base e a atmosfera, tendo relação direta com a espessura, uniformidade, aderência, baixa porosidade e ductilidade; e sua capacidade de proteção eletrolítica para o aço, agindo como ânodo de sacrifício pela formação de um par galvânico, principalmente em arestas ou áreas onde parte do revestimento foi perdido (Kuklík; Kudlacek, 2016; Panossian, 1993).

A peça submetida à galvanização pode ser utilizada logo após a finalização do processo, que leva poucos minutos. Entretanto, em ambientes úmidos, estruturas e peças galvanizadas estão sujeitas à oxidação, gerando um produto de corrosão de cor branca. Em complementação ao recobrimento de zinco, geralmente após a galvanização propriamente dita, é realizado o processo de cromatização, que consiste em um tratamento de passivação, que visa a proteção do zinco metálico, dificultando a ocorrência de corrosão branca (Panossian, 1993; Panossian, 1997).

O processo de cromatização é um tratamento químico, no qual as estruturas são imersas em banhos de pH inferior a 1,5 e que resulta na formação de uma camada de conversão fina, inferior a 1µm, composta de íons de cromo trivalente, cromo hexavalente e zinco (Da Rosa, 2009). Este tratamento pode resultar em um brilho superior e aumento da resistência à corrosão.

Devido a questões ambientais e de segurança operacional, vem se buscando, cada vez mais, a eliminação de processos que utilizem substâncias tóxicas e nocivas ao ser humano e/ou ao meio ambiente, como o cromo. No caso do processo de cromatização, apesar da busca constante por alternativas totalmente isentas de sais de cromo, a utilização de cromo trivalente (Cr^{3+}) ainda se destaca como a melhor opção ao cromo hexavalente (Cr^{6+}), que é extremamente tóxico e cancerígeno (Pokorny; Tej; Szlag, 2016; Proctor et al., 2014; Bastos, 2016).

Nesse contexto, o presente trabalho busca investigar a efetividade de proteção anticorrosiva da camada de cromatização aplicada sobre aço carbono galvanizado obtido por meio de processo industrial, quando exposto a meios corrosivos ricos em cloretos.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar e caracterizar revestimentos galvanizados industriais obtidos por imersão em zinco fundido, com e sem cromatização, visando compreender a resistência à corrosão em meio salino.

2.2 ESPECÍFICOS

- Realizar acompanhamento do processo de galvanização da empresa Galvanisa (Igarassu-PE) para avaliar a reprodutibilidade do processo;
- Obter amostras galvanizadas com e sem cromatização utilizando os parâmetros industriais;
- Analisar a reprodutibilidade do processo através do monitoramento da espessura dos revestimentos obtidos;
- Realizar caracterização da superfície das amostras por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e análise de rugosidade;
- Analisar a uniformidade dos revestimentos através da análise microscópica da seção transversal;
- Avaliar o efeito do tempo de imersão do banho cromatizante na resistência à corrosão por meio de ensaios polarização linear em meio salino;
- Analisar as modificações superficiais após ensaios de corrosão por meio de MEV.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORROSÃO: CONCEITOS INTRODUTÓRIOS

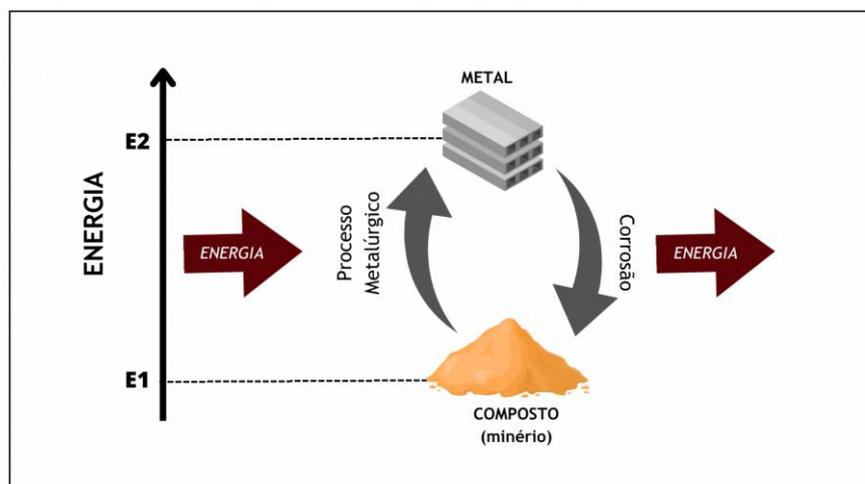
A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos (Gentil; De Carvalho, 2022; Roberge, 1999).

A deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo material, tais como perda de massa, variações químicas ou modificações estruturais. Esta conceituação é ampla e permite, também, que a deterioração de materiais não metálicos como, por exemplo, concreto, borracha, polímeros e madeira, seja considerada por alguns autores como corrosão. (Callister; Rethwisch, 2018; Gentil; De Carvalho, 2022).

A corrosão é um processo espontâneo, no qual os metais tendem a oxidar-se para atingir seu estado de maior estabilidade, conforme pode ser ilustrado na Figura 1, que mostra o ciclo energético simplificado dos metais.

No processo metalúrgico é fornecido um grande aporte energético para que o minério seja reduzido à forma metálica. Com o processo de corrosão, esse excedente de energia é liberado, o que explica a espontaneidade termodinâmica do processo de corrosão (Pannoni, 2007).

Figura 1 - Ciclo Energético dos Metais.



Fonte: O autor, 2024.

A corrosão pode ocorrer por meio de dois mecanismos: químico ou eletroquímico. No mecanismo de natureza química, as reações ocorrem na ausência da água e geralmente as

reações ocorrem a altas temperaturas. Nesse mecanismo, não há geração de corrente elétrica, pois não há transferência de elétrons de uma região para outra (Gentil; De Carvalho, 2022).

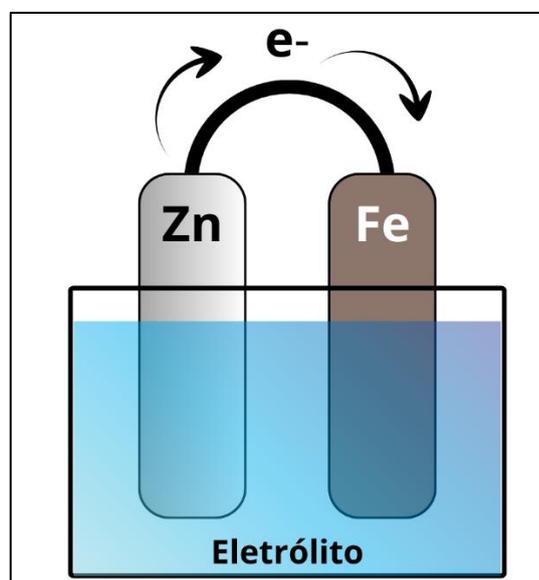
A corrosão eletroquímica é caracterizada por ocorrer na presença de água e promover um fluxo orientado de elétrons de um região para outra, configurando a geração de corrente elétrica. Esse tipo de mecanismo é o mais comum, chegando a 90% dos casos de corrosão, pois diversos ambientes apresentam água na forma líquida ou de vapor (Gentil; De Carvalho, 2022).

O mecanismo de corrosão eletroquímica ocorre por meio da formação de um pilha eletroquímica, que é constituída de 4 elementos, conforme descrição a seguir:

- Ânodo: região que sofre oxidação;
- Cátodo: região onde ocorrem as reações de redução;
- Eletrólito: solução condutora ou seja meio contendo íons livres;
- Circuito metálico: conexão elétrica entre a região anódica e catódica.

Quando dois materiais distintos são colocados em contato na presença de um eletrólito, é estabelecido um tipo de pilha eletroquímica denominada pilha galvânica, conforme exemplificado na Figura 2.

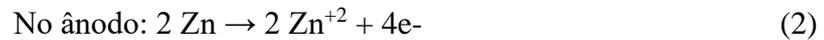
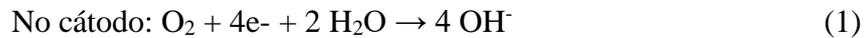
Figura 2 - Representação de uma Pilha Galvânica.



Fonte: O Autor, 2024.

Na representação da pilha galvânica anteriormente apresentada, o eletrodo de zinco está atuando como ânodo da pilha, e o eletrodo de ferro, como cátodo. Nestas condições, dois materiais dissimilares foram conectados eletricamente entre si (através de um circuito metálico)

e imersos em uma solução condutora (eletrólito), sendo observadas as seguintes reações de oxidação e redução, representadas, respectivamente, pelas reações 1 e 2.



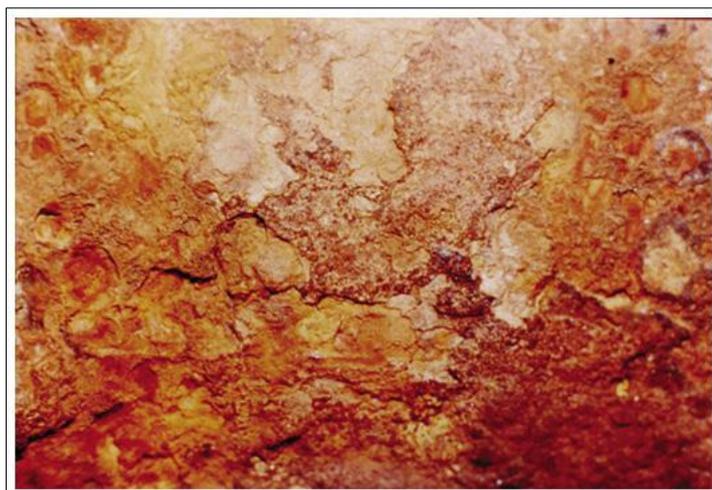
Desse modo, no anodo ocorre uma reação de oxidação (corrosão do material) e no catodo, uma reação de redução, que no caso exemplificado, corresponde à redução do oxigênio.

3.2 CLASSIFICAÇÃO DA CORROSÃO QUANTO À MORFOLOGIA

Quanto à morfologia como se apresenta, a corrosão pode ser classificada como:

- **Corrosão uniforme:** quando a corrosão se processa de modo aproximadamente uniforme em toda a superfície atacada. Esta forma é comum em metais que não formam películas protetoras, como resultado do ataque. Esse tipo de corrosão é caracterizado por uma perda de massa significativa e perda uniforme de espessura ao longo de todo o material. A Figura 3 traz uma representação desse tipo de corrosão. (Gentil; De Carvalho, 2022).

Figura 3 - Corrosão Uniforme em Chapa de Aço Carbono.



Fonte: Gentil; De Carvalho, 2022.

- **Corrosão por placas:** quando os produtos de corrosão formam-se em placas que se desprendem progressivamente. É comum em metais que formam película inicialmente protetora mas que, ao se tornarem espessas, fraturam e perdem aderência, expondo o metal a um novo ataque . (Gentil; De Carvalho, 2022). Um exemplo pode ser visto na Figura 4.

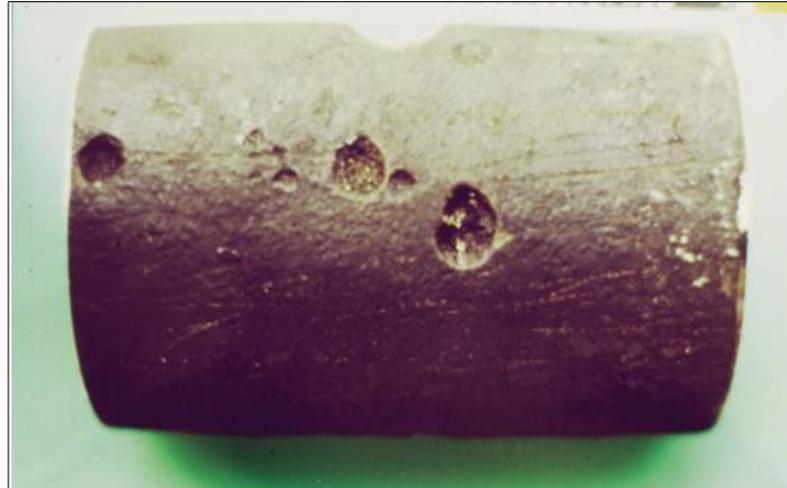
Figura 4 - Corrosão por Placas.



Fonte: Gentil; De Carvalho, 2022.

- **Corrosão alveolar:** quando o ataque provocado pela corrosão se dá sob forma localizada, com o aspecto de crateras. É freqüente em metais formadores de películas semi-protetoras ou quando se tem corrosão sob o depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial . Esse tipo de corrosão localizada é caracterizado por apresentar perfurações no material com diâmetro da cavidade maior que a profundidade (Gentil; De Carvalho, 2022). A Figura 5 exemplifica a ocorrência de corrosão alveolar.

Figura 5 - Corrosão Alveolar.



Fonte: Gentil; De Carvalho, 2022.

- **Corrosão por pite:** quando o desgaste se dá de forma muito localizada e de alta intensidade, geralmente com profundidade maior que o diâmetro e bordos angulosos. A corrosão por pite é frequente em metais formadores de películas protetoras, em geral passivas, que, sob a ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais se tornam ativos, possibilitando corrosão muito intensa. (Gentil; De Carvalho, 2022; Gemelli, 2001). A Figura 6 mostra um exemplo de corrosão por pite em tubulação de aço inoxidável 904L exposta a meio de ácido sulfúrico, apresentando pites em toda a sua extensão (During, 2018).

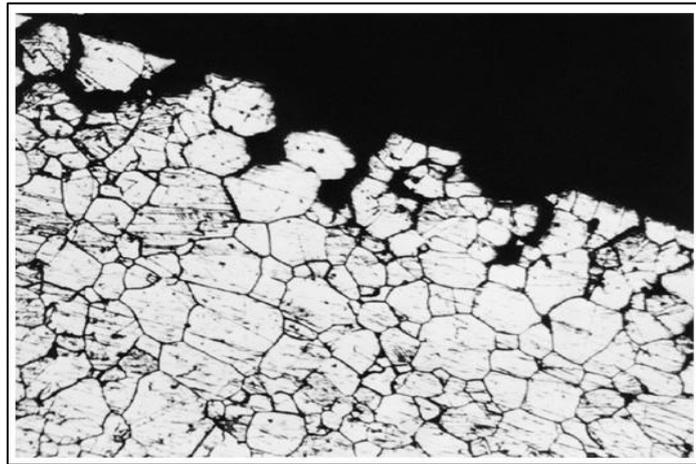
Figura 6 - Corrosão por Pite.



Fonte: During, 2018.

- **Corrosão intergranular ou intercrystalina:** quando o ataque se manifesta no contorno dos grãos, como no caso dos aços inoxidáveis austeníticos sensibilizados, expostos a meios corrosivos. Esse tipo de corrosão promove a perda das propriedades mecânicas, e pode levar à fratura do material, quando submetido a esforços mecânicos, levando à ocorrência de corrosão sob tensão fraturante (Gentil; De Carvalho, 2022). A Figura 7 mostra um exemplo desse tipo de morfologia de corrosão.

