



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA  
TECNOLÓGICA**

**CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DE ARAMES  
GALVANIZADOS PARA IDENTIFICAÇÃO DA  
ORIGEM DE MANCHAS ESCURAS**

**Cláudia Martins Pinto**

**Belo Horizonte-MG  
2014**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DE ARAMES  
GALVANIZADOS PARA IDENTIFICAÇÃO DA  
ORIGEM DE MANCHAS ESCURAS**

**Cláudia Martins Pinto**

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

**Orientador:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ângela de Mello Ferreira

**Banca Examinadora:**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ângela de Mello Ferreira**

**Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luzia Sergina da França Neta**

**Monografia aprovada em 19 de fevereiro de 2014**

**Belo Horizonte-MG  
2014**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, que diante de todas as adversidades me dá o apoio e a força que preciso para continuar.

Aos meus pais, Arlete e Amintas, por terem sempre acreditado em mim e não medir esforços para que eu sempre tivesse boa educação e aprendizado constante.

À minha irmã Daniela, pela companhia nas noites em claro e fins de semana dedicados ao estudo.

Ao Leonardo, pelo companheirismo e compreensão, sempre presente e apoiando as minhas decisões.

À minha orientadora Ângela de Mello Ferreira, por toda a ajuda na elaboração do trabalho e nas pesquisas realizadas, sempre dedicando tempo para me ajudar.

À minha coordenadora de estágio Izabella Antunes Pimenta, que se dedicou ao trabalho e foi a responsável pela minha formação e experiência profissional. E também à equipe da empresa Belgo Bekaert Arames, pela oportunidade e por fazerem parte dessa experiência.

Aos professores do departamento de química que contribuíram para a minha formação acadêmica e fizeram parte dessa jornada.

Aos professores do Departamento de Materiais do CEFET MG que me auxiliaram ricamente no trabalho.

A todos os meus amigos e familiares que se fizeram presentes e leais por toda a minha trajetória.

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

#	mesh
BBA	Belgo Bekaert Arames
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mm	milímetros
PA	padrão analítico
PIB	Produto Interno Bruto
PMMA	polimetilmetacrilato
µm	micrometro

## LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAM

Figura 1 - Desenho esquemático das formas de corrosão.....	4
Figura 2 - Manchas resultantes de corrosão por atrito em chapas galvanizadas.....	7
Figura 3 - Etapas do processo de galvanização de arames.....	10
Figura 4- Corte das camadas presentes em material galvanizado.....	12
Figura 5 - Gráfico qualitativo relacionando o tempo de exposição com a perda de massa de zinco, de acordo com o ambiente.....	14
Figura 6 - Sistema de análise de EDS.....	19
Figura 7 - Amostra de arames com manchas escuras devolvidas pelo cliente. ....	20
Figura 8 - Fotografias das manchas escuras observadas nas amostras de arames galvanizados de bitola 4,65mm, aço baixo carbono, utilizadas para análise.....	21
Figura 9 - Embutidos preparados das sessões transversal e longitudinal dos arames, respectivamente.....	22
Figura 10 - Imagem de microscópio óptico do aço no centro do arame após ataque com nital, no corte transversal, com aumento de 400x.....	24
Figura 11 Imagem de microscópio óptico do aço no centro do arame, no corte transversal, com aumento de 800x.....	25
Figura 12 - Imagem obtida em microscópio óptico com aumento de 40x na região da mancha na sessão transversal.....	26
Figura 13- Imagem obtida em microscópio óptico com aumento de 400x na região da mancha na sessão transversal.....	26
Figura 14 - Imagem obtida em microscópio óptico com aumento de 400x na região da mancha na sessão longitudinal.....	27
Figura 15 - Região manchada à esquerda e sem manchas à direita, observadas no MEV com aumento de 50x.....	28
Figura 16 - Micrografia obtida por MEV mostrando o contraste químico da região com e sem mancha, com aumento de 50x.....	29

Figura 17 - Mapa de composição química obtido por MEV acoplado a EDS: a. imagem da região analisada; b. composição em zinco; c. composição em carbono; d. composição em oxigênio.....	30
Figura 18 - Imagem obtida em MEV do contraste químico da segunda amostra, com aumento de 40x.....	31
Figura 19 - Imagem obtida em MEV com elétrons secundários da segunda amostra, com aumento de 40x.....	31
Figura 20 - Mapa de composição química da segunda amostra obtido por MEV acoplado a EDS: a. imagem da região analisada; b. composição em zinco; c. composição em carbono; d. composição em oxigênio.....	32
Figura 21 - Imagem MEV da região sem mancha.....	33
Figura 22 - Contraste químico focalizando a região sem mancha.....	33
Figura 23 - Gráficos de composição das regiões com e sem mancha de chapas galvanizadas.....	35

Y

## **LISTA DE TABELAS E QUADR**

Tabela 1 - Rugosidade média após o polimento manual e automático de aço inoxidável.....	17
Tabela 2- Rugosidade média após o polimento manual de liga de titânio...Y	17
Quadro 1- Métodos utilizados na redução da taxa de corrosão de materiais metálicos.....	5

## RESUMO

### **CARACTERIZAÇÃO DE MANCHAS ESCURAS EM ARAMES GALVANIZADOS, IDENTIFICADAS APÓS TRANSPORTE LONGO DO MATERIAL**

**PINTO, C. M.; FERREIRA, A. M.**

As manchas observadas em arames galvanizados após longos transportes são um problema para as indústrias, uma vez que geram devolução de materiais e descontentamento do cliente. As manchas se apresentam bem aderentes à camada de zinco e de difícil remoção, interferindo no material somente por questões estéticas, uma vez que não apresentam influência na resistência à corrosão do material. As manchas foram caracterizadas através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura com sistema de EDS acoplado. Observou-se a presença de oxigênio na região de manchas, caracterizando a presença de um óxido de zinco que apresenta cor preta, por ter maior proporção de oxigênio do que ZnO, e por isso apresenta atividade óptica diferente e interage diferentemente com o zinco. Esse composto da mancha é gerado por corrosão por atrito (fretting corrosion). Em alguns casos esse produto de corrosão se apresenta somente na superfície da camada de zinco, em outros se apresenta incorporado à camada, chegando a atacar o aço.

**Palavras-chave:** galvanizados, corrosão por atrito, MEV, microscopia óptica.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 CORROSÃO.....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Tipos de corrosão.....	3
2.1.2 Proteção contra corrosão.....	5
2.1.3 Corrosão por atrito.....	7
<b>2.2 Galvanização.....</b>	<b>9</b>
2.2.1 Galvanização a fogo.....	9
2.2.1.1 Etapas do processo.....	10
2.2.2 Galvanização eletrolítica.....	12
<b>2.3. Materiais galvanizados.....</b>	<b>13</b>
2.3.1 Problemas de corrosão associados .....	13
2.3.2 Formas de prevenção da corrosão.....	15
<b>2.4. Técnicas de caracterização utilizadas.....</b>	<b>15</b>
2.4.1 Metalografia.....	15
2.4.1.1 Micrografia.....	16
2.4.2 Microscopia Óptica.....	18
2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	18
2.4.3.1 EDS.....	18
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1. Coleta de dados.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2. Caracterizações da mancha.....</b>	<b>21</b>
3.2.1 Metalografia.....	21
3.2.2 Microscopia Óptica.....	22
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	23
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>24</b>
<b>4.1. Microscopia óptica.....</b>	<b>24</b>
<b>4.2. MEV.....</b>	<b>28</b>
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>37</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>38</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Metais são largamente utilizados em estruturas, meios de transporte, equipamentos, e essas aplicações requerem resistência a diversos fatores que podem causar a degradação ou perda da função do material. Aços e suas ligas, principalmente, representam grande importância na economia mundial.

O maior vilão no que se diz respeito à degradação de metais é a corrosão, e para isso, as indústrias utilizam de artifícios para proteger esse material. Em escala industrial, o processo mais utilizado para proteção de metais, especialmente aços, é a galvanização. A galvanização consiste em revestimentos de zinco que apresentam boa proteção contra a corrosão na maior parte das atmosferas as quais os materiais são expostos, por isso sua ampla utilização.

Materiais galvanizados frequentemente apresentam manchas escuras muito aderentes ao material, quando são submetidos a transportes longos. Essas manchas comprometem a estética do material e por esse motivo o material manchado é devolvido para a empresa fornecedora causando prejuízos.

O problema é verificado em arames produzidos por diversas empresas do ramo. Após o processamento do material, ainda dentro da fábrica, e quando os materiais são transportados para fábricas próximas, as manchas não são observadas. O problema ocorre sempre que o material é transportado por longas distâncias, o que leva a crer que o fenômeno ocorra durante o transporte longo em caminhões.

A Belgo Bekaert Arames é uma empresa do ramo siderúrgico, produtora de arames e aços. A empresa teve início em 1º de março de 1997, com a junção entre o maior grupo siderúrgico do mundo, a ArcelorMittal S.A., e o maior produtor mundial de arames, a N.V. Bekaert.

A ArcelorMittal, referência global na fabricação de aço, está presente em 61 países, atendendo ao mercado siderúrgico. A N.V. Bekaert, líder no mercado de arames, está presente em mais de 120 países, atuando há mais

de 130 anos, aliando sua tradição ao avanço tecnológico. Atualmente a Belgo Bekaert Arames possui unidades em Contagem e Sabará, em Minas Gerais; Osasco e Hortolândia, em São Paulo e Feira de Santana, na Bahia. Outra empresa do grupo é a Belgo Mineira Bekaert Artefatos de Arame, BMB, única produtora de Steel Cord na América Latina, com unidades em Vespasiano e Itaúna, em Minas Gerais.

A composição dessa mancha é desconhecida e não tem fonte determinada, mas a consequência é de devolução do material por questões estéticas, que causam prejuízos econômicos à indústria. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é investigar a ocorrência de manchas escuras em arames galvanizados após longos transportes, caracterizando a composição da mancha observada.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Corrosão**

Materiais metálicos, utilizados em várias aplicações industriais, apresentam corrosão de diversas formas. Em países desenvolvidos estima-se que as perdas na economia nacional devido à corrosão giram em torno de 5% do PIB. A corrosão causa a deterioração do metal por ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar associada ou não a esforços mecânicos (FILHO, 2010; ROSA e FILHO, 2010).

A corrosão, em geral, é um processo espontâneo que faz com que os materiais metálicos tenham perda na durabilidade e desempenho, deixando assim de satisfazerem às suas aplicações. Os processos corrosivos dependem basicamente de três variáveis: material metálico, meio corrosivo e condições operacionais, que dizem respeito às condições de trabalho: movimento entre material metálico e meio ou entre materiais metálicos, operação contínua ou intermitente, solicitações mecânicas (GENTIL, 2007).

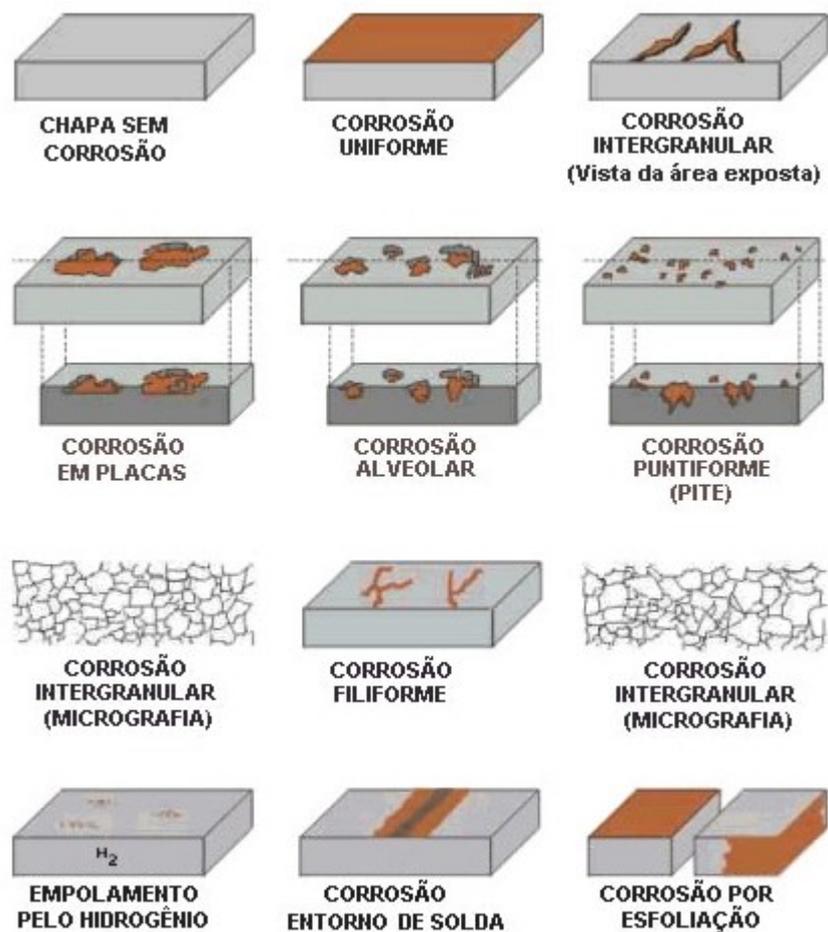
Os processos de corrosão podem ser considerados como reações de oxidação dos metais, onde o metal é o agente redutor que doa elétrons para um agente oxidante, que recebe os elétrons, levando à oxidação do metal. Dessa forma, a corrosão é um fenômeno que progride através da superfície do metal (GENTIL, 2007).

