

AValiação da Resistência à Corrosão de Aço Galvanizado com Filme de Passivação Isento de Cromo Hexavalente Aplicado em Linha de Galvanização Contínua¹

Alberto Nei Carvalho Costa²
Roberto Teixeira Renó³
Leonardo Calassa Machado⁴
Marcelo Pereira de Oliveira⁵
Marcio Pedroso Bastos⁶
José Eduardo Ribeiro Carvalho⁷

Resumo

Aços galvanizados são submetidos ao processo de deposição de um filme de passivação, com intuito de fornecer uma proteção temporária contra a corrosão, principalmente para evitar que bobinas ou fardos deste material desembarque no cliente isento de processo corrosivo. Tradicionalmente, o filme de passivação a base de cromo hexavalente é amplamente utilizado pelos produtores de aço galvanizado, devido principalmente a sua excelente proteção contra a corrosão fornecida ao aço galvanizado, em contrapartida, este tipo de proteção, apresenta elevada agressividade ao meio ambiente e a saúde do ser humano. Com intuito de eliminar o uso do filme de passivação a base de cromo hexavalente, devido a exigências impostas por diretivas internacionais (diretiva 2002/95/CE), as indústrias siderúrgicas atualmente estão buscando um filme de passivação alternativo capaz de fornecer proteção contra à corrosão em aços galvanizados. No presente trabalho, avaliou-se filmes de passivação isento de cromo hexavalente, depositados sobre aço galvanizado, fazendo-se uso de ensaio acelerado de corrosão (Névoa salina - ASTM B117), correlacionando os resultados de corrosão com a massa de filme passivante depositada e as variáveis de processo na linha de galvanização que são responsáveis pela deposição do filme passivante. Avaliou-se também o aspecto da bobina após estocagem, transporte e processamento no cliente final. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que o filme de passivação isento de cromo mostrou ser um produto alternativo aos filmes de passivação a base de cromo hexavalente, com a vantagem de não ser agressivo ao meio ambiente.

Palavras-chave: Filme de passivação; Corrosão; Aço galvanizado.

AVALIATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF GALVANIZED STEEL SHEET WITH PASSIVATION FILM WITHOUT CHROMIUM (VI) APPLIED IN CONTINUOUS GALVANIZED LINE Abstract

Galvanized steel sheet is submitted to chemical treatment passivation process, with the purpose to supply a temporary protection against white rust or "Wet Storage Stain", mainly to prevent coils and packages of this material unloaded at the customer without a corrosion process. Usually, chromium(VI) base passivation film is widely used by galvanized steel producers, especially due to its excellent protection against corrosion on galvanized steel however, this kind of protection presents high aggressiveness toward environment and health human. To eliminate the use of base chromium (VI) passivation films, due to the demands by international laws (law 202/95/CE), at present the steel plants are searching for an alternative passivation film which should be able to protect against corrosion in galvanized steel. The present contribution considered passivation films without chromium (VI) applied on galvanized steel, where coils' samples are analysed through accelerated corrosion test (salt spray - ASTM B 117). The corrosion test results were compared to the passivation film mass per unit area and to the galvanize line process variables, responsible for the application of the passivation film. It was considered also the coil aspect after storage, transport and processing to the final destinations. The obtained results shown that the passivation film without chromium is an alternative to chromium(VI) base passivation films (normally used) with an important advantage which is lack of environmental aggressiveness.

Key-words: Passivation film; Corrosion; Galvanized steel sheet.

¹ Contribuição técnica ao 47º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 26 a 29 de outubro de 2010, Belo Horizonte, MG.

² Engenheiro Químico, M. Sc - Engenheiro de desenvolvimento - Companhia Siderúrgica Nacional

³ Engenheiro Metalúrgico, M.Sc – Gerente de Produto - Quaker Chemical

⁴ Assistente técnico - Quaker Chemical

⁵ Engenheiro Metalúrgico - Engenheiro de Desenvolvimento – Galvasud

⁶ Engenheiro Metalúrgico - Engenheiro de Produção – Galvasud

⁷ Engenheiro Metalúrgico, M.Sc - Gerente de Desenvolvimento - Companhia Siderúrgica Nacional

1 INTRODUÇÃO

O aço zincado ou galvanizado, como normalmente é denominado, caracteriza-se por apresentar uma camada de zinco sobre o material base (aço). O revestimento de zinco é hoje um dos agentes mais efetivos e econômicos para a proteção do aço contra a corrosão.