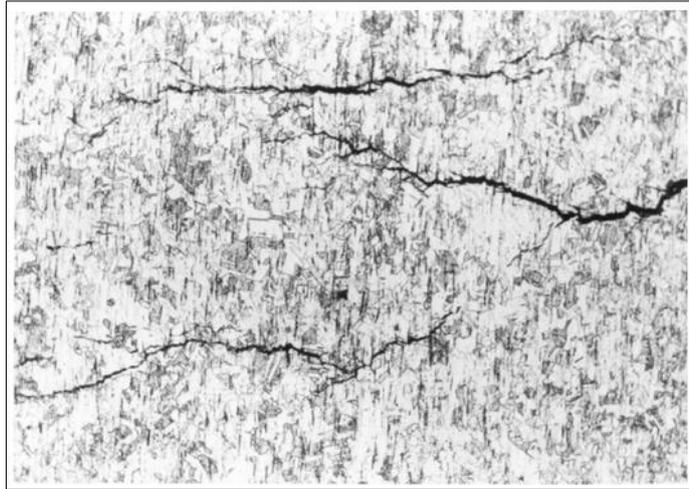
Figura 7 - Corrosão Intergranular ou Intercristalina.



Fonte: Gentil; De Carvalho, 2022.

- **Corrosão transgranular ou transcristalina:** quando o fenômeno se manifesta sob a forma de trincas que se propagam pelo interior dos grãos do material, como no caso da corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos. Esse tipo de morfologia também ocasiona perdas nas propriedades mecânicas do material, podendo levar à ocorrência de tensão sob tensão fraturante, quando submetido a solicitações mecânicas (Gentil; De Carvalho, 2022; Gemelli, 2001). A Figura 8 ilustra um típico caso de corrosão intragranular.

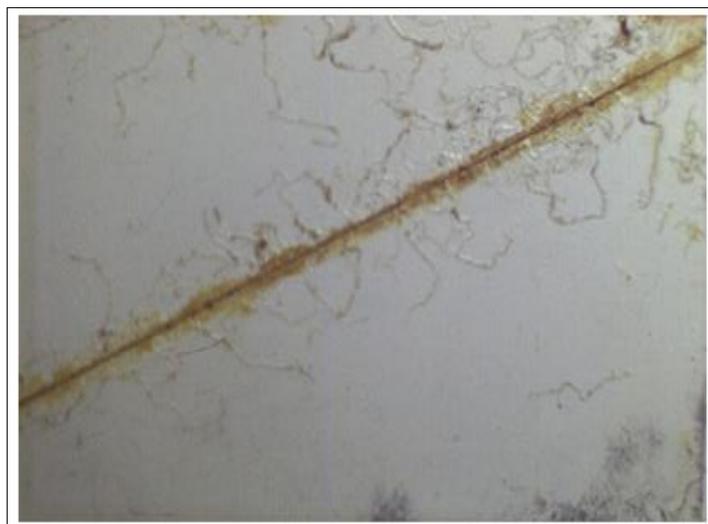
Figura 8 - Corrosão transgranular ou transcristalina.



Fonte: Gentil; De Carvalho, 2022.

- **Corrosão filiforme:** se processa sob a forma de filamentos que se propagam em diferentes direções. Ocorre geralmente em superfícies metálicas (estanho, níquel etc.) ou não metálicas (tintas), em presença de umidade relativa elevada, da ordem de 85%, e revestimentos mais permeáveis à penetração de oxigênio e água (Gentil; De Carvalho, 2022). Um exemplo desse tipo de corrosão é apresentado na Figura 9, no qual se pode ser vista a corrosão filiforme próximo a uma falha por risco em película de tinta

Figura 9 - Corrosão Filiforme.



Fonte: Gentil; De Carvalho, 2022.

- **Corrosão por esfoliação:** se processa em diferentes camadas e o produto de corrosão, formado entre a estrutura de grãos alongados, separa as camadas ocasionando o inchamento do material metálico. Esse tipo de corrosão é muito comum de ocorrer em estruturas de alumínio e suas ligas, que tem os seus grãos alongados por meio de processo de laminação (Gentil; De Carvalho, 2022). Na Figura 10, pode ser visto um exemplo de corrosão por esfoliação.

Figura 10 - Corrosão por Esfoliação.



Fonte: Gentil; De Carvalho, 2022.

- **Corrosão Grafítica:** esse é um tipo de corrosão seletiva que ocorre tipicamente em ferros fundidos cinzentos. A corrosão se dá pela formação de micropilhas estabelecidas entre o carbono e o ferro. Nesse material, o ferro atua como anodo e o carbono como catodo, havendo corrosão preferencial do ferro (Gentil; De Carvalho, 2022). Na Figura 11 é apresentada uma fotografia de parte de uma válvula de um sistema de resfriamento de água, que sofreu corrosão seletiva grafítica, que pode ser identificada pelas regiões escurecidas externas (associado ao carbono – grafite) (Daring, 2018).

Figura 11 - Corrosão Graftica em válvula.



Fonte: During, 2018.

- **Dezincificação:** ocorre em ligas de cobre e zinco, os latões. Nesse tipo de corrosão observa-se o aparecimento de regiões avermelhadas, que são atribuídas ao consumo preferencial do zinco e à permanência do cobre (Gentil; De Carvalho, 2022; Panossian, 1993). A Figura 12 apresenta um exemplo de corrosão por dezincificação em trecho de tubulação em água de resfriamento, que foi tratada com hipoclorito de sódio para descontaminação microbiológica. O pH superior 9 promoveu ataque seletivo do zinco, podendo ser observado pontos avermelhados indicando a permanência do cobre e saída do zinco (During, 2018).

Figura 12 - Dezincificação em tubulação de latão.



Fonte: During, 2018.

- **Corrosão em torno de solda:** se observa ao longo, e ligeiramente afastada, do cordão de solda. Ocorre geralmente em aços inoxidáveis com teores de carbono maiores que 0,03%. A corrosão em torno de cordão de solda pode ser ocasionada por conta da dissimilaridade entre o metal de base e o metal de preenchimento da solda e também a mudanças microestruturais ocorridas pelo aporte térmico do processo. A Figura 13 ilustra o processo de corrosão em torno de um cordão de solda em uma tubulação de aço inoxidável, na qual pode ser observada a ocorrência de alvéolos e pites (Gentil; De Carvalho, 2022).

Figura 13 - Corrosão em Torno do Cordão de Solda.



Fonte: Gentil; De Carvalho, 2022.

- **Empolamento pelo hidrogênio:** embora não sendo considerado por alguns autores como um tipo de corrosão, é comum estudá-lo em livros de corrosão, pois o hidrogênio atômico, causador do processo, pode ser originado da corrosão do material metálico. O hidrogênio atômico, H^+ , penetra no aço-carbono, e como tem pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente para o interior do material metálico e em regiões com descontinuidades, como inclusões e vazios, onde ele se transforma em hidrogênio molecular, H_2 , exercendo pressão e originando a formação de bolhas no material metálico, daí o nome de empolamento por hidrogênio (Gentil; De Carvalho, 2022). Na Figura 14, pode ser visualizado a parede de um reator contendo hidrocarbonetos e vapores de ácido fluorídrico à 60°C; observa-se a formação de “bolhas”, provenientes do aumento da pressão interna, devido à presença de hidrogênio molecular na microestrutura do material (During, 2018).

Figura 14 - Empolamento por Hidrogênio.



Fonte: During, 2018.

3.3 MEIOS CORROSIVOS

Os meios corrosivos mais frequentemente encontrados são: águas, atmosfera, solo, produtos químicos e substâncias em temperaturas elevadas, que serão abordados a seguir (Gentil; De Carvalho, 2022).

3.3.1 Águas

Os materiais metálicos em contato com a água tendem a sofrer corrosão, que dependerá principalmente das impurezas presentes no meio. Entre elas, podem ser citadas: sais e gases dissolvidos, crescimento biológico e sólidos suspensos (Gentil; De Carvalho, 2022; Dantas, 1995).

- **Sais dissolvidos:** podem agir acelerando ou retardando a velocidade do processo corrosivo. Entre os sais que influenciam com maior frequência os processos de corrosão, estão: cloretos, sulfatos, sais hidrolisáveis, sais oxidantes e bicarbonatos de cálcio, de magnésio e de ferro;
- **Gases dissolvidos:** entre os gases mais comumente encontrados na água podem-se destacar: oxigênio (O_2), gás sulfídrico (H_2S), dióxido de enxofre (SO_2), amônia (NH_3) e dióxido de carbono (CO_2). Alguns desses gases são sempre

encontrados na água, como o oxigênio e o dióxido de carbono; quanto aos outros, aparecem na água através da absorção de poluentes atmosféricos;

- **Crescimento biológico:** o desenvolvimento de processos biológicos nas águas industriais pode causar processos corrosivos devido a crescimento de bactérias, algas, limos, fungos e protozoários; formação de meio ácido; despolarização de área catódica por bactéria redutora de sulfato; formação de tubérculos de óxido de ferro hidratado;
- **Sólidos em suspensão:** geralmente a água contém as mais diversas partículas em suspensão, as quais necessitam ser removidas a fim de a tornar adequada para o uso industrial.

Dentre as diferentes fontes de águas naturais, a água do mar é considerada um dos meios mais severos. Os fatores que influenciam a corrosão na água do mar são divididos em químicos, físicos e biológicos. Entre os fatores químicos destacam-se gases dissolvidos, como oxigênio e gás carbônico, salinidade, que tornam a água do mar um eletrólito forte, e o pH, embora este último não seja o fator mais influente na ação corrosiva da água do mar. Como fatores físicos consideram-se a velocidade do escoamento, a temperatura e a pressão.

Dentre os fatores biológicos pode-se citar a formação do “biofouling”, vida vegetal (geração de oxigênio e consumo de gás carbônico) e vida animal (geração de gás carbônico e consumo de oxigênio) (Videla, 2003).

A água do mar é um meio biológico bastante favorável ao desenvolvimento de formas de vida microbiana. Pode-se dizer que as condições oferecidas são tão variadas quanto as espécies microbianas presentes e, portanto, é possível encontrar nela os mais diversos mecanismos de corrosão microbiológica induzida ou biocorrosão, como também é chamada (Videla, 2003).

A biocorrosão se inicia a partir da atividade dos micro-organismos vivos, decorrendo do crescimento e metabolismo dos mesmos, originando um ambiente agressivo ou, participando diretamente em reações eletroquímicas na superfície do metal, iniciando ou acelerando desse modo reações de eletrodo (Videla, 2003; Xavier et al, 2003; Javaherdashti, 2017).

3.3.2 Atmosfera

A ação corrosiva da atmosfera depende fundamentalmente dos seguintes fatores: umidade relativa, poluentes, temperatura e tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície

metálica (Gentil; De Carvalho, 2022).

- **Umidade relativa:** tem acentuada influência na ação corrosiva da atmosfera. Em valores de umidade abaixo de 60 %, o processo corrosivo é lento, mas, com a elevação desse valor, ela se torna acentuada e, mais ainda se existir a presença de poluentes;
- **Poluentes:** os poluentes presentes na atmosfera podem torná-la bastante agressiva para os materiais metálicos. Poluentes constituídos de partículas sólidas, podem sofrer deposição, provocando corrosão sob depósito. Se essas partículas forem higroscópicas, aceleram o processo corrosivo, pois aumentam o tempo de permanência da água na superfície metálica. Além dos gases constituintes da atmosfera, são encontrados CO, CO₂, SO₂, SO₃, onde a presença deles está ligada à industrialização e aos combustíveis. Estes gases, em presença de umidade, podem provocar chuva ácida, que torna as atmosferas industriais bastantes agressivas;
- **Temperatura:** a temperatura, quando elevada, diminui a possibilidade de condensação de vapor de água nas superfícies metálicas e absorção de gases, pois provoca a vaporização dos mesmos;
- **Tempo de permanência do filme de eletrólito:** quanto menor o tempo de contato do filme de eletrólito sobre o substrato, menor a ação corrosiva;

Dentre as atmosferas corrosivas, duas merecem grande destaque pelos efeitos nocivos que geram aos materiais: as atmosferas marinhas e industriais, que são consideradas meios atmosféricos corrosivos de ação severa. Ambientes com a ação destes dois tipos de atmosfera de forma simultânea são ainda mais agressivos (Gentil; De Carvalho, 2022).

3.3.3 Solo

É importante a consideração do solo como meio corrosivo devido à grande quantidade de obras enterradas (tubulações e tanques com substâncias tóxicas ou inflamáveis; fundações das edificações).

Dentre os fatores que influenciam a corrosividade do solo, podem ser destacados (Serra, 2014):

- **Variabilidade de características:** aeração, umidade, pH, potencial redox, micro-organismos, condições climáticas e heterogeneidade do solo;
- **Característica físico-química:** água, sais e gases dissolvidos, acidez, resistividade elétrica;
- **Condições microbiológicas:** influência direta dos micro-organismos;
- **Condições operacionais:** clima, fertilizantes, dejetos industriais, profundidade, aeração diferencial e corrente de fuga.

3.3.4 Produtos químicos

Em equipamentos usados em instalações industriais, deve-se levar em consideração duas possibilidades: deterioração ou corrosão de material metálico do equipamento e, conseqüentemente, contaminação dos produtos químicos. Entre os fatores influentes estão: pureza do metal, contato de metais dissimilares, natureza da superfície metálica, concentração e temperatura (Gentil; De Carvalho, 2022).

3.4 MÉTODOS DE PROTEÇÃO

Diversos métodos de proteção são utilizados com o objetivo de impedir ou retardar a deterioração de um material pela ação da corrosão, como: inibidores de corrosão, proteção catódica; proteção anódica e revestimentos (Gentil; De Carvalho, 2022; Pannoni, 2007). A seguir, é apresentada uma descrição sucinta de cada um dos métodos:

- **Proteção Catódica**

Esse método consiste em transformar o metal a ser protegido no cátodo da pilha eletroquímica. Geralmente é utilizado em estruturas enterradas, submersas ou em concreto armado, sendo o aço, o metal mais comum a ser protegido. A proteção catódica pode ser realizada de dois modos: por anodo de sacrifício ou corrente impressa (Dutra; Nunes, 2011).

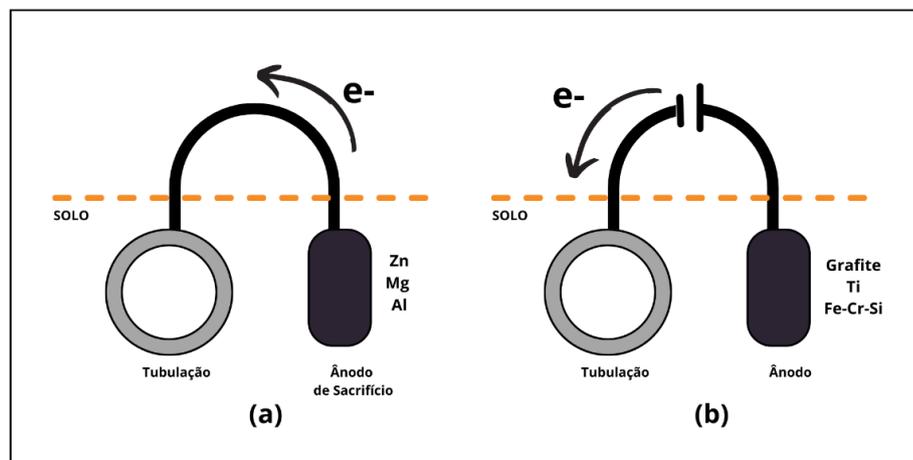
Na proteção por anodos de sacrifício, a diferença de potencial adequada é alcançada devido ao contato elétrico entre o metal a proteger e um outro metal de potencial de corrosão

inferior no meio onde estarão inseridos. Os principais materiais utilizados como eletrodos de sacrifício nesse mecanismo de proteção são o zinco, o alumínio e o magnésio (Dutra; Nunes, 2011).