#### **2.1.1 Tipos de corrosão**

Os tipos de corrosão podem ser definidos segundo a morfologia, causas ou mecanismos, fatores mecânicos, meio corrosivo e localização do ataque. Pode-se classificar uma corrosão também aplicando somente dois critérios simples: o meio onde ocorre e a sua forma (GENTIL, 2007; SILVA, 1981).

A identificação da morfologia de uma corrosão pode dar informações a respeito do mecanismo de corrosão e da melhor forma de proteção para evitar a corrosão. Existem diversas formas de corrosão em relação à morfologia (Figura 1): uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, gráfitica, dezincificação, empolamento pelo hidrogênio e em torno de cordão de solda. Dentre estas, as localizadas (alveolar, puntiforme, intergranular, intragranular) se caracterizam por serem mais prejudiciais aos equipamentos, devido à ocorrência de perfurações e fraturas em curto

período de utilização, apesar da perda de massa ser pequena (GENTIL, 2007).



**Figura 1 - Desenho esquemático das formas de corrosão.**

Fonte: ICZ. **Portal da Galvanização**. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/portaldagalvanizacao/index.php>>. Acesso em: 3 julho 2013.

De acordo com o meio corrosivo, podemos ter dois tipos de corrosão, química e eletroquímica. Na primeira, o meio é não-iônico, e inclui gases, líquidos anidros e metais fundidos, as reações ocorrem sem geração de corrente elétrica. Já na corrosão eletroquímica o meio é iônico, com transferência de carga ou elétrons através do eletrólito, que pode estar solubilizado em água ou fundido (GENTIL, 2007; SILVA, 1981).

### 2.1.2 Proteção contra corrosão

Após conhecer o que é a corrosão e os tipos de corrosão existentes, podemos utilizar ferramentas para evitar, ou adiar, a ocorrência desse fenômeno. Para isso o importante é sempre utilizar um material mais

resistente ao meio corrosivo do que o metal ao qual desejamos proteger (SILVA, 1981).

Apesar de parecer uma escolha bem simples, outros fatores devem ser levados em consideração na proteção de metais contra corrosão, tais como: disponibilidade no mercado, segurança, consequências ambientais e econômicas, custo de fabricação, inspeção e manutenção, estimativa de vida para o material e do equipamento, e análise do retorno do investimento inicial (SILVA, 1981).

É importante entender o processo corrosivo para se determinar as variáveis consideradas na análise do método utilizado no combate à corrosão. A Tabela 1 mostra as condições em que diferentes métodos são utilizados no combate à corrosão (GENTIL, 2007):

**Quadro 1- Métodos utilizados na redução da taxa de corrosão de materiais metálicos**

Base do método	Método	Condições ambientais a que se aplica		
		Atmosfera	Submersa em água	Subterrânea
Modificação do processo	Projeto da estrutura	x	x	x
	Condições da superfície	x	x	x
	Aplicação de proteção catódica		x	x
Modificação do meio corrosivo	Desaeração da água ou solução neutra		x	
	Purificação ou diminuição da umidade do ar	x		
	Adição de inibidores de corrosão	*aplicado em casos especiais	x	*aplicado em casos especiais
Modificação do metal	Aumento da pureza	x	x	x
	Adição de elementos-liga	x	x	x

	Tratamento térmico	x	x	x
Revestimentos protetores	Revestimentos com produtos da reação – tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica	x	x	
	Revestimentos orgânicos – tintas, resinas ou polímeros	x	x	x
	Revestimentos inorgânicos – esmaltes, cimentos	x	x	x
	Revestimentos metálicos	x	x	x
	Revestimentos temporários	x		

Fonte: VERNON (1957) modificado.

Devido ao fato do aço apresentar boas propriedades mecânicas, este é utilizado em diversas aplicações. Porém em condições de umidade e temperaturas elevadas o aço é muito suscetível a corrosão e oxidação, por isso geralmente é necessária a utilização de proteções para suas aplicações. Entre os tipos de proteção, incluem: adição de elementos de liga, deionização ou uso de inibidores, aplicações de correntes anódicas ou catódicas, aplicação de revestimentos orgânicos ou metálicos. Dentre os citados, o método mais utilizado para a proteção do aço é o revestimento metálico por imersão a quente (CONI, 2004).

### 2.1.3 Corrosão por atrito

Quando duas superfícies estão em contato sob carga, sofrendo deslizamentos com vibrações de pequena amplitude, e ao menos uma é metálica, observa-se uma corrosão na interface que é chamada de corrosão sob atrito ou corrosão sob fricção (fretting corrosion). A corrosão por atrito é uma oxidação atmosférica acelerada que ocorre na interface de materiais em contato sob movimentos relativos de pequena amplitude (GENTIL, 2007; LEE, JEONG, *et al.*, 2011).

Esse fenômeno ocorre com grande frequência e quase todos os metais estão submetidos a esse tipo de corrosão. Quando sua ocorrência é no ar, geralmente são gerados óxidos metálicos hidratados ou não e partículas do metal com dimensões na ordem de micrômetros. A Figura 2 apresenta manchas escuras observadas em chapa galvanizada resultante de corrosão por atrito (GENTIL, 2007).



**Figura 2 – Manchas resultantes de corrosão por atrito em chapas galvanizadas.**

Fonte: GALVINFO CENTER. Fretting Corrosion (Transit Abrasion) on Galvanized Sheet. **GalvInfo**, Fevereiro 2009. Disponível em: <<http://www.galvinfo.com/>>. Acesso em: 12 maio 2012.

Há duas propostas de mecanismos para este tipo de corrosão, desgaste por oxidação e oxidação por desgaste. Na primeira proposta, desgaste por oxidação, ocorre uma solda fria ou fusão entre duas superfícies em contato sob pressão e quando há o movimento relativo,

pontos de contato são quebrados e são removidos fragmentos de metal. Estes, por serem de pequeno diâmetro e pelo calor devido à fricção, são oxidados imediatamente. Esse processo se repete continuamente, resultando na perda contínua do metal e acumulação de óxido [ CITATION Pau81 \l 1046 ].

No mecanismo de oxidação por desgaste, parte-se do pressuposto de que já há uma película de óxido sobre o metal, devido à exposição à atmosfera. Quando há o contato e movimento relativo entre metais, essa camada de óxido se fragmenta em pequenas partículas de óxido, dessa forma o metal é novamente exposto à atmosfera, oxidando novamente e reiniciando o processo mencionado. Nos dois mecanismos propostos, a corrosão gera partículas de óxido e destruição do metal [ CITATION Pau81 \l 1046 ].

Para proteção dos metais contra a corrosão por atrito podem ser utilizados alguns artifícios (GENTIL, 2007):

- A combinação de metal mole com metal duro, para impedir pontos de contato entre metais similares no processo de solda, impedir o deslizamento da interface e presença do ar;
- Aumento da rugosidade da superfície de contato de maneira a evitar o deslizamento completo;
- O uso de lubrificantes em casos onde a carga não é muito grande. Sugere-se óleos de baixa viscosidade ou graxas contendo sulfato de molibdênio.
- O uso de materiais de baixo coeficiente de atrito ou que absorvem vibrações, não sendo efetivos quando há alta carga. Como exemplo pode-se citar borrachas, que absorvem vibrações ou Teflon, que apresenta baixo coeficiente de atrito.

Budinski afirma que a melhor maneira de prevenir a ocorrência de corrosão por atrito é prevenir o movimento oscilatório. Nas simulações de atrito realizadas por ele, concluiu-se que ajustes na frequência de oscilação, alteração na rugosidade, lubrificação contínua com óleo e utilização de coberturas adesivas à superfície são efetivos na redução do atrito, porém não inibem o mesmo (BUDINSKI, 1979).

## **2.2 Galvanização**

O zinco é um metal muito utilizado na proteção do aço contra corrosão, devido à sua característica de formar óxidos, hidróxidos ou carbonatos bem aderentes ao metal, além de oxidar preferencialmente em relação ao ferro. O zinco protege o aço inicialmente como barreira mecânica, impossibilitando o contato do aço com a atmosfera, nas regiões de imperfeição no revestimento de zinco, este atua como anodo de sacrifício, promovendo a proteção galvânica, e por fim, após a dissolução do zinco por ação da corrosão, o hidróxido de zinco precipita nas áreas catódicas do aço exposto, formando assim uma barreira secundária de proteção (SILVA, 1981; CONI, 2004).

A proteção do ferro ou aço com zinco é um dos processos mais econômicos de proteção contra corrosão, além disso o aço galvanizado é facilmente reciclado com outras sucatas de aço no processo de produção do metal (ICZ).

Existem dois tipos de galvanização, a fogo e eletrolítica. A principal diferença entre o produto de cada uma delas é que na galvanização ou zincagem a fogo ocorre a formação de liga entre o metal base e o zinco (SILVA, 1981).

### **2.2.1 Galvanização a fogo**

O sistema de zincagem por imersão a quente é, muitas vezes, mais econômico quando comparado a outros processos de revestimento. O processo pode ser utilizado para peças de aço ou ferro fundido de qualquer tamanho, forma, peso, complexidade, com o objetivo de proteção contra corrosão (ICZ).

#### *2.2.1.1 Etapas do processo*

A Figura 3 mostra um fluxograma do processo de galvanização contínua de arames.



**Figura 3 – Etapas do processo de galvanização de arames**

Fonte: Elaborado pela autora

A reação entre o ferro e zinco, que caracteriza a galvanização, só ocorre sobre superfícies muito limpas, dessa forma antes da imersão em banho de zinco a superfície do aço é preparada através de várias etapas para favorecer a deposição do zinco no metal [ CITATION Rog091 \l 1046 ].

A etapa inicial do processo é o desengraxe, cujo objetivo é a remoção de materiais orgânicos, óleos e graxas. Nessa etapa normalmente utiliza-se desengraxantes alcalinos à base de carbonatos, silicatos,

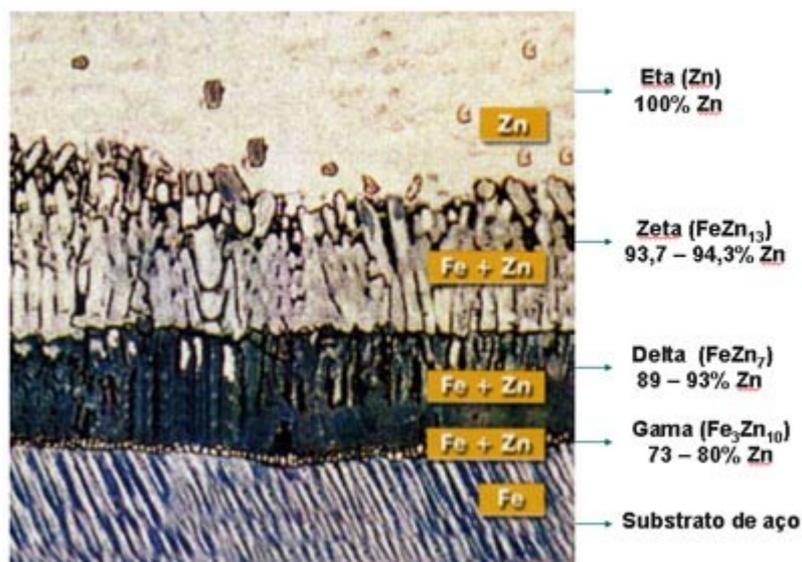
hidróxidos, fosfatos, detergentes e outros, a quente ou a frio. Essa etapa é importante porque a presença de resíduos orgânicos atrapalha a etapa seguinte, decapagem. Após o desengraxe há uma lavagem com água para evitar contaminação dos banhos seguintes (CAMPANHER, 2009; ICZ).