Quando o zinco é exposto a atmosfera (em presença de umidade), o mecanismo de proteção contra a corrosão oferecido pelo zinco ao aço pode quimicamente ser interpretado, conforme as seguintes reações:



O hidróxido de zinco hidratado, assim formado na presença de CO_2 da atmosfera, rapidamente é convertido em carbonato básico de zinco, segundo a reação:



Entretanto, quando ocorre a reação 1, e não há condição para a ocorrência da reação 2 (ou seja, boa ventilação, presença de CO_2 suficiente), permanece sobre a superfície da camada de zinco, apenas o composto $\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, que constitui a chamada corrosão branca (*white rust*).

Baseado neste mecanismo verifica-se, portanto, que a corrosão branca (hidróxido de zinco) é formada quando o zinco se encontra em ambiente com presença de umidade e há escassez de O_2 e CO_2 , pois não há a formação do carbonato básico de zinco, composto este que fornece a proteção por barreira, permanecendo como produto de corrosão somente o hidróxido de zinco, composto este não aderente à superfície do zinco, não oferecendo proteção por barreira. A formação de corrosão branca (*white rust*) é mundialmente entendida, como sendo consequência do fenômeno conhecido como *Wet Storage Stain* (manchas de estocagem úmida).

Este tipo de corrosão é caracterizado por um depósito volumoso branco formado pela corrosão acelerada do zinco, quando os aços galvanizados são armazenados em presença de umidade e em condições de baixa ventilação. Este tipo de ocorrência é devido às condições de exposição e não à qualidade da fabricação do produto.

Quando *Wet Storage Stain* é inicialmente encontrado em aço galvanizado, em geral não compromete a integridade da camada do revestimento de zinco, entretanto, os métodos de transporte, manuseio e estocagem inadequados podem ocasionar problemas de corrosão no fabricante ou no cliente final. Com isto, devem-se tomar os seguintes cuidados com o transporte e manuseio e estocagem de aços zincados:

- transportar o produto coberto com lonas impermeáveis;
- evitar qualquer tipo de molhamento;
- evitar danos de manuseio, usando equipamentos adequados;
- manter o produto em local coberto, seco, ventilado, longe de vãos e/ou portas abertas e livre de qualquer poluição;
- estocar o produto sobre estrado de madeira ou metálico, evitando contato com o chão e permitindo a circulação de ar por baixo;
- manter o produto embalado, evitando condensação de umidade entre espiras da bobina ou entre as chapas do fardo;

- fazer inspeções periódicas. No caso de molhamento direto ou por condensação de umidade, secar o produto imediatamente com ar comprimido e/ou outros meios; e
- os fardos de chapas devem ser calçados, para evitar danos a embalagem e empeno das chapas.

1.1 Mecanismo de Proteção do Filme de Passivação a Base de Cromo Hexavalente

O filme de passivação a base de cromo hexavalente consiste na reação de uma solução a base de ácido crômico com a superfície do aço galvanizado. Como resultado desta reação, tem-se a formação de um fino filme a base de cromo trivalente, que fornece uma proteção por barreira e sobre este filme nas regiões de discontinuidades (microporos, regiões não-revestidas etc.) tem-se a deposição do cromo hexavalente, que além de vedar as discontinuidades, fornece a proteção química ao aço galvanizado, quando este entra em contato com água. A Figura 1 apresenta uma representação esquemática da deposição do filme de passivação a base cromo hexavalente sobre o galvanizado.