No método de proteção catódica por corrente impressa a corrente é fornecida externamente por um gerador ou retificador, por meio da aplicação de uma corrente externa. Nesse caso, a corrente elétrica de proteção é gerada pelo retificador e não pela diferença de potencial entre a estrutura e o anodo. Para fechar o circuito, geralmente são utilizados eletrodos inertes, sendo os mais comuns os de grafite, titânio e Fe-Si-Cr. (Dutra; Nunes, 2011).

Na Figura 15 são apresentados esquemas simplificados, respectivamente, de um sistema de proteção catódica por anodo de sacrifício (a) e por corrente impressa (b), exemplificando tubulações enterradas.

Figura 15 - Representação do Método Proteção Catódica – Anodo de Sacrifício e (b) Corrente Impressa.



Fonte: O autor, 2024.

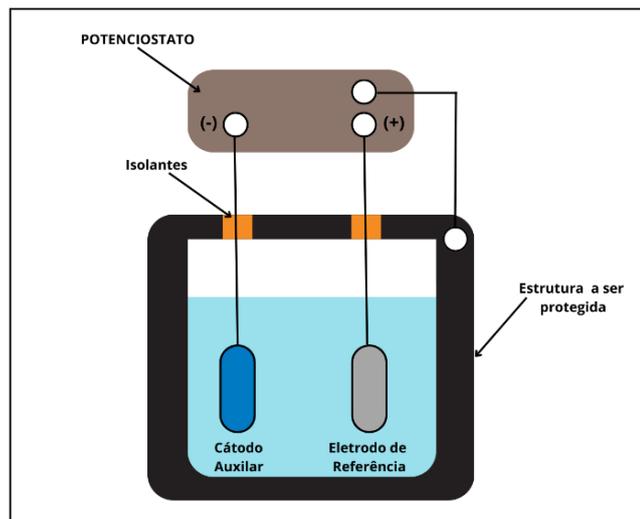
- **Proteção Anódica**

A proteção anódica, de forma simples, consiste na formação de uma película protetora, mediante a aplicação de uma corrente anódica externa. É um método utilizado em meios extremamente corrosivos, sendo destacado o seu uso em reatores de sulfonação, tanques de armazenamento de ácido sulfúrico, digestores alcalinos na indústria de celulose e trocadores de calor de aço inoxidável para ácido sulfúrico (Gentil; De Carvalho, 2022).

O uso desse método requer que o material a ser protegido apresente transição ativo-passiva no meio corrosivo que será exposto, e que toda área exposta seja mantida passivada.

Desse modo, faz-se necessário o uso de um equipamento chamado de potenciostato, que permite manter automaticamente o potencial de passivação do material (Gentil; De Carvalho, 2022). O potenciostato apresenta 3 terminais: um é ligado ao material a ser protegido (anodo); outro a um cátodo auxiliar (que deve ser estável no meio) e um eletrodo de referência, conforme ilustrado na Figura 16.

Figura 16 - Representação do Método Proteção Anódica.



Fonte: O autor, 2024.

- **Inibidores de Corrosão**

Correspondem a substâncias ou mistura de substâncias que, presentes no meio corrosivo, em concentrações adequadas, possibilitam a redução ou eliminação do processo corrosivo. De forma geral, são classificados em: anódicos - atuam reprimindo as reações anódicas, ou seja, impedem a ocorrência de reações no anodo; catódicos - atuam reprimindo as reações catódicas; e os inibidores de adsorção - que formam películas protetoras sobre as áreas anódicas e catódicas, interferindo na ação eletroquímica do meio (Sastri, 2011; Gentil; De Carvalho, 2022).

- **Revestimentos**

Os revestimentos são os métodos de proteção mais difundidos e utilizados. Esse método consiste em interpor uma barreira física de proteção que seja capaz de impedir ou retardar o

acesso do meio corrosivo em relação ao material que se deseja proteger.

De forma geral, os revestimentos podem ser classificados em revestimentos metálicos e não-metálicos (Gentil; De Carvalho, 2022).

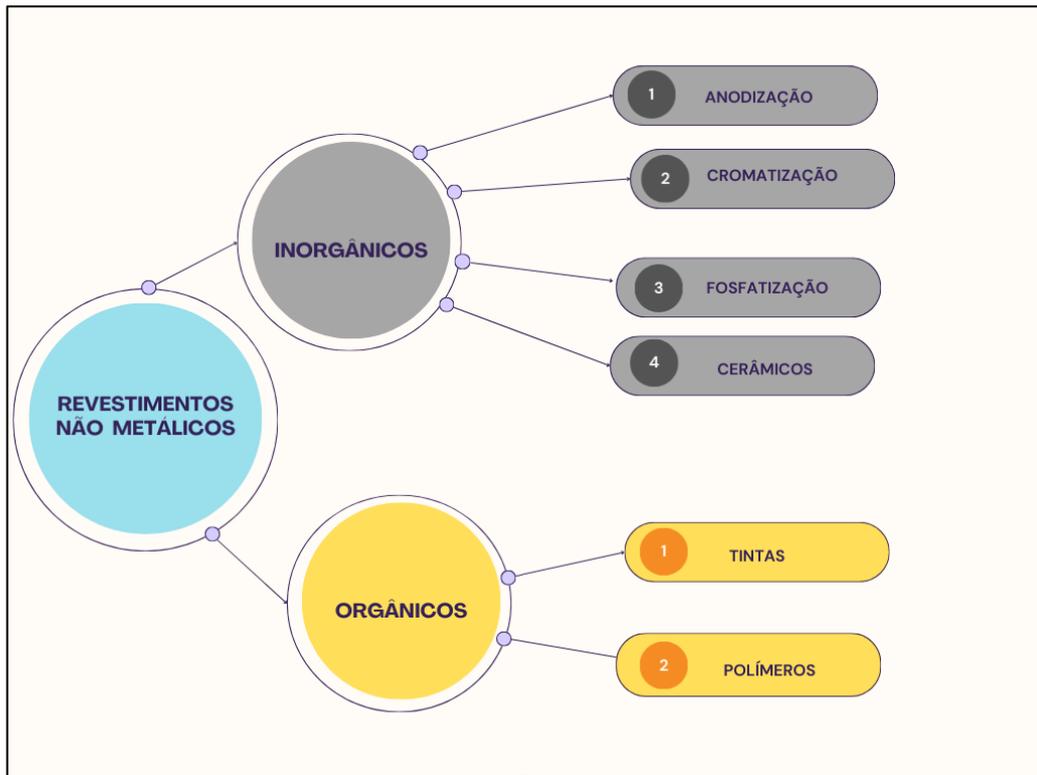
Na Figura 17 é apresentado um fluxograma que indica as diferentes classes de revestimentos metálicos e na Figura 18, é mostrada a classificação dos revestimentos não metálicos.

Figura 17 - Classificação dos Revestimentos Metálicos.



Fonte: O autor, 2024.

Figura 18 - Classificação dos Revestimentos Não Metálicos.



Fonte: O autor, 2024.

Independentemente do tipo de revestimento utilizado, este deve apresentar uma boa aderência ao substrato, visando garantir a durabilidade da proteção anticorrosiva. Desse modo, uma etapa antecedente à aplicação do revestimento, mas de grande relevância para se alcançar bons resultados de proteção, é a preparação de superfície, que objetiva promover a limpeza e adequação da rugosidade para receber o revestimento desejado. O tratamento de natureza química pode ser realizado com o uso de solvente, decapantes de natureza ácida ou alcalina. A limpeza mecânica pode ser realizada utilizando-se ferramentas mecânicas e/ou manuais; jateamento abrasivo seco ou úmido; e por meio de hidrojateamento (Gentil; De Carvalho, 2022; Da Silva, 2010).

Neste trabalho, será enfatizado a classe dos revestimentos de natureza metálica obtidos por imersão a quente à base de zinco, conhecidos industrialmente como processo de galvanização por imersão a quente ou zincagem a fogo. A seguir, serão detalhadas toda as etapas desse processo, suas características e propriedades, comportamento de resistência à corrosão e como a cromatização pode influenciar sua durabilidade.

3.5 GALVANIZAÇÃO POR IMERSÃO A QUENTE

Uma das classes mais importantes de revestimento aplicados sobre superfícies metálicas corresponde aos revestimentos metálicos. O interesse por esse tipo de material como camada de recobrimento, deve-se principalmente às variadas aplicações atribuídas a esse sistema, destacando-se, por exemplo, a proteção contra a corrosão, melhoria das propriedades físicas e mecânicas do substrato, obtenção de aspecto decorativo desejável, redimensionamento de peças e recuperação de peças desgastadas (Panossian, 1993).

Dentre os processos de deposição metálicos mais utilizados e difundidos, destaca-se o processo de imersão a quente, por ser um dos processos de deposição mais antigo, simples e, geralmente, mais barato (Panossian, 1993).

Esse processo consiste na imersão do substrato a ser revestido em um banho do metal de revestimento no seu estado fundido. Durante o período de imersão ocorre um processo de difusão havendo a formação de uma camada de liga na superfície do substrato, cuja composição varia ao longo da espessura da camada, tornando-se mais rica em metal de revestimento à medida que se afasta da interface metal/revestimento. Sendo então, a camada mais externa, composta do metal de revestimento puro.

Uma vez que a deposição metálica por imersão a quente requer que a peça seja imersa em um banho com o metal de revestimento fundido, este processo fica restrito a metais e ligas de revestimento que possuam ponto de fusão inferior à temperatura de fusão do metal base. No caso dos processos de imersão a quente, o mais utilizado é o de galvanização a quente, que também é conhecido como zincagem a quente ou a fogo, que de forma simples corresponde à deposição zinco numa superfície metálica (Panossian, 1993; WolyneC, 1976).

A zincagem por imersão a quente é realizada através das seguintes etapas: pré-tratamento, fluxagem, imersão no banho fundido e pós-tratamento. (Kuklík; Kudlacek, 2016).

Primeiramente, as peças recebem um tratamento mecânico, geralmente é utilizando o jateamento abrasivo, visando à remoção dos produtos de corrosão. Em seguida, são imersas em um banho de desengraxe alcalino, onde são removidos os óleos e gorduras que se encontram depositados sobre o substrato. Após essa etapa, a peça passa por um banho em água, para não contaminar o banho seguinte (Panossian, 1993; Maab; PeibkeR, 2011; Kuklík; Kudlacek, 2016).

A próxima etapa consiste em um banho, em ácido, geralmente clorídrico ou sulfúrico, cujo objetivo é remover produtos de corrosão por meio de um ataque químico. Passando posteriormente por dois banhos de lavagem com água, para que todo o ácido seja removido,

evitando-se a contaminação do próximo banho, bem como o processo de corrosão por acidificação localizada (Panossian, 1993; Maab; PeibkeR, 2011; Kuklík; Kudlacek, 2016).

Logo após, vem a etapa de fluxagem onde se utiliza fluxante, normalmente constituído de sal duplo de cloreto de zinco e amônia, cuja função é remover finíssimas películas de óxidos, bem como aumentar a ativação da superfície através da ação mordente, ou seja, permitir um eficiente molhamento entre o metal do substrato e o zinco fundido (Panossian, 1993; Maab; PeibkeR, 2011; Kuklík; Kudlacek, 2016).

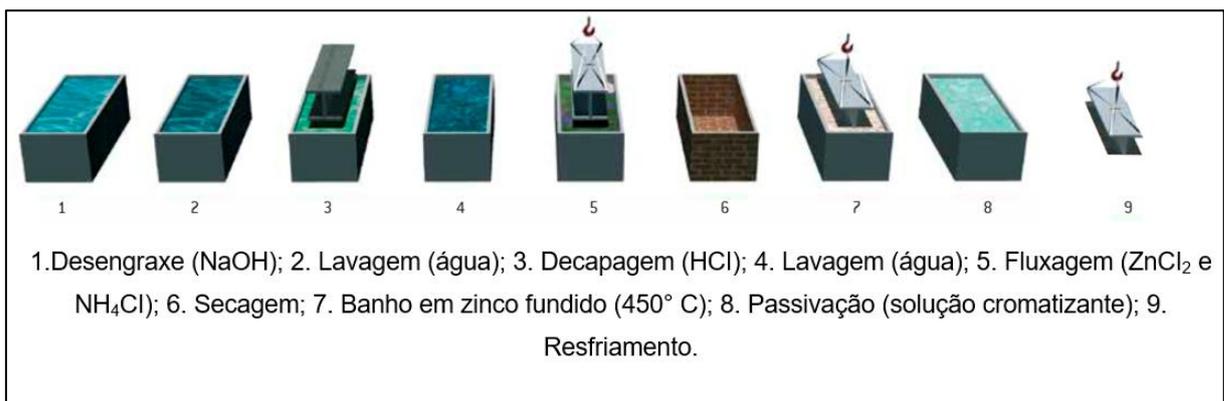
Após o pré-tratamento da superfície, segue-se a zincagem propriamente dita, onde as peças de ferro ou aços de baixo carbono e baixa liga, são imersas em um banho de zinco fundido a uma temperatura entre 440 a 470 ° C (Panossian, 1993; Maab; PeibkeR, 2011; Kuklík; Kudlacek, 2016).

Após a etapa de imersão em zinco fundido, segue-se a etapa de cromatização, que corresponde a imersão em um banho ácido contendo íons cromo, os quais se depositarão sobre o aço galvanizado, ficando um revestimento de conversão, que aumenta a resistência à corrosão branca do zinco (Panossian, 1993; Maab; PeibkeR, 2011; Kuklík; Kudlacek, 2016).

Por fim, as peças são resfriadas ao ar ou por imersão em água. Finalizada essa etapa, as peças galvanizadas estarão prontas para uso.

As etapas do processo de galvanização, anteriormente mencionadas, encontram-se representadas no fluxograma da Figura 19.

Figura 19 - Etapas do processo de galvanização por imersão a quente.

