



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA**

JOÃO VITOR DA SILVA PINTO

**ANÁLISE COMPARATIVA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA E RESISTÊNCIA A
CORROSÃO ENTRE TERMINAIS DE AÇO REVESTIDOS DE ZINCO PURO E
LIGA ZINCO-NÍQUEL**

FORTALEZA

2021

JOÃO VITOR DA SILVA PINTO

Análise comparativa de composição química e resistência a corrosão entre terminais de aço revestidos de Zinco puro e liga Zinco-níquel

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Metalurgia física e corrosão.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P728a Pinto, João Vítor da Silva.

Análise comparativa de composição química e resistência à corrosão entre terminais de aço revestidos de Zinco puro e liga Zinco-níquel. / João Vítor da Silva Pinto. – 2021.
48 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.

1. Revestimento . 2. Zinco-Níquel . 3. Salt-spray . 4. Tratamentos superficiais . 5. Zinco . I.
Título.

CDD 669

JOÃO VITOR DA SILVA PINTO

Análise comparativa de composição química e resistência a corrosão entre terminais de aço revestidos de Zinco puro e liga Zinco-níquel

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia metalúrgica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Metalúrgica. Área de concentração: Metalurgia Física.

Aprovada em: __/__/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Eng. Dr. Luís Flávio Gaspar Herculano
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Jorge Luiz Cardoso
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Elizabeth Félix e Raimundo

Nonato.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará (UFC), pela oportunidade e suporte que me foi dado durante esses anos de graduação.

Ao professor Hamilton Ferreira Gomes Abreu, pela confiança e orientação durante a realização deste trabalho. Esse professor, uma figura ímpar no departamento, que me serviu de inspiração durante o decorrer do meu curso.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

Queria agradecer ao meu amigo Savio Monteiro que esteve comigo durante o período da graduação, onde passamos por momentos difíceis.

Queria agradecer ao meu primo Samuel Júnior pelo fato de ter me acompanhado em parte da jornada durante a graduação, deixando-nos em 2017.

Aos meus colegas de graduação Pedro Paulo, Soraia Castro, Letícia Muniz, José Amilton, Nilis Cunha, Lucas Coelho, Stephany Santos, Bruno Alexandre, Pablo Leão, Osélio Candido, Dyego Irineu, Diego Dias, Italo Maciel, Carlos Viana, Andrey Sindeaux.

Aos meus amigos de outras graduações Kaio César, Rafael Coutinho, Ricardo Alencar, Daniel Batistuta, Renato Rocha, Fernando Luiz, Jadson Gabriel, José Ribamar, Marcos Vinicius, Arthur Barbosa, Lorena Monique, Eduardo Viana.

Aos meus grandes amigos Jonathas Araújo, Darllyson Silva, Breno Nunes, Filipe Viana, Brenda Viana, Lincoln César, Amanda Baia amigos de longa e curta data que estiveram comigo nessa jornada.

Queria agradecer as pessoas que participaram do meu crescimento pessoal no estágio Carolina Oliveira, Beatriz Elen, Mateus Castro, Ricardo Gurgel, Gilmar Avelino, Thomaz Muniz, Wedson Lopes.

Queria agradecer aos meus pais que me proporcionaram todo aparato financeiro e psicológico para dar continuidade aos estudos e concluir meu curso de graduação. Durante esses anos que passei por oscilações emocionais, não foi fácil mas deu tudo certo no fim.

“O bom senso é a coisa mais bem distribuída do mundo: todos pensamos tê-lo em tal medida que até os mais difíceis de contentar nas outras coisas não costumam desejar mais bom senso do que aquele que têm (Renê Descartes).

RESUMO

Com o crescimento do uso de revestimento para proteção do aço além da convencional proteção de zinco puro, fez-se necessário o desenvolvimento de revestimentos diferentes dos que já estavam sendo usado no mercado, como a liga zinco-níquel. Tendo em vista essa prerrogativa, este trabalho traça um comparativo entre revestimentos metálicos de proteção, afim de saber qual o fator que garante maior durabilidade contra a corrosão do ambiente. A metodologia foi dividida em um estudo laboratorial sobre as composições químicas e estruturais dos revestimentos de Zinco e da liga Zinco-Níquel, sendo analisadas a quantidade de elementos presentes e as microestruturas formadas a partir de tais composições através de técnicas de EDS e artigos científicos com análises de DRX. Para compreender este estudo e poder traçar o paralelo da prática e teoria, foram realizados teste em névoa salina pela norma ASTM B117. Discutiram-se assuntos sobre a composição química e estrutural dos revestimentos e como eles podem influenciar diretamente na resistência à corrosão apresentados nos testes de *salt-spray* e como isso pode afetar na escolha de qual revestimento usar.

Palavras-chave: Revestimento. Zinco-Níquel. *Salt-spray*. Tratamentos Superficiais. Zinco. EDS.

ABSTRACT

With the growth in the use of coatings for steel protection beyond the conventional protection of pure zinc, it became necessary to develop different coatings from those already being used in the market, such as zinc-nickel alloy. In view of this prerogative, this work draws a comparison between protective metallic coatings, in order to know which factor guarantees greater durability to corrosion in the environment. The methodology was divided into a labor study on the chemical and structural compositions of Zinc and Zinc-Nickel alloy coatings, and the amount of elements present and the microstructures formed from such compositions through SEM/EDS techniques and scientific articles with XRD analyses. To understand this study and be able to draw the parallel between practice and theory, a saline mist test was performed according to the ASTM B117 standard. Issues were discussed about the chemical and structural composition of coatings and how they can directly influence the corrosion resistance presented in the salt-spray tests and how this can affect the choice of which coating to use.

Keywords: Coating. Zinc-Nickel. Salt-spray. Superficial Treatments. Zinc. EDS..

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura revestimento/substrato	16
Figura 2 – Célula de Douração.....	19
Figura 3 – Ilustração de eletrodeposição.....	20
Figura 4 – Processo de galvanização.....	21
Figura 5 – Gráfico gerado por leitura de EDS	26
Figura 6 – Máquina de Salt-spray.....	28
Figura 7 – Fluxograma do planejamento e prática laboratorial.....	30
Figura 8 – Fluxograma da amostragem das peças selecionadas.....	32
Figura 9 – Fluxograma de MEV/EDS	33
Figura 10 – Fluxograma do ensaio de <i>salt-spray</i>	33
Figura 11 – Imagem das superfícies das amostras em MEV. Aumento de 250x. Energia utilizada 25 kV.....	36
Figura 12 – Terminais de Zinco branco após ensaio de <i>salt-spray</i> 48 horas de ensaio.....	37
Figura 13 – Terminais de corrente zincado branco após 60 horas de teste em câmara de <i>salt-spray</i>	38
Figura 14 – Terminal revestido de liga Zinco-níquel após 1200 horas de teste em câmara de névoa salina.....	39
Figura 15 – Terminal revestido de liga Zinco-níquel após 300 horas de teste em câmara de névoa salina apresentando corrosão vermelha antes da corrosão branca.....	40

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 Composição química feita por EDS das amostras.....	35
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	Material utilizado no trabalho.....	30
Tabela 02	Tabela de amostragem estatística da NBR 5426.....	31
Tabela 03	Tabela de tolerância da NBR 5426.....	31
Tabela 04	Composição química feita por EDS das amostras.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NBR	Norma Brasileira
Au(NO ₃) ₃	Nitrato de Ouro 3
UV	Ultra violeta
ASTM	American Society for testing and materials
NaCl	Cloreto de Sódio
BSE	Elétrons retroespalhados
SE	Elétrons secundários

LISTA DE SÍMBOLOS

+	Favorece levemente
++	Favorece moderadamente
+++	Muito favorável
-	Desfavorável
es	Endurecimento secundário
§	Seção
©	Copyright
®	Marca Registrada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	Objetivo	15
3	Revisão bibliográfica	16
3.1	Revestimentos	16
3.1.1	<i>Eletrodeposição</i>	17
3.2.1	<i>Galvanoplastia: uso e processo</i>	19
3.2.2	Processo de galvanização.....	20
4	MEV/EDS.....	23
5	Teste de Salt-Spray	26
6	Materiais e métodos.....	29
6.1	Materiais	29
6.2	Métodos.....	30
6.2.1	Execução da pesquisa.....	30
6.2.2	Preparação metalografica.....	34
7	Resultados e discussão.....	34
7.1	Composição Química.....	34
7.2	Resultados Salt-spray.....	37
8	Conclusão.....	43
9	Sugestões futuras.....	44
10	Referências	46

1 INTRODUÇÃO

O uso de materiais, como um todo, é cada dia mais único para a humanidade. Tendo em mente isso, é cada vez mais necessário usar de proteção para aumentar a vida útil dos materiais metálicos para tentar diminuir o custo de manutenção e troca dos mesmos, além de evitar colapsos em estruturas e maquinários. Com essas problemáticas, é necessário revestir alguns materiais metálicos com outra liga de metal, geralmente de “sacrifício”, menos nobre e mais barato, para aumentar a resistência, geralmente à corrosão do ambiente em que as peças são inseridas, principalmente em ambientes agressivos, como regiões industriais e regiões litorâneas.

Apesar de se usar várias ligas metálicas diferentes para realizar esses revestimentos, principalmente dependendo do tipo de uso, as mais comuns são as ligas metálicas de zinco, sendo elas puras ou adicionadas de algum elemento químico, como o níquel.

A proposta inicial foi trabalhar de forma simples e barata o material, fazendo aumentar sua vida útil sem apresentar corrosões aparentes, no caso do aço, corrosão avermelhada que provoca colapso na estrutura. Assim, foi visado estudar, inicialmente, a diferença da composição química e estrutural de um revestimento de zinco puro e de um revestimento de liga Zinco-Níquel, a qual teoricamente tem 88% de zinco e 12% de níquel, ambos em peso.