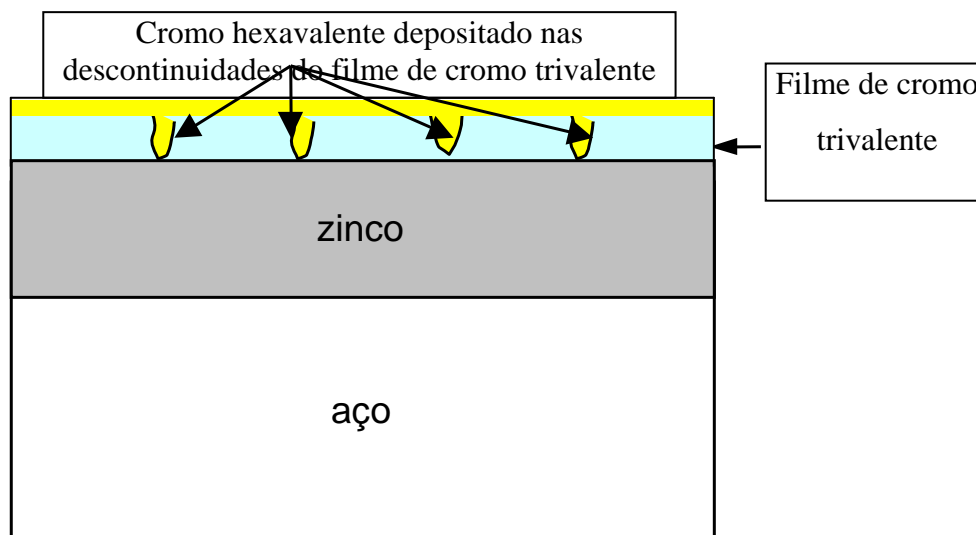


Figura 1 - Figura esquemática do aço galvanizado com filme de passivação a base de cromo hexavalente.

Devido à natureza de deposição do filme de cromo hexavalente, excesso de molhamento pode removê-lo, diminuindo assim a proteção quanto à resistência à corrosão, permanecendo apenas a proteção por barreira fornecida pelo cromo trivalente. A deposição de substâncias que venham a impedir o contato da umidade com o filme de cromo hexavalente, como por exemplo, o óleo, pode também diminuir a resistência à corrosão de aço galvanizado com filme de passivação a base de cromo hexavalente, visto que o óleo forma uma película que envolve o cromo hexavalente depositado, impedindo a formação da solução de cromo hexavalente com a umidade da atmosfera, eliminando desta forma a proteção química fornecida por este filme.

O filme de passivação a base de cromo que contém cromo hexavalente é dentre os filmes de passivação com características de proteção temporária contra à corrosão, o mais eficiente,⁽¹⁾ porém, devido à presença de cromo hexavalente, é também bastante prejudicial ao meio ambiente e à saúde dos seres humanos. Por

este motivo, a União Européia emitiu a diretiva 2002/95/CE⁽²⁾ limitando a quantidade de cromo hexavalente nos produtos acabados destinados à indústria eletrônica e de eletrodomésticos. Esta restrição tem levado as indústrias a buscar tecnologias de filmes de passivação isento de cromo hexavalente.

1.2 Filme de Passivação Isento de Cromo Hexavalente

Com intuito de atender a diretiva 2002/95/CE, na Europa, o aço galvanizado que apresentam filme de passivação a base de cromo hexavalente está sendo progressivamente substituído por filme de passivação a base de cromo trivalente, com perspectivas futura da utilização de filme de passivação isento de cromo. Por outro lado, a indústria asiática, está desenvolvendo diretamente os filmes de passivação isento de cromo. A Tabela 1 apresenta algumas tecnologias de filme de passivação isento de cromo.^(3,4)

Tabela 1: Formulações de passivadores isentos de cromo e suas características

FORMULAÇÃO	CARACTERÍSTICAS
A base de silício	Constituídas por um filme insolúvel de silicato de zinco
Silanos	Formam uma rede tridimensional através de uniões do tipo Si-O-Si.
Quelatos - taninos, ácidos carboxílicos e polifenóis	Compostos de grupos funcionais OH ⁻ que se combinam com o zinco, formando compostos organometálicos.
Solução de ácido fluorzircônico ou titânico	O revestimento de zinco é exposto a esta solução, precipitando óxidos de titânio ou zircônio, fornecendo proteção por barreira. Quando adicionados vanádio, molibdênio, cério ou tungstênio, depositam-se óxidos deste metais que fornecem proteção anódica.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Com intuito de avaliar o desempenho do filme de passivação isento de cromo (Z802 - isento de cromo e a base de fósforo) em aço galvanizado produzido em linha de galvanização contínua, este trabalho foi focado em avaliar as condições de processo (processamento por *roll coater*) que fossem responsáveis pelo melhor desempenho da resistência à corrosão fornecida pelo filme de passivação em aço galvanizado. Para isto, foram avaliadas as seguintes variáveis de processo:

- concentração da solução do produto isento de cromo (%);
- velocidade do rolo aplicador (% em relação à velocidade da linha de produção); e
- pressão dos rolos (% em relação à pressão máxima de contato entre os rolos aplicadores).