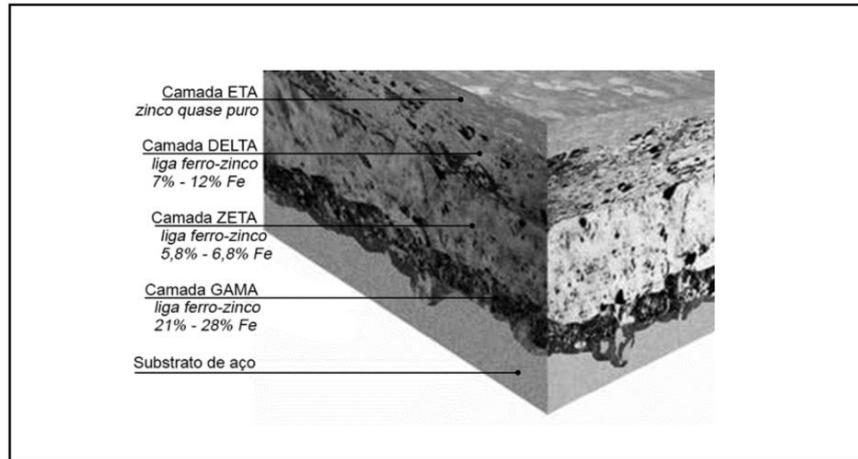


Fonte: Adaptado de ARMCO STACO, 2021.

A partir da imersão em zinco fundido, é produzido um revestimento de natureza metalúrgica, no qual, são formadas camadas intermetálicas de Fe-Zn (Paranhos, 2010). A concentração de zinco nessas camadas varia de 100%, imediatamente na superfície, e vai

reduzindo ao penetrar na direção normal ao substrato, até chegar em 0%, como ilustrado na Figura 20.

Figura 20 - Camadas Intermetálicas de Revestimento Galvanizado sobre Aço.



Fonte: Armco Staco, 2021.

Alguns fatores influenciam diretamente na natureza da camada de zinco depositada, entre os quais se destacam: elementos de liga e impurezas presentes no substrato; rugosidade do substrato; elementos de liga no banho; influência da temperatura de imersão e influência do tempo de imersão; velocidade de entrada; velocidade de remoção das peças do banho e velocidade de resfriamento (Panossian, 1993).

3.6 CORROSÃO EM REVESTIMENTOS GALVANIZADOS

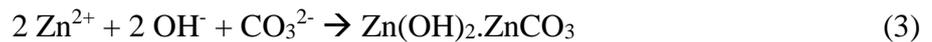
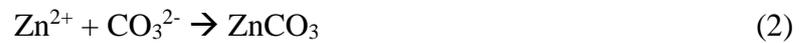
A corrosão dos revestimentos de zinco se dá de duas formas. A primeira é pela reação direta entre o zinco com o meio corrosivo. A segunda pela proteção catódica exercida pelo revestimento de zinco através da presença de falhas ou porosidades do revestimento aplicado sobre aços-carbono.

Quando o aço galvanizado é exposto a ambientes de elevada umidade, é comum a ocorrência de corrosão do zinco, havendo a formação de depósitos brancos sobre as peças zincadas. O revestimento original do zinco não é comprometido pela corrosão branca, apesar da sua aparência ser alterada.

A corrosão branca é evitada realizando o transporte e armazenamento das peças em locais secos e bem ventilados. Quando expostas a áreas externas, as superfícies não podem estar em contato próximo a fim de permitir a livre circulação de ar, necessária para evitar a

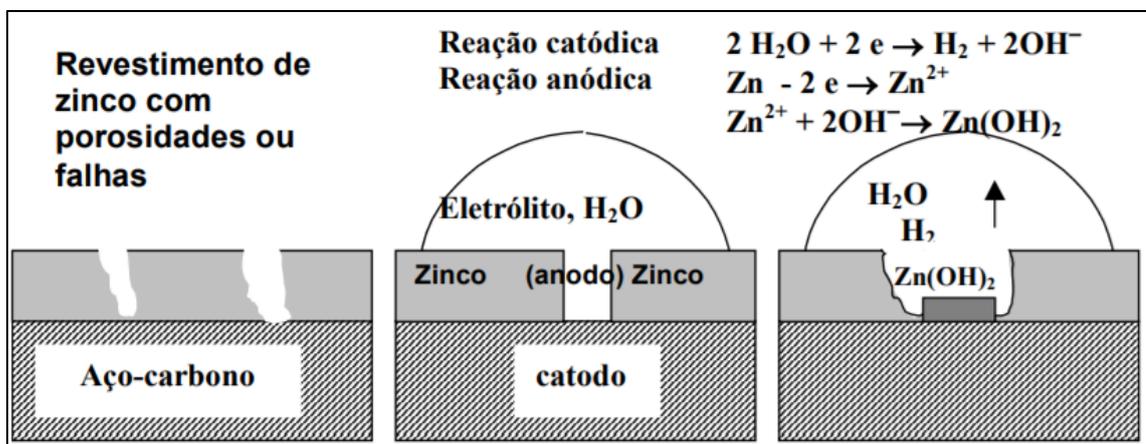
condensação e a retenção da umidade. O agrupamento ou embalagem fechada também deve ser evitado para que não haja permeação de água pela ação de capilaridade para as superfícies em contato próximo. As peças galvanizadas também não devem ser armazenadas em contato direto com o solo (Gonçalves Filho, 2011).

Sob a ação agressiva de atmosferas limpas e na presença de gás carbônico (CO_2), o produto de corrosão de cor branca que é formado sobre as superfícies zincadas consiste de hidróxidos de zinco juntamente com carbonato de zinco e carbonato básico de zinco, conforme as reações (1), (2) e (3) esquematizadas a seguir (Maineier; Lima; Quelhas, 2002):



No segundo caso, o zinco atua como anodo de sacrifício, isso ocorre devido ao fato do Zn apresentar menor potencial de redução, quando comparado ao Fe, principal elemento constituinte do aço. Quando o aço fica exposto, por meio de falhas no revestimento, e mutuamente, o aço e a camada galvanizada remanescente ficam expostos ao meio corrosivo, estabelece-se a formação de uma pilha galvânica, na qual a camada galvanizada irá corroer, mantendo o substrato protegido, conforme representação apresentada na Figura 21.

Figura 21 - Esquema de proteção catódica do revestimento de zinco.



Fonte: Maineier, Lima e Quelhas, 2002.

3.7 CROMATIZAÇÃO

A galvanização oferece uma proteção contra a corrosão do substrato. Mas devido ao zinco ser muito reativo a atmosferas contendo umidade, esta proteção pode se tornar suscetível à corrosão, comprometendo o aspecto decorativo e protetivo da camada de zinco. Por este motivo, normalmente o produto zincado recebe um pós-tratamento com objetivo de retardar o início da corrosão do zinco, prolongando o tempo de vida útil da peça galvanizada (Panossian, 1993).

A cromatização é o pós-tratamento mais utilizado em revestimentos metálicos. Neste processo forma-se sobre o revestimento de zinco, uma camada de conversão constituída de cromo trivalente, de cromo hexavalente e de íons do metal que está sendo cromatizado.

As principais funções da cromatização aplicada a uma camada de zinco são:

- Retardar o início da corrosão do zinco;
- Reduzir a corrosão por impressão digital;
- Fornecer brilho às camadas de zinco;
- Oferecer polimento químico ou eletroquímico à camada de zinco;
- Facilitar a aderência à aplicação de pintura;
- Conferir coloração à camada de zinco.

Embora os revestimentos cromatizantes forneçam qualidade superior seja do ponto de vista estético quanto de proteção anticorrosiva, a sua utilização é limitada, devido o caráter tóxico e cancerígeno do cromo hexavalente presente nos banhos de cromatização convencionais (Pokorny; Tej; Szlag, 2016; Proctor et al, 2014).

As camadas de cromatização aplicadas em uma peça galvanizada podem ser obtidas através da simples imersão em uma solução de composição química adequada. Os banhos de cromatização têm componentes básicos de íons de cromo hexavalente e/ou trivalentes que podem ser introduzidos na forma de ácido crômico, bicromato de sódio, bicromato de potássio ou cromato de sódio, e ácidos orgânicos e inorgânicos dos quais os mais comuns são o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido clorídrico (HCl). Nestes, também, estão presentes íons de cromo trivalente, seja pela adição proposital, seja devido à formação durante o processo, como consequência da redução do cromo hexavalente (Da Rosa, 2009).

Segundo Ferrari (2006), os teores de Cr^{6+} ou Cr^{3+} interferem na coloração da camada formada e dependem tanto da composição do banho quanto de outros parâmetros como pH e

temperatura. Os complexos de cromo trivalente constituem a parte insolúvel da camada cromatizada (responsável pela sua dureza), enquanto os compostos de cromo hexavalente constituem a parte solúvel.

Soluções ativadoras podem ser adicionadas ao banho de cromatização com o objetivo de acelerar a reação, diminuindo o tempo de imersão do processo. Um parâmetro de extrema importância no processo de cromatização é o pH da solução do banho, caracterizando tanto a espessura quanto a coloração da camada cromatizada. De uma maneira geral, para cromatizar o zinco, através do processo de simples imersão, utilizam-se banhos com pH inferior a 3,5 (Da Rosa, 2029).

A camada de cromatização recentemente aplicada após imersão no banho, deve ser lavada com água corrente limpa, evitando-se lavagem prolongada, para que não ocorra a dissolução ou deterioração dos compostos de cromo solúveis, descaracterizando sua proteção anticorrosiva (Da Rosa, 2009).

Após lavagem, o processo de secagem da camada cromatizada pode ser acelerado, utilizando-se aquecimento (por exemplo, estufas ou ar quente, ou imersão em água quente), não devendo ultrapassar a temperatura de 60°C. A secagem rápida à quente é recomendada, sendo um fator importante, porque a cromatização recém produzida tem baixa dureza e, portanto, baixa resistência à abrasão, podendo sofrer danificação mecânica. Um processo de secagem adequado proporciona à camada cromatizada maior dureza. Após 24 horas, o revestimento já atinge aproximadamente 80% a 90% de sua resistência à abrasão máxima. Portanto, um envelhecimento de no mínimo 24 horas à temperatura ambiente faz-se necessário antes de se realizar qualquer ensaio de caracterização (Da rosa, 2009).

De acordo com Panossian (1993), a composição e a estrutura das camadas de cromatização não foram, até hoje, precisamente determinadas. Há um consenso de que a camada de cromatização é constituída por compostos de cromo trivalente e por compostos de zinco (cromatos ou óxidos). Também não existe um consenso entre os pesquisadores sobre a faixa exata da espessura das camadas cromatizadas. De modo geral, elas são bastante finas, da ordem de 1 µm.

Outra característica importante da cromatização, e de interesse do setor industrial é o brilho conferido às peças. O brilho das camadas de cromatização varia muito e pode ser tanto devido ao brilho original do zinco, como devido à capacidade do próprio banho em provocar polimento do zinco. Outra vantagem da cromatização é a sua baixa resistividade, o que a torna adequada para aplicação nas indústrias elétrica e eletrônica (Panossian, 1997).

3.8 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS CAMADAS CROMATIZADAS

Já foram formuladas várias teorias para explicar como a camada de cromatização age para prevenir a corrosão do zinco, havendo ainda muita controvérsia sobre esse mecanismo. A mais aceita atualmente considera que essa proteção ocorre de duas maneiras: proteção por barreira e proteção por inibição (Da Rosa, 2009).

A proteção por barreira é consequência da parcial impermeabilidade da camada de cromatização devido à presença dos compostos insolúveis de cromo trivalente, que formam uma barreira entre o zinco e o meio de exposição, impossibilitando o ataque do metal, porém essa barreira não é perfeita, apresentando poros e fissuras (Da Rosa, 2009; Pokorny; Tej; Szlag, 2016).

O segundo é a proteção por inibição: em condições de molhamento da superfície do produto zincado e cromatizado, ocorre a dissolução gradativa de compostos de cromo hexavalente, basicamente cromatos (que são inibidores de corrosão), que enriquecem o eletrólito com estes íons (Da Rosa 2009; Pokorny; Tej; Szlag, 2016).

Panossian (1993) afirma que não ocorre a corrosão branca quando há compostos de cromo hexavalente no revestimento. A quantidade de cromo trivalente permanece praticamente constante com o decorrer do tempo e a quantidade de cromo hexavalente vai diminuindo à medida que a camada cromatizada fica exposta a atmosferas úmidas. O alto índice pluviométrico deteriora rapidamente o poder protetivo das camadas cromatizadas.

Da Rosa (2009) destaca também que as camadas cromatizadas incolores são menos resistentes à corrosão do que as coloridas por conterem menor quantidade de cromo hexavalente e por serem mais finas.

As camadas cromatizadas apresentam o fenômeno chamado “auto-selagem” (self healing), ou seja, a habilidade de proteger o metal, sobre o qual são aplicadas, nos locais de sua exposição, como as fissuras naturalmente presentes nas camadas coloridas ou como resultado de danificação mecânica da camada cromatizada. Quando a superfície da camada cromatizada fica molhada (umidade) os cromatos dissolvem-se, tornando a água menos-agressiva, impedindo assim a corrosão do zinco exposto (Pokorny; Tej; Szlag, 2016).

Desta forma, a durabilidade da camada de cromatização é função da espessura e efetividade do revestimento (poucos defeitos superficiais), e da umidade relativa a qual o material for exposto. Se a camada for espessa, o teor de cromo hexavalente for alto e o ambiente for seco, o zinco será protegido, conservando o brilho e cor por tempo indeterminado. Contudo, se a camada for fina, tiver baixa concentração de cromo hexavalente e o ambiente úmido, haverá

a rápida perda da proteção contra corrosão, levando à corrosão branca do zinco e posteriormente do aço (Da Rosa, 2009).

A Tabela 1 mostra a superioridade da camada de zinco cromatizada quando comparada à camada não-cromatizada.

Tabela 1 – Corrosão de revestimentos de zinco cromatizados e não-cromatizados.

Revestimento	Número de ciclos de 4h de imersão em água destilada seguida de secagem	
	Aparecimento de corrosão branca	Aparecimento de corrosão vermelha
	Não-cromatizado	1
Cromatizado	38	998

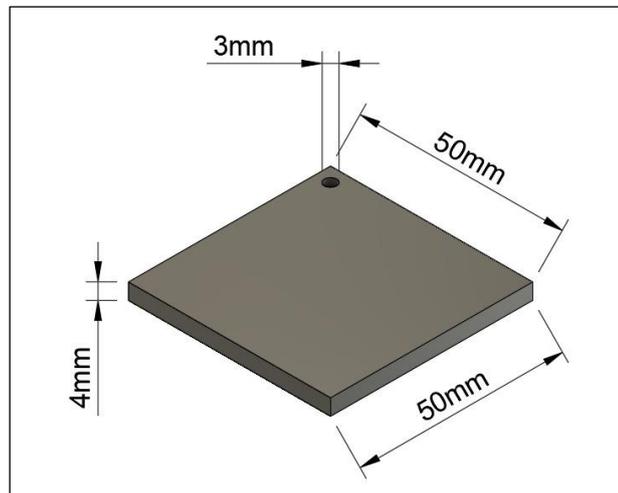
Fonte: Panossian, 1993.