A utilização de diversos materiais em adição a liga de zinco visa, principalmente, aumentar o tempo de resistência à corrosão atmosférica do revestimento, porque apesar do zinco já ter um tempo de vida útil muito grande, alguns usos demandam um tempo de vida maior, devido a uso em ambientes mais agressivos como citado anteriormente.

O controle dessa resistência à corrosão não é exato. Porém, há testes realizados nos materiais já revestidos, que podem nos orientar em relação o quão resistente pode ser o material em um ambiente agressivo. O mais utilizado na indústria em geral é o ensaio de nevoa salina ou *salt-spray*, que basicamente é a inserção do material que se deseja testar em um ambiente adverso, com exposição a nevoa salina constante o que aumenta rapidamente a degradação do material. Com o tempo que o material resiste sem apresentar corrosão do substrato (geralmente aço e corrosão de cor vermelha), faz-se uma estimativa do tempo que esse revestimento realmente suporta em campo. Logo, neste trabalho comparamos a resistência de materiais com dois revestimentos diferentes nesse teste e os aspectos após horas determinadas nesse teste, seguindo sempre as normas padrões para o teste.

2 OBJETIVO

Realizar um comparativo entre a resistência à corrosão de revestimentos de zinco com revestimentos de ligas metálicas a base de zinco com adição de níquel, observando a composição química dos revestimentos de modo semi-quantitativo, as possíveis estruturas cristalinas e a resistência à corrosão em teste de névoa salina.

Os objetivos específicos são:

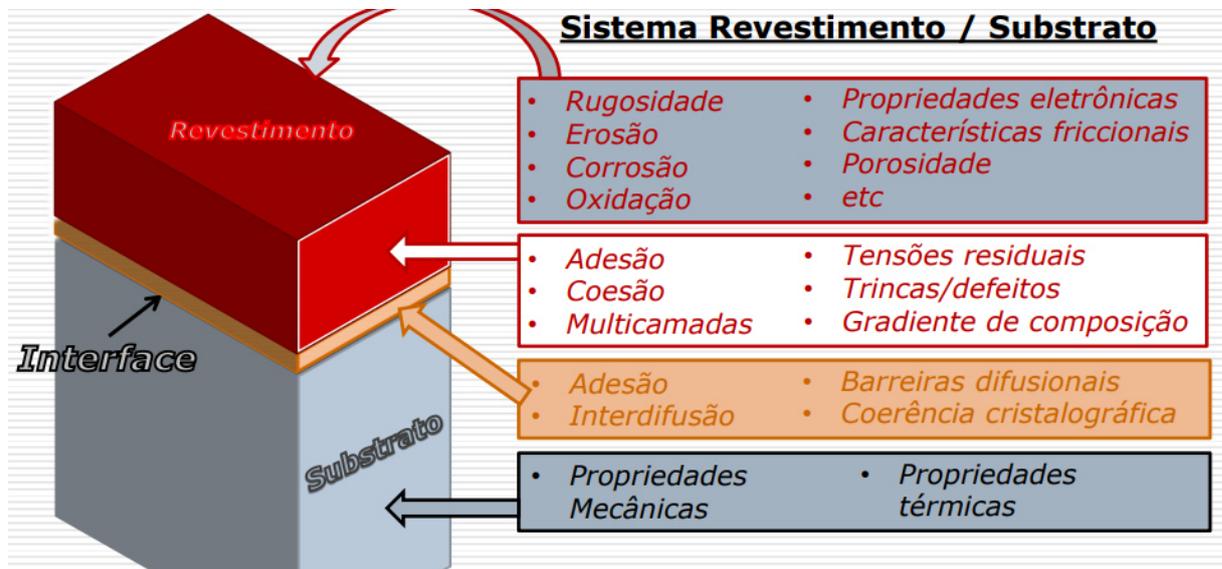
- Observar qual dos revestimentos suporta mais tempo sem apresentar corrosão vermelho no teste de *salt-spray*;
- A composição química dos revestimentos de forma semi-quantitativa por análise de EDS;
- Como a composição química pode mudar a estrutura cristalina do revestimento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.1 Revestimentos

Primeiro, é necessário introduzir o conceito de superfície. Superfície consiste em uma camada que pode variar desde algumas centenas de nanômetros até alguns milímetros sobre um volume de material. As propriedades dos revestimentos não dependem somente do material e do processamento, mas sim do meio ao qual este está exposto^[1].

Figura 01: Estrutura do revestimento/substrato.



Fonte: Kalpakjian, S., Schmid, S.R. , 2000.

Inicialmente, os revestimentos foram criados para tornar os materiais metálicos mais bonitos a olho nu. Mas logo se viu um jeito de se ter uma grande vantagem em tratar da superfície de um material, já que se trata da região mais energética de um material, então é uma região que deve ser “protegida” ou que se deve ter um tratamento especial.

Os primeiros revestimentos datam da Roma antiga, quando os romanos já utilizavam um robusto e primitivo revestimento de zinco sobre as peças do cotidiano, como lanças, escudos, adornos em geral e na construção civil. Com o passar dos anos, foi-se refinando, tanto o modo de revestir os materiais, o quanto os próprios revestimentos[1].

Hoje, com todo esse avanço, há vários tipos de revestimento para diferentes tipos de aplicações, são eles: Tecnologia de superfície, tribologia, tratamento e aplicações. Para cada parte destes usos, há uma aplicação diferente que é requerida para tal[2].

Superfície: Trata das propriedades, divisões, integridade, estrutura, textura e rugosidade da superfície do material, que engloba em si três subdivisões: substrato, interface e revestimento[2].

Tribologia: Trata da ciência que estuda o desgaste da superfície; deste modo a tribologia trata dos desgastes, atrito, abrasão, fricção, lubrificação e demais fenômenos que podem desgastar a superfície do material, seja ele o revestimento ou o próprio substrato do material[2].

Tratamento: São as técnicas utilizadas para tratar a superfície; isso indica que pode haver ou não depósito de material sobre a superfície do substrato. Esses tratamentos podem englobar tratamentos mecânicos, físicos, térmicos e químicos, podendo até mesmo haver mistura entre mais de um desses tratamentos citados. São exemplos de tratamentos de revestimento: retífica, endurecimento, deposição, entre outros[2].

Aplicações: São as mais diversas formas de aplicar, praticamente, os revestimentos, os mais comuns a serem listados são revestimentos para diminuir o desgaste, a oxidação, corrosão do metal base, para fins decorativos e até para microeletrônica[2].

Para este presente trabalho, será usado e falado mais sobre o tratamento de eletrodeposição e galvanização, com a devida aplicação de proteção a corrosão; além disso, foi tratado de falar sobre revestimentos galvanizados e de ligas zinco-níquel e suas condições de trabalho/deposição sobre o aço, que é o material de estudo e trabalho mais utilizado na indústria.

Para aplicação em engenharia, primeiramente é necessário analisar a superfície que será usada, se essa superfície precisa ser lisa ou ter alguma rugosidade, além disso, ainda há de se analisar se a superfície será lubrificada ou seca, e em que temperatura será submetido as peças, visto que é sabido que em altas temperaturas é comum os componentes deslizarem um sobre os outros, além da temperatura das peças que podem variar de temperatura ambiente até altas temperaturas, e por fim, a diferença de carregamento disposto sobre as peças trabalhadas. Sabendo dessa problemática, trabalharemos com o tratamento de eletrodeposição, que nos é útil em grande parte dos dilemas abordados, e depois, falaremos especificamente do revestimento zinco-níquel[2].

3.1.1.1 Eletrodeposição

Eletrodeposição é um processo de blindagem onde os íons metálicos em uma solução são levados a partir de um campo elétrico para revestir o eletrodo, que geralmente é o

substrato que se deseja revestir. O objeto que será revestido é conectado ao polo negativo de uma fonte de energia, funcionando como cátodo no qual ocorrerá a redução do metal na forma de depósito superficial, enquanto o metal que sofre a oxidação deve ser ligado a um polo positivo, o ânodo. Para aumentar essa eficiência, é necessário que haja em solução íons do mesmo metal do ânodo[3].

No processo, as reações não são espontâneas. É necessário fornecer energia elétrica para que ocorra a deposição do metal a partir dos seus íons mediante fornecimento de elétrons (eletrólise). Trata-se, então, de uma eletrodeposição na qual uma corrente contínua é forçada a passar pelos eletrodos e pela solução, fazendo com que o metal que dá o revestimento seja ligado ao polo positivo para promover sua oxidação, repondo na solução os cátions do metal eletrodepositado no objeto condutor ligado ao polo negativo[3].

Esse processo tem algumas utilidades, a mais importante é a proteção à corrosão, porém ele também é útil para melhorar a condutividade, aumentar a soldabilidade, estética, aumentar a dureza superficial[3].