O presente trabalho se divide em dois testes em escala industrial, sendo o primeiro teste utilizando-se parâmetros de processo usuais para aplicação de filme de passivação com cromo hexavalente e para o segundo teste, definindo-se os parâmetros de processo em função dos resultados obtidos no primeiro teste com intuito de obter um melhor desempenho quanto à resistência à corrosão. A Tabela 2 apresenta as condições de processamento do primeiro teste.

Tabela 2: Condições de processamento relativo ao primeiro teste

1º PROCESSAMENTO	Concentração (%)	Velocidade do rolo transferidor	Pressão dos rolos
Condição 1	60	60%	20%
Condição 2	60	60%	20%
Condição 3	60	80%	10%
Condição 4	60	30%	30%

OBS: aplicou-se óleo protetivo em algumas bobinas para cada teste, para avaliar se o filme de óleo irá melhorar a resistência à corrosão do aço galvanizado com filme de passivação, visto que para aço zincado com filme de passivação com cromo hexavalente, a aplicação de filme de óleo diminui a resistência à corrosão do aço zincado.

Para a avaliação da resistência à corrosão fornecida pelo filme de passivação isento de cromo ao aço galvanizado, realizou-se ensaio acelerado de corrosão (névoa salina) de acordo com a norma ASTM B117,⁽⁵⁾ utilizando-se como critério de aprovação a ocorrência de corrosão branca na superfície da amostra menor que 15% após 24 horas de ensaio, critério este usualmente utilizado pela CSN, para avaliar aço galvanizado com filme de passivação que contém cromo hexavalente.

Avaliou-se também a quantidade do filme de passivação depositada, avaliando-se a massa de fósforo depositado por unidade área, análise esta realizada por absorção atômica. O objetivo desta análise foi definir qual a massa mínima de filme depositado necessário para atender o critério de aprovação utilizado para o ensaio acelerado de corrosão (névoa salina).

3 RESULTADOS

3.1 Primeiro Teste

A Tabela 3 apresenta os resultados de análise química da composição da camada do filme de passivação isento de cromo aplicado durante o primeiro teste em linha de galvanização contínua.

Tabela 3 - Análise química da composição da camada do filme de passivação e quantidade de óleo depositada

Processamento	Face da amostra	Cromo (mg/m ²)	Fósforo (mg/m ²)	Óleo (g/m ²)
Condição 1	Face superior	0	58,85	0
	Face inferior	0	62,85	0
Condição 2	Face superior	0	60,95	1,27
	Face inferior	0	57,35	0,71
Condição 3	Face superior	0	86,15	0
	Face inferior	0	230,5	0
Condição 4	Face superior	0	71,95	0
	Face inferior	0	61,6	0

A Figura 2 apresenta os resultados de resistência à corrosão após 24 horas de ensaio de névoa salina.