4 METODOLOGIA

4.1 CORPOS DE PROVA

Foram confeccionados corpos-de-prova aço carbono ASTM A36, de dimensões de 50 mm x 50 mm x 4 mm com um furo de 3 mm num dos vértices da amostra, conforme desenho apresentado na Figura 22. A composição do aço utilizado encontra-se apresentada na Tabela 2. A chapa de Aço ASTM A36 foi fornecida pela empresa Galvanisa (Igarassu-PE), sendo as amostras feitas na própria firma.

Figura 22 - Representação dos Corpo de Provas.



Fonte: O Autor, 2024.

Tabela 2 - Composição Química do Aço ASTM A36.

Fe (%)	C (%)	Cu (%)	Mn (%)	P (%)	Si (%)	S (%)
98	0,25	0,2	1,03	0,04	0,028	0,05

Fonte: O Autor, 2024.

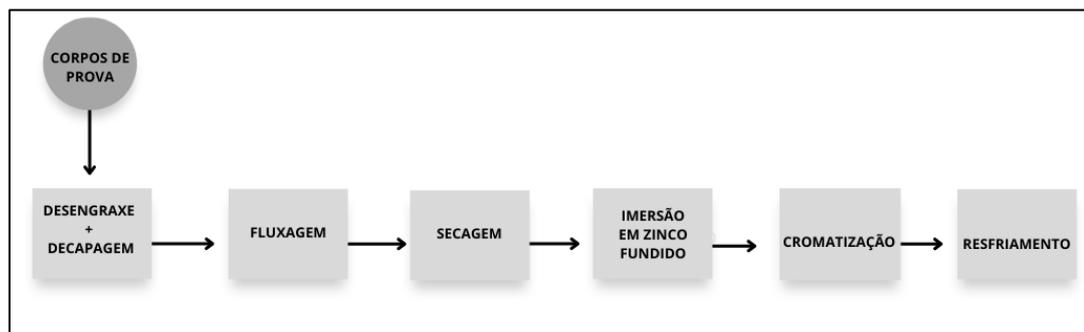
4.2 PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO

As amostras de aço carbono foram submetidas ao processo de galvanização industrial da empresa Galvanisa (Igarassu-PE). Primeiramente, as amostras passaram por limpeza mecânica, via jateamento abrasivo com escória de cobre, para remoção de óxidos e contaminantes sólidos aderentes.

Após processo de limpeza mecânica, os corpos de prova foram direcionados ao processo

de galvanização, que no caso da empresa Galvanisa, consiste em 6 etapas, conforme fluxograma de processo apresentado na Figura 23. Todas as etapas foram realizadas utilizando os parâmetros de processo utilizados pela empresa.

Figura 23 - Fluxograma do Processo de Galvanização utilizado na empresa.



Fonte: O autor, 2024.

Para o processo de desengraxe e decapagem ácida, foi utilizada solução comercial composta surfactantes e ácido inorgânicos, não sendo revelada a composição pela empresa. O tempo de imersão neste banho foi de 10 min. Esta primeira etapa teve o objetivo de remover óleos, graxas e produtos de oxidação. Após essa etapa, os corpos de prova passaram por 2 tanques de lavagem em água, visando remover os produtos ácidos e evitar a contaminação do banho seguinte.

Logo após, as peças foram imersas em um banho fluxante, contendo uma solução à base de sal duplo de zinco e amônia, com a função de melhorar a molhabilidade do aço no banho de zinco fundido, e promover a remoção de óxidos formados sobre a superfície, pois a etapa anterior deixa o substrato completamente exposto.

Após a fluxagem, os corpos de prova foram submetidos à secagem, para promover um pré-aquecimento das peças antes de realizar a imersão em zinco fundido. Esta etapa é muito importante para a segurança operacional durante o processo, evitando a ocorrência de explosões provenientes do contato da superfície fria com o zinco fundido.

Realizado o pré-aquecimento, as amostras foram submetidas à imersão em zinco fundido. A temperatura média do banho foi de 448 °C. O tempo de imersão utilizado foi de 2 min.

Nesse momento, 1/3 das amostras seguiram diretamente para a etapa de resfriamento à temperatura ambiente e as outras foram submetidas à imersão em banho cromatizante.

Para as amostras submetidas ao processo de cromatização, foram investigados dois tempos de imersão: 10 s e 30 s. A concentração do banho cromatizante no dia da realização do processo era de 0,46 % m/v de Cr^{3+} (dado informado pela empresa). Após esse procedimento, as amostras foram submetidas a resfriamento à temperatura ambiente.

Na Figura 24, é apresentada uma fotografia que mostra uma vista geral dos tanques utilizados no processo de galvanização.

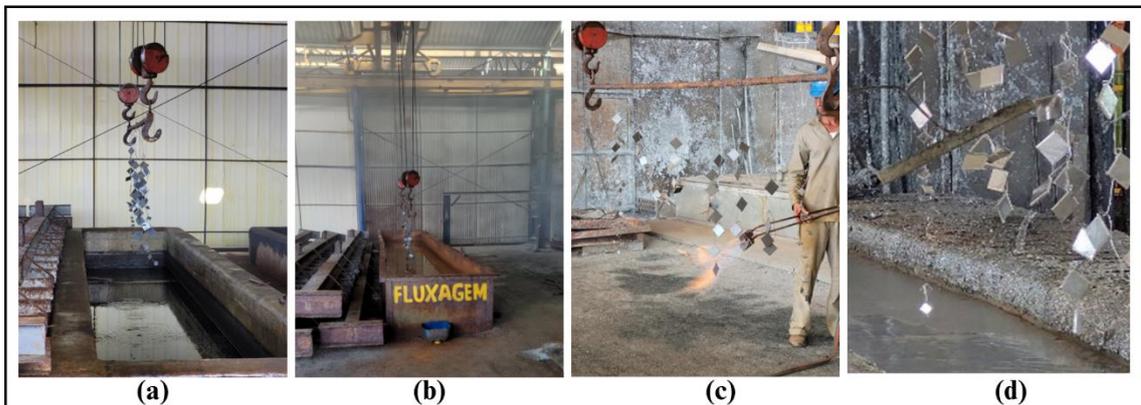
Figura 24 - Vista Geral do Processo de Galvanização da Empresa Galvanisa.



Fonte: O autor, 2024.

A Figura 25 apresenta as diferentes fases do processo de obtenção das amostras na empresa Galvanisa.

Figura 25 - Fases da obtenção das amostras galvanizadas – (a) decapagem e desengraxe; (b) secagem; (c) fluxagem e (d) zinco fundido.



Fonte: O autor, 2024.

4.3 IDENTIFICAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE AMOSTRAS INVESTIGADAS

Para as análises e caracterizações, foram investigadas 4 condições de amostras, conforme descrição detalhada apresentada no Quadro 1.

Quadro 1 - Identificação das Condições das Amostras Investigadas.

Código	Descrição da Amostra
Aço	Aço Carbono ASTM A36 (jateado)
G	Aço galvanizado
C10	Aço galvanizado + cromatização (10s)
C30	Aço galvanizado + cromatização (30s)

Fonte: O autor, 2024.

Foram fabricadas 5 amostras para cada uma das condições supracitadas, sendo uma identificada pelo código do Quadro 1, acrescido da numeração variável de 1 a 5.

4.4 ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

4.4.1 Medição de Espessura

A espessura da camada do revestimento foi medida em cada uma das 5 amostras produzidas nas condições G, C10 e C30. Foram realizadas 5 medidas aleatórias em cada face da peça. As medições foram realizadas na empresa Galvanisa, utilizando um medidor digital de espessura, modelo MCT – 401 da marca Minipa. O resultado da espessura foi expresso a partir de 10 medidas em 5 amostras para cada condição, ou seja, a média e o desvio padrão foram obtidos a partir de 50 medidas.

4.4.2 Análise de Rugosidade

Para realização da análise de rugosidade, as amostras foram previamente submetidas à limpeza em banho ultrassônico (marca ULTRACLEANER, modelo 800A), em álcool isopropílico e acetona, por 5 minutos cada.

A rugosidade das amostras com e sem revestimento foi analisada por meio de um rugosímetro (Shop Floor Intra da Taylor Hobson® Ametek® e o software de análises TalyProfile Gold 7.4.8118), instalado no Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural da UFPE (COMPOLAB-LBC). Para cada condição, foram utilizadas 2 amostras, sendo realizadas 3 medidas, em cada lado do corpo de prova.

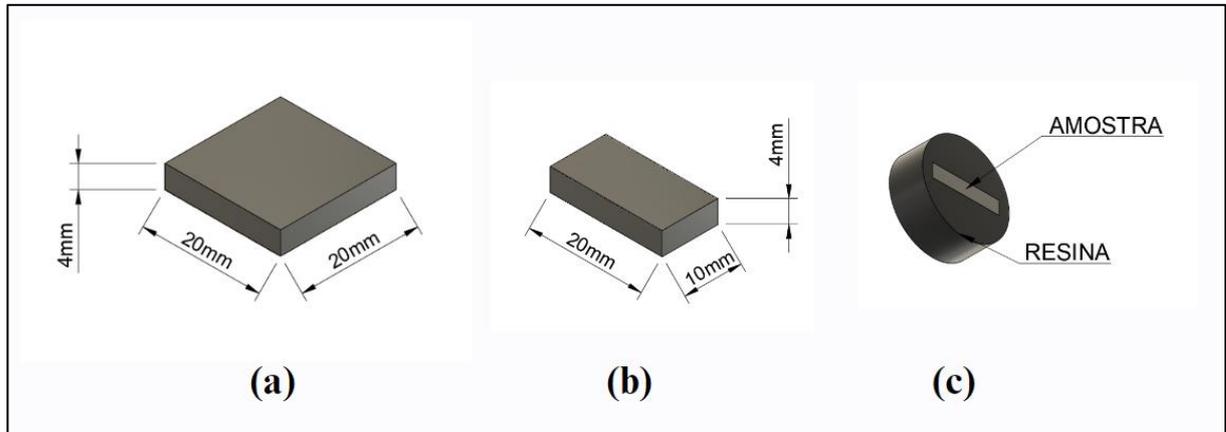
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para avaliação morfológica e microestrutural dos revestimentos, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se um microscópio da Marca Hitachi Modelo TM3000.

Foram confeccionados corpos de prova de tamanhos menores a partir das amostras maiores, utilizando-se uma máquina de corte serra fita marca Fanho e modelo FMG 18-S. Para análise da superfície do revestimento foram utilizados corpos de prova de dimensões 20 mm x 20 mm x 4 mm e para avaliação da seção transversal, foram utilizados corpos de prova de dimensões 20 x 10 x 4 mm, os quais foram embutidos em resina fenólica-baquelite em pó, utilizando uma embutidora automática Struers, modelo CITROPRESS-30, disponibilizada no COMPOLAB-LBC. Na Figura 26, são apresentadas representações dos corpos de prova utilizados para análise de MEV, (a) análise de superfície, (b) avaliação da seção transversal antes e (c) após embutimento em resina baquelite.

As amostras embutidas foram submetidas à preparação metalográfica, utilizando-se uma politriz da marca AROTEC, modelo AROPOL VV. Foi realizado lixamento com lixa de carbetto de silício nas granulometrias de 200, 400, 600 e 1200 mesh; em seguida, foi realizado polimento com pasta de diamantes de 3 μm e solução lubrificante (50% isopropanol e 50% glicerina).

Figura 26 - Representação dos Corpos de Prova para MEV – (a) análise de superfície, (b) avaliação da seção transversal antes e (c) após embutimento em resina baquelite.



Fonte: O autor, 2024.

4.4.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva

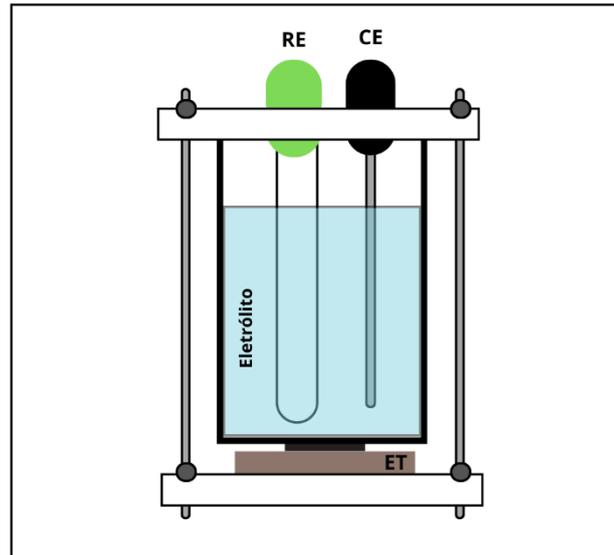
Acoplado ao MEV, utilizou-se o módulo de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) para avaliação da composição química das amostras investigadas. Foi utilizado um espectrômetro da marca BRUKER modelo QUANTAX para realização das análises. O MEV e EDS utilizados encontram-se localizados no Instituto Nacional de Tecnologia de União e Revestimento de Materiais (INTM).

4.5 ANÁLISES DE CORROSÃO

4.5.1 Ensaios Eletroquímicos

Visando compreender a resistência à corrosão das amostras investigadas foram realizados ensaios eletroquímicos e polarização linear, utilizando-se um Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302 N e software de análise NOVA 2.1.4. Os ensaios foram conduzidos em uma célula plana de 3 eletrodos, conforme esquema da Figura 27, sendo o eletrodo de trabalho (ET) correspondente à amostra de interesse, e como eletrodo auxiliar ou contraeletrodo (CE), foi utilizado um eletrodo de platina e como eletrodo de referência (RE), um eletrodo de Ag/AgCl saturado. Como eletrólito, foi utilizada uma solução aquosa de NaCl 3,5% m/v.

Figura 27 - Representação da célula eletroquímica utilizada.



Fonte: O autor, 2024.

O eletrodo de trabalho utilizado consistiu em um corpo de prova de dimensões 20 mm x 20 mm x 4 mm (idêntico ao da Figura 26 (a)). A área útil de ensaio, submetida ao contato com o eletrólito, correspondia à área do orifício da célula plana de 1 cm², delimitada por um O-ring.

As curvas de polarização foram obtidas a uma taxa de varredura de 0,001 V/s em um intervalo de -1,0 V a +1,0 V em relação ao potencial de circuito aberto registrado após 24hs, tempo utilizado para estabilização do potencial do sistema. As medidas eletroquímicas foram realizadas em duplicata, utilizando uma gaiola de Faraday, visando evitar interferências nos resultados. Os ensaios foram realizados no COMPOLAB-LBC.

4.5.2 Morfologia e Composição da Corrosão

Após realização do ensaio de polarização, os corpos de prova com produtos de corrosão foram analisados por MEV e EDS, visando analisar a morfologia da superfície corroída e identificar a composição elementar dos produtos de corrosão.