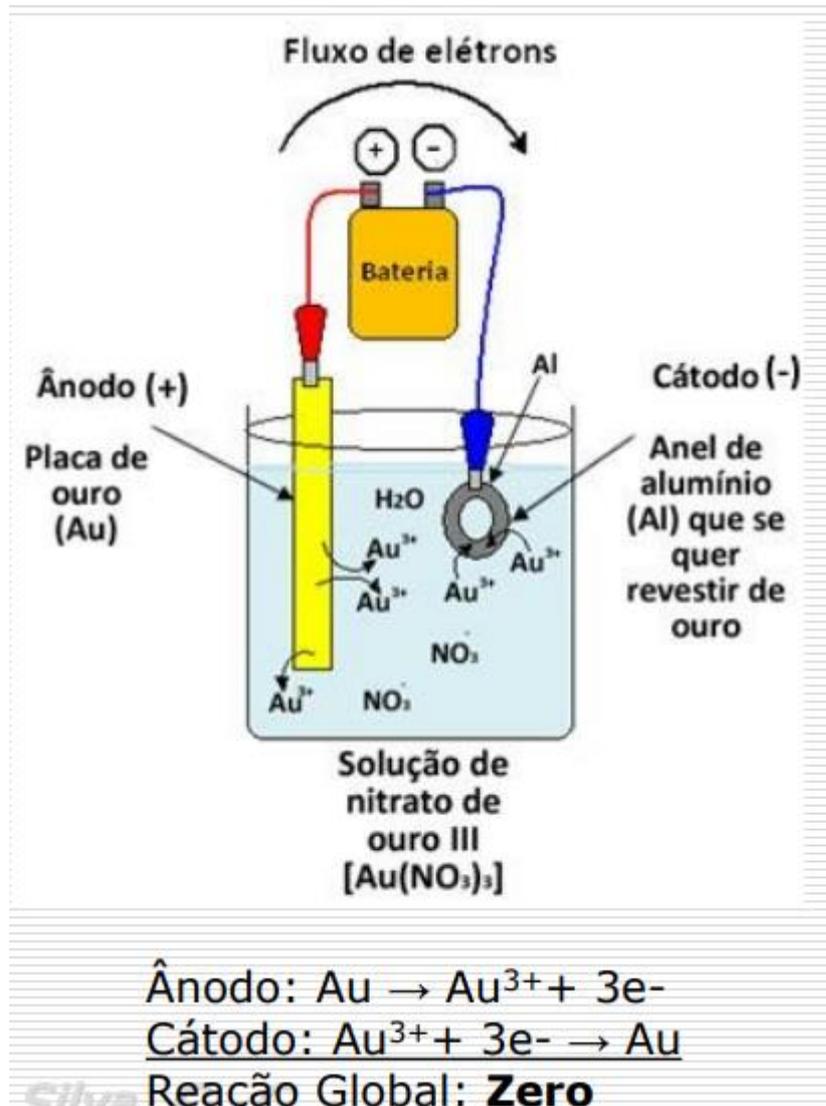
Um exemplo de eletrodeposição muito comum é a douração de um anel de alumínio. Ao banhar de ouro um anel feito de alumínio: O anel será o cátodo ligado ao polo negativo da pilha enquanto no polo positivo (ânodo) deverá haver uma lâmina de ouro[3].

Esses eletrodos podem estar mergulhados numa solução aquosa de um sal de ouro, por exemplo, o Nitrato de ouro (III) $[[Au]](NO_3)_3$. Como há a lâmina, não é necessária uma concentração muito elevada.

Polo negativo (cátodo): $Au^{3+} + 3 e^- \rightarrow Au$ - semi-reação: Redução

Polo positivo (ânodo): $Au \rightarrow Au^{3+} + 3 e^-$ - semi-reação no ânodo: Oxidação

Figura 02: Célula de Douração.



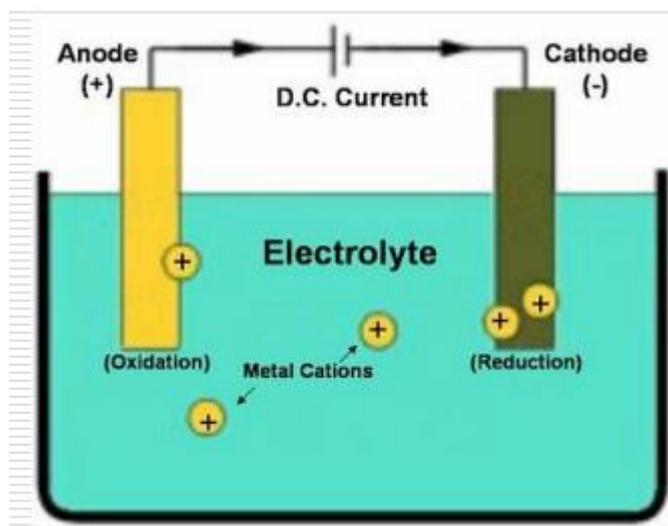
Fonte: Kalpakjian, S., Schmid, S.R. , 2000.

3.2.1.1 Galvanoplastia: uso e processo

O Zinco começou a ser usado na construção desde o Império Romano. A utilização de Zinco como revestimento protetor de estruturas em Ferro, tem a sua origem na Índia e a primeira evidência advém de Armaduras indianas do século XVII existentes no Museu real de armas e armaduras, no seu pólo de Leeds.

O primeiro registro histórico científico de Galvanização ocorreu em 1742 quando um químico Francês, J. P. Malouin apresentou à Royal Society várias experiências envolvendo o revestimento de zinco fundido de peças de aço. No entanto teria que se esperar quase 100 anos até que a primeira patente de Galvanização ser depositada por Stanislaus Modeste Sorel em 1837. O processo de Sorel era bastante parecido ao usado hoje em dia.

Figura 03: Ilustração de eletrodeposição.



Fonte: Kalpakjian, S., Schmid, S.R. , 2000.

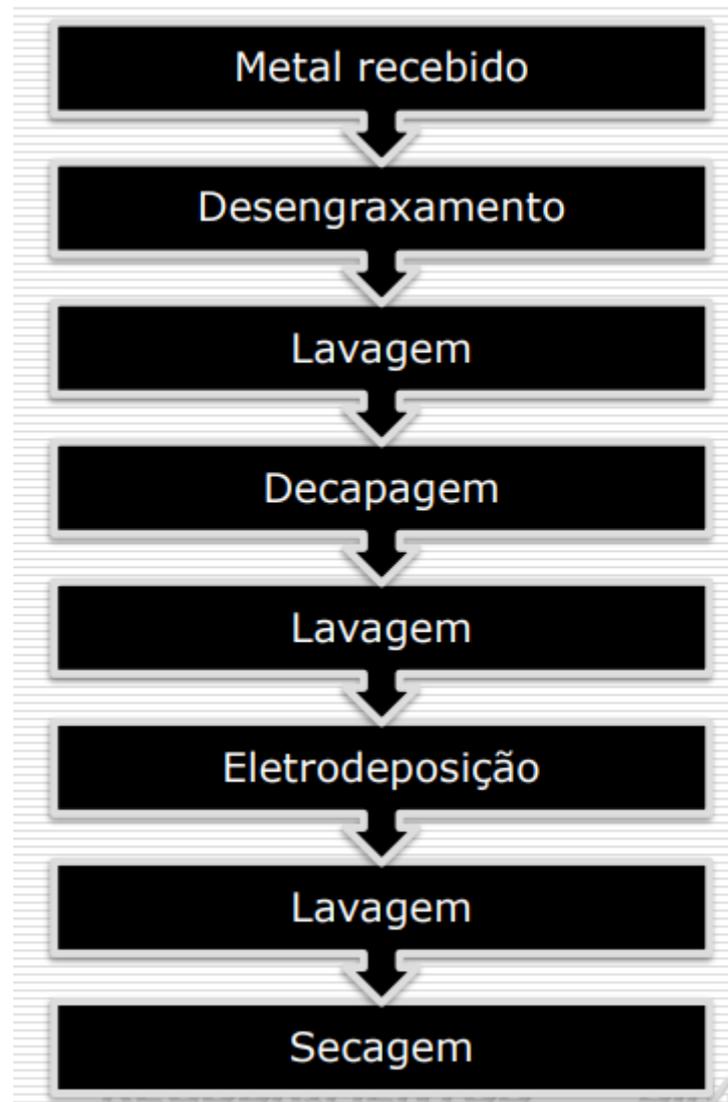
O nome Galvanização provém da Língua Francesa e tem origem no nome do cientista Italiano Luigi Galvani que descobriu o efeito Galvânico em metais e foi usado por Sorel para descrever o mecanismo de proteção do aço por revestimento de Zinco. O termo Galvanização generalizou-se de modo a que hoje em dia significa o revestimento de peças com Zinco ou ligas de Zinco, com a exclusão de outros metais.

O processo de Sorel seria otimizado e a Galvanização generalizou-se no resto do século XIX e XX. Em 1850, o Reino Unido consumia cerca de 10.000 toneladas de Zinco em Ferro Galvanizado. Atualmente e apenas nos Estados Unidos são consumidas anualmente 600.000 toneladas de Zinco em Galvanização.

3.2.2.1 Processo de galvanização

É um processo de revestimento em que a peça/estrutura a proteger é mergulhada num banho de íons de zinco ou de ligas com zinco, como zinco-níquel ou zinco-ferro. O fluxo do processo de Galvanização em geral é o seguinte:

Figura 04: Processo de galvanização



Fonte: Kalpakjian, S., Schmid, S.R. , 2000.

Desengorduramento

Consiste na imersão da peça num banho desengordurante que pode ser alcalino a quente ou ligeiramente ácido. O objetivo é a completa remoção de lixos e outros contaminantes superficiais, como lubrificantes, massas consistentes, marcações de fábrica, etc.

Decapagem Ácida

Após passar por etapas de enxaguamento intermédias, a peça é mergulhada num banho ácido (Ácido sulfúrico a quente ou Ácido clorídrico a frio) que tem por objetivo a remoção total de óxidos (calamina, Ferrugem) presentes na superfície da peça. Após a decapagem a peça é mergulhada em água para neutralizar o seu pH.

Fluxagem

O objetivo da fluxagem é depositar na superfície da peça uma camada de Cloreto de zinco e Cloreto de amônio que se destina a remover os óxidos que se formaram na superfície após a decapagem e impedir a formação de corrosão antes da imersão da peça no banho de zinco. Após a fluxagem, a peça pode ou não ser secada.

Banho de Zinco

As peças são mergulhadas no banho de íons de zinco com os ânodos de zinco para manter a concentração de zinco no banho. Após isso, é acionado a corrente contínua do processo e começa a deposição sobre os catodos, após cerca de uma hora, dependendo dos parâmetros do banho, o processo é interrompido e as peças passam por um selante e vão para a secagem e em seguida já estão prontas para uso. A galvanoplastia de zinco é normalizada pela norma EN ISO 2081:2008 - Metallic and other inorganic coatings; Electroplated coatings of zinc with supplementary treatments on iron or steel.

Revestimento Zinco-Níquel

O Com o aumento gradual das exigências contra os efeitos da corrosão, iniciou-se o desenvolvimento de uma nova liga, o revestimento zinco níquel, para assim satisfazer os níveis mais altos de resistência à corrosão. O revestimento zinco níquel oferece um excelente poder de penetração e camada, produzindo ligas de camadas isentas de tensões, podendo ser processadas em tambor rotativo ou em gancheiras.

O revestimento zinco níquel é aplicável para diversos segmentos, entre eles automotivo e petroquímico. Na área automotiva uma das especificações utilizada é de revestimento zinco níquel trivalente incolor com selante com 8 microns mínimo de espessura. O revestimento zinco níquel é utilizado em peças com necessidade de alta resistência à corrosão.

Em teste de corrosão em câmara de *Salt-Spray*, a especificação acima atinge 240 h sem corrosão branca e 720 h sem corrosão vermelha. Na área petroquímica em geral é utilizado o zinco-níquel amarelo (hexavalente) com camada de 8 microns mínimo com selante ou não. Em geral é aplicado para parafusos, estojos, porcas, arruelas, anéis de vedação. O revestimento zinco níquel muito utilizado em instalações próximas ao mar, onde o ambiente é muito corrosivo devido à névoa salina.

Normalmente as especificações para área petroquímica contempla o processo de alívio de tensões e de desidrogenação. Para atender à estas especificações a Artec possui estufa adequada com calibração periódica de seus controladores de temperatura e levantamento térmico anual conforme norma API 6 A. Anualmente pode-se fazer homologações do revestimento zinco-níquel através de ensaio de corrosão de 168 h UV + 168 h SS, conforme norma ASTM D 5894.

4. MEV/EDS

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial da amostra. Além de avaliar os aspectos topográficos, essa técnica também é útil para verificar a composição e outras características do material que compõe as amostras[9].

Em meados do século XIX, os microscopistas haviam aceitado que não era possível resolver estruturas de menos de meio micrômetro com um microscópio óptico por causa da fórmula de Abbe, mas o desenvolvimento do tubo de raios catódicos estava prestes a mudar como olhavam para as coisas usando elétrons em vez de luz. Heinrich Hertz sugeriu que os raios catódicos eram uma forma de movimento ondulatório e Weichert, em 1899, descobriu que esses raios poderiam ser concentrados em um pequeno ponto pelo uso de um campo magnético axial produzido por um solenoide comprido. Mas foi somente em 1926 que Busch mostrou teoricamente que um solenoide curto converge um feixe de elétrons da mesma maneira que o vidro pode convergir a luz do Sol, que uma comparação direta foi feita entre feixes de luz e de elétrons. Busch provavelmente deveria, portanto, ser conhecido como o pai da ótica eletrônica[9].

Em 1931, os engenheiros alemães Ernst Ruska e Maximillion Knoll tiveram sucesso na ampliação e na imagem eletrônica. Este foi, em retrospecto, o momento da invenção do microscópio eletrônico, mas o primeiro protótipo foi realmente construído por Ruska em 1933 e foi capaz de resolver a 50 nm. Embora fosse primitivo e não fosse adequado para uso prático, Ruska foi reconhecido cerca de 50 anos ao receber o prêmio Nobel de Física. O primeiro microscópio eletrônico comercialmente disponível foi construído na Inglaterra pelo Metropolitan Vickers para o Imperial College, em Londres, e foi chamado de EM1

(microscópio eletrônico) embora nunca tenha ultrapassado a resolução de um bom microscópio óptico. Na Universidade de Toronto, em 1938, Eli Franklin Burton e os alunos Cecil Hall, James Hillier e Albert Prebus construíram o primeiro microscópio eletrônico no Novo Mundo. Este foi um instrumento eficaz e de alta resolução, cujo design levou ao que ficou conhecido como a gama de microscópios muito bem-sucedidos da Radio Corporation of America (RCA)[9].

Fundamentos do MEV

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura consiste na utilização de um feixe de elétrons, guiado por um sistema de bobinas de deflexão, que "varre" a superfície da amostra ponto a ponto e transmite o sinal do detector a uma tela catódica. A varredura é sincronizada com aquela do feixe incidente^[10].

A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Em seguida, é focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas[10].

O feixe, ao interagir com a amostra, produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação, no qual os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidas são utilizados para formar as imagens^[10].

As partículas e/ou as ondas eletromagnéticas resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra retornam à superfície da amostra e atingem o detector, sendo assim detectados. A resolução espacial depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são por ele capturadas.

A imagem resulta da amplificação de um sinal obtido a partir da interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Entre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção de imagens são aqueles originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados, sendo que os elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários[10].

Formação e interpretação da imagem

Utilizar um microscópio eletrônico de varredura (MEV) para analisar quaisquer tipos de materiais e amostras biológicas requer a compreensão de diversos parâmetros originados na interação do feixe de elétrons com o objeto a ser analisado. Ou seja, a interação elétron-amostra é fundamental para que seja possível interpretar diversos dados que serão produzidos a partir desse fenômeno, por exemplo: potencial eletrostático, composição e topografia. Por fim, a interpretação depende da compreensão dos fenômenos físicos envolvidos nessas interações[10].

Quando o feixe primário interage com a amostra, os elétrons perdem energia por dispersão e absorção em um volume em forma de gota, conhecido como volume de interação, o qual se estende de menos de 100 nm até em torno de 5 μm para dentro da superfície da amostra. O tamanho do volume de interação depende da energia dos elétrons, do número atômico dos átomos da amostra e da densidade da amostra. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra resulta na emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios X Bremstrahlung, raios X característicos, radiação eletromagnética na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta, fônons além de causar aquecimento da amostra[11].

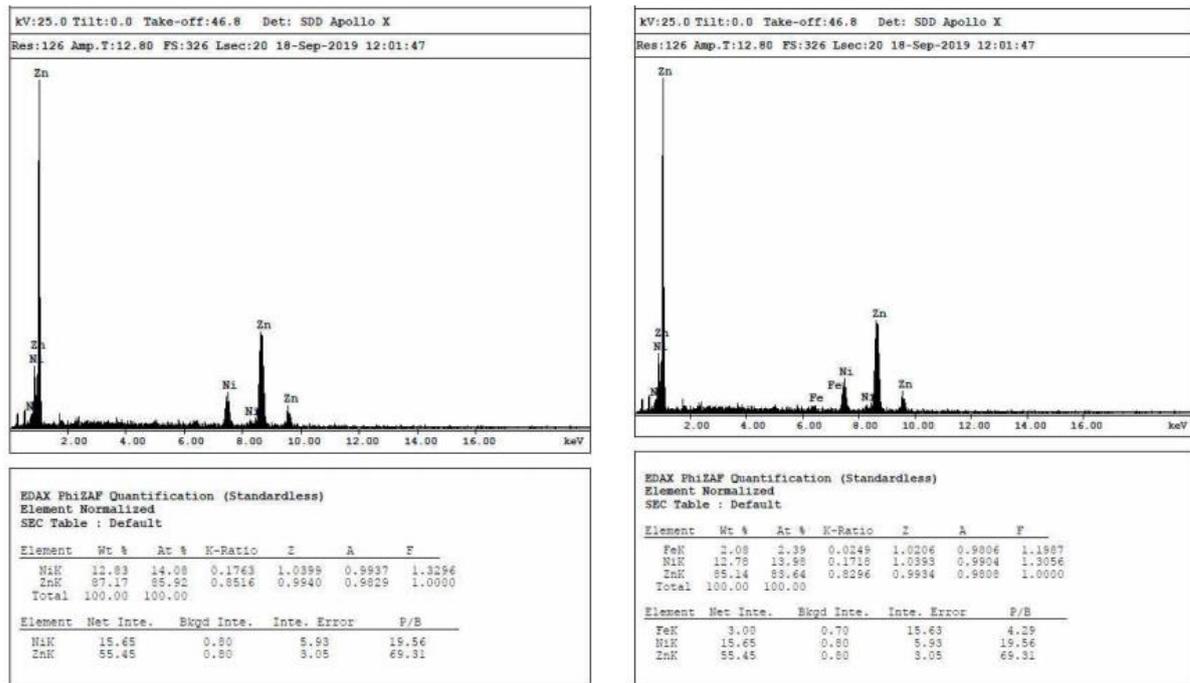
EDS (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia)

Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX ou EDS) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raio X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Suas capacidades de caracterização são devidas em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento[12].

Os quatro componentes primários do EDS são:

- A fonte de excitação (feixe de elétrons ou feixe de raios-X)
- O detector de Raios-X
- O processador de pulso
- O analisador

Figura 05: Gráfico gerado por leitura de EDS



Fonte: próprio autor, 2020.

A excitação de feixe de elétrons é usado em microscópios eletrônicos, microscopia de varredura eletrônica (SEM) e microscopia de varredura de transmissão eletrônica (STEM). A excitação por feixe de raios-X é usado em espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF). Um detector é usado para converter a energia dos raios-x em sinal de voltagem; esta informação é enviada a um processador de pulso que mede os sinais e passa para o analisador para apresentar os dados e análise. O detector mais comum usado é o detector Si(Li) resfriado a temperaturas criogênicas com nitrogênio líquido. Agora, os novos sistemas são frequentemente equipados com detectores com desvio de silício (SDD) com sistemas com resfriamento Peltier.

5. Teste de Salt-Spray ou Névoa Salina

O teste de salt-spray (ou teste de névoa salina) é um método de teste de corrosão padronizado e popular, usado para verificar a resistência à corrosão de materiais e revestimentos de superfície. Normalmente, os materiais a serem testados são metálicos (embora rochas, cerâmica e polímeros também possam ser testados) e acabados com um

revestimento de superfície que se destina a fornecer um grau de proteção contra corrosão ao metal subjacente[13].

O teste de pulverização salina é um teste de corrosão acelerada que produz um ataque corrosivo às amostras revestidas, a fim de avaliar (principalmente comparativamente) a adequação do revestimento para uso como acabamento protetor. O aparecimento de produtos de corrosão (ferrugem ou outros óxidos) é avaliado após um período de tempo pré-determinado. A duração do teste depende da resistência à corrosão do revestimento; geralmente, quanto mais resistente à corrosão for o revestimento, mais longo será o período de teste antes do aparecimento de corrosão ou ferrugem[13].

O teste de névoa salina é um dos testes de corrosão mais difundidos e consagrados. ASTM B117 foi o primeiro padrão de spray salino internacionalmente reconhecido, publicado originalmente em 1939. Outros padrões relevantes importantes são ISO 9227, JIS Z 2371 e ASTM G85[13].

Aplicação

O teste de spray de sal é popular porque é relativamente barato, rápido, bem padronizado e razoavelmente repetível. Embora possa haver uma correlação fraca entre a duração no teste de névoa salina e a vida útil esperada de um revestimento em certos revestimentos, como aço galvanizado por imersão a quente, este teste ganhou popularidade mundial devido ao baixo custo e resultados rápidos. A maioria das câmaras de pulverização salina hoje em dia NÃO está sendo usada para prever a resistência à corrosão de um revestimento, mas para manter os processos de revestimento, como pré-tratamento e pintura, galvanoplastia, galvanização e semelhantes, em uma base comparativa. Por exemplo, componentes pré-tratados + pintados devem passar 96 horas Neutral Salt Spray, para serem aceitos para produção. O não atendimento a este requisito implica em instabilidade no processo químico do pré-tratamento, ou na qualidade da tinta, que deve ser resolvida imediatamente para que os próximos lotes tenham a qualidade desejada. Quanto mais longo o teste de corrosão acelerada, mais tempo o processo permanece fora de controle e maior é a perda na forma de lotes não conformes. A principal aplicação do teste de névoa salina é, aferir resistência à corrosão . Mais comumente, o tempo necessário para que os óxidos apareçam nas amostras em teste é comparado às expectativas, para determinar se o teste foi aprovado ou reprovado. Por esse motivo, o teste de névoa salina é mais frequentemente implantado em uma função de auditoria de qualidade, onde, por exemplo, pode ser usado para verificar a

eficácia de um processo de produção, como o revestimento de superfície de uma peça metálica. O teste de névoa salina tem pouca aplicação na previsão de como os materiais ou revestimentos de superfície resistirão à corrosão no mundo real, porque ele não cria, replica ou acelera as condições corrosivas do mundo real. O teste de corrosão cíclica é mais adequado para isso[13].

Equipamento de teste

O aparelho para teste consiste em uma cabine / câmara de teste fechada, onde uma solução de água salgada (5% NaCl) é atomizada por meio de bico (s) de pulverização usando ar pressurizado. Isso produz um ambiente corrosivo de névoa densa de água salgada (também conhecida como névoa ou spray) na câmara, de modo que as amostras de teste expostas a esse ambiente estão sujeitas a condições severamente corrosivas. Os volumes das câmaras variam de fornecedor para fornecedor. Se houver um volume mínimo exigido por um padrão de teste de névoa salina em particular, isso será claramente declarado e deverá ser cumprido. Há um consenso histórico geral de que câmaras maiores podem fornecer um ambiente de teste mais homogêneo[13].

Figura 06: Máquina de Salt-spray



Fonte: próprio autor, 2020.

Variações nas soluções de teste de névoa salina dependem dos materiais a serem testados. O teste mais comum para materiais à base de aço é o teste Neutral Salt Spray

(frequentemente abreviado para NSS), que reflete o fato de que este tipo de solução de teste é preparado para um pH neutro de 6,5 a 7,2. Os resultados são representados geralmente como horas de teste em NSS sem aparecimento de produtos de corrosão (por exemplo, 720 h em NSS de acordo com ISO 9227). Soluções sintéticas de água do mar também são comumente especificadas por algumas empresas e padrões. Outras soluções de teste têm outros produtos químicos adicionados, incluindo ácido acético (muitas vezes abreviado para ASS) e ácido acético com cloreto de cobre (frequentemente abreviado para CASS) cada um escolhido para a avaliação de revestimentos decorativos, tais como cobre-níquel-cromo galvanizado, cobre-níquel galvanizado ou alumínio anodizado. Essas soluções de teste acidificadas geralmente têm um pH de 3,1 a 3,3.

Algumas fontes não recomendam o uso de gabinetes de teste ASS ou CASS alternadamente para testes NSS, devido ao risco de contaminação cruzada. Alega-se que uma limpeza completa do gabinete após o teste CASS é muito difícil. A ASTM não aborda esse problema, mas a ISO 9227 não o recomenda e, se for para ser feito, preconiza uma limpeza completa. Embora a maioria dos testes de névoa salina sejam contínuos, ou seja; as amostras em teste são expostas à geração contínua de névoa de sal durante toda a duração do teste, algumas não requerem tal exposição. Esses testes são comumente referidos como testes de névoa salina modificados. ASTM G85 é um exemplo de um padrão de teste que contém vários testes de pulverização salina modificados que são variações do teste básico de pulverização salina[13].

6. Materiais e métodos

6.1 Material

O material de estudo foi obtido pelo próprio autor, através da empresa o mesmo estagiava. O material consiste em uma peça de aço carbono SAE 1020 revestidas com 2 diferentes materiais: Peças de aço revestida totalmente de Zinco e peças de aço revestidas com a liga Zinco-Níquel.

A camada de revestimento de cada amostra está, aproximadamente, no intervalo de 8 μm a 14 μm de espessura.

Tabela 01: Material utilizado no trabalho.

<i>Material</i>	<i>Tipo de revestimento</i>
Terminal de corrente de aço SAE 1020	Zincado branco (zinco puro) 88% Zinco – 12% níquel (Zinco-Níquel)

Fonte: Próprio autor, 2021

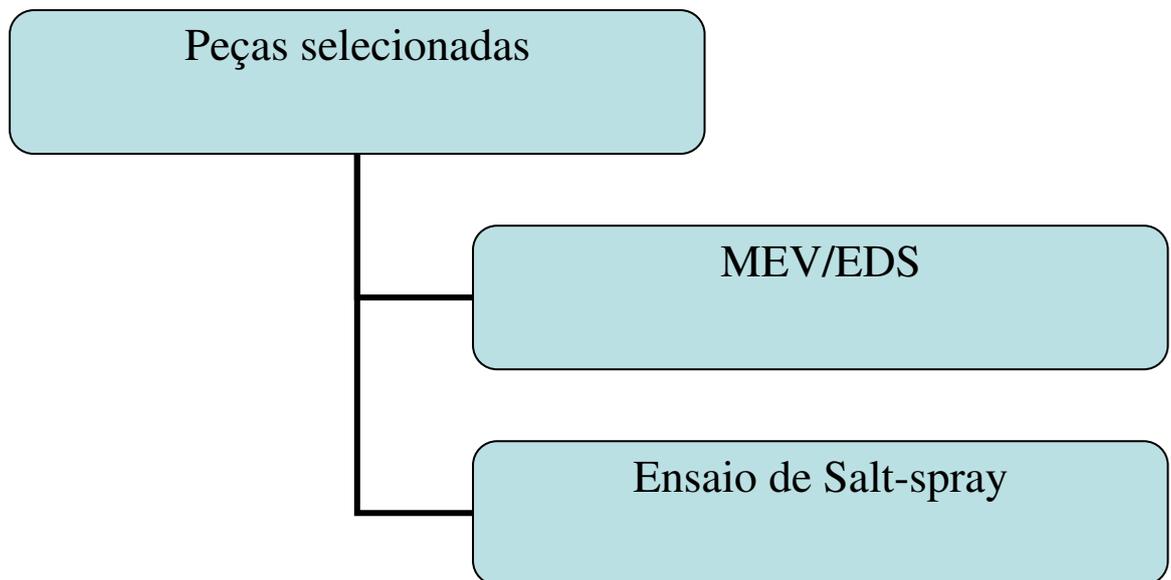
6.2 Métodos

6.2.1 Execução da pesquisa

O projeto foi dividido em duas partes. A primeira consistiu-se em analisar a composição química das amostras de forma semi-quantitativa dos elementos presente nos revestimentos das amostras através de EDS, verificando-se a integridade da superfície das amostras.

A segunda parte, foram realizados testes de *salt-spray* nos corpos de provas pela norma NRB 8094, a qual é baseada na norma norte-americana ASTM B117, na qual esperou-se observar a resistência à corrosão das amostras, tanto as revestidas de zinco puro, quanto as revestidas de liga zinco-níquel. Como mostra a figura 07 a seguir.

Figura 07: Fluxograma do planejamento e prática laboratorial.



Fonte: Próprio autor, 2021.

As peças separadas para o ensaio de EDS foram retiradas de um lote de 80 mil exemplares, das quais foram separadas inicialmente 360 peças aleatoriamente. Destas 360 peças separadas, foi feita uma segunda amostragem, visando os testes a serem realizados para este trabalho. Assim, 15 peças foram selecionadas, das quais 5 se destinaram ao ensaio de EDS para composição química e integridade da superfície. E as outras 10 amostras restantes foram selecionadas para o teste em câmara em névoa salina. Essa amostragem é baseada na NBR 5426, o qual as imagens vão estar dispostas a seguir, e segue o NQA, que é um fator para reprovação, de 0.65. Sendo assim, essa amostragem é validada de acordo com a norma descrita e com os procedimentos nela existentes. Como é mostrado nas tabelas a seguir:

Tabela 02: Tabela de amostragem estatística da NBR 5426.

Anexo 1

Tabela de Amostragem		
Lote		Nível de inspeção especial
Início	Fim	Nível de inspeção especial1
0	150	B
151	500	F
501	1200	G
1201	10000	J
10001	35000	K
35001	500000	M

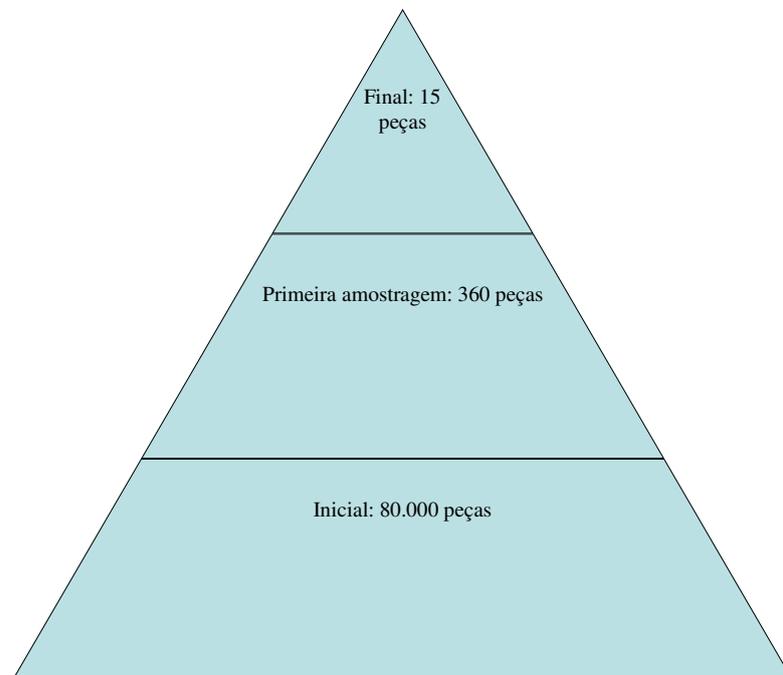
Fonte: NBR 5426, 2021.

Tabela 03: Tabela de tolerância da NBR 5426.

NQA								
Código	Quantidade da amostra	0.025	0.04	0.1	0.15	0.25	0.4	0.65
		AC RE						
A	2	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
B	3	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
C	5	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
D	8	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
E	13	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
F	20	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
G	32	↓	↓	↓	↓	↓	01	01
H	50	↓	↓	↓	↓	01	↑	↓
J	80	↓	↓	↓	01	↑	↓	12
K	125	↓	↓	01	↑	↓	12	23
L	200	↓	↓	↑	↓	12	23	34
M	315	↓	01	↓	12	23	34	56
N	500	01	↑	12	23	34	56	78

Fonte: NBR 5426, 2021.

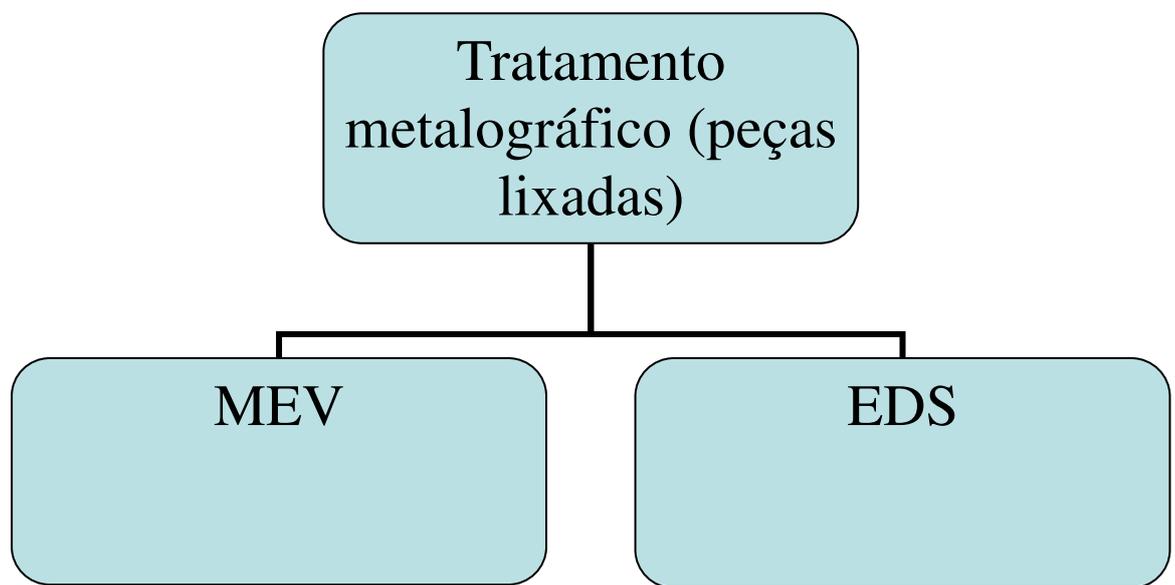
Figura 08: Fluxograma da amostragem das peças selecionadas.



Para o teste de EDS, as peças foram separadas e preparadas para serem enviadas para um laboratório localizado em São Paulo. Ao chegar no laboratório, as peças foram cortadas

em serra fita, de modo que o revestimento próximo ao corte não fosse perdido. Após isso, as amostras já cortadas foram lixadas em lixas d'água para metais da granulometria 80 até a granulometria 600. Em seguida, as amostras, agora lixadas e secas, foram levadas para a análise em MEV, o qual havia um detector EDS acoplado ao equipamento. Logo as imagens da superfície do material são a captação do MEV dos BSE e dos SE, e a análise química semi-quantitativa do EDS são feitas pela captação dos raio-X pelo equipamento.

Figura 09: Fluxograma de MEV/EDS.

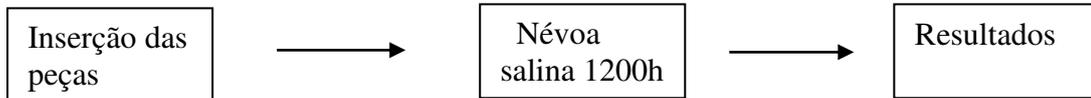


Fonte: próprio autor, 2021.

As 10 peças restantes do material a ser analisado foram colocadas para ensaio em névoa salina. Utilizando a câmara de teste para corrosão por *salt-spray*, a qual utilizou-se a norma NBR 8094 que é equivalente a norma norte-americana ASTM B117, a qual diz que as peças são colocadas na diagonal, em uma inclinação de 45° para não haver acúmulo de líquido ou sal em regiões específicas das amostras e, assim conseqüentemente, haver uma maior área de contato e exposição das amostras a serem testadas. A solução para produzir a névoa salina é uma solução de cloreto de sódio (NaCl) com proporção de 1 quilograma deste sal a cada 20 litros de água desmineralizada, mantendo sempre a temperatura a 25° Celsius e a pressão de 1 bar, ou seja, CNTP (condições normais de temperatura e pressão). O tempo de exposição direta e total das amostras foram de 1200 horas, afim de no final do teste, conferir a

integridade física das amostras para confirmar a resistência do revestimento a intempéries e se protege o metal base.

Figura 10: Fluxograma do ensaio de *salt-spray*



6.2.2 Preparação metalográfica

As amostras foram lixadas em lixas de 80, 100, 240, 340, 400, 600 mesh, lavadas com água, borrifadas com álcool e secadas com o uso de um secador. Depois foram guardadas até os testes em MEV/EDS serem realizados.

7. Resultado e discussão.

Como falado anteriormente, foram separadas 15 amostras do material, sendo 5 enviadas para fazer análise de MEV/EDS e 10 ficaram conosco para ser feito teste de *salt-spray*.

7.1 Composição química

A tabela 02 mostra os resultados conseguidos através da análise de EDS das 5 amostras enviadas para estudo. Segundo o fabricante do material, a distribuição de massa era para ser $88\% \pm 1$ de Zinco e $12\% \pm 1$ de Níquel no revestimento das amostras. Como vemos, os valores divergem um pouco da faixa percentual que o fabricante informa, com média de 86,69% em Zinco e 13,31% de Níquel. Porém, como veremos nos resultados do teste de *salt-spray*, essa pequena variação, não influi no resultado do teste realizado. Também foi feito

EDS nas peças com revestimento de Zinco puro, porém, todas deram aproximadamente 100% de Zinco, então, adotou-se que o revestimento é realmente Zinco puro, apesar de ter alguns percentuais bem pequenos de impurezas.

Tabela 04: Composição química feita por EDS das amostras.

<i>Número da Amostra</i>	<i>% em massa Zinco</i>	<i>% em massa Níquel</i>
1	87,17	12,83
2	88,13	11,87
3	85,74	14,26
4	86,23	13,77
5	86,17	13,83

Fonte: próprio autor, 2021.

Pela literatura, o revestimento de liga zinco-níquel tem performance satisfatória quando a concentração de níquel é em torno de 14% p/p.. Em média, os resultados obtidos estão bem próximos desse valor citado pela referência utilizada, como pode ser visto da tabela 1. O que também coincide com o valor que o fornecedor estima ter no revestimento, pois, o mesmo diz que a faixa de níquel no revestimento está entre 11% e 13%.

Já para o revestimento de zinco puro, a concentração não influi na resistência a corrosão, pois o recobrimento é quase 100% zinco, então, segundo a referência, a melhor maneira de aumentar a proteção é aumentando a espessura da camada de zinco. Porém, segundo a referência[14], há um limite da espessura a qual não há mais influência a partir daquele ponto para aumento da proteção. Nas amostras, a camada de 10 μm de zinco branco é o requisito medido e que foram coletados nos resultados obtidos.

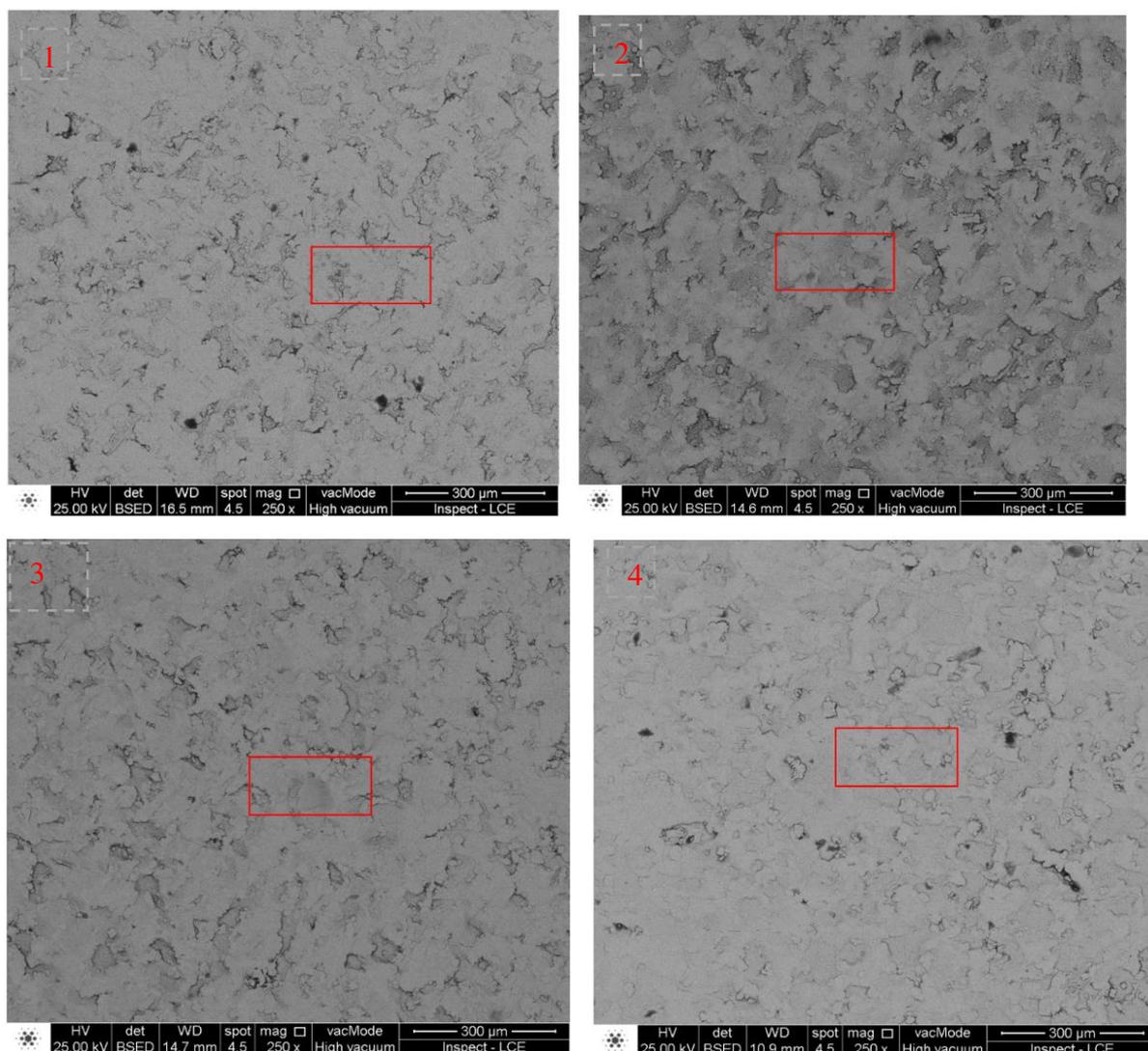
Gráfico 01: Composição química feita por EDS das amostras.



Fonte: próprio autor, 2021

Também foram feitas imagens das superfícies das amostras, para verificar a rugosidade superficial, a integridade e a homogeneidade da superfície das amostras analisadas. Percebe-se que há uma alta rugosidade superficial nas amostras, talvez decorrente do tempo de armazenamento e transporte, a superfície do material já comece a reagir com o ambiente, ou seja, princípio da criação de óxidos sobre a superfície do material, porém de maneira muito discreta, com a aparição de manchas, possivelmente advinda de alguma marca do processo de eletrodeposição.

Figura 11: Imagem das superfícies das amostras em MEV. As partes 1 e 4 são imagens de revestimento zinco-níquel e as imagens 2 e 3 são de revestimento Zinco puro. Percebe-se a diferença da rugosidade da superfície.



Fonte: próprio autor, 2021

7.2 Teste de *salt-spray*

As amostras de zinco puro que foram expostas ao teste de névoa salina tiveram um bom desempenho, comparado ao tempo que a literatura relata que elas suportariam no ensaio, como mostra as imagens a seguir. Teoricamente, após 48 horas começariam a surgir corrosões do substrato, ou seja, corrosão vermelha. E tais efeitos visuais só foram aparecer após 60

horas de teste decorridos. Lembrando que a mesma literatura diz que a estrutura cristalina dos revestimentos de Zinco puro é hexagonal compacta.

Figura 12: Terminais de Zinco branco após ensaio de *salt-spray* 48 horas de ensaio.

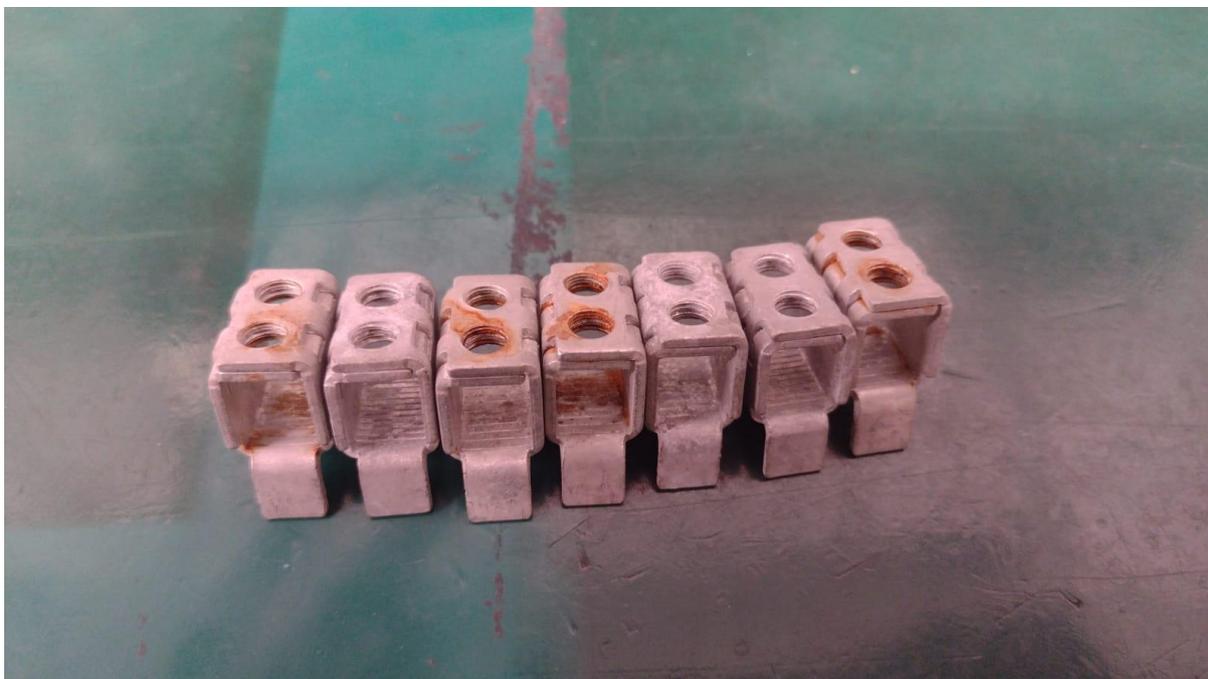


Fonte: próprio autor, 2021.

Com um intuito de ver o limite que os terminais de zinco branco aguentariam para traçar um paralelo com os terminais revestidos de zinco-níquel, deixou-se mais terminais dentro da câmara e verificou-se com quanto tempo surgiria corrosão vermelha. Após 60 horas de ensaio, começou a surgir corrosão vermelha nos terminais revestidos de Zinco branco e o teste neles foi interrompido. Logo, o limite de tempo em câmara de névoa salina para as amostras desse trabalho foi de 60 horas de exposição direta seguindo a norma NBR 8094. As imagens do material com corrosão vermelha estão na imagem abaixo. Provavelmente, isso se deve a espessura da camada de zinco, que é apenas de 10 μm , que segundo a referência[15], caso essa camada de revestimento fosse um pouco mais espessa, provavelmente os resultados do teste de *salt-spray* seriam diferentes, e as peças conseguiriam passar mais tempo expostos no teste de nevoa salina. Porém, isso poderia aumentar um pouco o custo do produto, pois demandaria mais material para deposição e mais tempo de processo. Logo, para a utilização do material e as normas especificadas, o material está atendendo bem os requisitos apenas

com a espessura dita anteriormente.

Figura 13: Terminais de corrente zincado branco após 60 horas de teste em câmara de *salt-spray*.



Fonte: Próprio autor, 2021.

A figura 14 mostra os terminais de corrente revestido de zinco-níquel após o término do ensaio, que eram de 1200 horas em exposição direta em névoa salina pela NBR 8094. Vale a pena notar que quase não há a presença de corrosão branca no material, o que indica que ele suportaria mais tempo se continuasse exposto a essa condição. Vale salientar também que, segundo a literatura[17], a estrutura dessa liga é chamada de fase γ , que aparece durante a deposição da liga nas temperaturas de 10°C até 40°C, essa fase difere da fase encontrada no zincado branco. Pelos resultados de EDS e do teste de salt-spray, há uma ratificação do que é descrito na literatura[17], já que as amostras suportaram o tempo de teste necessário, então vê-se que foi formada a estrutura cristalina γ (Cúbica de Face Centrada).

Dito isso, observou-se que, diferente dos revestimentos zincado branco, o zinco níquel mantém por muito tempo sua aparência, sem o aparecimento da corrosão branca característica do zinco, talvez isso se deva pela diferente forma da estrutura cristalina, que deve mudar a forma de corrosão, logo que a diferença entre elas é bem evidente, sendo a do zinco-níquel essa fase γ e a de zincado branco ser hexagonal compacta. Lembrando que ambos têm o mesmo princípio de proteção que é revestimento de sacrifício.

Figura 14: Terminal revestido de liga Zinco-níquel após 1200 horas de teste em câmara de névoa salina.



Fonte: Próprio autor, 2021.

Porém, analisando outras peças de zinco-níquel, algumas apresentaram corrosão vermelha sem apresentar corrosão branca primeiro. Caracteristicamente, antes da peça revestida de zinco-níquel apresentar corrosão vermelha, ela apresenta corrosão branca por causa da proteção do zinco, após toda a camada se corroída, começa o substrato, mas algumas peças, como serão mostrado nas imagens, mostraram corrosão vermelha antes da corrosão branca. Investigando junto a literatura, esse fenômeno se explica devido a 2 possíveis motivos: o primeiro é que algumas partes do material, principalmente juntas e roscas, tem maior dificuldade de depositar o revestimento, e por isso, com pouco material depositado e ser uma área mais “energética”, há uma maior facilidade de haver corrosão direto no substrato. O outro fator, segundo a literatura^[17], é que durante a eletrodeposição da liga de revestimento, a temperatura da região depositada estiver acima de 60°C, há a deposição de uma fase diferente

da fase γ , há a deposição na superfície do material de uma fase α , fase essa que tem uma resistência a corrosão menor que a γ , isso foi evidenciado por esse teste prático.

Figura 15: Terminal revestido de liga Zinco-níquel após 300 horas de teste em câmara de névoa salina apresentando corrosão vermelha antes da corrosão branca.



Fonte: Próprio autor, 2021.

Traçando um paralelo entre os materiais revestidos de zinco puro e revestidos com a liga zinco-níquel, possuem diferenças acentuadas. Além da composição química, com a diferença de mais de 12% de níquel na composição, vimos através dos artigos da literatura, que essa quantidade de níquel modifica a estrutura cristalina do material, o que modifica a sua principal característica: proteção a corrosão.

Essa modificação da estrutura de hexagonal compacta para fase γ , faz com que a resistência a corrosão pule de 60 horas de exposição direta no teste de *salt-spray* para mais de 1200 horas, isso é um ganho de 2000% na durabilidade. Isso dá uma vantagem de usar aço em ambientes mais agressivos, o que diminui o custo com material de base, porém eleva um pouco o gasto com o refinamento do revestimento. E esse ganho de durabilidade se dá, segundo K. R. BALDWIN; M. J. ROBINSON; C. J. E. SMITH, a taxa de corrosão do zinco puro ser 10 vezes maior que a do zinco-níquel nas condições do teste de *salt-spray*, e que com o avanço do teste de nevoa salina, o zinco é dissolvido preferencialmente. No revestimento de zinco-níquel, o avanço do teste torna o revestimento mais nobre, que é o que atribui esse primeiro consumo de zinco.

Logo, para usos mais comuns, as peças galvanizadas, ou seja, revestidas com zinco puro ainda são mais usadas que as peças zinco-níquel, que são usadas para condições adversas ou serviços que exijam maior rigor em qualidade.

8. Conclusão.

Com base nos resultados experimentais, e no que foi proposto para o presente trabalho, é possível dizer pelo comparativo dos resultados apresentados que os revestimentos de liga zinco-níquel tem uma resistência à corrosão maior que os revestimentos de zinco puro, os quais ficaram evidenciados a partir dos testes de névoa salina das amostras em questão.

Em comparação no teste de *salt-spray*, as peças revestidas apenas de zinco, suportam até 60 horas de exposição direta sem apresentar corrosão vermelha característica do substrato de aço, enquanto as peças revestidas de Zinco-níquel resistiram mais de 1200 horas no mesmo teste, sendo a diferença discrepante entre ambas. Sendo a diferença entre os dois casos a composição de níquel, que giram em torno de 13% nas amostras de acordo com os resultados de EDS, e pelos artigos usados como base, também há diferença na estrutura cristalina dos revestimentos, sendo a do zinco puro estrutura hexagonal compacta e a do zinco-níquel algo como cúbica de face centrada.

Logo, conclui-se que a composição química faz diferença na resistência a corrosão do revestimento, essa adição de níquel pode aumentar essa resistência mudando a estrutura cristalina do revestimento, o que torna viável o seu uso em ambientes marítimos e litorâneos.

9. Sugestões Futuras.

De acordo com a literatura, pode-se fazer análises de DRX e textura do material, e aliado a programas de simulação computacional, saber como ocorre a proteção do substrato e como funciona o sistema de corrosão e proteção dos revestimentos a base de liga metálica Zinco-Níquel. Também pode-se fazer uma análise junto a primeira, e assim traçar uma estimativa de quanto tempo o revestimento suporta em qualquer tipo de ambiente, sendo eles agressivos ou não.

Sugere-se também um estudo minucioso de como a composição química e a variação da quantidade de Níquel na liga zinco-níquel influencia na resistência à corrosão do revestimento, fazendo assim mais testes de *salt-spray* em amostras revestidas com revestimento zinco-níquel com diferentes composições.

REFERÊNCIAS

1. Kalpakjian, S., Schmid, S.R. **Manufacturing Engineering and Technology**. Prentice Hall, 4th Ed., New Jersey, 2000.
2. Budinski, K.G. **Surface Engineering for Wear Resistance**. Prentice Hall, New Jersey, 1988.
3. ABCEM - Associação Brasileira de Construção Mecânica: "O que é galvanização a fogo (zincagem por imersão a quente)", acessado em 24 de agosto de 2021 às 16:17.
4. Stallybrass, Helen B. (30 de setembro de 1999). «Zinc coatings of indian plate and mail armour» (em inglês). Consultado em 28 de outubro de 2015. Arquivado do original em 23 de junho de 2016.
5. American Galvanizers Association. «What is hot-dip galvanization») Consultado em 28 de outubro de 2015
6. Filadélfia: Pergamon Press. *Journal of the Franklin Institute*. Process for protecting articles made of Iron or Steel from oxidation 22-26. 442 páginas. 1838
7. Galvanizers Association of Australia. «Galvanizing process» (html) (em inglês). Consultado em 28 de outubro de 2015
8. American Galvanizers Association. «HDG Process». Consultado em 28 de outubro de 2015. Arquivado do original em 29 de outubro de 2015.
9. Bogner, A.; Jouneau, P.-H.; Thollet, G.; Basset, D.; Gauthier, C. (junho de 2007). «A history of scanning electron microscopy developments: Towards "wet-STEM" imaging». *Micron*. 38 (4): 390–401. ISSN 0968-4328. doi:10.1016/j.micron.2006.06.008.

10. Dedavid, Berenice Anina Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico] / Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado. – Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.
11. GOLDSTEIN J.I.; NEWBURY D. E.; ECHIL P; Joy DC; Romig Jr AD; Lyman CE; Fiori C; Lifshin E. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. New York: Plenum Press; 1992.
12. Corbari, L; et al. (2008). «Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata*» (PDF). Biogeosciences. 5: 1295–1310. doi:10.5194/bg-5-1295-2008
13. al., Robert Baboian, editor; editores de seção, Robert Baboian ... et (2004). Testes e padrões de corrosão: aplicação e interpretação(2ª ed.). West Conshohocken, PA: ASTM International. pp. 132–134. ISBN 0803120982.
14. PAN, X.; JOSEPH, R. **Case Study: Analysis of Coating Failure on Hinged Steel Boxes** Metal Finishing, December 2009.
15. RAHRIG, P. G. **Zinc Coatings on Handrail Tubing: A Comparative Analysis** Metal finishing, July 2002.
16. K. R. BALDWIN; M. J. ROBINSON; C. J. E. SMITH **THE CORROSION RESISTANCE OF ELECTRODEPOSITED ZINC-NICKEL ALLOY COATINGS.** United Kingdom, Corrosion Science, Vol. 35, Nos 5-8, pp. 1267-1272, 1993.
17. QIAO, X.; LI, H.; ZHAO, W.; LI, D. **Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc–nickel alloy coatings** China Electrochimica Acta, 2012.