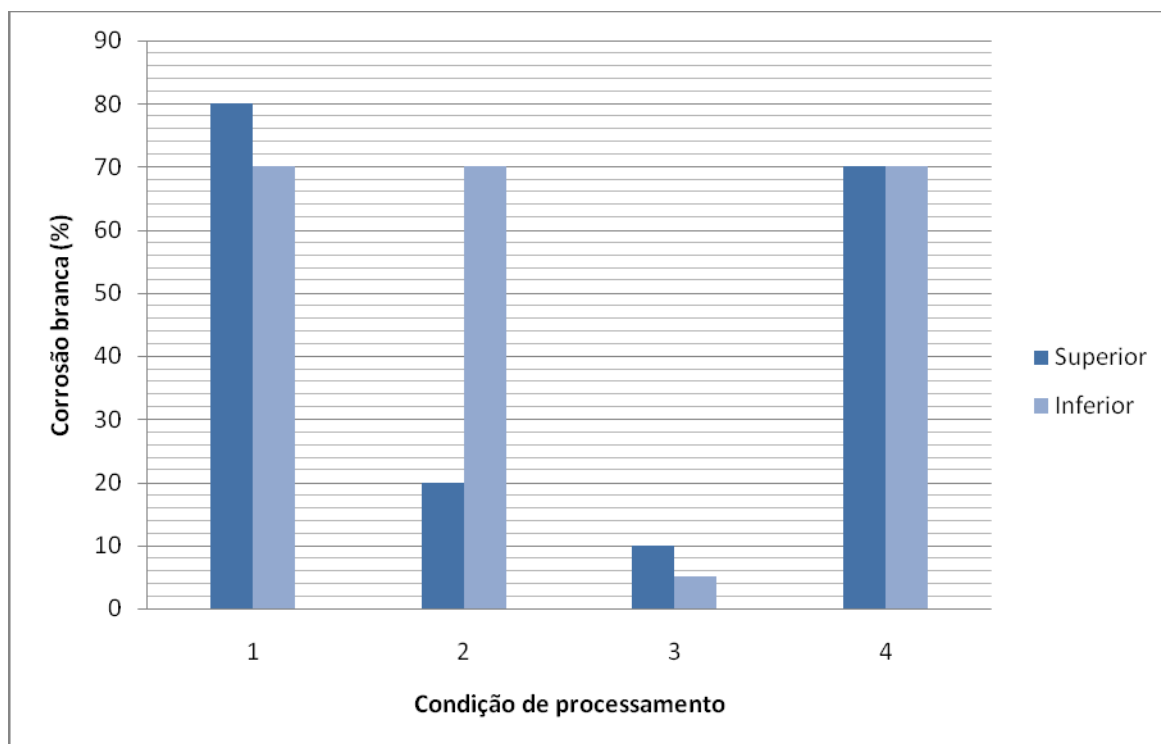


Figura 2 - Resultados de resistência à corrosão após 24 h de ensaio de névoa salina (ASTM B117).⁽⁵⁾

De acordo com os resultados apresentados na Figura 2, verifica-se que os materiais processados na condição 3 (velocidade rolo 80% e P=10%) apresentaram maior resistência à corrosão, fato este que pode ser explicado pela maior camada de filme de passivação, conforme apresentado na tabela 3.

Verifica-se também que os materiais processados na condição 2 (velocidade 60% e P=20% com oleamento) apresentou maior resistência a corrosão na face superior que os materiais da condição 1 (velocidade 60% e P=20% sem oleamento), fato este devido a proteção extra por barreira fornecida pelo filme de óleo.

3.2 Segundo Teste

Baseado nos resultados obtidos no primeiro teste definiu-se as condições de processo para o segundo teste em linha de galvanização contínua. A Tabela 4 apresenta as condições de processo utilizadas no segundo teste.

Tabela 4 - Condições de processamento relativo ao segundo teste

2º PROCESSAMENTO	Concentração (%)	Velocidade do rolo transferidor	Pressão dos rolos
Condição 1	70	60%	10%
Condição 2	70	60%	20%
Condição 3	70	80%	15%
Condição 4	70	80%	25%
Condição 5	70	60%	20%
Condição 6	70	80%	25%

A Tabela 5 apresenta os resultados de análise da composição da camada do filme de passivação isento de cromo aplicado durante o segundo teste em linha de galvanização contínua.

Tabela 5 - Análise química da composição da camada do filme de passivação e quantidade de óleo depositada

Condição de Processamento	Face da amostra	Cromo (mg/m ²)	Fósforo (mg/m ²)	Óleo (g/m ²)
Condição 1	Face superior	0	<10	0
	Face inferior	0	117,5	0
Condição 2	Face superior	0	96,8	0
	Face inferior	0	94,6	0
Condição 3	Face superior	0	127,7	0
	Face inferior	0	116,3	0
Condição 4	Face superior	0	104,3	0
	Face inferior	0	93,2	0
Condição 5	Face superior	0	95,9	1,32
	Face inferior	0	96,4	1,29
Condição 6	Face superior	0	110,5	0,82
	Face inferior	0	103,2	0,69

A Figura 3 apresenta os resultados de resistência à corrosão após 24 horas de ensaio de névoa salina.