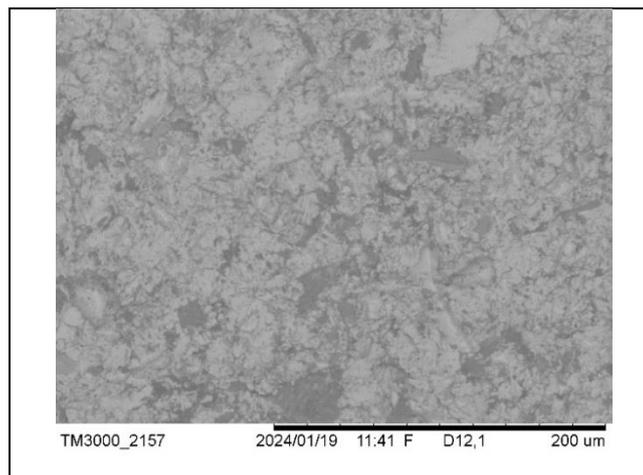
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes à morfologia, topografia, composição, espessura e resistência à corrosão dos revestimentos investigados.

5.1 MEV DAS SUPERFÍCIES E SESSÕES TRANSVERSAIS

Foram obtidas 3 diferentes condições de revestimento metálicos via processo de galvanização por imersão a quente em condições industriais, aplicados sobre aço ASTM A36 jateado. Na Figura 28 é apresentada uma micrografia obtida por MEV do substrato de aço jateado.

Figura 28 - Micrografia do substrato jateado.



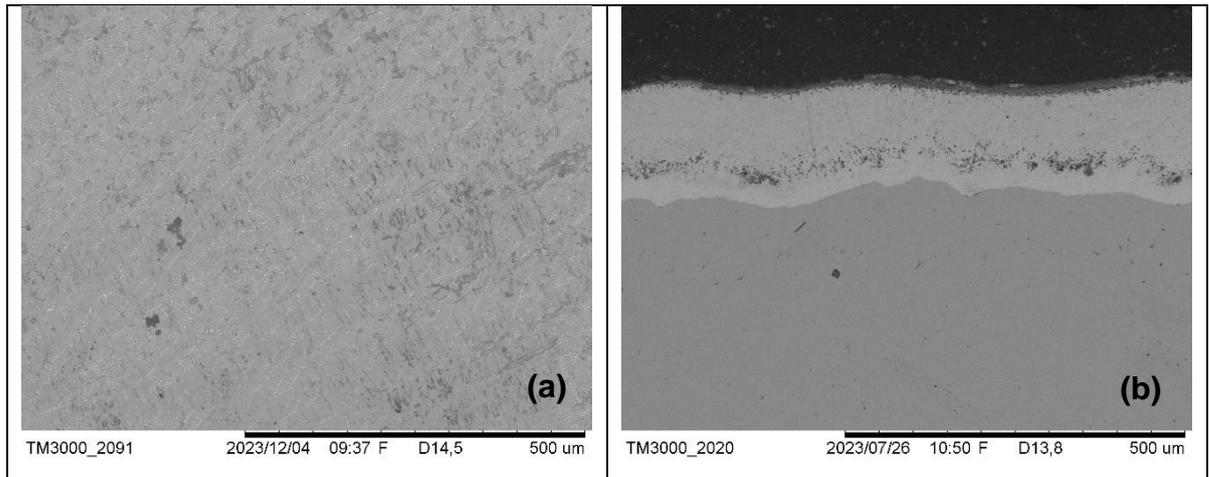
Fonte: O autor, 2024.

O corpo de prova jateado apresentou a superfície com topografia texturizada, com a presença de cavidades provenientes da ação do abrasivo.

O jateamento abrasivo propicia a limpeza mecânica do substrato, e o aumento da área superficial, ocasionando o aumento da espessura dos depósitos de zinco e, conferindo boa aderência ao revestimento (Panossian, 1993).

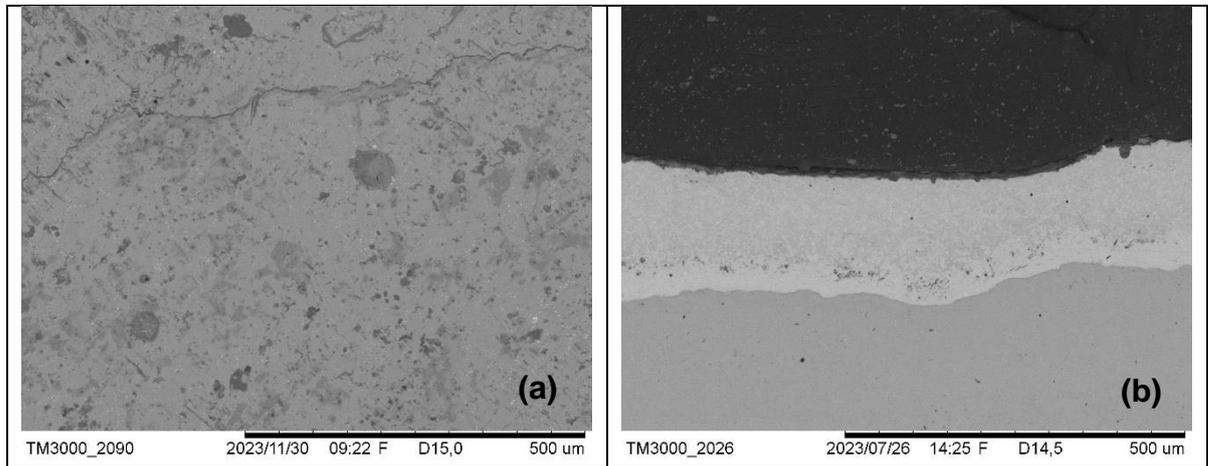
Nas Figuras 29 a 31 podem ser observadas micrografias da superfície (a) e da seção transversal (b), obtidas por MEV das amostras galvanizadas (G); galvanizadas e cromatizadas nos tempos de 10s (C10) e 30s (C30).

Figura 29 - Micrografias das amostras galvanizadas (G) – (a) superfície e (b) sessão transversal.



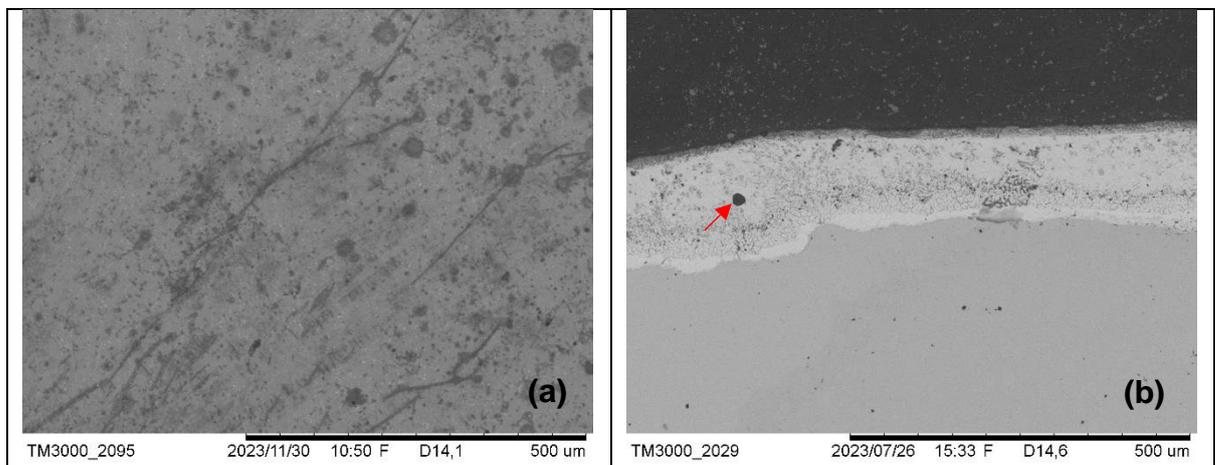
Fonte: O autor, 2024.

Figura 30 - Micrografias das amostras galvanizadas + cromatização por 10s (C10) – (a) superfície e (b) sessão transversal.



Fonte: O autor, 2024.

Figura 31- Micrografias das amostras galvanizadas + cromatização por 30s (C30) – (a) superfície e (b) sessão transversal.



Fonte: O autor, 2024.

As micrografias mostram que houve o depósito de revestimentos com heterogeneidades superficiais para todas as condições investigadas, com a presença de mais de uma fase (zonas claras e escuras). Na amostra C30 (Figura 31 (b)) pode ser observada a presença de poros nas camadas intermetálicas, conforme indicação em destaque.

A análise das sessões transversais mostra que a reação metalúrgica entre o aço e o zinco fundido foi efetiva, havendo a formação de revestimentos integrados ao substrato e de camadas intermetálicas, típicas do processo de galvanização por imersão em zinco fundido.

De acordo com Panossian (1993) o processo de galvanização por imersão a quente propicia a formação de revestimentos bastante aderentes devido à integração entre o zinco e o substrato, através da formação de camadas intermetálicas.

Por meio do corte transversal é possível identificar variações na espessura do revestimento, que podem estar associadas a heterogeneidades na rugosidade do substrato ocasionadas pelo processo de jateamento abrasivo.

O processo de jateamento abrasivo propicia a formação de uma textura mais rugosa no substrato e aumenta a área de contato disponível para a ocorrência das reações metalúrgicas entre o Fe e Zn. Desse modo, trechos com maior rugosidade podem apresentar espessuras mais elevadas (Panossian, 1993).

5.2 ESPESSURA E RUGOSIDADE DOS REVESTIMENTOS

Visando ter uma análise quantitativa da espessura dos revestimentos, são apresentados na Tabela 3, as médias e desvio padrões, provenientes de 50 medidas de espessura, referente a 5 amostras para cada condição investigada.

Tabela 3 - Espessura dos Revestimentos.

Amostra	Média da Espessura (mm)	Desvio Padrão (mm)
G	145,96	18,71
C10	156,52	22,02
C30	139,42	17,55

Fonte: O autor, 2024.

Os dados apresentados na Tabela 3 indicam que há heterogeneidade da espessura dos revestimentos, o que pode ser constatado por meio de altos valores de desvio padrão. Esse comportamento pode estar associado à diferença de rugosidade do substrato, reprodutibilidade do tempo de imersão e área de deposição do banho no tanque de zinco fundido.

Ao longo do acompanhamento do processo de galvanização, identificou-se que a depender da região do tanque onde a amostra será imersa, a viscosidade do zinco fundido pode ser diferente. Na região central do tanque era observado zinco mais fluido, enquanto nas regiões de proximidade das bordas do tanque, com a formação de borra, forma-se um fluido metálico mais viscoso, que pode promover alterações na espessura do revestimento obtido.

A rugosidade do revestimento foi analisada, sendo obtidos 6 medições por amostra. Na Tabela 4 são apresentados os valores de Ra, a média e desvio padrão.

Tabela 4 - Parâmetros de Rugosidade dos Revestimentos.

Amostra	Ra (mm)						Média (mm)	Desvio (mm)
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)		
Aço	1,65	1,60	1,45	1,86	2,04	1,49	1,68	0,23
G	0,79	0,85	0,71	0,66	0,57	0,54	0,69	0,12
C10	0,54	0,36	0,38	0,79	0,57	0,84	0,58	0,20
C30	0,60	0,69	0,67	0,59	0,65	0,58	0,63	0,05

Fonte: O autor, 2024.

De acordo com Gadelmawlaa et al. (2002), o valor de Ra corresponde à média aritmética das irregularidades de rugosidade (picos e vales) presentes na superfície. É possível observar, que tanto o substrato quanto os revestimentos apresentam irregularidades topográficas, havendo variação nos valores de Ra para todas as amostras.

O substrato apresentou o maior valor de Ra ($1,68 \text{ mm} \pm 0,23 \text{ mm}$), o que já era esperado, devido ao tratamento superficial de jateamento abrasivo. Que foi realizado previamente. Conforme foi mostrado anteriormente, na micrografia da superfície para o aço jateado (Figura 28), a superfície apresenta heterogeneidade com a presença de cavidades (picos e vales), ocasionando um aumento da área superficial disponível para ocorrência da reação metalúrgica entre ferro e o zinco.

O alto desvio padrão observado para o valor da média de Ra para o substrato ($\pm 0,23\text{mm}$), reforça que a reprodutibilidade da espessura pode ser comprometida, justificando assim, os elevados desvios padrões observados para a espessura dos revestimentos apresentados na Tabela 3.

Entre as amostras que foram submetidas ao processo de galvanização, o revestimento apenas galvanizado (G) apresentou maior valor médio de Ra ($0,69 \pm 0,12\text{mm}$). Os revestimentos galvanizados e cromatizados (C10 e C30) apresentaram valores médios de Ra mais baixos. Esse comportamento pode estar associado a trechos de menor irregularidade do substrato e/ou a trechos de maior compactação do revestimento, propiciados pela deposição de

crístais de cromato, a partir do processo de cromatização.

5.3 ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO

A composição elementar dos revestimentos foi analisada por EDS e os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Análise de EDS das superfies dos Revestimentos.

Amostra	Percentual (%)							
	Zn	Fe	Cr	Al	O	Mn	C	P
Aço	-	76,54	-	-	14,54	3,17	5,31	0,03
G	91,36	-	-	0,99	7,65	-	-	-
C10	87,72	-	1,66	1,71	8,90	-	-	-
C30	78,84	2,83	5,74	0,71	11,88	-	-	-

Fonte: O autor, 2024.

O ensaio de EDS possibilita realizar uma análise qualitativa da composição do aço e dos revestimentos. A análise de EDS para o aço ASTM A36 jateado possibilitou identificar a presença dos elementos de liga Fe, Mn, C e P. O oxigênio que foi identificado pode ser associado ao processo de oxidação da superfie, que se torna muito rapido devido a realização do processo de jateamento abrasivo, que deixa a superfie mais exposta à atmosfera.

A amostra C30 apresentou um maior percentual de Cr, sugerindo que o maior tempo de imersão no banho de cromatização contribuiu para uma maior incorporação de cromo na forma de cromato, sobre a superfie, quando comparado  condição C10. O aumento do teor de oxigênio também pode estar associado  formação da camada cromatizada, e/ou ao processo de oxidação da superfie.

Para o caso da condição G (galvanizada sem cromatização), não houve detecção de Cr, o que já era esperado por não ter sido realizada a imersão em solução cromatizante.