Em seguida vem a etapa de decapagem, na qual utiliza-se ácido clorídrico ou sulfúrico. Podem-se adicionar inibidores ao ácido, para que seja retirada somente a carepa e a ferrugem, e o metal base se mantenha intacto, sem sofrer ataque. Para peças fundidas e de aço laminado utiliza-se o jato abrasivo para eliminação de salpicos de solda, ferrugem, carepa ou tinta, tornando a superfície áspera e melhorando a ancoragem, nesse caso é necessária somente uma decapagem rápida, que já é o suficiente para remover óxidos de ferro [ CITATION ICZ13 \l 1046 ].

Após a decapagem é realizada uma lavagem para evitar arraste de ácido para os banhos seguintes, e em seguida o aço segue para a etapa de fluxagem. Essa etapa tem diversos objetivos: remoção de impurezas no metal-base que não foram retiradas na decapagem, melhoria na molhabilidade pelo zinco fundido e evitar a oxidação do material. Existem dois métodos: seco e úmido. No método a seco, o material é enxaguado em água corrente após a decapagem e em seguida é mergulhado em um tanque de fluxo e secado, ou então é feita a aspersão de sais de fluxo sobre o material, que é secado em seguida; no método úmido o material também é enxaguado após a decapagem, mas vai direto para o banho de zinco fundido, que apresenta camada de fluxo sólido e glicerina sobrenadante na superfície. A escolha do método de fluxagem varia de acordo com o tipo de material que será galvanizado e com o maquinário, mas não altera na proteção nem na espessura da camada de zinco ao final do processo[ CITATION ICZ13 \l 1046 ].

Finalmente ocorre a etapa de galvanização. Nesta, o material é imerso em zinco fundido a temperaturas entre 445 e 460°C, ocorrendo então a reação do ferro com o zinco. Durante a reação o zinco é difundido no substrato do aço, ocorrendo assim a formação de compostos de Fe-Zn intermetálicos que tem sua composição variando ao longo da espessura da camada, sendo que a mais externa é composta basicamente de zinco puro.

A Figura 3 abaixo mostra um corte em galvanizado, destacando cada uma das camadas de liga presentes (ICZ; CAMPANHER, 2009).



**Figura 4- Corte das camadas presentes em material galvanizado.**

Fonte: ICZ. **Portal da Galvanização**. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/portaldagalvanizacao/index.php>>. Acesso em: 3 julho 2013.

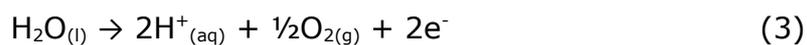
O zinco utilizado no banho deve ter alta pureza, geralmente o zinco utilizado é o SHG (Special High Grade), cuja pureza é de 99,995%. Em alguns casos utilizam-se elementos de liga com o zinco, sendo que o mais utilizado é o alumínio, que melhora o escorrimento, a uniformidade da camada e o brilho do material galvanizado [ CITATION ICZ13 \l 1046 ].

### 2.2.2 Galvanização eletrolítica

Na galvanização eletrolítica o zinco é depositado na superfície do material base por meio de eletrodeposição de íons de zinco em solução. Nesse processo, a quantidade de zinco depositado depende da intensidade da corrente e do tempo de eletrodeposição [ CITATION Dod08 \l 1046 ].

As equações abaixo, (1) a (4) mostram a sequência de reações que ocorrem nesse processo, sendo estas o eletrólito, cátodo (bobina), ânodo (insolúvel) e dissolução, respectivamente [ CITATION Ros10 \l 1046 ]:





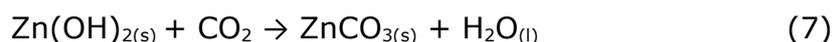
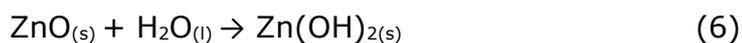
Esse tipo de revestimento se caracteriza por ser fino e uniforme, formando um revestimento compacto, além disso, o aço eletrogalvanizado apresenta bom desempenho nas operações de estiramento, estampagem, processos de conformação e boa proteção contra a corrosão do metal base [ CITATION Ros10 \l 1046 ].

### 2.3. Materiais galvanizados

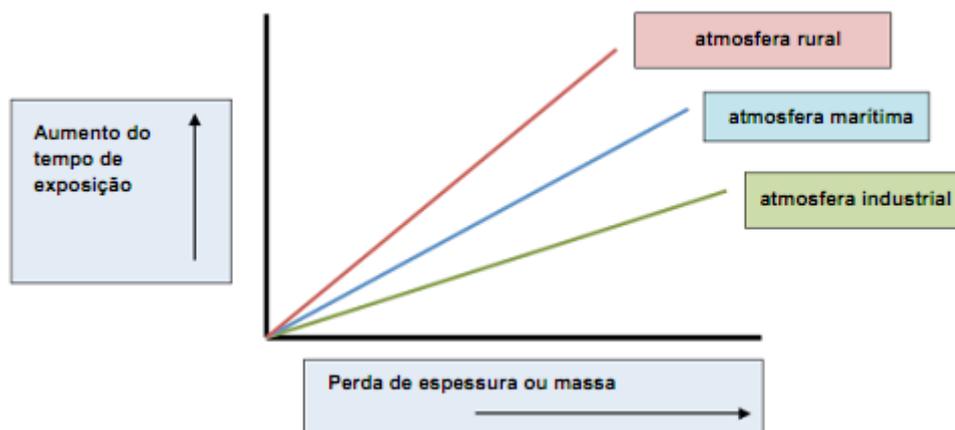
Na literatura se encontra pouco sobre a corrosão do zinco gerando manchas escuras, geralmente cita-se somente a corrosão de coloração branca. As notas encontradas em sites foram os materiais mais completos e didáticos encontrados, por isso eles foram utilizados preferencialmente como bibliografia para na abordagem da corrosão em materiais galvanizados.

#### 2.3.1 Problemas de corrosão associados

O zinco é um metal que tende a reagir com a atmosfera, especialmente na presença de umidade. Este reage com o oxigênio formando uma camada fina de óxido na presença de ar atmosférico. Esse óxido reage com a água formando hidróxido de zinco, que por fim é convertido a carbonato de zinco quando na presença de água e dióxido de carbono. As equações (5) a (7) mostram as reações que ocorrem nesse fenômeno, gerando a corrosão branca (GALVINFO CENTER, 2011; ROSA, 2009).



O tempo para perda de toda a massa de zinco depende do ambiente ao qual o material foi exposto, quanto mais agressivo o ambiente, maior a velocidade de corrosão do zinco. A Figura 4 mostra o tempo de exposição ao ambiente em função da perda de espessura, ressaltando que essa relação tende a ser linear [ CITATION Gal131 \l 1046 ].



**Figura 5 – Gráfico qualitativo relacionando o tempo de exposição com a perda de massa de zinco, de acordo com o ambiente.**

Fonte: GALVINFO CENTER. How zinc protects steel. GalvInfo. Disponível em: <<http://www.galvinfo.com>>. Acesso em: 27 julho 2013.

Usuários de galvanizados geralmente reclamam de manchas de coloração cinza ou preta nesses materiais, que muitas vezes é resultado da presença de umidade. Esta ocorre por intrusão na estocagem ou condensação durante transporte e estocagem. A coloração escura se deve à presença de ferro na ligação galvânica, gerando um óxido mais aderente quando ocorre a corrosão, que não se apresenta como um pó, mas sim como um filme [ CITATION Gal132 \l 1046 ].

Outra ocorrência de manchas escuras em galvanizados é mencionada na literatura por ser encontrada em chapas. Esta é um produto da corrosão por atrito (*fretting corrosion*). Essas manchas são praticamente impossíveis de remover e são geradas sem necessitar da presença de água, como nos outros tipos de corrosão [ CITATION Gal09 \l 1046 ].

### 2.3.2 Formas de prevenção da corrosão

Para evitar a ocorrência de corrosão branca o tratamento mais utilizado é o químico, geralmente passivação. Essa se baseia em aplicar um filme, geralmente com cromo, sobre a camada galvanizada. Além do método químico, utiliza-se também a aplicação de óleos de passivação. A escolha do método depende da aplicação do material galvanizado, se não

envolver pintura posterior, por exemplo, o mais utilizado é a passivação química [ CITATION Gal13 \l 1046 ].

No caso de a corrosão branca já ter ocorrido, não há como recuperar as características iniciais do revestimento de zinco, mas existem maneiras de melhorar a superfície. Para corrosões mais leves, basta a limpeza com escovas e óleo mineral, à medida que a corrosão fica mais agressiva é necessário a utilização de ácidos para sua remoção [ CITATION Gal13 \l 1046 ].

No caso da corrosão por atrito em galvanizado, a nota encontrada menciona algumas formas de reduzir ou evitar, tais como a utilização de óleos ou graxas, aprimoramento da aspereza do material para alterar o coeficiente de atrito, isolamento de vibrações, redução do deslize entre materiais e diminuição de cargas sobre o galvanizado. Essas marcas de atrito geralmente são fenômenos de superfície, e portanto, na maioria das situações, tem impacto negativo somente na estética do material, dessa forma o material pode ser utilizado em aplicações onde a aparência não é um fator importante [ CITATION Gal09 \l 1046 ].

## **2.4. Técnicas de caracterização utilizadas**

### **2.4.1 Metalografia**

As técnicas analíticas em geral possibilitam somente uma análise bidimensional para estruturas que são, na verdade, tridimensionais. A técnica metalográfica é utilizada para permitir uma melhor observação dessas estruturas, através da seleção e estudo de diversas seções de uma mesma estrutura (COLPAERT, 2008).

A análise a olho nu ou com aumento máximo de 50x de uma superfície devidamente preparada caracteriza a macrografia. Nesta técnica é possível obter informações a respeito da homogeneidade do material, distribuição e natureza de falhas, impureza, processo de fabricação, qualidade de solda, profundidade de tratamentos térmicos, dentre outras (ROHDE, 2010).

Já na micrografia, os materiais metalúrgicos são analisados com o auxílio de um microscópio, permitindo a observação de características como

as fases presentes, granulação, teor aproximado de carbono no aço, a natureza, forma, quantidade e distribuição de constituintes ou inclusões (ROHDE, 2010).

#### 2.4.1.1 Micrografia

A técnica mais comumente utilizada na análise micrográfica é a microscopia óptica. Nesse caso, é necessária uma preparação da amostra antes de levá-la ao microscópio.

Inicialmente, é preciso escolher a localização da seção a ser estudada para em seguida ser cortada e se obter uma superfície de análise plana e polida. Em alguns casos a amostra é embutida com plástico ou resina para facilitar o manuseio e preservar arestas durante o polimento; em outros casos a amostra é diretamente levada para as etapas de lixamento (COLPAERT, 2008).

A etapa de lixamento é feita utilizando lixadeiras motorizadas, seguindo uma sequência de papéis de lixa (geralmente de carboneto de silício, SiC) que vai da maior para menor granulometria, com resfriamento e lubrificação por água. A sequência mais usual de lixas é: 100/120/180, 240, 320, 400 e 600. Ao passar de um abrasivo para o outro deve-se mudar a direção do lixamento e polimento em 90° (COLPAERT, 2008).

Em seguida vem a etapa de polimento, onde utiliza-se um giratório de feltro com uma camada fina de abrasivo, que pode ser alumina, diamante ou sílica coloidal. Após a última lixa, a sequência usual da granulometria da pasta de alumina na etapa de polimento é 1, 0,3 e 0,05  $\mu\text{m}$  ou pasta de diamante com 3  $\mu\text{m}$  seguida por 1  $\mu\text{m}$ . Após a etapa de polimento é importante levar a amostra ao microscópio óptico para verificação da qualidade do polimento e observação de características visíveis sem ataque (COLPAERT, 2008).