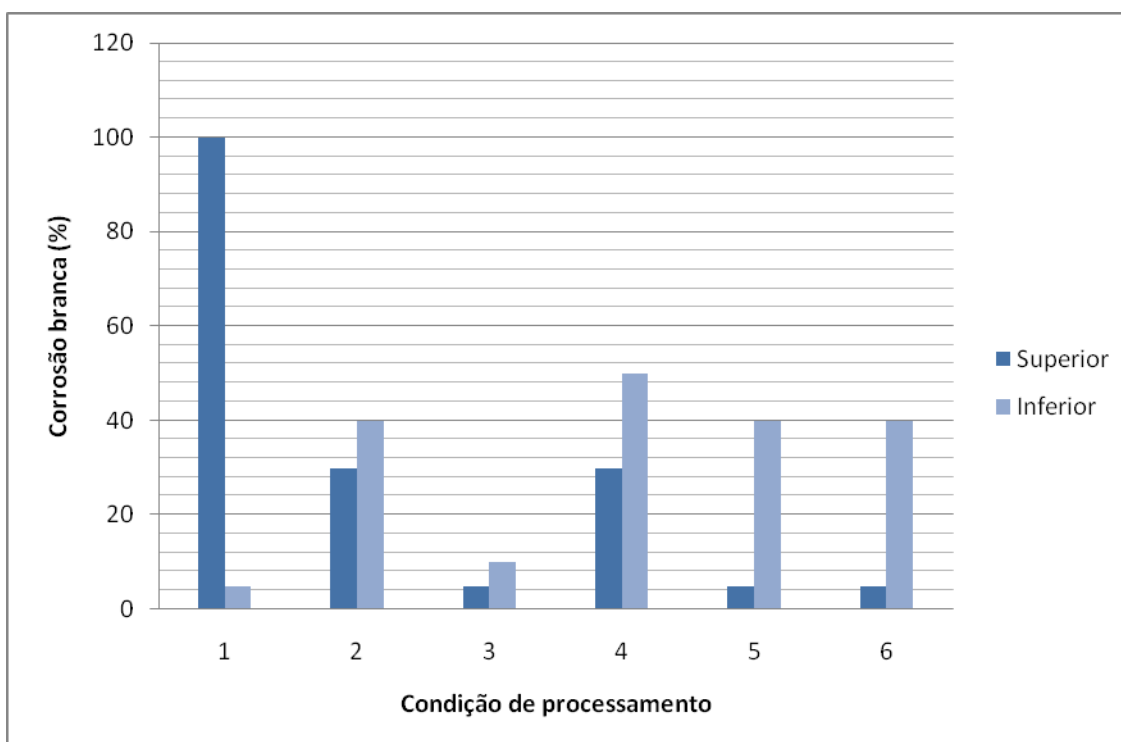


Figura 3 - Resultado de resistência à corrosão após 24 horas de ensaio de névoa salina.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 3, verificou-se que os materiais processados na condição 3 (velocidade rolo 80% e P=15%) apresentaram maior resistência à corrosão, fato este que pode ser explicado pela maior camada de filme de passivação, conforme apresentado na Tabela 5.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5, verificou-se que o aumento da concentração da solução passivante (60% para 70%) foi responsável pelo aumento da massa do filme de passivação aplicado em aço galvanizado.

Verificou-se que as amostras relativas à condição 1 apresentaram resistência à corrosão satisfatória na face inferior, o mesmo não foi observado na face superior,

onde observou-se 100% de corrosão branca nas primeiras horas de ensaio, este fato deve-se a não deposição do filme de passivação durante o processamento na face superior da região da bobina analisada, conforme resultado do filme de passivação depositado apresentado na Tabela 5.

Verificou-se também que os materiais processados nas condições 5 e 6 (com oleamento) apresentaram maior resistência à corrosão na face superior que os materiais da condição 2 e 4 (sem oleamento), fato este devido à proteção extra por barreira fornecida pelo filme de óleo.

A bobina produzida na condição 3 (condição que apresentou melhor resultado de resistência à corrosão), foi fornecida para um cliente da CSN, onde observou que, após transporte, estocagem e processamento no cliente, a bobina apresentou-se com aspecto brilhante, isento de corrosão branca. A Figura 4 apresenta imagens da bobina 3, obtidas na linha de processamento no cliente.