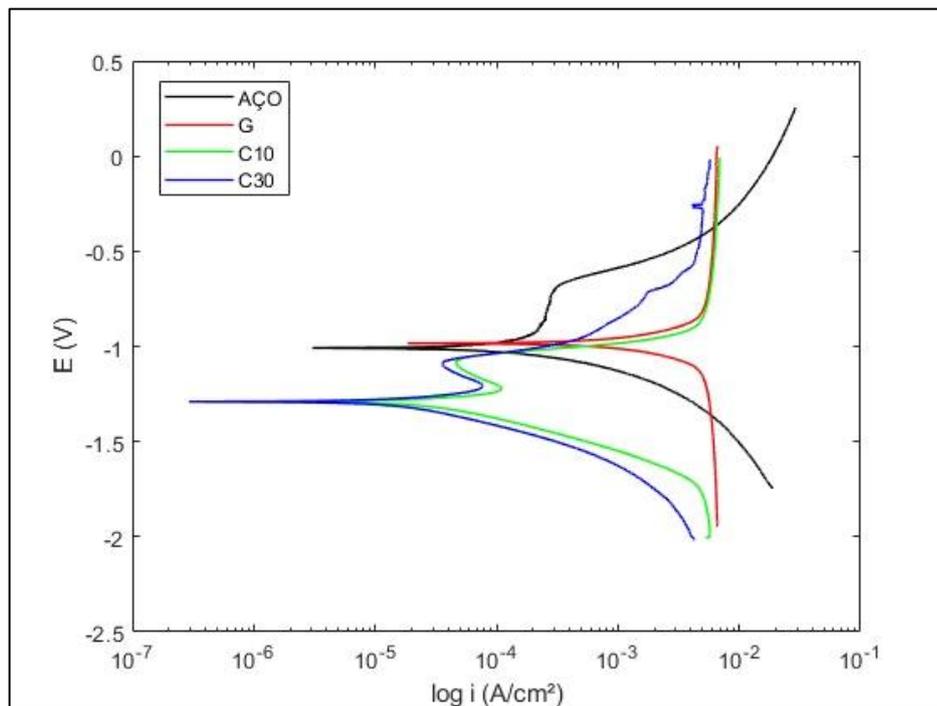
A presença do Al nas três condições de superfies revestidas pode ser atribuída à presença desse elemento na composição do banho de Zn. A adição de alumínio não é feita para aumentar o desempenho  corrosão, mas para garantir uma boa adesão durante a conformação do aço. Isso ocorre, pois o Al presente no banho retarda a reação Fe-Zn, de modo que se forma uma camada de Zn mais espessa (GalvInfo Center, 2009).

A presença do elemento Fe pode estar associada a porosidades na superfie do revestimento C30, fazendo com que camadas intermetálicas ricas em Fe pudessem ficar expostas. Nas amostras G e C10 não foi detectado Fe na análise superficial do revestimento.

5.4 ANÁLISES DE CORROSÃO

Na Figura 32, são apresentadas as curvas de polarização para o substrato e para as diferentes condições de revestimento investigadas.

Figura 32 - Curvas de Polarização realizadas em NaCl 3,5%.



Fonte: O autor, 2024.

Como pode ser observado, o substrato (Aço) e a superfície galvanizada (G) apresentaram valores de potencial de corrosão mais elevados. O Fe, principal constituinte do aço é mais catódico do que o Zn, desse modo, era esperado que o revestimento galvanizado tivesse apresentado potenciais mais negativos (Gentil; De Carvalho, 2022). Esse comportamento pode estar associado a formação de produtos de corrosão sobre o substrato de zinco, levando-o a apresentar potenciais mais catódicos.

Pode ser visto que apesar dos potenciais de corrosão para os revestimentos C10 e C30 terem se mostrado mais negativos, observa-se que há um comportamento de passivação, que mostra uma tendência de diminuição da densidade de corrente anódica e posterior aumento da densidade de corrente para valores de potencial mais elevados. Geralmente, esse aumento de densidade de corrente pode ser atribuído a formação de corrosão localizada no substrato (Gentil;

De Carvalho, 2022).

O substrato apresentou um leve comportamento de transição ativo-passivo, apresentando um pequeno trecho de estabilização da corrente e posterior aumento da densidade de corrente, que também pode estar associado à ataques localizados no material (Gentil; De Carvalho, 2022).

A curva de polarização para o revestimento C30 mostra que em potenciais mais elevados, esta condição de revestimento apresenta menores valores de densidade de corrente anódica, sugerindo um comportamento mais protetivo, por propiciar uma cinética de transferência de carga mais lenta.

Na Tabela 6, são apresentados os valores de E_{corr} e i_{corr} para as diferentes superfícies avaliadas, que foram obtidos através da extrapolação de Tafel (Wolyneq, 2013).

Tabela 6 - Potencial e a Densidade de Corrente de Corrosão.

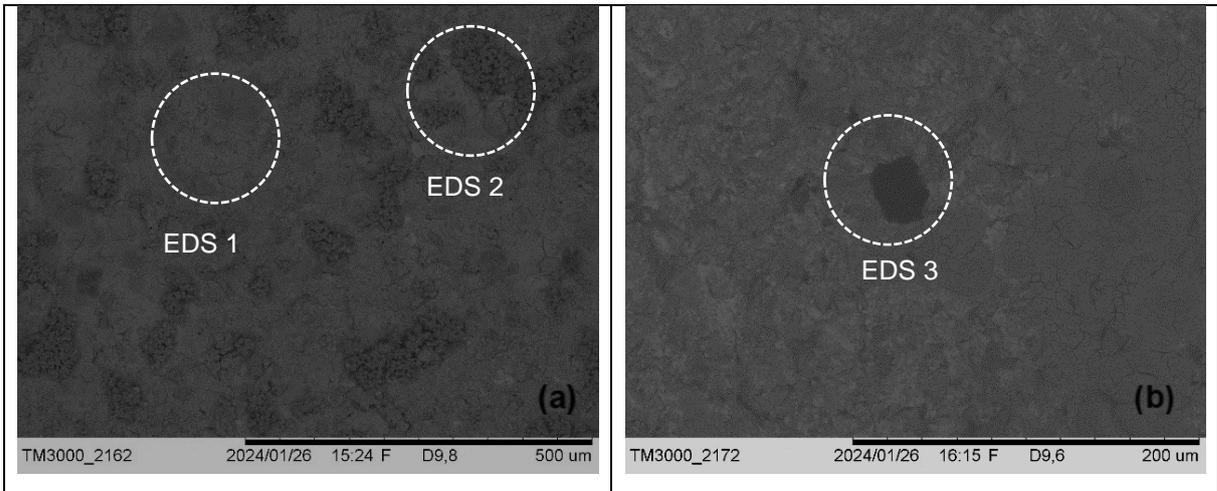
Código	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm²)
S	-1,009	$4,115 \times 10^{-5}$
G	-0,978	$5,071 \times 10^{-4}$
C10	-1,296	$1,522 \times 10^{-5}$
C30	-1,294	$8,488 \times 10^{-6}$

Fonte: O autor, 2024.

O revestimento C30 apresentou a menor densidade de corrente de corrosão, indicando que a deposição da cromatização com o tempo de 30s reduziu a cinética reacional de corrosão em relação ao revestimento apenas galvanizado.

A Figura 33 a 36 apresentam micrografias, respectivamente, das superfícies das amostras do Aço, G, C10 e C30, obtidas por MEV, após realização de ensaio de polarização linear em NaCl 3,5%.

Figura 33 - Micrografias do substrato após realização do ensaio de polarização linear em NaCl 3,5% - (a) depósitos de produto de corrosão pulverulento; (b) ataque localizado.

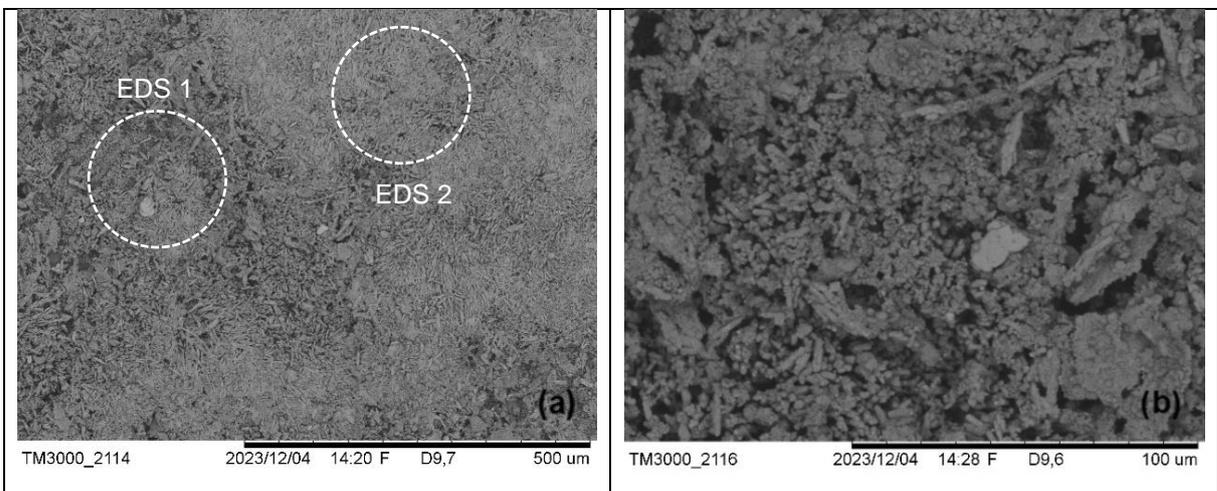


Fonte: O autor, 2024.

Conforme pode ser observado na Figura 33, houve alterações na superfície do substrato de aço após submissão ao ensaio de polarização em meio salino. Comparando-se com a Figura 28, que mostra o aço antes da exposição ao meio salino, pode ser visto que houve degradação da texturização proveniente do jateamento abrasivo, com a formação de depósitos aglomerados de corrosão, de característica pulverulenta, e trechos de fissuras (Figura 33(a)). Também foi identificada a presença de ataque localizado (Figura 33(b)).

A Figura 34 mostra a superfície da amostra G após ensaio de polarização, em duas diferentes magnificações.

Figura 34 - Micrografias das amostras galvanizadas (G) após ensaio de polarização em NaCl 3,5% – (a) 200x e (b) 1000x.

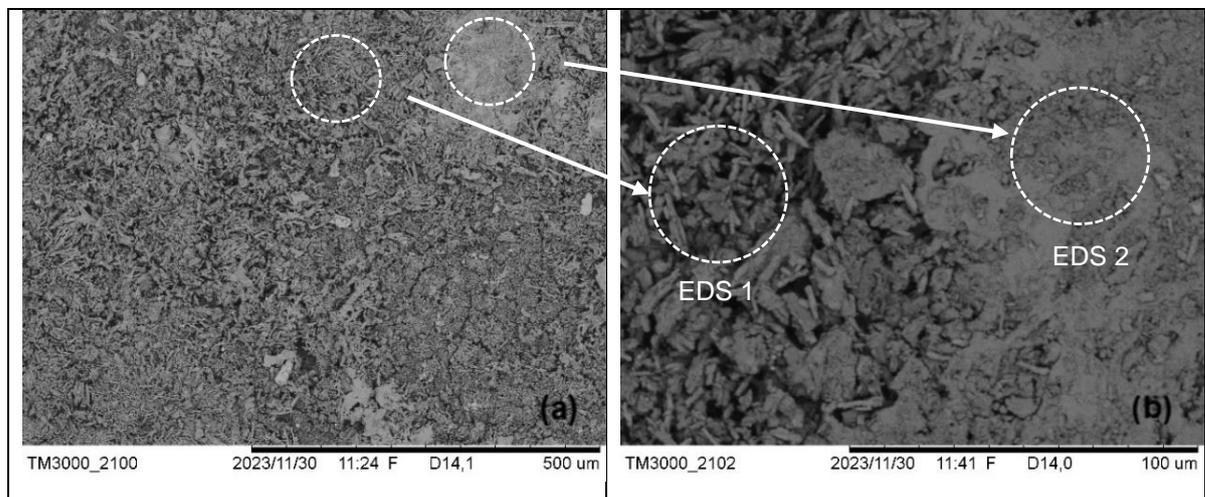


Fonte: O autor, 2024.

Comparando-se a Figura 34(a) e a Figura 29(a), observa-se que houve modificações significativas na superfície galvanizada (G). São observados depósitos de corrosão de característica porosa e distribuição heterogênea, sendo a morfologia dos produtos formados melhor visualizada através da imagem da Figura 34 (b). Esses depósitos são oriundos do processo de corrosão do zinco.

A Figura 35 mostra a superfície da amostra C10 após realização do ensaio de polarização em meio salino.

Figura 35 - Micrografias das amostras galvanizadas + cromatização por 10s (C10) após ensaio de polarização em NaCl 3,5% – (a) 200x e (b) 1000x.

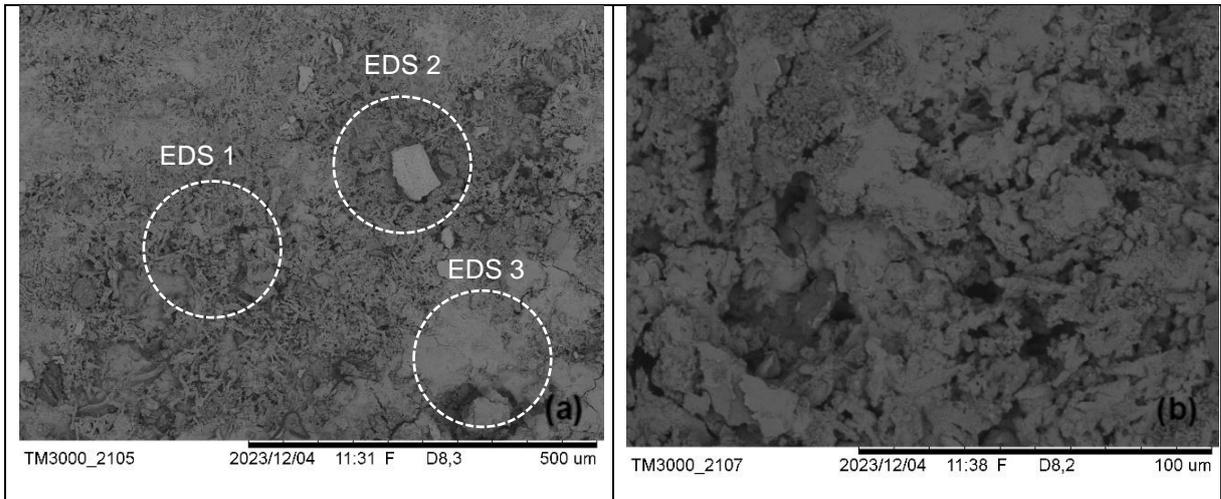


Fonte: O autor, 2024.

Mais uma vez observa-se que houve alteração da superfície do revestimento, quando este foi submetido ao um ensaio de polarização em meio salino. Essa modificação pode ser mais facilmente percebida comparando-se as Figura 35 (a) e 30 (a). Observa-se a presença de depósitos de produtos de corrosão distribuídos em toda a superfície, havendo, contudo, trechos com depósitos mais porosos e trechos mais compactos, os quais podem ser visualizados em detalhe na Figura 35 (b).

Na Figura 36 é apresentada a superfície da amostra C30 após realização do ensaio de polarização.

Figura 36 - Micrografias das amostras galvanizadas + cromatização por 30s (C30) após ensaio de polarização em NaCl 3,5% – (a) 200x e (b) 1000x.



Fonte: O Autor, 2024.

Assim como nas demais condições de revestimentos investigadas, a condição C30 também apresentou processo de degradação da superfície após realização de ensaio de polarização em meio salino, conforme pode ser observado comparando-se as morfologias da superfície antes (Figura 31 (a)) e após ensaio de polarização (Figura 36 (a)).

Pode ser observado a presença de cristais maiores, característicos de depósitos salinos, bem como depósitos de corrosão distribuídos de forma heterogênea sobre a superfície, com trechos mais compactos e outros mais porosos.

Essa heterogeneidade da porosidade dos depósitos de corrosão, observada para as condições C10 e C30 pode estar associada à deposição da camada de cromatização sobre a superfície galvanizada que pode ter sido mais efetiva em determinados trechos da camada de revestimento de zinco em detrimento de outras.

Na Tabela 7 são apresentadas as análises de EDS para as diferentes superfícies investigadas, após realização do ensaio de polarização em meio salino, visando a realização de uma análise composicional elementar dos produtos de corrosão formados. As regiões de análise correspondentes foram previamente indicadas nas Figuras 33 a 36.

Tabela 7 - Análise de EDS das superfícies investigadas após ensaio de polarização.

Amostra		Percentual (%)						
		Zn	Fe	Cr	Al	O	Na	Cl
Aço	EDS1	-	52,60	1,91	3,88	40,61	0,02	0,97
	EDS2	-	51,92	1,32	0,69	45,37	-	0,70
	EDS3	-	56,13	-	2,48	40,86	0,52	-
G	EDS1	55,16	0,58	-	0,55	29,82	13,88	-
	EDS2	53,81	-	-	-	25,67	20,52	-
C10	EDS1	62,89	4,53	-	-	32,58	-	-
	EDS2	62,06	-	4,34	-	33,60	-	-
C30	EDS1	66,48	-	-	-	33,52	-	-
	EDS2	70,89	1,11	-	0,03	9,89	18,08	-
	EDS3	60,29	-	10,83	0,51	28,36	-	-

Fonte: O autor, 2024.

Comparando-se os resultados de EDS para as superfícies antes (Tabela 5) e após realização do ensaio de polarização em meio salino (Tabela 7), observa-se que houve alteração da composição tanto em termos de valores previamente medidos, quanto de elementos detectados.

Para o aço, a alteração mais significativa foi a redução do teor de Fe e o aumento significativo do teor de O. Esse comportamento pode ser associado ao processo de corrosão do aço em meio salino. O aço ASTM A36 apresenta susceptibilidade à corrosão quando exposto a meios salinos, ocorrendo a formação típica de óxido de ferro. A micrografia apresentada anteriormente na Figura 33 evidencia a presença de depósitos característicos do processo de corrosão do Fe.

O revestimento apenas galvanizado (G) apresentou significativa redução do teor de Zn e notável aumento do teor de O. Isso evidencia que ocorreu processo de corrosão da camada galvanizada, conforme foi anteriormente mencionado por meio da Figura 34, onde foram identificados depósitos de produtos típicos da corrosão do zinco.

Além disso, também foi identificado um teor considerável de Na, que pode estar associado a precipitados salinos depositados sobre a superfície galvanizada, proveniente da composição do eletrólito utilizado no ensaio de polarização (NaCl 3,5%).

A amostra C10 apresentou aumento do teor de O e redução do teor de Zn, configurando corrosão da superfície. Contudo, foi observada a presença de 2 regiões morfologicamente distintas. A primeira mais porosa e a segunda mais compacta, as quais foram respectivamente representadas na Figura 35, pelas terminologias EDS1 e EDS2.

Na região EDS1 não foi detectado Cr, mas foi detectado o elemento Fe. Já na região EDS2, houve detecção apenas do Cr. Esse comportamento sugere que houve uma deposição

heterogênea de Cr na superfície galvanizada. As regiões com Cr apresentaram produtos de corrosão mais compactos e consequentemente mais protetivos.

A condição C30 também apresentou uma considerável redução do teor de Zn e aumento do teor de O. Na Figura 36, as três regiões, EDS1, EDS2 e EDS3 foram indicadas e tiveram suas composições elementares analisadas.

Conforme pode ser visto na Tabela 7, o teor de cromo na amostra foi reduzido para as áreas EDS1 e EDS2, não sendo detectado esse elemento. Contudo, para a região EDS3, que corresponde a um depósito mais compacto, observa-se um teor significativo de Cr, sugerindo mais uma vez que o depósito da camada cromatizada não ocorreu de forma homogênea e/ou houve dissolução da camada cromatizada em regiões específicas, levando ao empobrecimento desse elemento.

Para a região EDS2, foi detectada a presença de Fe que pode estar associada ao processo de corrosão de camadas intermetálicas do revestimento. Destaca-se ainda que foi identificado a presença de um precipitado, cuja composição indicou um elevado teor de Na, mais uma vez, sendo associado à deposição de cristais salinos oriundos do meio salino.

A partir dos resultados apresentados observou-se a grande heterogeneidade na deposição da camada cromatizada, havendo trechos com isenção do elemento Cr e outros com maior concentração.

A concentração de Cr presente no banho de galvanização utilizado para esses ensaios, apresentava-se baixa. E mesmo ampliando-se o tempo utilizado no processo de 10 s para 30s, ainda não foi possível alcançar um recobrimento contínuo e homogêneo sobre a superfície galvanizada, comprometendo assim o a eficiência de proteção à corrosão branca do zinco, e consequentemente, ocasionando à corrosão precoce da camada galvanizada.

6 CONCLUSÃO

A partir do acompanhamento do processo de galvanização industrial da empresa Galvanisa, foi possível identificar oportunidades de melhorias para melhor controle, tanto na etapa de imersão em zinco fundido, quanto na etapa de cromatização.

A análise de espessura dos revestimentos galvanizados nas condições G, C10 e C30 indicou heterogeneidade significativa nas medidas, sendo observados desvios padrões altos para as 3 condições.

Para melhor controle da espessura, faz-se necessário promover um monitoramento mais efetivo do tempo de imersão; controle da rugosidade superficial e da área de imersão no tanque de galvanização, tendo em vista que trechos com formação de “borra”, podem promover a formação de imperfeições e camadas mais espessas.

A análise de rugosidade indicou que houve uma texturização do substrato por meio do processo de jateamento abrasivo, que possibilitou ampliar a área de contato entre o Fe e Zn, favorecendo a ocorrência das reações metalúrgicas na etapa de galvanização propriamente dita.

A deposição dos revestimentos nas condições G, C10 e C30 promoveram redução a uma suavização da superfície, obtendo-se valores de rugosidade inferiores ao do substrato.

As análises de MEV da superfície e sessão transversal, indicaram a presença de formação de camadas intermetálicas e a efetiva aderência do revestimento ao substrato, não sendo identificados trechos do substrato sem revestimento.

A análise de EDS das superfícies dos revestimentos G, C10 e C30 indicou a presença de Zinco. Apesar das micrografias de MEV indicarem a formação de camadas intermetálicas Fe-Zn, apenas foi detectado Fe na amostra C30.

O tempo de imersão no banho cromatizante, influenciou o teor de Cr. Foi observado um maior teor de Cr para a condição C30, na qual foi utilizada um tempo de 30 segundo de imersão.

Apesar de ter sido detectado Cr nas amostras C10 e C30, a camada apresentou-se heterogênea, sendo detectados trechos que não apresentavam deposição da camada cromatizada.

As curvas de polarização indicaram valores de E_{corr} para as condições C10 e C30 inferiores ao da camada apenas galvanizada (G), indicando que as camadas de cromatização depositadas não promoveram uma proteção efetiva à corrosão inicial do zinco.

Apesar de não ter apresentado potenciais superiores, os revestimentos C10 e C30 apresentaram um comportamento de tendência à passivação, sendo observada a redução da densidade de corrente anódica.

O revestimento C30 apresentou o menor valor de icorr ($8,488 \times 10^{-6}$ A/cm²), indicando que mesmo com a heterogeneidade do revestimento depositado, foi possível promover uma redução na cinética de corrosão.

As análises de MEV e EDS para o aço indicaram a presença de depósitos de corrosão com trechos compactos e outros com aglomerados e porosos, também foi detectada a presença de ataque localizado, sendo identificado um aumento significativo de O, que confirma a degradação do material por processo oxidativo.

As amostras G, C10 e C30 apresentaram significativa redução do teor de Zn e aumento do teor de O, indicando que houve processo de corrosão nas três diferentes condições.

As condições C10 e C30 apresentaram trechos de depósitos de corrosão mais porosos e outros mais compactos. Nas regiões porosas não foi detectado o elemento Cr, enquanto nas regiões compactas, foi detectado Cr nas duas amostras, sendo a concentração mais elevada para o tempo de imersão de 30s (Cr).

A partir do estudo realizado fica evidenciado que o tempo de imersão no banho de cromatização influencia no comportamento anticorrosivo do revestimento galvanizado, contudo, faz-se necessário investigar se a concentração de íons cromo no banho de galvanização, é suficiente para promover a formação de um revestimento mais homogêneo e de proteção anticorrosiva mais efetiva.

7 PERSPECTIVAS

- Realizar estudo de otimização da deposição de espessura de zinco por meio da aplicação de DoE (Design e Otimização de Experimentos), visando ter maior uniformidade da espessura e redução de desperdícios de matéria prima;
- Realizar estudo mais detalhado do efeito da rugosidade na espessura da camada de zinco depositada;
- Avaliar diferentes concentrações do banho cromatizante visando identificar uma concentração ótima, que promova a formação de uma camada mais homogênea e protetiva;
- Avaliar tempos superiores de cromatização e investigar o comportamento anticorrosivo por meio de técnicas eletroquímicas, ensaio de umidade e câmara de névoa salina;
- Realizar estudo de acompanhamento temporal para identificar para diferentes condições de cromatização, o tempo de aparecimento da corrosão branca do zinco e corrosão vermelha do substrato.

REFERÊNCIAS

- BASTOS, L. L. **Utilização de tanino como alternativa à cromatização no aço galvanizado**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/150728>. Acesso em: 7 out. 2023.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.
- CHOUBEY, N.; VERMA, N. Integration of design of experiment with galvanization process to achieve energy efficient sustainable galvanization: a review. **International Journal of Engineering Research & Technology**, [s. l.], v. 10, n.1, p. 392-398, jan. 2021. Disponível em: <https://www.ijert.org/research/integration-of-design-of-experiment-with-galvanization-process-to-achieve-energy-efficient-sustainable-galvanization-a-review-IJERTV10IS010153.pdf>. Acesso em: 7 out. 2023.
- DANTAS, E. **Geração de vapor e água de refrigeração: falhas - tratamentos - limpeza química**. Rio de Janeiro: José Olympio Editora, 1988.
- DURING, E. D. D. **Corrosion atlas**. 3. ed. [S. l.]: Elsevier, 2018.
- DUTRA, A. C.; NUNES, L. P. **Proteção catódica: técnica de combate à corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2011.
- GALVANIZAÇÃO. Rio de Janeiro: Armco Staco, 2014. Disponível em: https://www.armcostaco.com.br/armco/upload/download/folder_Galvanizacao_online.pdf. Acesso em: 4 jan. 2024.
- GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- JAVAHERDASHTI, R. **Microbiologically influenced corrosion: an engineering insight**. 2. ed. Switzerland: Springer Cham, 2017.
- KOCH, G. Cost of corrosion. In: EL-SHERIK, A. M. **Trends in oil and gas corrosion research and technologies: Production and Transmission**. [Boston, US]: Elsevier, 2017. chap. 1, p. 3-30. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081011058000012>. Acesso em: 8 out. 2023.
- KUKLÍK, V.; KUDLACEK, J. **Hot dip galvanizing of steel structures**. 1. ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2016.
- MAAB, P.; PEIBKER P. **Handbook of hot-dip galvanization**. Weinheim: Wiley-vch, 2011.

O PAPEL do alumínio na galvanização contínua por imersão a quente. [S. l.]: GalvInfo Center, 2009. Disponível em: https://www.icz.org.br/site/pdf/galvanizacao/GalvInfoNote_2_4.pdf. Acesso em: 10 jan. 2024.

PANNONI, F. D. Princípios da galvanização a fogo. **Centro Brasileiro da Construção em Aço**, São Paulo, 2008. Disponível em: <https://maiscursoslivres.com.br/cursos/316c3d007eeca28eb941020daeffdf6c.pdf>. Acesso em: 9 out. 2023.

PANNONI, F. D. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. 4. ed. [São Paulo]: Coletânea do Uso do Aço, 2007.

PANNONI, F. D. **Projeto e durabilidade**. 2. ed. Rio de Janeiro: Instituto Aço Brasil/CBCA, 2017.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. v. 2, 1. ed. São Paulo: Eletropaulo Editora, 1993.

PANOSSIAN, Z. Pós-tratamento do Revestimento de Zinco: Parte II – Propriedades da Camada Cromatizada. **Revista Tratamento de Superfícies**. São Paulo, ano 18, n. 86, p. 14-16, nov. 1997. Disponível em: https://www.portalts.com.br/revistas/tratamento_de_superficie-86/rts-86.pdf. Acesso em: 15 out. 2023.

PARANHOS, R. M. V. **Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/BUOS-8N7EJZ>. Acesso em: 16 out. 2023.

POKORNY, P.; TEJ, P.; SZELAG, P. Chromate conversion coatings and their current application. **Metalurgija Journal**, [s. l.], v. 55, n. 2, p. 253-256, apr. 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/285612424_Chromate_conversion_coatings_and_their_current_application. Acesso em: 17 out. 2023.

PROCTOR, D. M.; SUH, M.; CAMPLEMAN, S.L.; THOMPSON, CH. M., Assessment of the mode of action for hexavalent chromium-induced lung cancer following inhalation exposures. **Toxicology**, [s. l.], v. 325, p. 160-179, Aug. 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/265212856_Assessment_of_the_mode_of_action_for_hexavalent_chromium-induced_lung_cancer_following_inhalation_exposures. Acesso em: 18 out. 2023.

REVIE, R. W. **Uhlig's corrosion handbook**. 3. ed. [S. l.]: John Willey & Sons, 2011.

ROBERGE, P. R. **Handbook of corrosion engineering**. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

- ROSA, R. L. da. **Estudo do processo de cromatização de arames galvanizados e propostas de alternativas para retardamento da ocorrência prematura de oxidação branca**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/28930/000772957.pdf>. Acesso em: 7 out. 2023.
- SARAVANAN, P.; SRIKANTH, S. Post Treatment of Hot Dip Galvanized Steel Sheet-Chromating, Phosphating and other Alternative Passivation Technologies. **Journal of Material Science and Applications**, [s. l.], v. 3, p. 1-22, 2019. Disponível em: <https://www.jscholaronline.org/articles/JMSA/Post-Treatment.pdf>. Acesso em: 19 out. 2023.
- SASTRI, V. S. **Green corrosion inhibitors: theory and practice**. 1. ed. Columbia: John Willey & Sons, 2011.
- SERRA, E. T. **Corrosão e proteção anticorrosiva dos metais no solo**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2014.
- SILVA, P. F. da. **Pintura Anticorrosiva dos Metais**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.
- VIDELA, H.A. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais**. 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 2003.
- WOLYNEC, S. **Zincagem por imersão a quente**. 1. ed. São Paulo: ABM, 1976.
- WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 2. ed. São Paulo: EDUSP, 2013.
- XAVIER, J. B., PICIOREANU, C., ALMEIDA, J. S., LOOSDRECHT, M. C. M. Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes. **Revista Boletim de Biotecnologia**, [s. l.], v. 76, p. 2-13, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/284372304_Monitorizacao_e_modelacao_da_estrutura_de_biofilmes. Acesso em: 21 out. 2023.