As Tabelas 2 e 3 apresentam valores de rugosidade para materiais diferentes nas etapas de lixamento e polimento.

**Tabela 1 - Rugosidade média após o polimento manual e automático de aço inoxidável**

Lixa de SiC	Rugosidade média	
	Manual ( $\mu\text{m}$ )	Automático ( $\mu\text{m}$ )
120	0,23	0,18

180	0,13	0,08
240	0,10	0,10
320	0,10	0,05
400	0,05	0,03
600	0,05	0,03

Fonte: COLPAERT (2008).

**Tabela 2- Rugosidade média após o polimento manual de liga de titânio**

Polimento até	Rugosidade média ( $\mu\text{m}$ )
Lixa 1200	0,130
Diamante 6 $\mu\text{m}$	0,125
Diamante 3 $\mu\text{m}$	0,060
Diamante 0,7 $\mu\text{m}$	0,056

Fonte: COLPAERT (2008).

Em seguida é feito o ataque químico da amostra. O objetivo dessa etapa é visualizar os contornos de grão e as diferentes fases na microestrutura. O reagente ácido causa a corrosão da superfície, por isso sua escolha é feita de acordo com o material a ser analisado e dos constituintes da microestrutura que se deseja observar. Esse fenômeno é possível de ser observado devido ao ataque diferente de cada tipo de grão e componente, realçando-os de forma diferente no microscópio (ROHDE, 2010).

#### 2.4.2 Microscopia Óptica

O princípio da microscopia óptica é a observação de relevo, cor e polarização, a partir da interação da luz com a amostra (COLPAERT, 2008).

Nessa técnica é empregada a luz visível, que incide sobre a amostra e é refletida até o observador. Geralmente o aumento máximo conseguido da imagem é de 1400x. Há diferentes tipos de observação aplicadas na microscopia óptica, como iluminação oblíqua, luz polarizada e campo escuro, sendo que essa informação é dada no manual do equipamento e a escolha de cada uma vai depender do tipo de amostra e do tipo de análise necessária [ CITATION Hub08 \l 1046 ].

### 2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com a utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura é possível obter-se imagens com aumento de até 300000 vezes, apresentando assim detalhes da amostra analisada, e por esse motivo é uma técnica muito utilizada em diversas áreas de conhecimento [ CITATION Dua03 \l 1046 ].

A técnica permite a observação de uma região, graças à varredura que é feita pelo feixe de elétrons sobre a superfície. Pode ser feita uma análise de elétrons secundários ou retroespalhados. Os elétrons secundários são os de baixa energia emitidos pela amostra, e portanto dão informações da região bem próxima à superfície da amostra e são utilizados para se obter informações a respeito de topografia, superfícies de fratura e microestruturas [ CITATION Hub08 \l 1046 ].

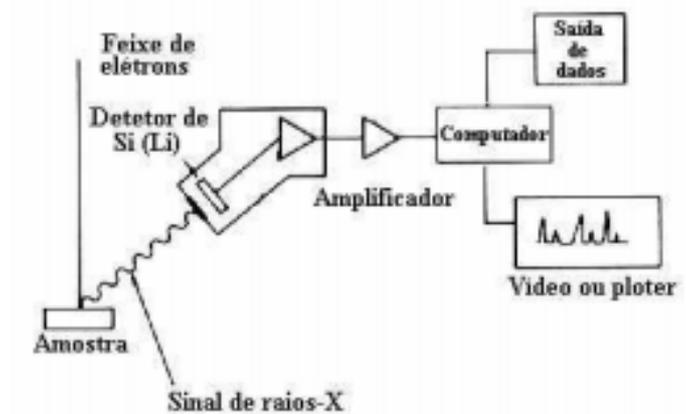
Os elétrons retroespalhados são resultado do choque elástico dos elétrons com os átomos, dessa forma a trajetória do elétron varia de acordo com o número atômico. Portanto se obtém principalmente informações a respeito da composição química da amostra [ CITATION Hub08 \l 1046 ].

#### 2.4.3.1 EDS

O sistema de EDS (*Energy Dispersive System*) pode ser acoplado ao sistema de MEV, utilizando a emissão de raios X característicos, possibilitando assim a determinação qualitativa e semi-quantitativa da composição da amostra [ CITATION Dua03 \l 1046 ].

Para obtenção do espectro de EDS o MEV é acoplado com um detector de raios X. Estes são gerados por um feixe de elétrons focado que colide com a superfície da amostra, obtendo-se assim a análise química pela distribuição de energia e intensidade do sinal de raios X [ CITATION Tãm10 \l 1046 ].

Um detector de Si (Li) colhe os sinais de raios X e os convertem em sinais de voltagem para amplificá-los. Esse sinal é enviado para um computador que identifica e quantifica cada pico, apresentando um espectro com intensidade em função da energia emitida, que é específico para cada elemento. A Figura 5 mostra esquematicamente um circuito de análise para o sistema de EDS.



**Figura 6 – Sistema de análise de EDS.**

Fonte: CAVALCANTI, T. S. L. **Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços Revestidos ou não com Zinco Fosfatizados e Pintados.** Universidade Federal de Minas Gerais.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Coleta de dados**

A coleta de dados foi realizada em parceria com a indústria metalúrgica Belgo Bekaert Arames (BBA), situada na região metropolitana de Minas Gerais, que produz, além de outros tipos de produtos, arames galvanizados.

Foram utilizados arames galvanizados de bitola 4,65mm, de aço baixo carbono que faziam parte da devolução de um cliente devido à presença das manchas. Foram utilizadas peças devolvidas pelo cliente, conforme mostra a Figura 6. Algumas manchas estão indicadas com setas para facilitar a identificação das mesmas na imagem.



**Figura 7 - Amostra de arames com manchas escuras devolvidas pelo cliente.**

Fonte: Foto fornecida pela empresa Belgo Bekaert Arames (BBA).

A Figura 7 abaixo mostra o detalhe das manchas escuras em dois pedaços de arame galvanizado já cortados das amostras utilizadas.



**Figura 8 – Fotografias das manchas escuras observadas nas amostras de arames galvanizados de bitola 4,65mm, aço baixo carbono, utilizadas para análise.**

### **3.2 Caracterizações da mancha**

Foram feitas análises através de duas técnicas distintas para identificação da composição e morfologia da mancha, e a avaliação de sua influência na estrutura da camada de zinco. Utilizou-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura com EDS (Espectroscopia de energia dispersiva) e microscopia óptica para caracterização da mancha.

#### **3.2.1 Metalografia**

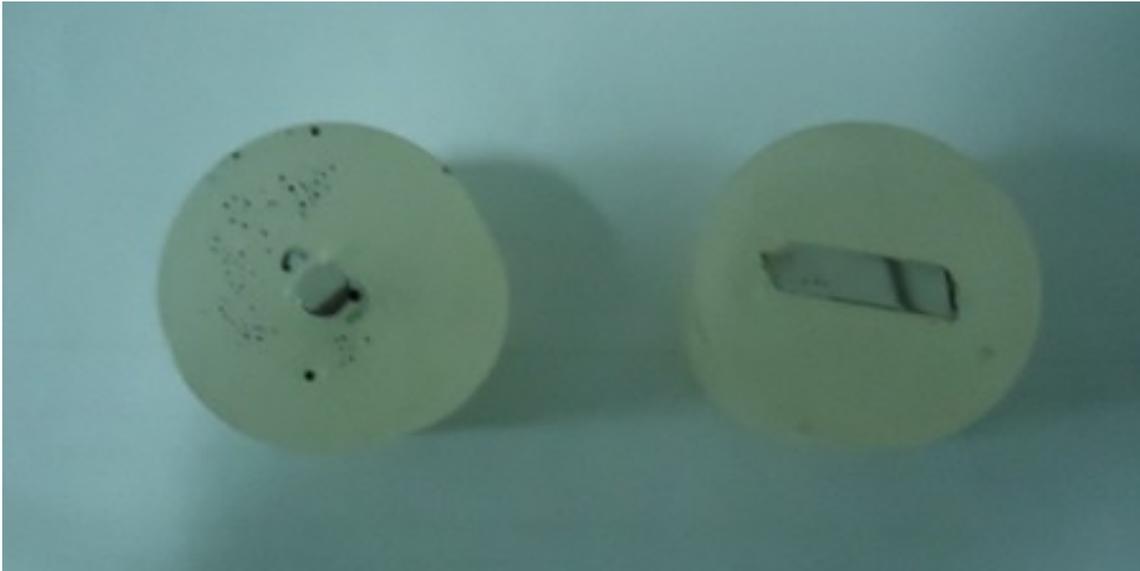
As amostras foram preparadas por metalografia para sua posterior análise em microscopia óptica. Uma amostra foi preparada para análise da mancha na sessão transversal e outra para análise na sessão longitudinal. Os cortes foram feitos em uma cortadeira elétrica da marca Struers com disco de corte abrasivo da marca Arotex e sistema de lubrificação/refrigeração com óleo adequado. Para preparação da sessão longitudinal utilizou-se um esmeril da marca Jowa.

O embutimento das amostras foi feito a frio com polimetilmetacrilato (PMMA) utilizando-se embutidora da marca Jet em uma fôrma de silicone com 30 mm de diâmetro. Para a sessão transversal, a região da mancha foi marcada no momento do embutimento.

Após o embutimento das amostras, as mesmas foram lixadas e polidas. O lixamento foi feito em uma lixadeira elétrica da marca Struers, utilizando lixa d'água (abrasivo óxido de alumínio) da marca Norton, nas

seguintes granulometrias: #120, #240, #320, #400 e # 600. A limpeza foi feita com água e entre as etapas foi feita rotação de 90° das amostras.

O polimento foi feito em uma politriz elétrica da marca Arotec, utilizando pasta de diamante da mesma marca, com as granulometrias de 9 $\mu$ m e 3 $\mu$ m, com rotação no sentido oposto ao da rotação do prato da politriz. A lubrificação da pasta de diamante foi feita com álcool 99%. A Figura 8 apresenta os embutidos preparados após o polimento.



**Figura 9 – Embutidos preparados das sessões transversal e longitudinal dos arames, respectivamente.**

No corte da sessão transversal foi feito ataque químico por imersão com reagente nital (ácido nítrico com álcool PA) na concentração de 3%. Após a análise em microscópio óptico, a amostra passou novamente pela fase de polimento na pasta de diamante com 3 $\mu$ m de granulometria para ser analisada sem ataque químico.

O embutimento com corte na sessão longitudinal não foi atacado com nital para análise em microscópio óptico.

### 3.2.2 Microscopia Óptica

As análises e a obtenção das imagens dos embutidos preparados foram feitos em um microscópio óptico da marca Fortel, com sistema de digitalização acoplado. Utilizaram-se lentes de aumento de 40x, 400x e 800x.

### 3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras foram analisadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia do Departamento de Materiais do CEFET MG, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura do modelo SSX-550, marca Shimadzu com o software Superscan e EDS acoplado.

Foram analisadas duas amostras de arames na região manchada e sem mancha. Um dia antes da análise as amostras foram limpas com sabão neutro e bem enxaguadas, para desengordurar a amostra e não deixar resíduo algum, e em seguida foram secas com algodão. As amostras foram bem guardadas para evitar sujidades, e no momento da análise, as amostras foram novamente limpas com algodão.