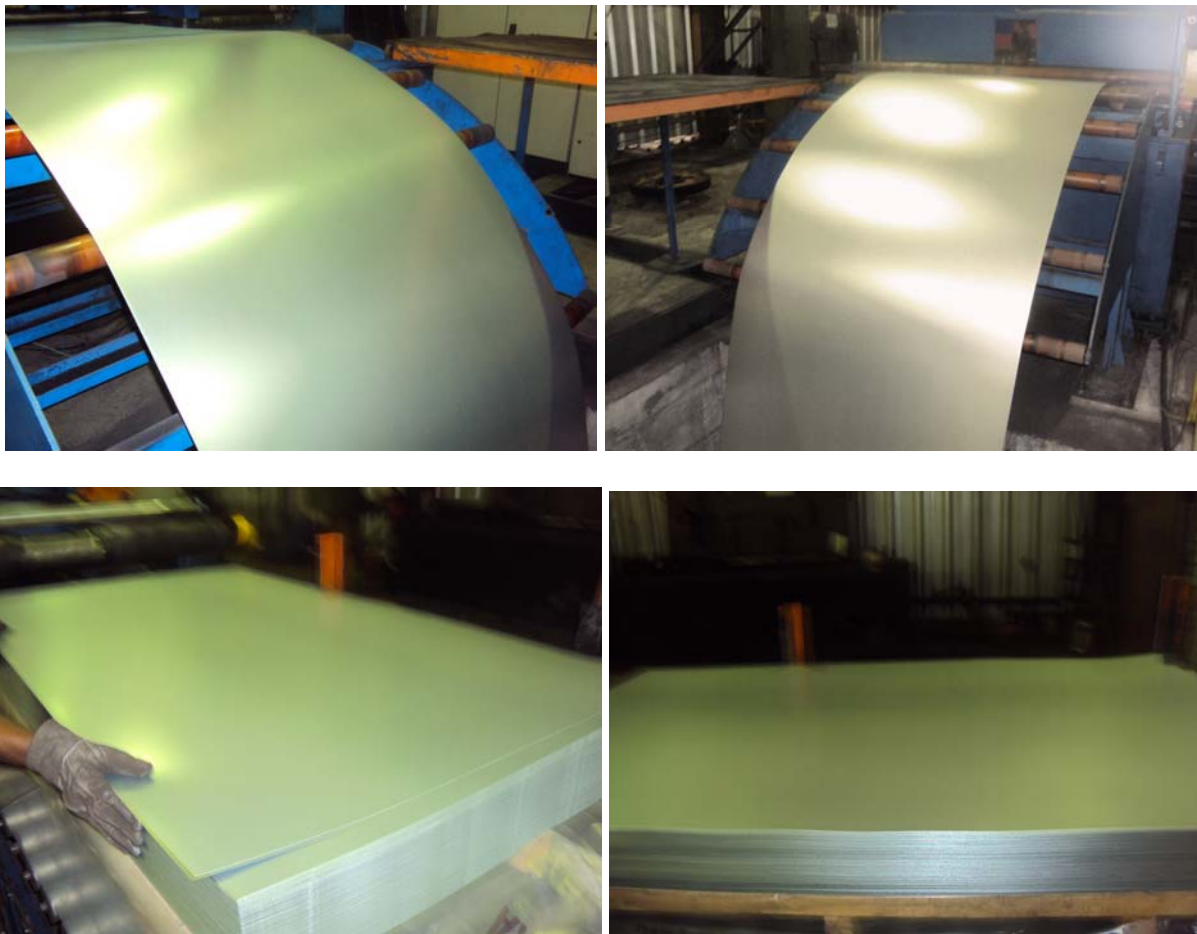


Figura 4 - Fotografias de amostras da bobina 3 na linha de processamento no cliente.

Com intuito de comprovar a proteção fornecida pelo filme de passivação isento de cromo ao aço galvanizado, realizou-se ensaio eletroquímico de voltametria, ao qual utilizou-se como eletrólito uma solução tampão com pH=8 e velocidade de varredura de potencial de 10mV/s com potencial inicial de -1,5V e potencial final de 0,0V. A Figura 5 apresenta os voltamogramas para o aço galvanizado sem filme de passivação e com o filme de passivação isento de cromo.