A análise foi realizada com elétrons secundários e elétrons retroespalhados para obtenção da imagem de contraste químico. Foi feita também análise por elemento, em regiões e pontuais, para comparar a composição da região manchada e da região sem mancha.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

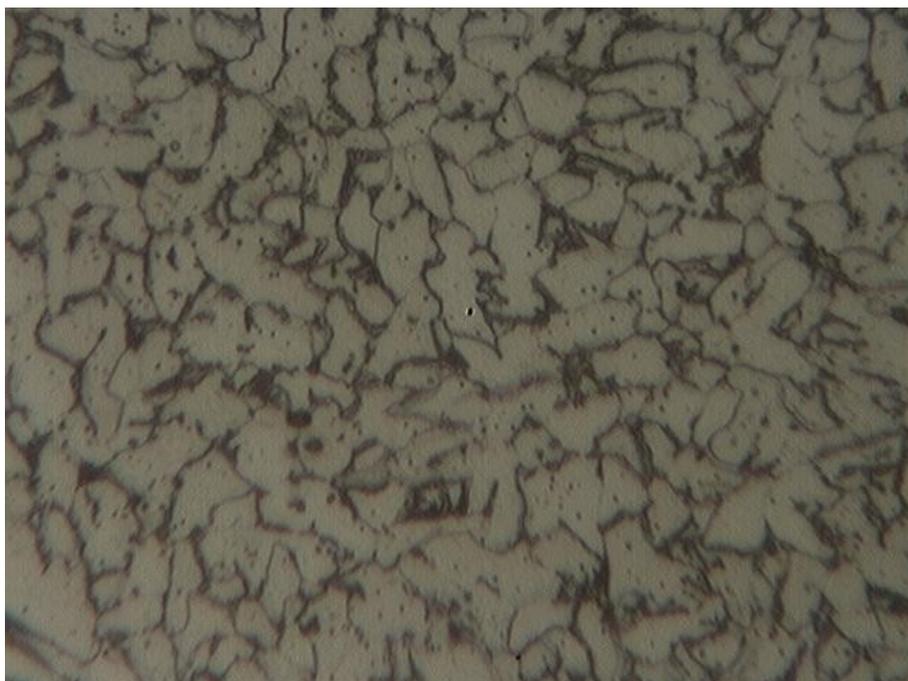
O arame manchado apresentava aspecto bem liso, mesmo na região da mancha. A mancha se apresentava bem aderida à superfície, de forma que passando a unha ou raspando o material, não era possível a remoção da mesma.

### 4.1. Microscopia óptica

No embutido da sessão transversal com ataque de nital, obteve-se uma imagem do metal base do arame (aço), para verificação do tipo de aço da amostra. Verifica-se na estrutura a presença de ferrita, que é constituída por ferro puro ou por aços que contenham baixos teores de carbono, que é observada nas Figuras 9 e 10 como as partes claras da imagem. Verifica-se também a presença de perlita, que é caracterizada pelas regiões escuras nas Figuras 9 e 10, que contem altos teores de carbono. Ao analisar as proporções entre as duas fases de equilíbrio do aço, é possível concluir que se trata de um material de aço com baixo teor de carbono[ CITATION Hub08 \l 1046 ].



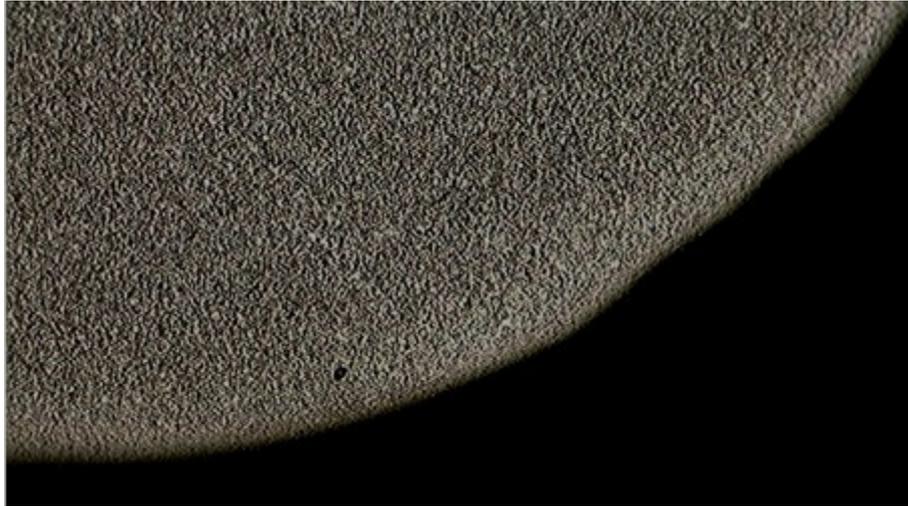
**Figura 10 - Imagem de microscópio óptico do aço no centro do arame após ataque com nital, no corte transversal, com aumento de 400x.**



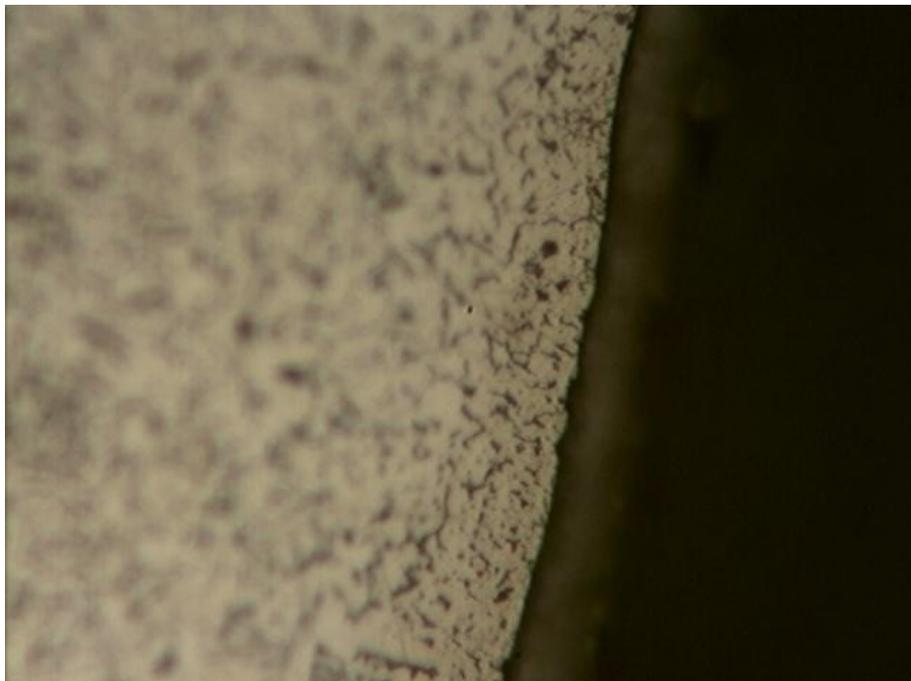
**Figura 11 Imagem de microscópio óptico do aço no centro do arame, no corte transversal, com aumento de 800x.**

As Figuras 11 e 12 mostram a sessão transversal na região da mancha, visualizada em microscópio óptico. Como foi feito o ataque da amostra com nital, a camada de zinco foi retirada, não sendo possível a visualização da mancha, somente do aço. Quando se visualizou a região da mancha com aumento de 40x, como pode ser observado na Figura 11, verificou-se que o perfil da borda da sessão transversal sofre deformação, indicando a ocorrência de corrosão. O perfil arredondado do arame se apresenta deformado na região próxima à mancha, o que demonstra que provavelmente a oxidação foi profunda a ponto de atacar o aço. Porém quando se visualizou a mesma região com aumento de 400x, conforme observado na Figura 12, não foi possível a observação da anomalia encontrada no perfil do aço.

Na Figura 11, as regiões onde se observa uma deformação no perfil arredondado do arame estão indicadas com setas.



**Figura 12 - Imagem obtida em microscópio óptico com aumento de 40x na região da mancha na sessão transversal.**



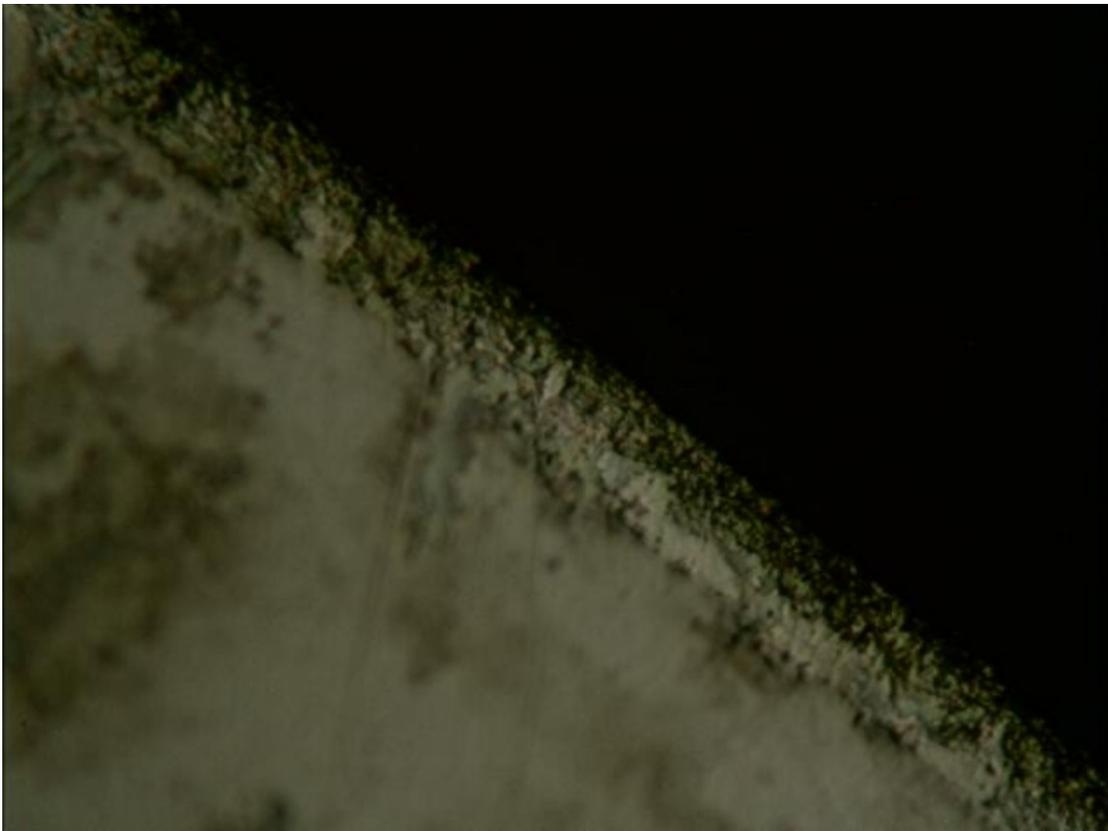
**Figura 13- Imagem obtida em microscópio óptico com aumento de 400x na região da mancha na sessão transversal.**

Na Figura 13, onde se observa a sessão longitudinal da região de mancha com aumento de 400x, verifica-se o zinco logo acima da superfície do aço, mais à direita na Região 1, e a mancha sobre o zinco. Mais à esquerda da imagem, na Região 2, verifica-se que não há zinco sobre a superfície do aço, a mancha está em contato direto com o aço.

No corte longitudinal verifica-se que em algumas regiões a mancha se apresenta sobre a camada de zinco, e em algumas regiões ela consome

toda a camada de zinco e se encontra sobre o aço. Dessa forma podemos supor que a corrosão é progressiva, e chega a atingir o substrato. Na imagem obtida pelo microscópio óptico, conforme Figura 13, o zinco se apresenta com uma coloração clara, sobre a superfície do aço, enquanto que a mancha escura apresenta coloração mais escura, e morfologia diferente do zinco.

Pode-se observar que o produto de corrosão se mantém na superfície do material, formando um filme aderente, que possui a coloração escura observada. Dessa forma não há alteração da topografia da superfície do material, uma vez que nas regiões onde o zinco foi consumido, as regiões ficam preenchidas com o produto de corrosão aderido.

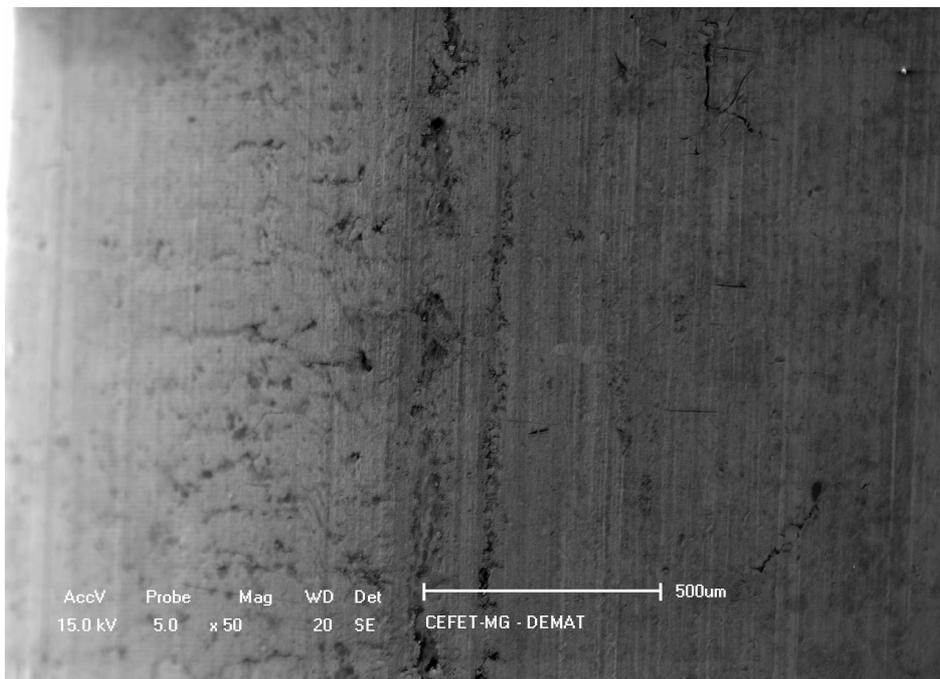


**Figura 14 - Imagem obtida em microscópio óptico com aumento de 400x na região da mancha na sessão longitudinal.**

## 4.2. MEV

Para as análises em MEV utilizaram-se as amostras sem qualquer tratamento prévio, somente limpeza do arame para análise da superfície.

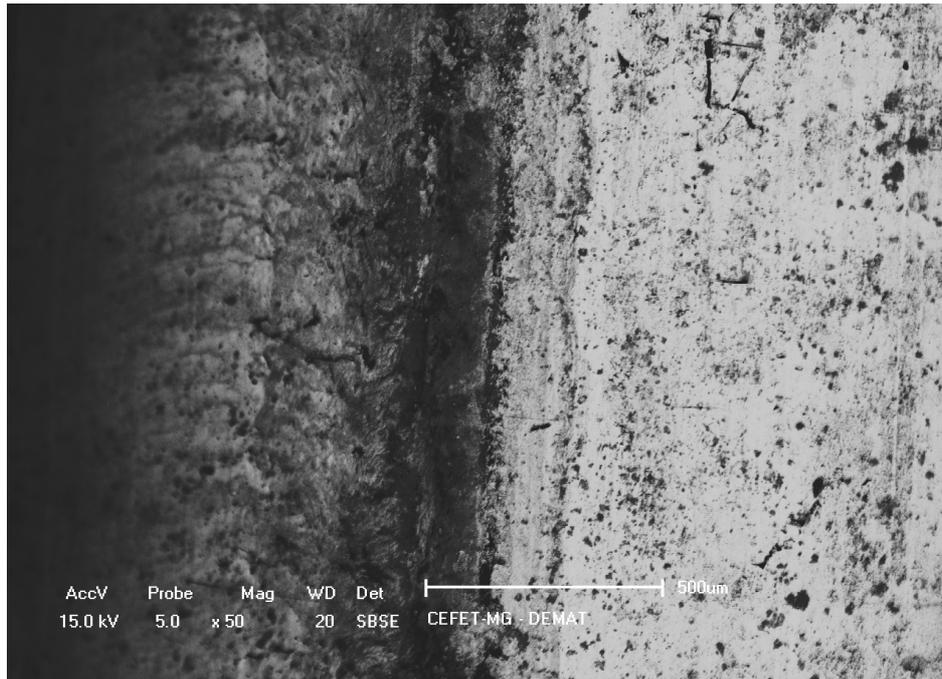
Na análise observou-se que a região com mancha apresentava morfologia diferente, com aspecto de que havia sofrido fricção ou atrito. Na Figura 14, onde temos a imagem obtida da análise de elétrons secundários, verificamos à esquerda a região de mancha, com aspecto de que foi atritada, e à direita a região sem mancha, que apresenta aspecto bem liso, ou seja, a região com mancha se apresenta mais porosa.



**Figura 15 - Região manchada à esquerda e sem manchas à direita, observadas no MEV com aumento de 50x.**

De acordo com os testes de *fretting-fatigue* (fadiga e atrito) realizados por Wang, Zhang e Ge em arames de aço, onde se simulou uma situação onde ocorresse atrito entre arames, foram observadas, nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, micro trincas com marcas de contato de fricção, que são características de desgaste por fadiga [ CITATION Dag11 \l 1046 ].

A análise feita com elétrons retroespalhados, para a obtenção de contraste químico, demonstra que a região manchada apresenta composição química distinta de região sem mancha, ou seja, com zinco na superfície, conforme mostra a Figura 15.



**Figura 16 - Micrografia obtida por MEV mostrando o contraste químico da região com e sem mancha, com aumento de 50x.**

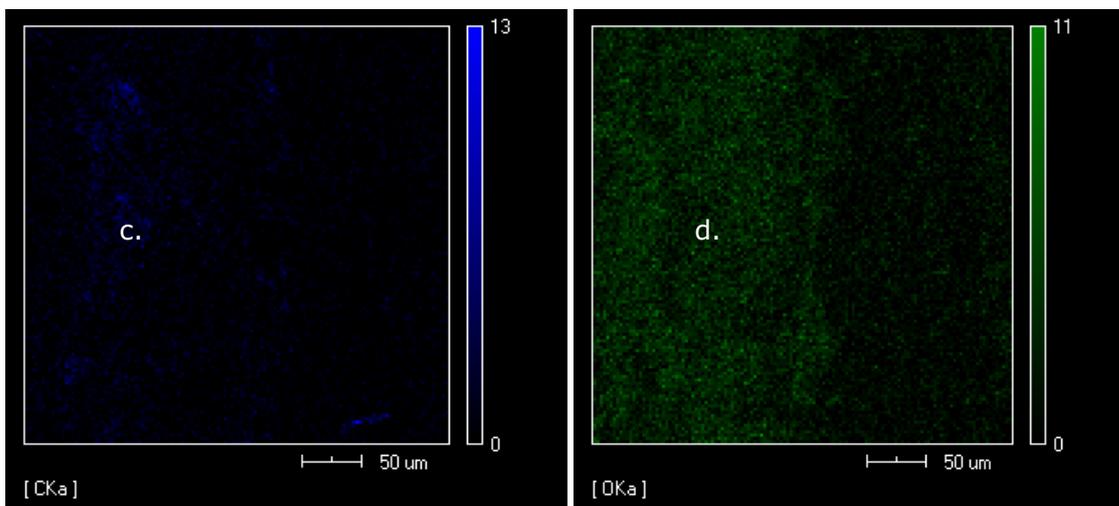
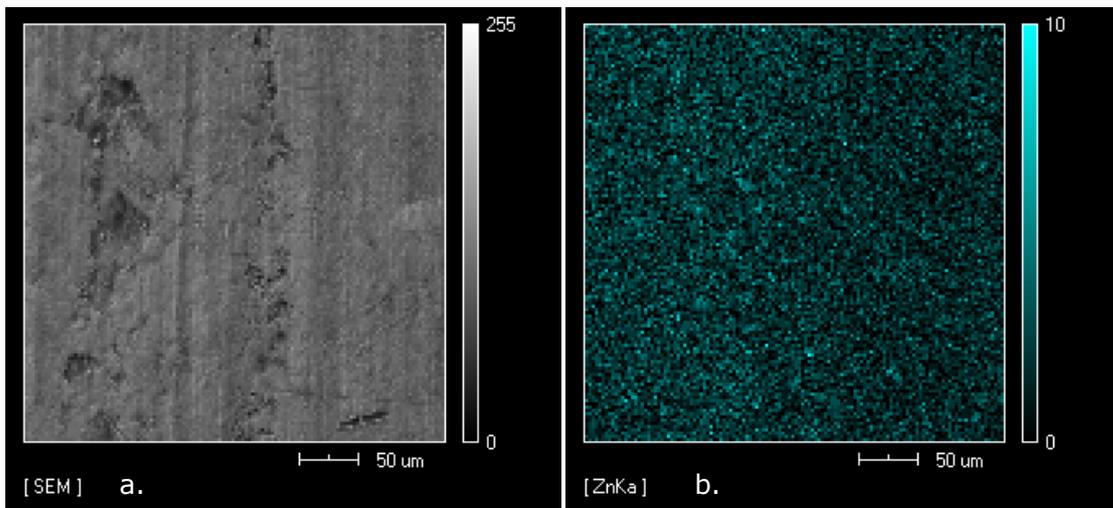
A Figura 16 mostra o mapa de composição dos elementos encontrados na região das Figuras 14 e 15. Verificou-se que a composição em termos de zinco não se altera para a região com mancha e sem mancha. Já o teor de oxigênio é bem mais expressivo na região com mancha e o carbono é encontrado em maior quantidade nas regiões com desníveis da superfície, especialmente na região com mancha, que devido ao atrito formou rugosidades na superfície. O ferro não é encontrado nessa análise devido à sua profundidade na amostra, uma vez que na superfície do galvanizado há basicamente zinco puro.

Nas regiões onde se encontra maior quantidade de carbono, há menor quantidade de oxigênio, então se acredita que o carbono é proveniente de particulados orgânicos depositados nas porosidades formadas devido ao atrito, e não foram retiradas na limpeza.

Para obtenção do mapa de composição química, raios X são emitidos na superfície da amostra, e em seguida as energias dos raios x são separadas, possibilitando a identificação dos elementos e a abundância de cada um deles em determinada região. Dessa forma, quanto maior a quantidade de pontos coloridos indicando determinado elemento, maior a

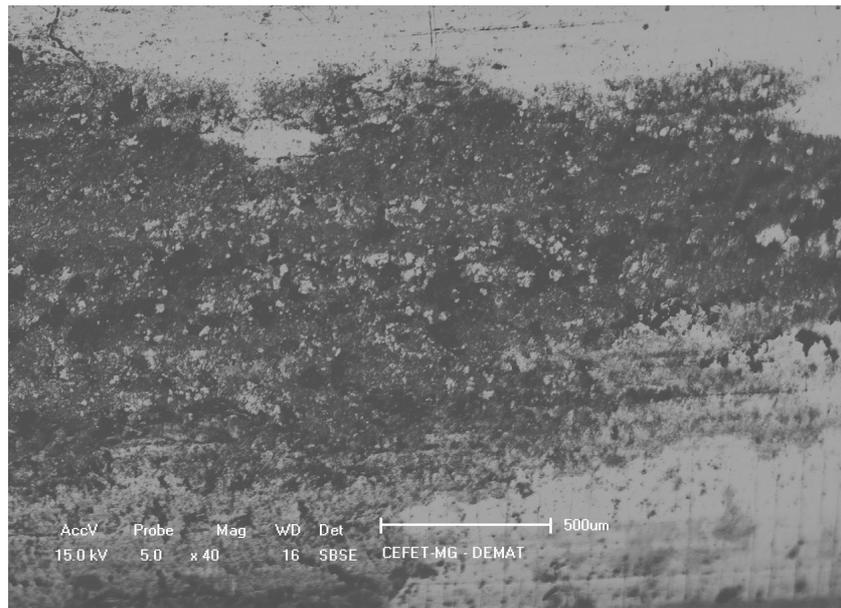
sua quantidade. O método é qualitativo, mas para comparação entre elementos em uma mesma região, ele serve de forma quantitativa.

Na Figura 17 a primeira imagem mostra a morfologia da região onde foi feito o mapa de composição. O mapa à esquerda, que mostra a composição em azul claro, é referente ao zinco, a composição em azul escuro refere-se ao carbono e a composição em verde refere-se ao oxigênio. Na superfície foram detectados também flúor e fósforo, mas estes apresentaram composição homogênea em toda a região, com e sem mancha.

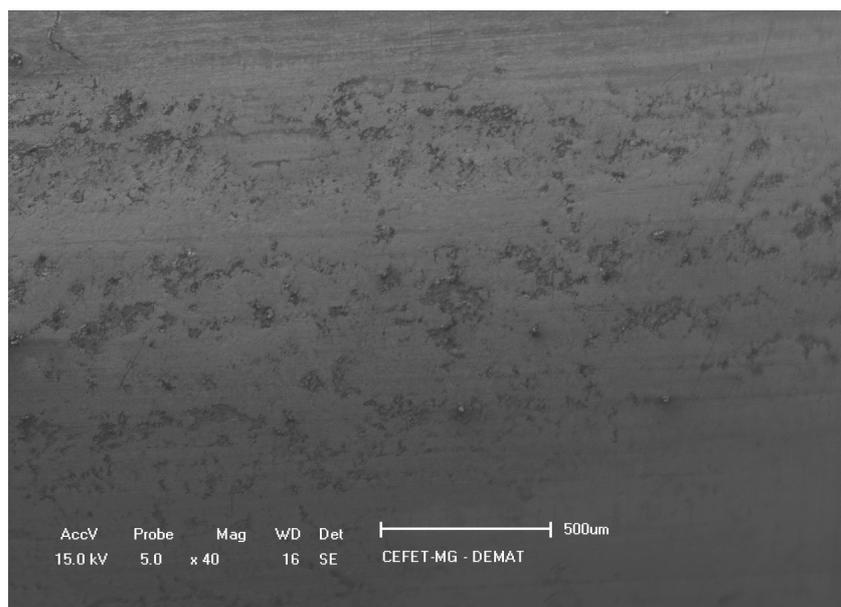


**Figura 17 - Mapa de composição química obtido por MEV acoplado a EDS: a. imagem da região analisada; b. composição em zinco; c. composição em carbono; d. composição em oxigênio.**

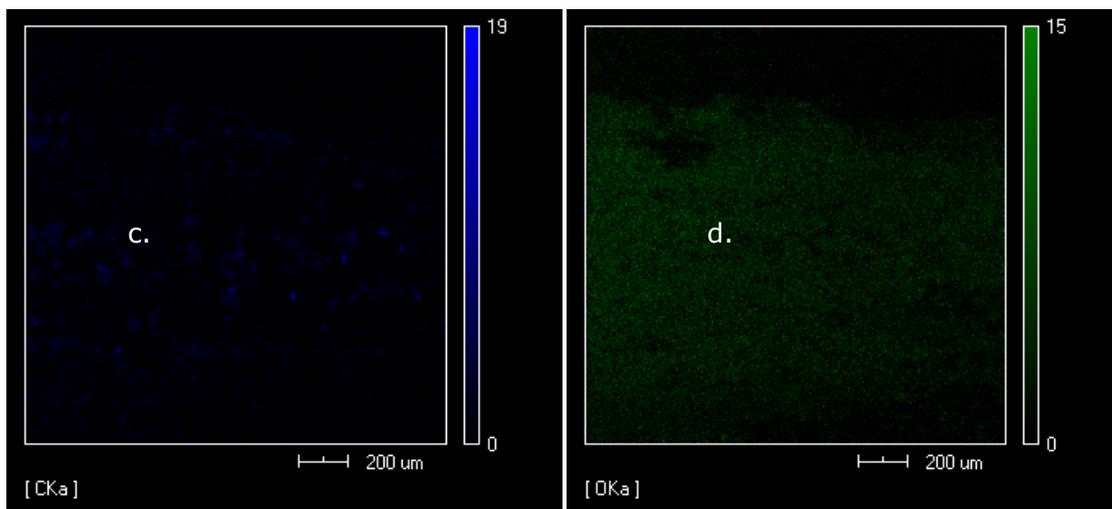
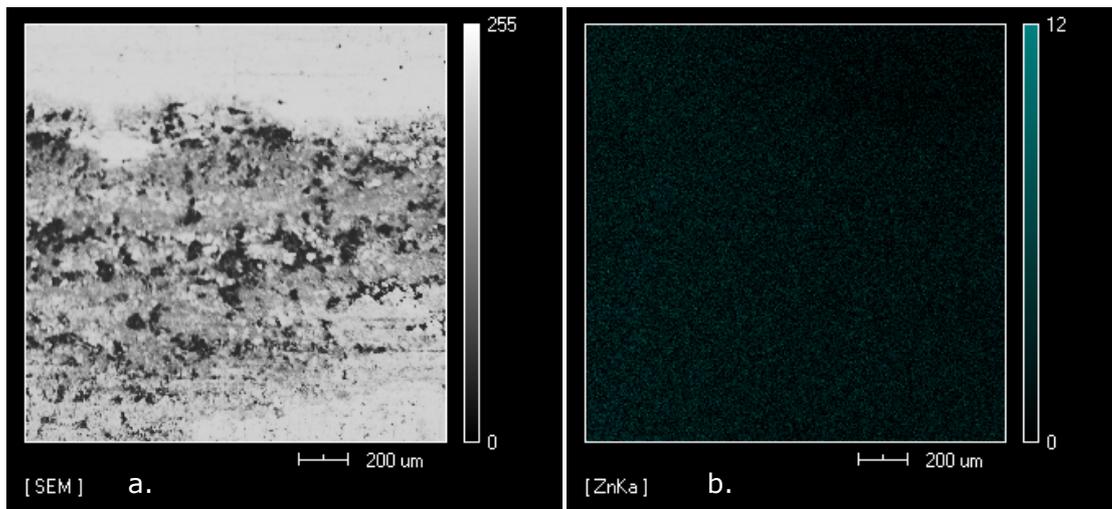
Outra amostra com mancha foi analisada, nessa amostra a mancha era maior. Nessa amostra foram feitas as mesmas imagens de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e o mapa de composição química, onde se obteve os mesmos resultados que para as amostra anteriores, conforme mostra as Figuras 17, 18 e 19.



**Figura 18 - Imagem obtida em MEV do contraste químico da segunda amostra, com aumento de 40x.**

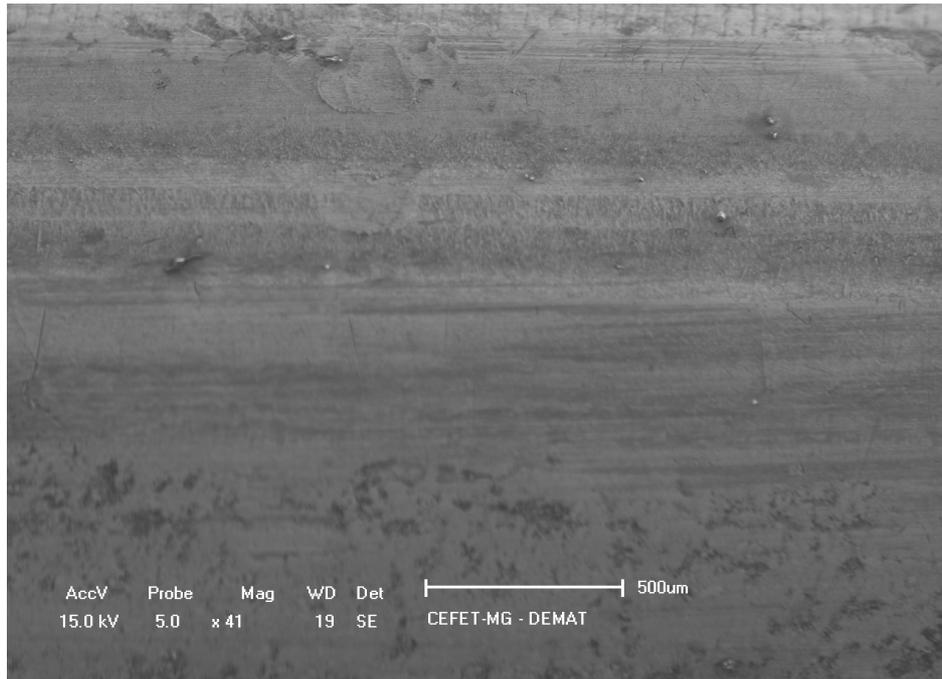


**Figura 19 - Imagem obtida em MEV com elétrons secundários da segunda amostra, com aumento de 40x.**

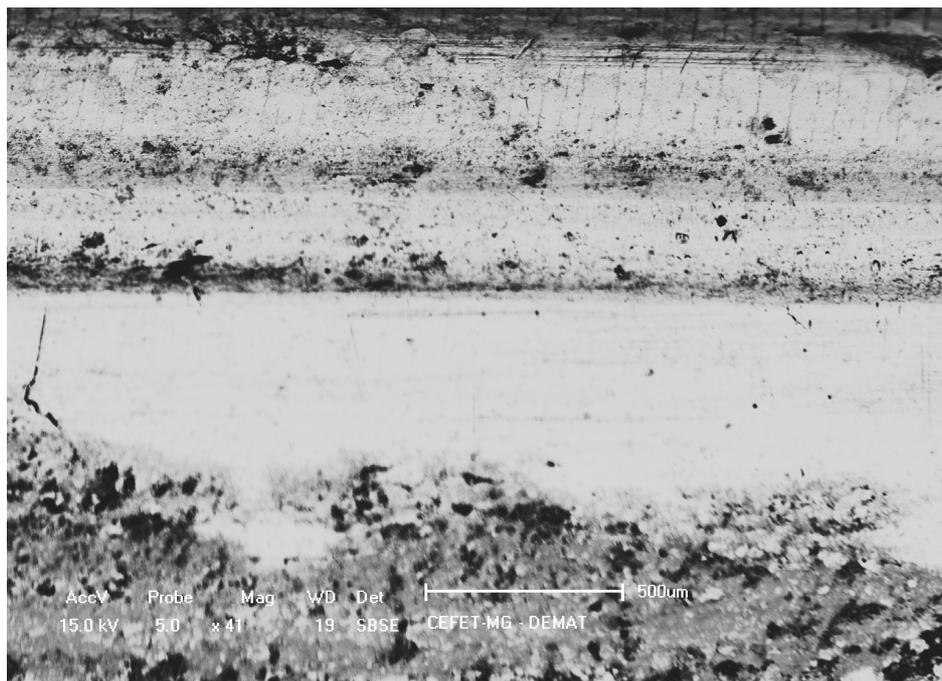


**Figura 20 - Mapa de composição química da segunda amostra obtido por MEV acoplado a EDS: a. imagem da região analisada; b. composição em zinco; c. composição em carbono; d. composição em oxigênio.**

Além dessas análises, foi feito também a imagem com elétrons secundários e retroespalhados da região sem mancha, logo acima da região com mancha, onde se observa uma superfície bem lisa, conforme mostram as Figuras 20 e 21.

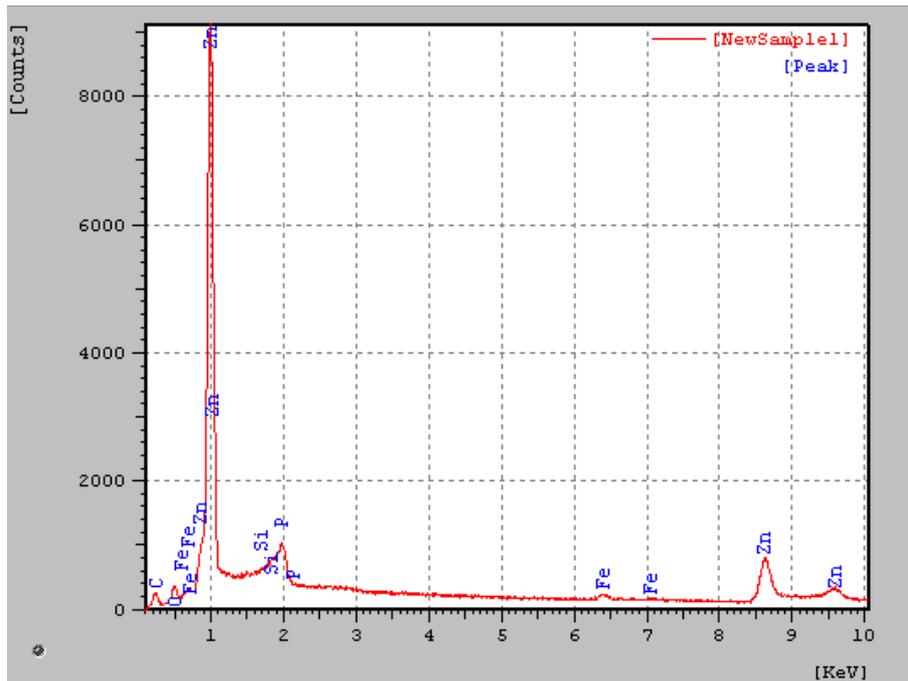


**Figura 21 - Imagem MEV da região sem mancha**

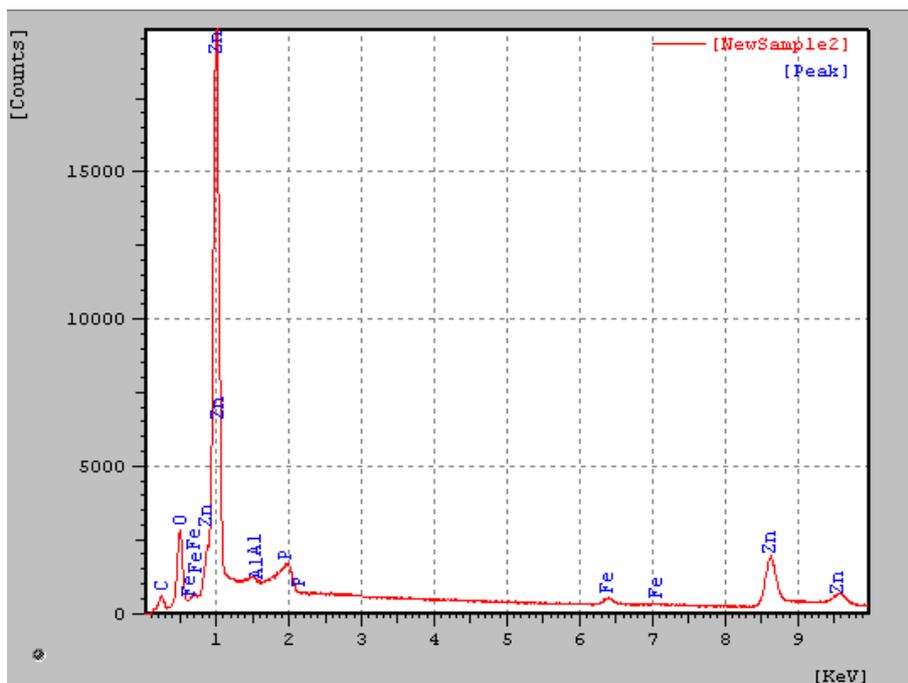


**Figura 22 - Contraste químico focalizando a região sem mancha**

Em seguida obteve-se o gráfico de composição pontual da região com mancha e sem mancha. Nesse gráfico observou-se uma quantidade muito maior de oxigênio na região com mancha, conforme se pode verificar nos Gráficos 1 e 2, respectivamente.



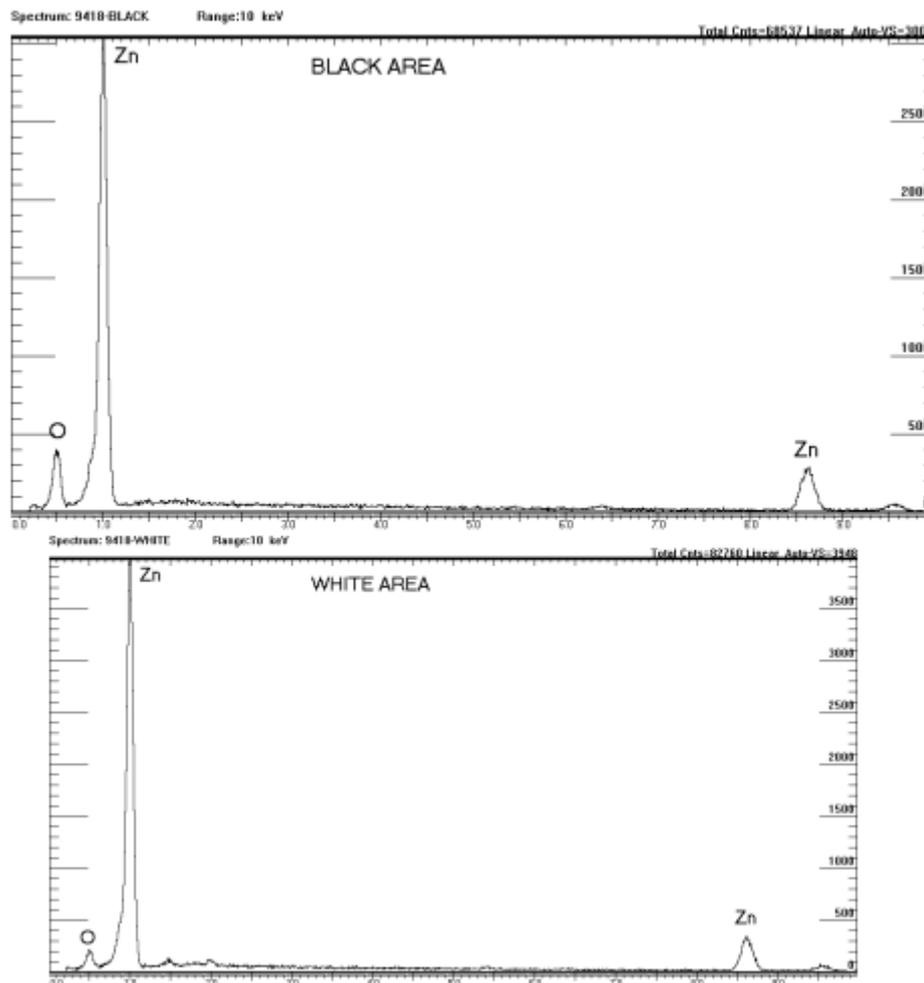
**Gráfico 1 - Composição química de região sem mancha**



**Gráfico 2- Composição química da região com mancha**

Observou-se na região com mancha uma proporção maior de oxigênio em relação ao zinco, enquanto que para o carbono não se observou variação. Esse resultado está de acordo com o apresentado no GalvInfoNote 3.5, onde o autor menciona que a mancha escura observada em chapas galvanizadas é proveniente da corrosão por atrito, que causa uma combinação do zinco com uma maior porcentagem de oxigênio,

indicando um tipo diferente de óxido de zinco. Esse composto apresenta coloração preta devido a diferentes propriedades ópticas quando comparado ao óxido de zinco usual (ZnO) que apresenta coloração branca; ou pela forma que as partículas finas desse óxido se ligam à superfície do zinco (GALVINFO CENTER, 2009).



**Figura 23 - Gráficos de composição das regiões com e sem mancha de chapas galvanizadas.**

Fonte: GALVINFO CENTER. Fretting Corrosion (Transit Abrasion) on Galvanized Sheet, Fevereiro 2009. Disponível em: <<http://www.galvinfo.com/>>. Acesso em: 12 maio 2012.

Esse produto de corrosão não atrapalha a resistência à corrosão do material, pois forma um composto aderente que protege o galvanizado. Esse fenômeno só é um problema por questões estéticas. De acordo com a especificação que diz respeito a chapas galvanizadas, onde se observa com mais frequência esse fenômeno, EN 10326 *Continuously hot-dip coated strip and sheet of structural steels*, manchas escuras provenientes de

fricção durante transporte afetam somente a aparência (GALVINFO CENTER, 2009).

Wallinder, HE *et al* citam, em seu trabalho sobre a ocorrência de manchas escuras em camadas de liga Al-Zn, trabalhos anteriores onde se observa manchas escuras em Zinco exposto a soluções aquosas com pH alto onde a coloração escura se deve às partículas de zinco metálico dispersas. Propriedades ópticas de metais são muito sensíveis a variações de tamanho e forma da partícula, o que justifica a ocorrência de manchas escuras em metais submetidos a diversas condições[ CITATION Odn99 \l 1046 ].

## 5. CONCLUSÃO

A partir das análises realizadas, concluiu-se que as manchas provavelmente são consequência da corrosão por atrito, que ocorre durante o transporte longo do material. Essa corrosão por atrito leva à oxidação do zinco, e esse óxido continua atritando com o material, gerando assim um óxido com maior proporção de oxigênio do que ZnO e o desprendimento de pequenas partículas de zinco metálico, além de se ligar diferentemente com a superfície do zinco e apresentar diferentes propriedades ópticas, por isso apresenta coloração preta.

Esse produto de corrosão se apresenta bem aderente à superfície, protegendo o aço contra corrosão, assim como o zinco faz. Este é de difícil remoção, mas é preciso realizar ensaios para verificação se há algum meio que solubiliza esse material, podendo assim retirar esse filme e expor o aço.

A sugestão para trabalhos futuros no sentido de descobrir mais a respeito dessas manchas seria realizar testes de simulação de atrito de baixa amplitude entre arames galvanizados para verificar a ocorrência das mesmas manchas escuras já analisadas nesse trabalho e preparação de maior número de amostras para verificar a reprodutibilidade dos fenômenos encontrados nas amostras analisadas. Além disso, indica-se fazer análises com a técnica de XPS.

Além disso, sugere-se também a produção de lotes que serão enviados para localidades diferentes e comparados a respeito do aparecimento das manchas. Fazer as mesmas análises do trabalho, para verificar a ocorrência de rugosidades mesmo no material sem mancha. Com essa análise será possível verificar se o processo tem alguma influência na ocorrência das manchas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BUDINSKI, K. G. Control of fretting corrosion. **Elsevier Sequoia S.A.**, Lausanne, v. 64, p. 359-363, Abril 1979.

CAMPANHER, C. G. **Otimização experimental em processo de galvanização de arames de camada pesada**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009.

CAVALCANTI, T. S. L. **Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços Revestidos ou não com Zinco Fosfatizados e Pintados**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2010.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4ª. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2008.

CONI, N. H. D. S. **Estudo das propriedades mecânicas do aço zincado por imersão à quente e Galvalume produzidos na CSN-PR**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2004.

DUARTE, L. D. C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, p. 3-15, 2003.

FILHO, J. F. D. S. **Avaliação da resistência química e propriedades estruturais do sistema aço AISI M2 recoberto com TiN/MoS<sub>2</sub>**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2010.

GALVINFO CENTER. Dark-Colored Stains on Galvannealed Sheet. **GalvInfo**, 2007. Disponível em: <<http://www.galvinfo.com/>>. Acesso em: 27 julho 2013.

GALVINFO CENTER. Fretting Corrosion (Transit Abrasion) on Galvanized Sheet. **GalvInfo**, Fevereiro 2009. Disponível em: <<http://www.galvinfo.com/>>. Acesso em: 12 maio 2012.

GALVINFO CENTER. How zinc protects steel. **GalvInfo**, 2011. Disponível em: <<http://www.galvinfo.com>>. Acesso em: 27 julho 2013.

GALVINFO CENTER. Protecting galvanized steel sheet products from storage stain. **GalvInfo**, 2011. Disponível em: <<http://www.galvinfo.com>>. Acesso em: 25 julho 2013.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

ICZ. **Portal da Galvanização**. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/portaldagalvanizacao/index.php>>. Acesso em: 3 julho 2013.

LEE, K. Y. et al. Simulation for fretting corrosion of tin-coated copper contacts. **Material and corrosion**, Weinheim, v. 62, p. 352-356, 2011.

MARQUES, R. J. A. **Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 132. 2008.

PARANHOS, R. M. V. **Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2010.

ROHDE, R. A. Laboratório de Ensaios Mecânicos e Materiais URI. **LEMMURI**, outubro 2010. Disponível em: <<http://www.urisan.tche.br/~lemm/metalografia.pdf>>. Acesso em: 10 agosto 2013.

ROSA, M. M. S.; FILHO, S. L. U. **Avaliação do desempenho anticorrosivo de revestimentos à base de zinco expostos a meio rico em cloreto**. XVIII Conic e II Coniti. 2010.

ROSA, R. L. D. **Estudo da cromatização de arames galvanizados e propostas de alternativas para retardamento da ocorrência prematura de oxidação branca**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 67. 2009.

SILVA, P. F. D. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**. 49<sup>a</sup>. ed. Belo Horizonte: Imprensa Universitária, 1981.

VERNON, W. H. J. **Mettalic corrosion and conservation of natural resources**. London: Institution of Civil Engineers, 1957.

WALLINDER, O. et al. Characterization of black rust staining of unpassived 55% Al-Zn alloy coatings. Effect of temperature, pH and wet storage. **Corrosion Science**, v. 41, p. 2229-2249, março 1999.

WANG, D.; ZHANG, D.; GE, S. Fretting-fatigue behaviour of steel wires in low cycle fatigue. **Materials and Design**, v. 32, p. 4986-4993, 2011.