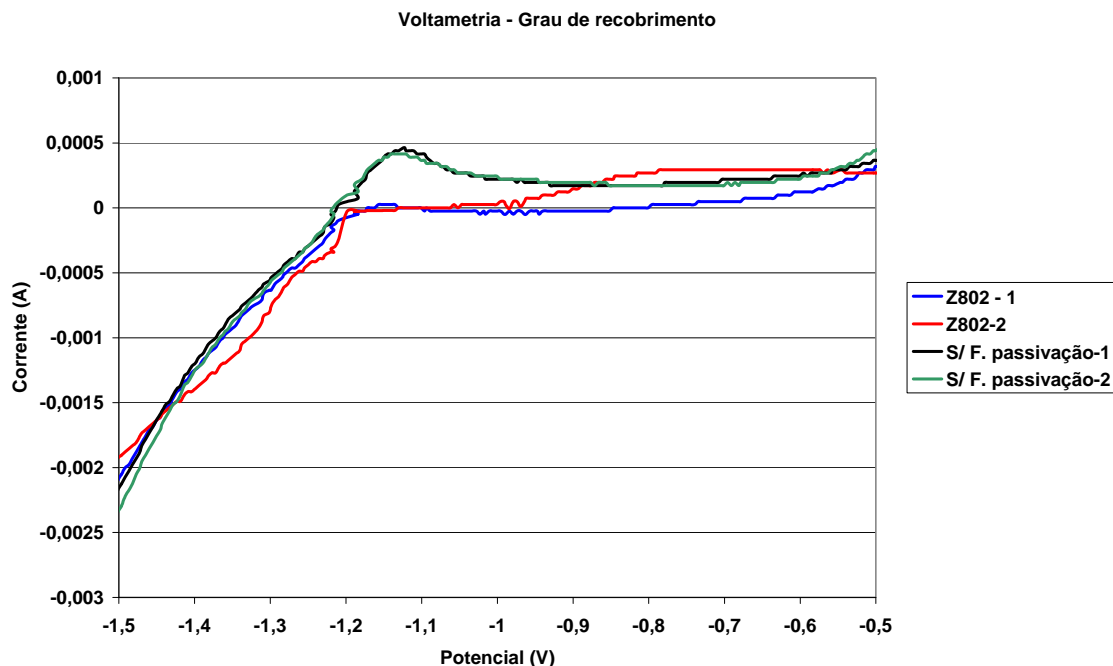


Figura 5: Voltamograma comparativo do aço galvanizado com e sem filme de passivação isento de cromo.

Verifica-se que para as amostras de aço galvanizado sem filme de passivação, é observado um pico de corrente anódica a partir do potencial próximo de -1,2V, este pico de corrente é proveniente da passivação do revestimento de zinco exposto. O mesmo pico de corrente anódica não é observado para as amostras com filme de passivação isento de cromo, o que significa que o filme de passivação não expõe a superfície de zinco metálico, funcionando como barreira protetiva.

4 CONCLUSÕES

- O filme de passivação isento de cromo apresentou resistência à corrosão satisfatória em ensaio de névoa salina com massa por unidade de área superior a 110 mg/m².
- A aplicação de óleo protetivo aumentou a resistência à corrosão do aço galvanizado com filme de passivação isento de cromo, pelo mecanismo de proteção por barreira.
- Os resultados apresentados nos dois testes realizados indicam que as melhores condições de processo são: velocidade do rolo: 80% da velocidade da linha. Pressão do rolo: 10% a 15%.
- O filme de passivação isento de cromo aplicado em aço galvanizado apresentou desempenho satisfatório em bobina fornecida ao cliente, onde se verificou que o material foi entregue ao cliente sem apresentar corrosão branca.

REFERÊNCIAS

- 1 KIM, H. Effective trivalent chromate for galvanized steel sheet. **Galvatech '98**, Chiba, Japan, p. 487-491.

- 2 Directive 2002/95/EC. Directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.
- 3 MAEDA, S. Progress in environmentally friendly chemical conversion coatings. **Galvatech '98**, Chiba, Japan, p. 479-484.
- 4 SCHUBACH, P. Development of chromium-free passivation and pretreatment systems. **Galvatech '98**, Chiba, Japan, p. 486.
- 5 ASTM B117-07a. Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus.