



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARA

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS Pb E Sb NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO
DE AÇO GALVANIZADO COM FILME DE CROMO**

Gilberto Pereira Gonçalves Filho

Fortaleza, dezembro de 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARA

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS Pb E Sb NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO
DE AÇO GALVANIZADO COM FILME DE CROMO**

Gilberto Pereira Gonçalves Filho

Monografia em forma de trabalho final de curso apresentada à Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Metalúrgica sob a orientação do professor Dr. Walney Silva Araújo.

Fortaleza, dezembro de 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARA

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS Pb E Sb NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO
DE AÇO GALVANIZADO COM FILME DE CROMO**

Gilberto Pereira Gonçalves Filho

Monografia em forma de trabalho final de curso apresentada à Universidade Federal do Ceará
como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Dr. Walney Silva Araújo (orientador)
Universidade Federal do Ceará

Dr. Marcelo José Gomes da Silva
Universidade Federal do Ceará

Dr. Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira
Universidade Federal do Ceará

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Gilberto Pereira Gonçalves e Célia Pio Gonçalves que apesar de todo sacrifício sempre me deram todo apoio e todos os meios para que eu nunca desistisse de estudar e alcança os meus objetivos. Aos meus tios por ter me dado toda infraestrutura e apoio, minhas irmãs que mesmo distantes foram minhas conselheiras todos esses anos, minha namorada Romina Joice por ser minha fortaleza nos momentos difíceis e meus amigos que estiveram comigo nesses cinco anos de graduação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pois tenho absoluta certeza de que ele me ajudou me dando força para continuar acreditando nos meus objetivos e nunca desistir dos meus sonhos nos momentos difíceis. Ao meu amigo Gerente de Desenvolvimento Industrial Dr. Caio Bruno Ferrari e ao Mestre Engenheiro de desenvolvimento Alberto Nei Carvalho Costa da Companhia Siderurgia Nacional CSN, por terem dado todo amparo legal para a realização deste projeto da CSN em parceria com a Universidade Federal do Ceará. Aos meus colegas de sala, guerreiros imbatíveis, que, com toda certeza, irão levar o nome da nossa universidade com muita competência. A todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, pois eles foram o alicerce de todo o conhecimento que adquiri nesses mais de cinco anos de graduação em um dos cursos mais difíceis do país e, em especial, aos professores Dr. Elineudo Pinho, Dr. Ricardo Emílio e ao meu orientador Dr. Walney Silva Araújo.

“O que eu faço, é uma gota no meio do oceano.

Mas sem ela, o oceano seria menor”

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

A zincagem é um dos processos mais efetivos e econômicos empregados para proteger o aço contra a corrosão atmosférica. A proteção do aço pelo revestimento de zinco se desenvolve segundo dois mecanismos: proteção por barreira exercida pela camada de revestimento e proteção galvânica ou sacrifício, operante nos casos de exposição simultânea do par aço-zinco (arranhões, cortes, bordas). Na Usina Presidente Vargas da CSN, o aço zincado é produzido desde 1949 e em linhas de zincagem contínua desde 1973, o que comprova a grande experiência acumulada da Empresa ao longo destes anos. Essas chapas podem ser produzidas com revestimentos iguais ou diferenciadas por face e, quanto mais espesso for o revestimento, maior será a durabilidade da chapa. O presente trabalho tem como principal objetivo a eliminação do chumbo do processo de chapa galvanizada, satisfazendo desta forma as imposições legais em termos ambientais da CSN no mercado. A presença do chumbo no banho de zinco, utilizado na galvanização, contribui, essencialmente, para o crescimento dos cristais de zinco na superfície da chapa galvanizada conferindo-lhe um aspecto com flor. O trabalho avaliou a substituição do chumbo no banho de zinco pelo antimônio nas chapas galvanizadas com filme de cromo, fazendo-se uso de ensaio natural acelerado, impedância e curva de polarização. O antimônio é menos nocivo ao meio ambiente, permitido contornar os impedimentos técnicos associados ao processo de galvanização por imersão a quente, em contínuo, sem chumbo, e permite obter a aparência com flor, ou flor minimizada na chapa galvanizada, bem como eliminar a susceptibilidade à corrosão intergranular que resulta na fragilização do revestimento de zinco. Os resultados indicam que as amostras contendo chumbo na composição apresentou uma melhor resistência à corrosão.

ABSTRACT

The zinc plating is one of more effective and economic manners to protect steel from atmospheric corrosion. The protection given by zinc plating take two mechanisms: by isolating the steel because the coating and galvanic protection in case of multiple exposition (scratches, cutting, borders). In CSN's Presidente Vargas plant, the zinc coated steel is produced since 1949 and continuous line of zinc plating since 1973, fact which shows the experience gathered by CSN on the time. This plates can be produced whit equal our different coatings in either side, as thick the coating greater the durability of the plate. This present work have the main purpose to eliminate the lead from the process of zinc coating, satisfying the legal impositions of environmental laws of the market. The presence of lead in the zinc bath used in zinc coating aids to form and growing zinc crystals in the surface of zinc coated plate giving to him a aspect like a flower. The work evaluated the change of lead for antimony in the bath of zinc to coat the plates whit a chromium film, using a natural accelerated test by impedance and polarization curves. The antimony is less dangerous than lead to environment, allowing go through technical aspects related to hot zing plating by immersion and allows to achieve the apparency like flower or small flower in zinc coated plate, aiding to eliminate the susceptibility to inter-granular corrosion which results in embrittlement of the zinc coating. The results showed the samples whit lead in composition have had a batter corrosion resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas básicas do processo de galvanização por imersão a quente [14].	6
Figura 2 - Lay-out Linha de Decapagem Contínua [13].	7
Figura 3 - Componentes mecânicos presentes no pote de metal fundido: 1- tira de aço, 2- rolo submerso, 3-rolo corretor, 4- rolo estabilizador [15].....	8
Figura 4 - (a) aspecto visual cristal normal, (b) aspecto visual cristal minimizado e (c) seção transversal [6].	10
Figura 5 - (a) Amostra Sb como recebida (b) Amostra Pb como recebida.	12
Figura 6 – Célula de acrílico e eletrodos usados nas medidas eletroquímicas.	13
Figura 7 – Célula de PVC e eletrodos usados nas medidas eletroquímicas.	14
Figura 8 - Medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo para obtenção do potencial de corrosão (E_{corr}) do aço-galvanizado em meio de NaCl 3,5M.....	16
Figura 9 - Aspecto visual das amostras investigadas: a) aços zincados tendo como formador de cristais o chumbo; b) aços zincados tendo como formador de cristais o antimônio.....	17
Figura 10 - Curvas de polarização para as amostras contendo chumbo e antimônio em uma solução de 3,5M.....	18
Figura 11 - Aspecto visual das amostras investigadas: a) aços zincados tendo como formador de cristais o chumbo; b) aços zincados tendo como formador de cristais o antimônio.....	18

Figura 12 - Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 3,5M para uma amostra de aço zincado com o antimônio como agente formador dos grãos, para os tempos de 2 horas, 1, 5 e 9 dias.....	19
Figura 13 - Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 3,5M para uma amostra de aço zincado com o chumbo como agente formador dos grãos, para os tempos de 2 horas, 1, 5 e 9 dias.....	20
Figura 14 – Aspecto visual das amostras investigadas: a) aços zincados tendo como formador de cristais o chumbo; b) aços zincados tendo como formador de cristais o antimônio.....	21
Figura 15 – Aspecto visual da amostra: a) aço zincado tendo como formado de grão o antimônio b) quebra do revestimento culminando com corrosão vermelha: aumento de 50x.	22
Figura 16 - Diagramas de Nyquist da chapa galvanizada com filme de cromo utilizando o antimônio como elemento formador de cristais.	23
Figura 17 - Diagramas de Nyquist da chapa galvanizada com filme de cromo utilizando o chumbo como elemento formador de cristais.....	24
Figura 18 – Aspecto visual da amostra: a) aço zincado tendo como formado de cristais o chumbo b) quebra do revestimento sem formação de corrosão vermelha: aumento de 50x....	25

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. CORROSÃO	2
2.2. TIPOS DE CORROSÃO	2
2.3. TIPOS DE PROTEÇÃO	4
2.4. PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO A QUENTE	5
2.4.1. HISTÓRIA DA GALVANIZAÇÃO A FOGO OU A QUENTE	5
2.4.2. PROCESSO CONTÍNUO DE GALVANIZAÇÃO	6
2.4.3. REVESTIMENTO DE ZINCO	9
3. MATERIAIS E MÉTODOS	12
3.1. AMOSTRAS	12
3.2. CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS	13
3.3. ELETRÓLITO	14
3.4. ENSAIOS	14
3.4.1. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	14
3.4.2. ENSAIO DE POLARIZAÇÃO	14
3.4.3. ESPECTROPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	15
3.4.4. ENSAIO NATURAL ACELERADO	15
4. RESULTADOS E DISCURSÃO	16
4.1. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	16
4.1.1. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	16
4.1.2. ENSAIO DE POLARIZAÇÃO	17
4.1.3. ESPECTROPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	19
4.1.4. ENSAIO NATURAL ACELERADO	21
5. CONCLUSÃO	25
6. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS	26

1. INTRODUÇÃO

A galvanização a quente ou zincagem a quente, também chamada de galvanização a fogo, é um processo de revestimento de peças de aço ou ferro fundido obtido pela imersão em um banho de zinco misturado com pequena quantidade de chumbo e alumínio, com a finalidade de conferir proteção contra corrosão. Esse processo gera diversos resíduos sólidos que são prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente [1].

O presente trabalho tem como principal objetivo satisfazer a necessidade de substituir o chumbo pelo antimônio do processo produtivo utilizado na Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) para a produção de chapa galvanizada sem que isso implique qualquer risco para a qualidade do produto. Essa substituição visa uma produção de chapas galvanizadas com resíduos sólidos com menor impacto no meio ambiente e eliminação da susceptibilidade a corrosão intergranular que resulta na fragilização do revestimento de zinco.

O chumbo é responsável no banho de zinco pelo crescimento dos cristais de zinco na superfície das chapas galvanizadas conferindo-lhe um aspecto de flor baixando a tensão superficial no banho de zinco, de forma a obter uma superfície do revestimento lisa. A substituição do chumbo pelo antimônio é devido ao antimônio ser menos nocivo ao meio ambiente permitindo contornar os impedimentos técnicos associados ao processo de galvanização contínua por imersão a quente.

Avaliou-se a substituição do chumbo no banho de zinco pelo antimônio nas chapas galvanizadas com filme de cromo, fazendo-se uso do ensaio natural de imersão acelerado, impedância eletroquímica, curva de polarização e caracterização via macro e micrografia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CORROSÃO

A corrosão é a transformação de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Essa deterioração prejudica o desempenho do material deixando-o muitas vezes impróprio para o uso. Problemas de corrosão acontecem nas mais diversas atividades, e pelo fato de em muitas delas os investimentos serem de grande valor, a exigência é de que o material seja resistente à corrosão e tenha uma grande durabilidade [2].

A teoria eletroquímica descreve o processo de corrosão metálica como a combinação de uma reação de oxidação (anódica), tal como a dissolução metálica, com uma reação de redução (catódica), tais como a redução do oxigênio ou evolução do hidrogênio. A existência do processo de corrosão está associada com a ocorrência simultânea dessas duas reações. Na reação anódica ocorre a produção de elétrons, que são consumidos pela reação catódica [3].

O controle da corrosão pode ser realizado por vários métodos. Dentre estes métodos, tem-se: (a) alteração do metal, através da adição de elementos de liga ou tratamento térmico; (b) alteração do potencial de corrosão, através de proteção anódica ou catódica; (c) alteração do meio no qual o metal está exposto, através do uso de inibidores e (d) alteração da interface metal/atmosfera, através da aplicação de revestimentos protetores [4].

2.2. TIPOS DE CORROSÃO

A corrosão pode ocorrer de diversas formas, sendo que o conhecimento delas é muito importante no estudo dos processos corrosivos. As formas de corrosão podem ser apresentadas de acordo com a maneira que ela se manifesta, aparência ou forma de ataque [5].

Alguns tipos de corrosão:

Corrosão por pite – é uma forma de corrosão localizada, na qual o metal é removido preferencialmente de áreas vulneráveis na superfície. Pite pode resultar do manuseio não apropriado do material, causando imperfeições superficiais, como riscos, onde é destruída a camada de óxido [6].

Corrosão branca - É o nome dado aos depósitos brancos que se formam na superfície das peças zincadas, devido ao armazenamento ou transporte sob condições de má ventilação e umidade. Apesar da aparência, a corrosão branca não compromete o revestimento original do zinco. Em caso de dúvida, deve-se proceder à limpeza da região afetada e verificar a espessura da camada. Para evitar corrosão branca no armazenamento, peças revestidas com zinco devem ser transportadas e armazenadas em locais secos e bem ventilados. Se armazenadas em áreas externas, as superfícies não devem estar em contato próximo: a circulação livre de ar é necessária para evitar a condensação e a retenção da umidade. O agrupamento ou embalagem fechada deve ser evitado, pois a ação capilar pode atrair água para superfícies em contato próximo. As peças não devem ser armazenadas em contato direto com o solo. Para prevenir a ocorrência da corrosão branca, os galvanizadores utilizam um processo de passivação, que consiste na aplicação de uma solução que inibe a corrosão branca. Entretanto, essas medidas não dispensam os cuidados no armazenamento do aço galvanizado [7].

Corrosão Intergranular do revestimento - A corrosão seletiva dos limites de grão provoca a fragilização do revestimento. Quando um revestimento com corrosão intergranular e sujeito a tensão pode ocorrer fissuração intergranular e, em casos extremos, exfoliação do revestimento [8]. Sabe-se que pequenas quantidades de chumbo normalmente adicionado ao banho de zinco comercial são um fator crítico na susceptibilidade do revestimento de zinco ao ataque intergranular, que é favorecido por ambientes úmidos e por longos períodos de armazenamento. A utilização de revestimentos de zinco sem chumbo ($Pb < 0,01\%$) permitem eliminar esta susceptibilidade [9]. A corrosão intergranular nos aços galvanizados surge, na literatura, sempre associada a existência de Pb e Al, sendo referido que o teor de Pb, apesar de o ideal ser inferior a 0,01%, nunca devesse ultrapassar os 0,02 % [10].

2.3. TIPOS DE PROTEÇÃO

Para proteger a peça metálica e evitar ou retardar o processo de corrosão, há diversos mecanismos: uso de inibidores de corrosão no meio, modificação da superfície metálica, proteção catódica e proteção anódica. No caso de modificação superficial, os revestimentos protetores atuam basicamente por três mecanismos de proteção: proteção por barreira, proteção catódica e proteção anódica [11].

- a) Proteção por barreira - É o mecanismo mais utilizado para combater a corrosão em materiais metálicos. Esse mecanismo consiste em formar uma camada entre o substrato (metal) e o meio corrosivo, sendo que em muitas vezes esse processo pode ser natural ou artificial. Em casos onde acontece uma proteção natural (filme de oxidação), essa camada formada geralmente é porosa e permeável permitindo assim a corrosão do material. Os revestimentos usados para reduzir a corrosão podem ser inorgânicos, orgânicos ou metálicos, devendo possuir um grau elevado de adesão à superfície [11].
- b) Proteção catódica - proteção catódica ocorre quando um metal mais ativo é usado como revestimento de um metal mais nobre. O sistema que exemplifica bem é o aço galvanizado/zincado. Caso ocorra uma falha nesse material, um par galvânico fica exposto e, como o zinco oxida preferencialmente ao ferro, ele funcionará como anodo e o ferro como cátodo [12].
- c) Proteção anódica - A proteção anódica baseia-se na formação de uma película protetora, através da aplicação de corrente anódica externa. Essa corrente possibilita a passivação do material metálico, porém deve-se ter o controle do potencial, uma vez que um potencial muito alto pode voltar a dissolver o metal. É uma técnica usada em condições extremamente corrosivas. Nessa técnica há uma distribuição uniforme de densidade de corrente, necessitando apenas um só catodo auxiliar para proteger grandes extensões. Outra possibilidade de

acontecer a proteção anódica de um metal é permitir a passivação de um material ativo, como por exemplo, o alumínio. Uma anodização permite a formação de uma camada de óxido sobre a superfície metálica, impedindo a continuidade da corrosão. Outra possibilidade é revestir com outro metal mais nobre, como por exemplo, a proteção do aço por cromo (mais nobre). Porém esse tipo de proteção requer um grande cuidado, uma vez que uma falha no revestimento provocará corrosão severa no substrato. Neste caso, o revestimento de cromo está protegido anodicamente pela formação do óxido [11].

2.4. PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO A QUENTE

2.4.1. HISTÓRIA DA GALVANIZAÇÃO A FOGO OU A QUENTE

A história da galvanização a fogo tem início no ano de 1741, quando um químico francês chamado Melouin descobriu que o zinco era capaz de proteger o aço da corrosão. Ele apresentou os fundamentos do método em uma reunião na Academia Real Francesa. Entretanto, o método não foi muito utilizado até que outro químico francês, Sorel, obteve a patente, em 10 de maio de 1837, introduzindo a decapagem sulfúrica (a 9%) e a fluxagem com cloreto de amônio como etapas anteriores e fundamentais do processo. A principal parte do processo patenteado por Sorel é ainda atualmente utilizada. Em um apêndice à sua patente, datado de julho de 1837, Sorel denominou o método de “galvanização”, referindo-se à cela galvânica que é criada quando o revestimento de zinco é danificado. Como visto anteriormente, o aço é protegido galvanicamente pelo revestimento de zinco [13].

Uma patente inglesa para um processo similar foi depositada em 1837. Em 1850, a indústria de galvanização inglesa já utilizava 10.000 ton de zinco por ano na proteção do aço. A galvanização a fogo pode ser encontrada em quase que todo tipo de aplicação e indústria onde o aço é empregado. As indústrias de utilidades domésticas, processos químicos, papel e celulose, construção civil, automotiva e de transporte, para numerar algumas poucas, tem feito grande uso, histórico, da galvanização, no controle da corrosão. E elas continuam a fazer uso da técnica ainda hoje. Por mais de 140 anos, a galvanização a fogo tem sido um sucesso

comercial como método de proteção frente à corrosão de uma grande variedade de aplicações, por todo o mundo [13].

Em qualquer situação onde o zinco é corroído como revestimento de sacrifício para o aço, a massa do zinco disponível determinará o desempenho frente à corrosão [13].

2.4.2. PROCESSO CONTÍNUO DE GALVANIZAÇÃO

O processo de galvanização por imersão a quente pode ser dividido em quatro etapas básicas, conforme ilustrado na Figura 1:

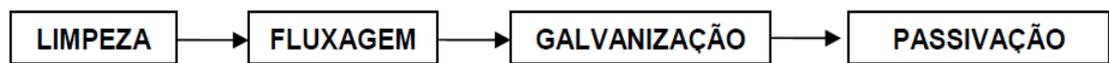


Figura 1 - Etapas básicas do processo de galvanização por imersão a quente [14].

A bobina antes de ser zincada passa por um processo de limpeza a fim de eliminar óxidos e outras impurezas da superfície da bobina, que possam reagir com o banho de zinco.

O primeiro processo de limpeza é a decapagem ácida que consiste na realização de um tratamento químico na chapa oriunda do processo de resfriamento da laminação de tiras a quente, pois esta adquire uma camada superficial de Óxido de Ferro (FeO) quando em processo de resfriamento. A fim de remover esta camada, é realizado então este tratamento químico denominado “DECAPAGEM” ou banho de ácido Clorídrico [15]. Este processo é então dividido em três partes:

1ª parte – entrada – a chapa de aço é desenrolada e os extremos das bobinas (cauda da bobina presente com ponta da próxima bobina) são soldados uns aos outros para garantir em regime contínuo da linha de produção, na qual posteriormente são retiradas as aparas existentes na mesma [15].

2ª parte – centro-processo – a chapa de aço passa por um laminador na qual a mesma é aplainada com uma primeira quebra das camadas superficiais de óxido. Em seqüência, a chapa é mergulhada em tanques (5) de ácido Clorídrico (HCl) onde o processo de decapagem

ácida acontece de fato; em seguida, a chapa mergulha em tanques de lavagem onde os resíduos de HCl e FeO são removidos em sua totalidade [15].

3ª parte – saída – na seção de saída tesouras laterais e de corte final atua no material adequando-o à solicitação do cliente quanto ao peso e largura, entre outras especificações solicitadas. Após todo esse processo, na chapa de aço (decapada), livre dos resíduos gerados no processo de laminação a quente é pulverizado óleo protetivo ou de laminação a frio (próximos clientes) em suas superfícies superior e inferior, através de um processo de

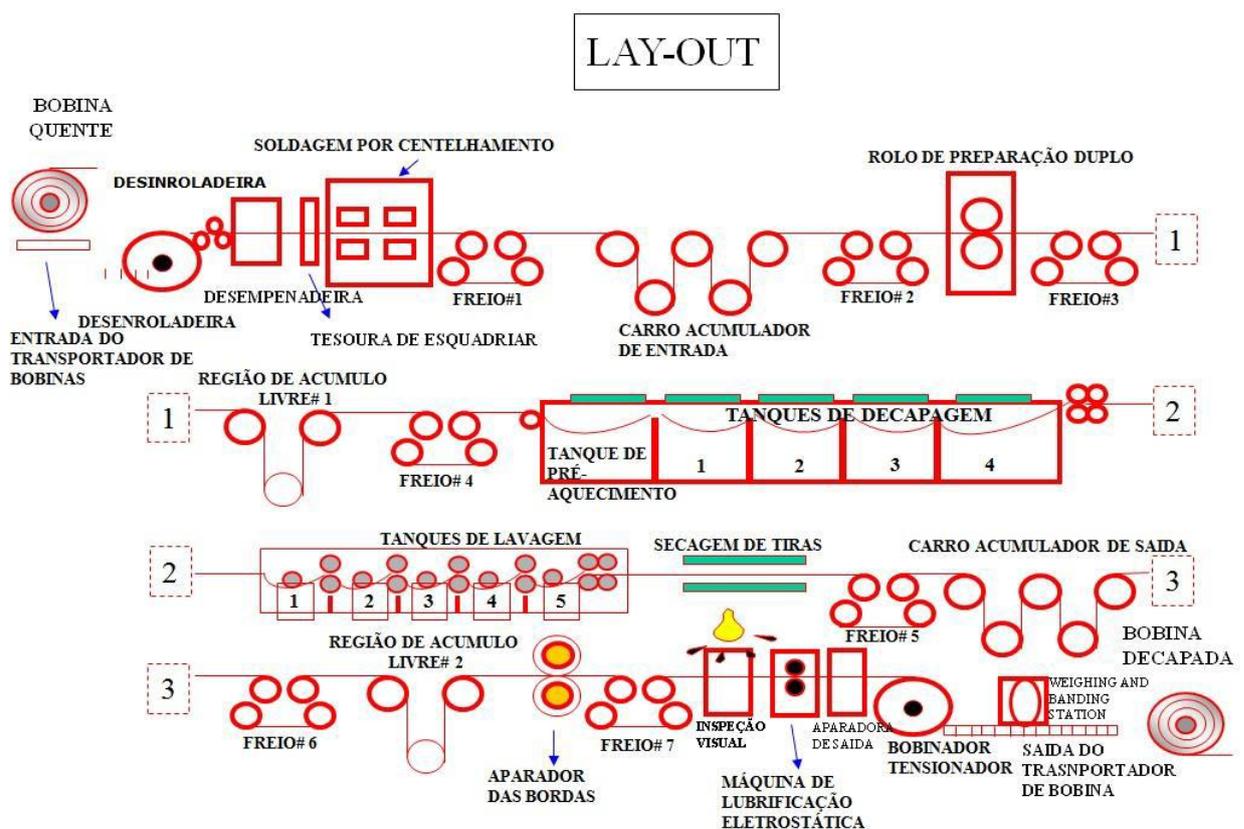


Figura 2 - Lay-out Linha de Decapagem Contínua [13].

Após a decapagem a bobina é levada para linha zincagem contínua aonde a tira é solda e submetida a uma limpeza alcalina que remove óleo, sujeira e finos de ferro residuais do processo de laminação. Logo após a saída da torre de acumulação da seção de entrada, a superfície da tira é limpa por um estágio de limpeza eletrolítica e escovas mecânicas. Depois

do processo de limpeza a tira passa por uma seção de aquecimento por chama direta seguido de um forno de tubos radiantes contendo atmosfera formada por hidrogênio e nitrogênio que reduz óxidos de ferro presentes na superfície da tira. Esta atmosfera produz superfície perfeitamente limpa sendo facilmente molhada pelo metal líquido. O recozimento da tira laminada a frio é atingido pelo aquecimento geralmente entre 700 e 820°C dependendo do aço a ser processado. Após o aquecimento é realizado resfriamento da tira metálica até temperaturas próximas do metal fundido (aproximadamente 460°C para revestimentos de zinco) a fim de se evitar superaquecimento do banho metálico [15].

Em seguida a tira de aço é imersa no pote contendo o revestimento metálico a ser aplicado. A Figura 3, ilustra a região do pote onde o processo de imersão à quente é realizado. Quando a tira emerge do pote, um filme de metal adere à superfície do aço. A espessura da camada de revestimento é controlada pelas navalhas de ar que sopram na superfície da tira um fluido, que limita a espessura do revestimento [15].

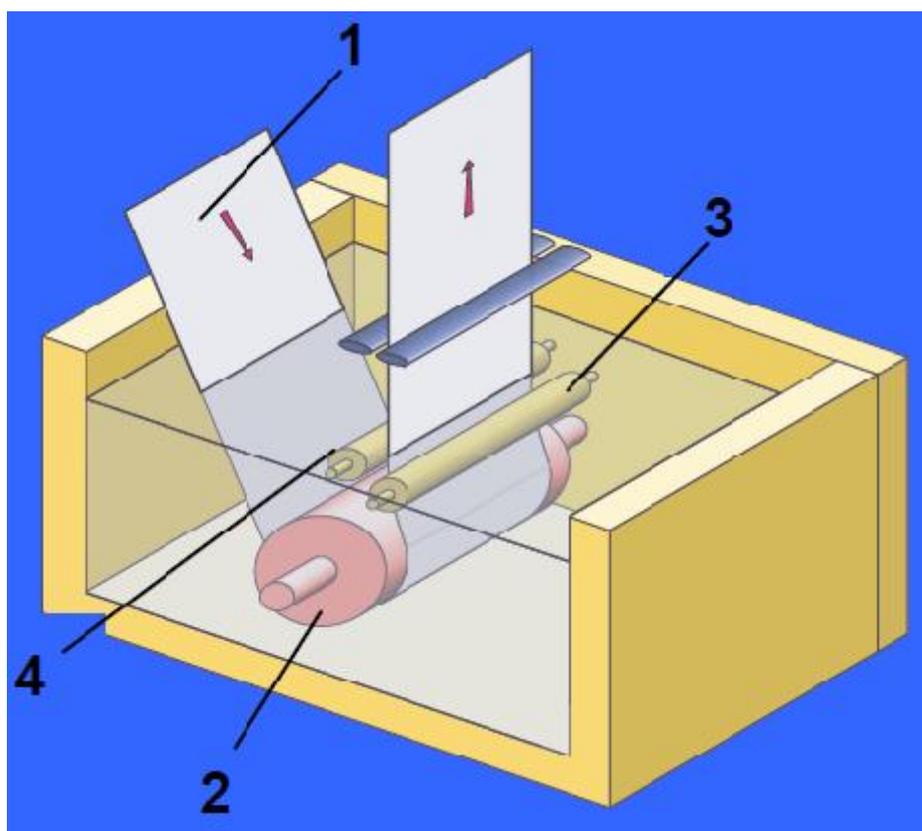


Figura 3 - Componentes mecânicos presentes no pote de metal fundido: 1- tira de aço, 2- rolo submerso, 3-rolo corretor, 4- rolo estabilizador [15].

Após o controle da espessura de revestimento, várias etapas de pós - tratamentos são disponíveis para a melhoria de características específicas da tira. Uma possibilidade é o tratamento térmico para a produção da liga Zn-Fe ou a minimização de cristais que será discutida posteriormente [15].

Segue-se a cromatização onde é realizada a passivação crômica, através da pulverização da chapa com uma solução a base de dicromatos, que permite proteger a banda galvanizada contra a formação de ferrugem branca que confere aspecto branco nas chapas e afeta operações de pintura e soldagem [16].

A chapa passa no acumulador de saída e é cortada um pouco antes da zona soldada, de forma a eliminar a zona que não sofreu alongamento. A chapa é colocada no mandril da desbobinadora e começa a ser enrolada até a solda seguinte. As bobinas são levadas pela ponte rolante para serem embaladas [16].

2.5. REVESTIMENTO DE ZINCO

A camada de zinco depositada sobre o aço base não é homogênea. Distinguem-se várias camadas com microestrutura, composição e propriedades diferentes. Pode, contudo considerar-se que o revestimento é constituído por uma fina camada interfacial, aderente a superfície do aço e uma camada de Zn com composição aproximada a do banho [16].

Não existe uma delimitação clara entre as camadas de aço e zinco, mas sim, uma transição gradual através de uma série de camadas de liga, que fornecem a ligação metalúrgica entre ferro e zinco. A Figura 4 ilustra, de forma esquemática, a composição do revestimento [17].

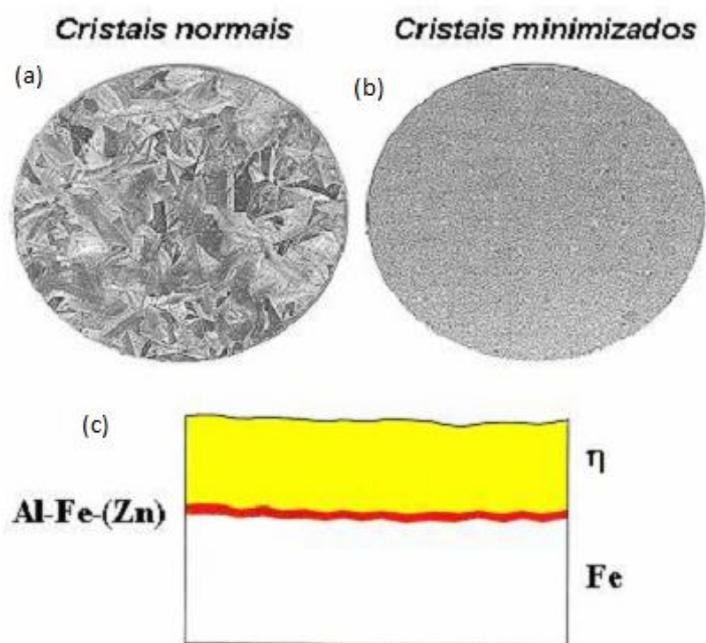


Figura 4 - (a) aspecto visual cristal normal, (b) aspecto visual cristal minimizado e (c) seção transversal [6].

Ao retirar a chapa do banho, arrasta o zinco líquido, por capilaridade, sendo o excesso de zinco na superfície removido pelos sopradores, colocados imediatamente acima do banho, e inicia-se a solidificação da camada de zinco na banda. Uma vez iniciada a nucleação heterogênea, nos locais preferenciais da interface Fe/Zn, ocorre o desenvolvimento dendrítico destas formas cristalinas sobre uma pequena região da camada ligeiramente sobreaquecida. O calor é transferido da banda de aço através da superfície do revestimento, por condução [18].

A camada dendrítica do cristal de zinco abrandava a transferência de calor da banda de aço para a superfície líquida e o crescimento dos cristais através da interface é dificultado. Ocorre uma expansão lateral rápida dos cristais de zinco ao longo da interface até que esta esteja completamente coberta. A forma final, tamanho e aparência do cristal de zinco é principalmente determinada durante esta fase inicial, que é controlada pelas condições térmicas no sobreaquecimento da camada e pela orientação cristalográfica dos grãos de zinco [18].

A segunda fase da solidificação ocorre quando toda a superfície está coberta de grãos de zinco dendríticos. A solidificação a superfície inicia-se quando a parte mais espessa de um cristal com uma inclinação do plano basal, emerge como uma superfície brilhante através do

fino filme de zinco líquido [15]. O crescimento adicional, com um lento espessamento da camada e controlado pela transferência de calor da banda de aço para o exterior. A taxa de espessamento de cada um dos grãos depende da sua orientação cristalográfica. Devido ao limitado fluxo de calor esta fase ocupa a maior parte do tempo total de solidificação [18].

2.6. CROMATIZAÇÃO

O termo cromatização aplica-se ao tratamento químico e/ou eletrolítico de metais e revestimentos metálicos, efetuada em soluções contendo compostos de cromo hexavalente. Como resultado deste tratamento, tem-se a formação sobre a superfície metálicas de uma camada de conversão constituída de composto de cromo trivalente, de cromo hexavalente e de íons do metal que está sendo cromatizado. Portanto trata-se de um revestimento de conversão, isto é, há conversão do metal em composto metálico que se deposita sobre a superfície do próprio metal [19].

Durante a cromatização o metal é atacado e transforma-se em íon metálicos. Este íon combina com os produtos presentes no meio formando um produto sólido que se deposita sobre o metal, de modo que a camada de cromatização aplicada sobre o zinco terá algum composto de zinco [19].

A camada de conversão de cromato é um tipo de revestimento muito eficiente para proteger a superfície do metal contra a corrosão. As camadas de conversão são formadas por processo químico em que o revestimento obtido é produzido em soluções contendo cromato ou ácido crômico. As propriedades de proteção à corrosão da camada deve-se a presença de Cr(VI) e Cr(III) no filme. Esse revestimento pode ser obtido sobre o metal ou sobre camadas de óxidos e de fosfato. No segundo caso, é utilizado como vedante de poros, suplementando a proteção da camada de óxidos obtidos por anodização ou fosfatização. Deve-se ressaltar que o cromo hexavalente é consideravelmente mais tóxico que o cromo trivalente [4].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. AMOSTRAS

As amostras de aço galvanizadas foram cedidas pela empresa CSN (Companhia Siderúrgica Nacional). Elas foram retiradas da Linha de Zincagem Contínua da empresa e possuem a dimensão 100x70mm como ilustra a Figura 5.

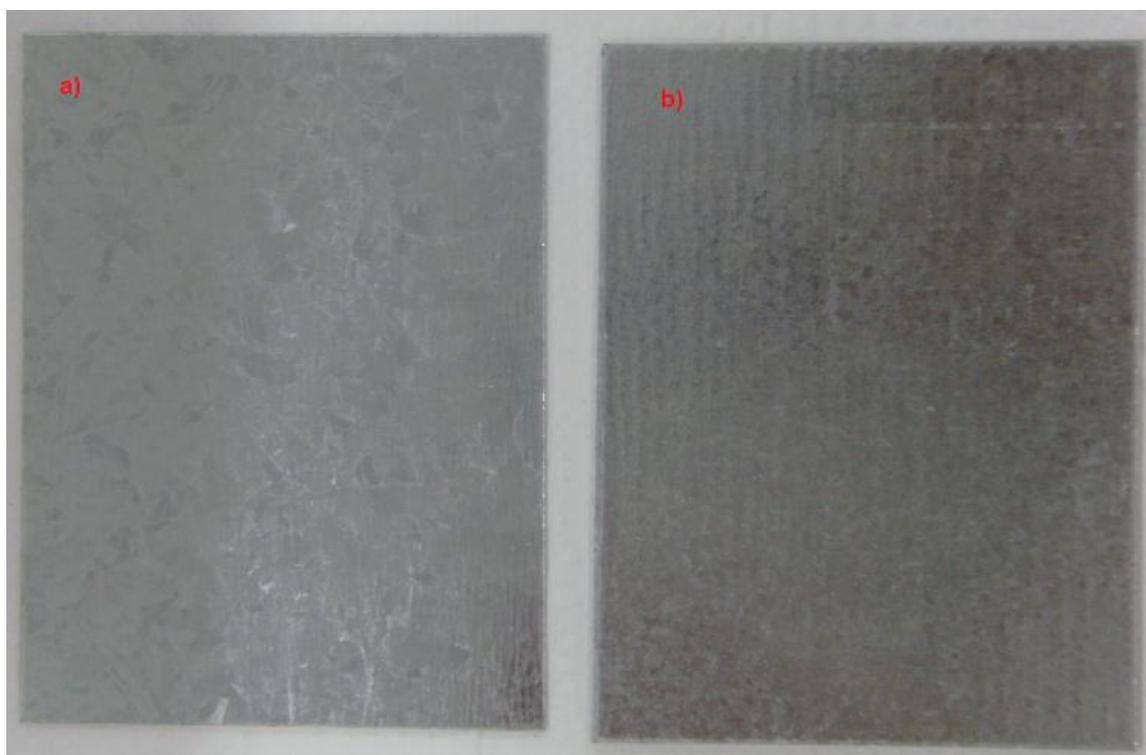


Figura 5 - (a) Amostra Sb como recebida (b) Amostra Pb como recebida.

Para a realização do contato elétrico das amostras com o eletrodo de trabalho, foi realizado uma raspagem na borda das amostras utilizando uma lima, retirando assim o revestimento de zinco para obter o contato com substrato.

3.2. CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS

Neste trabalho foi utilizados 2 diferentes células eletroquímica com 3 eletrodos que serão descritas a seguir:

- a) Eletrodos, ilustrado na Figura 6.
 - Eletrodo de trabalho;
 - Eletrodo de referência ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$);
 - Contra-eletrodo de platina (folha de platina, 15cm^2);

- b) Célula utilizada no ensaio natural acelerado, ilustrado na Figura 6.
 - Célula de acrílico;
 - Parafusos de apoio.

A área exposta do eletrodo de trabalho foi de cerca de $15,2\text{ cm}^2$.

- c) Célula utilizada para a realização dos demais ensaios, ilustrada na Figura 7.
 - Tubo de PVC;
 - Cola para fixação do tubo sobre as amostras.

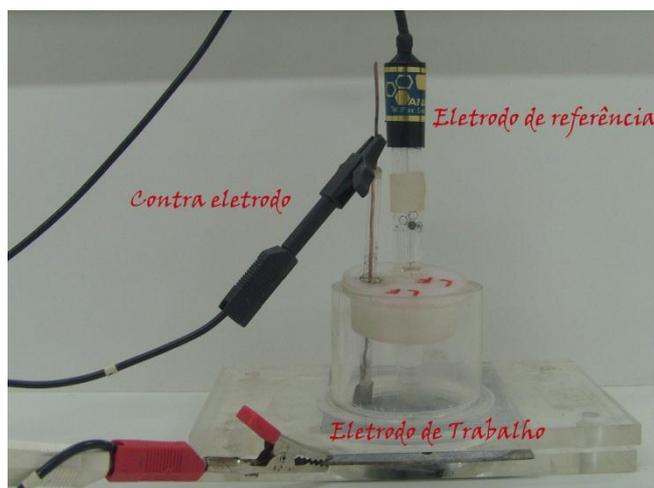


Figura 6 – Célula de acrílico e eletrodos usados nas medidas eletroquímicas.

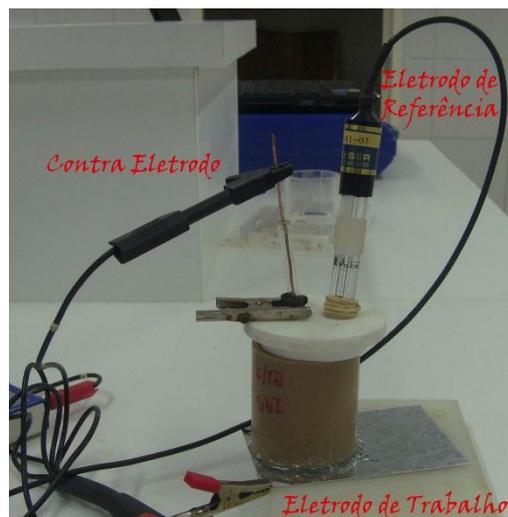


Figura 7 – Célula de PVC e eletrodos usados nas medidas eletroquímicas.

3.3. ELETRÓLITO

Os corpos de prova foram testados no eletrólito de NaCl 3,5M;

3.4. ENSAIOS

3.4.1. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

As medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas em função do tempo de imersão em chapas galvanizadas cromatizadas utilizando como elemento formador de cristais o chumbo ou antimônio, utilizando-se um multímetro portátil Minipa modelo ET-2070 em uma célula de PVC com um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de (Ag|AgCl|KCl_{sat}) ilustrado na Figura 7. Foi realizado um corte na chapa deixando o substrato da amostra em contato com o eletrólito.

3.4.2. ENSAIO DE POLARIZAÇÃO

Os ensaios de polarização foram realizados utilizando-se o potenciostato IVIUM TECHNOLOGIES, com o programa IVIUMSOFT. Os ensaios foram realizados em uma

célula de PVC, ilustrado na Figura 7, com um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de (Ag|AgCl|KCl_{sat}).

As medidas foram realizadas em chapa galvanizada cromada utilizando como elemento formador de cristais o chumbo ou antimônio, a fim de avaliar comparativamente a resistividade dos filmes durante 30 minutos de imersão.

3.4.3. ESPECTROPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados utilizando-se o potenciostato IVIUM TECHNOLOGIES, com o programa IVIUMSOFT. Foi usado uma célula de PVC como ilustra a Figura 7, com contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de (Ag|AgCl|KCl_{sat}).

As medidas foram realizadas em chapa galvanizada utilizando como elemento formado dos grãos o chumbo e antimônio a fim de avaliar comparativamente a resistividade a corrosão. As medidas foram realizadas no tempo inicial, 30 min, 2, 4, 6, 8, 24, 48 e 72 horas de imersão com uma faixa de frequências de 40 KHz a 2,5 mHz e amplitude do sinal de perturbação de 1 mV.

3.4.4. ENSAIO NATURAL ACELERADO

Neste ensaio foram utilizadas 4 chapas galvanizadas cromada tendo como elemento formador de grãos o chumbo e outras 4 chapas galvanizadas tendo como elemento formador de grãos o antimônio. As amostras foram expostas as intemperismo do ambiente (na estação atmosférica da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará - Nutec) no período de 28 dias sendo borrifadas no intervalo de 2 dias com solução 3,5% NaCl. As análise das amostras foram realizadas após 7, 14, 21 e 28 dias de exposição. Após cada retirada, realizaram-se as medidas de impedância eletroquímica para avaliar a resistência da camada zinco.

Os ensaios foram realizados no potenciostato IVIUM TECHNOLOGIES, com o programa IVIUMSOFT. A célula usada no ensaio, ilustrada na Figura 6, foi célula de acrílico com um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de (Ag|AgCl|KCl_{sat}). A faixa de frequências foi de 40 KHz a 2,5 mHz e a amplitude do sinal de perturbação foi de 1 mV.

4. RESULTADOS E DISCURSSÃO

4.1. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios eletroquímicos Potenciais de Circuito Aberto, Ensaio de Polarização, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Ensaio Natural acelerado. E para melhor entendimento e interpretação do processo de degradação do revestimento as amostras foram caracterizadas por fotos macro e microestrutural após os ensaios.

4.1.1. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

O ensaio de potencial de circuito aberto foi realizado no período de 9 dias nos aços zincados e cromatizado com formador de cristais chumbo ou antimônio no eletrólito 3,5 % NaCl. As curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo, para obtenção do potencial de corrosão (E_{corr}), são apresentadas na Figura 8.

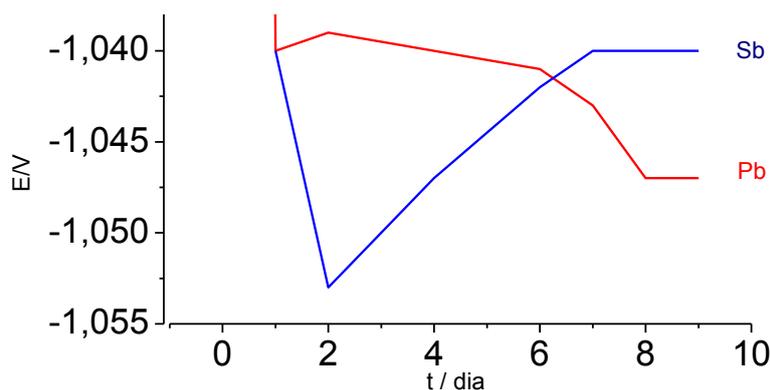


Figura 8 - Medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo para obtenção do potencial de corrosão (E_{corr}) do aço-galvanizado em meio de NaCl 3,5M.

Os gráficos de potencial de circuito aberto ilustrado na Figura 8, da amostra zincada com filme de cromo tendo como formador de cristais o chumbo, possui um aumento no potencial nos primeiros dias e estabilizando no oitavo dia, já as amostras que possui

antimônio em sua composição possui um maior potencial inicialmente comparado com chumbo, mais após o sétimo dia esse potencial se torna menor.

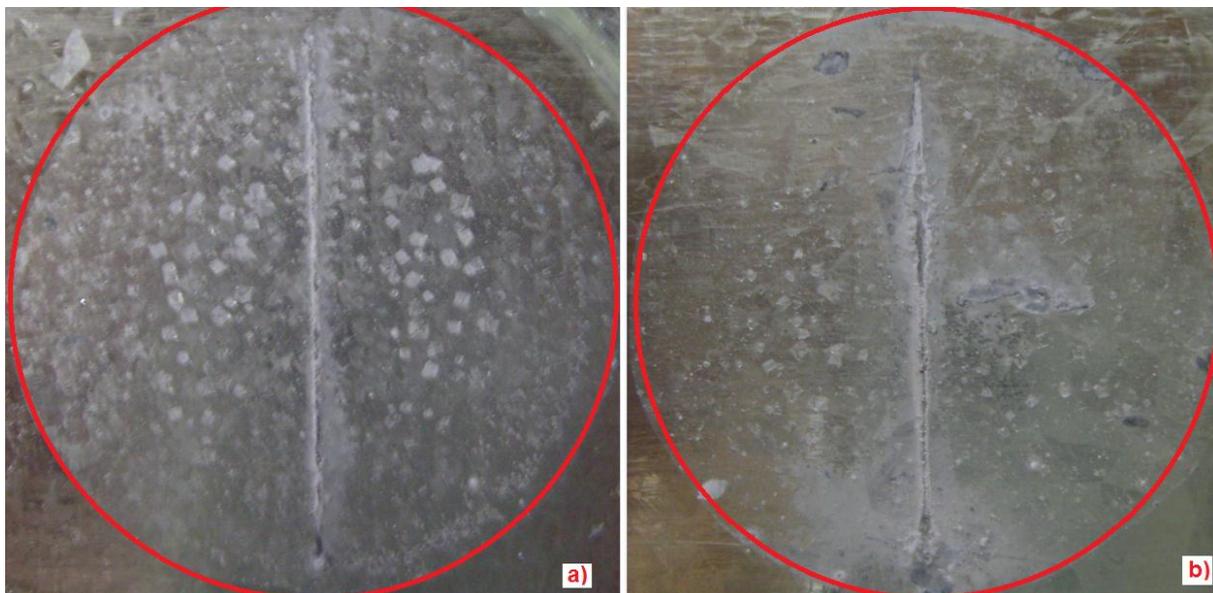


Figura 9 - Aspecto visual das amostras investigadas: a) aços zincados tendo como formador de cristais o chumbo; b) aços zincados tendo como formador de cristais o antimônio.

As fotos ilustradas na Figura 9, demonstraram que a chapa zincada tendo o antimônio formador de cristais possui uma maior formação de corrosão branca comparada com a chapa zincada com chumbo. Podemos avaliar que a corrosão branca na foto (a) e localiza próximo ao corte, já a foto (b) a corrosão branca ocorre em quase toda área exposta do ensaio.

4.1.2. ENSAIO DE POLARIZAÇÃO

Na Figura 10, são apresentadas as curvas de polarização após 30 minutos de imersão em NaCl 3,5%. Esse intervalo de tempo garantiu a condição quase estacionária do potencial de circuito aberto, levando em conta os resultados apresentados na Figura 8.

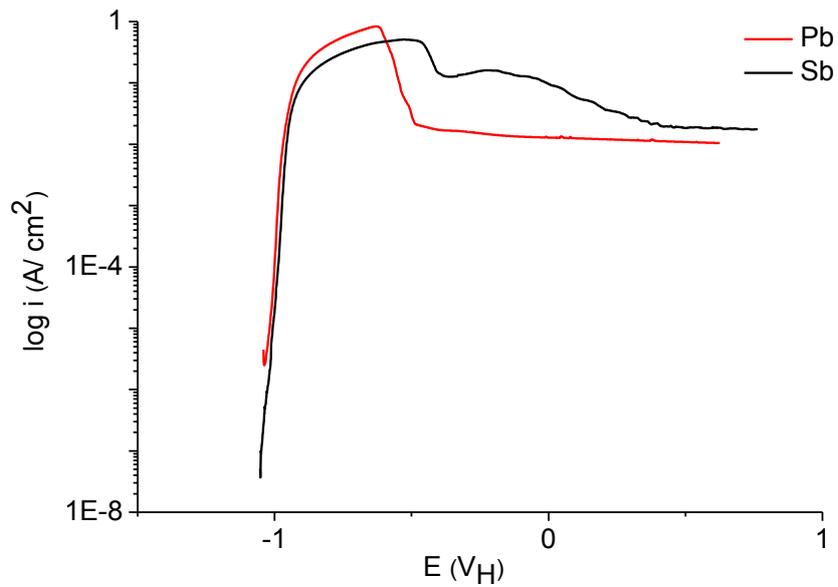


Figura 10 - Curvas de polarização para as amostras contendo chumbo e antimônio em uma solução de 3,5M.

Analisando-se a Figura 10, percebe-se que a curva de polarização da amostra de chumbo possui uma maior resistência que a do antimônio. Após o ensaio notou-se que o revestimento de zinco com antimônio se despreendeu do substrato completamente como podemos observar na Figura 11.

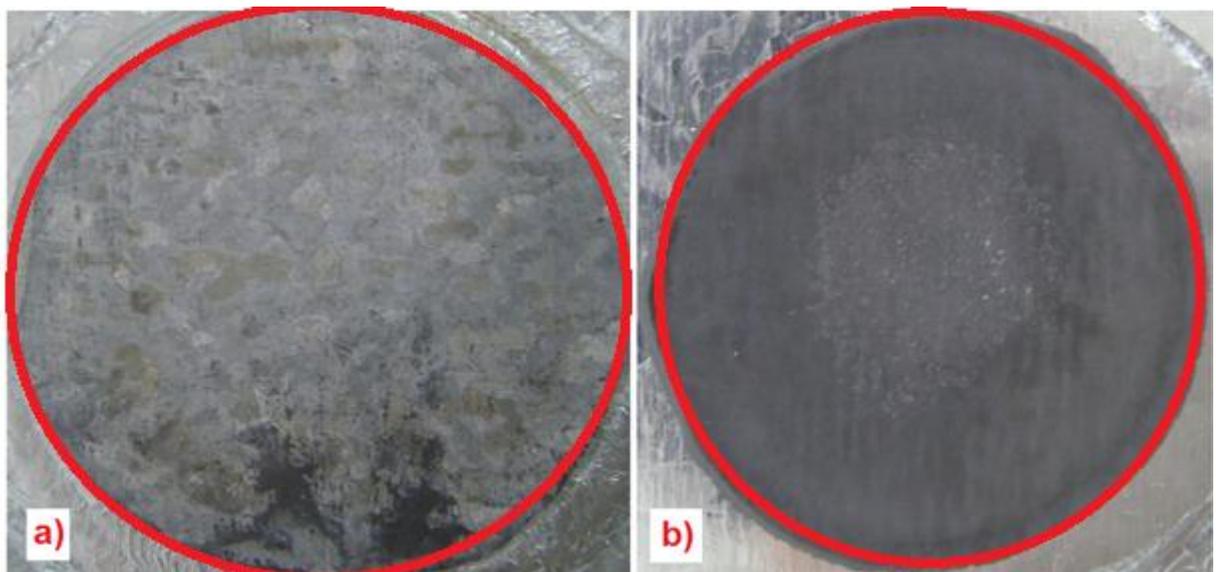


Figura 11 - Aspecto visual das amostras investigadas: a) aço zincado tendo como formador de cristais o chumbo; b) aço zincado tendo como formador de cristais o antimônio.

4.1.3. ESPECTROPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

As medidas de espectrografia de impedância eletroquímica EIE foram realizadas em chapa galvanizada com filme de cromo utilizando como elemento formador de cristais o chumbo ou antimônio, com intuito de avaliar o mecanismo de corrosão das amostras.

Foi observado nos diagramas de Diagramas de Nyquist Figura 12, que ocorreu um aumento na resistência do aço com antimônio nos cinco primeiros dias. O que pode ter contribuído para que isso acontecesse, é a possibilidade de acontecer precipitação do produto de corrosão na área analisada, criando resistência à passagem de corrente.

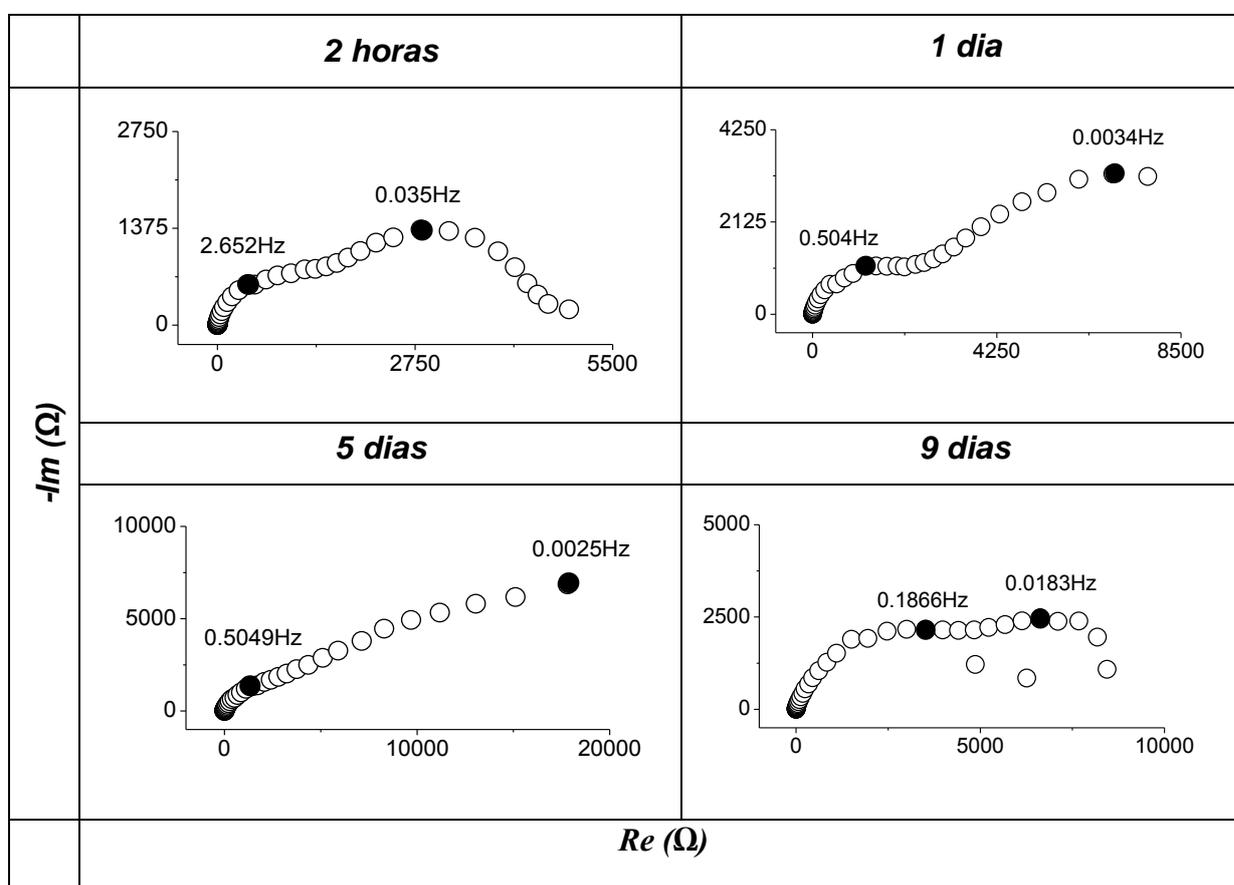


Figura 12 - Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 3,5M para uma amostra de aço zincado com o antimônio como agente formador dos grãos, para os tempos de 2 horas, 1, 5 e 9 dias.

Nota-se que há a formação inicial de apenas um arco, posteriormente após 2 horas de imersão na solução 3,5% NaCl começa aparecer um novo arco capacitivo. O primeiro arco

com frequência alta, mostra o processo de corrosão na interface eletrólito/zinco, já o segundo arco com frequência menor indica o surgimento de um processo entre a interface eletrólito/substrato.

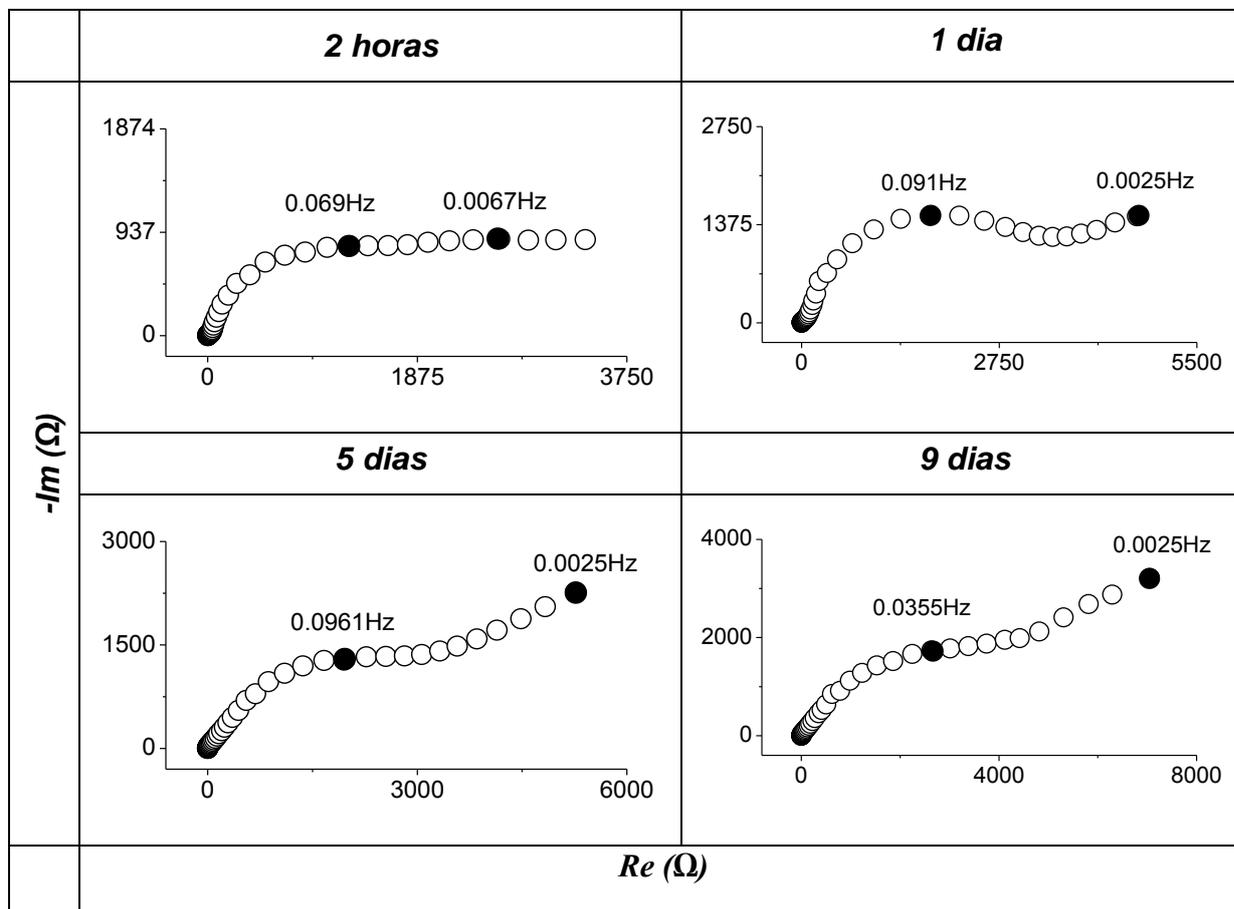


Figura 13 - Diagrama de Nyquist obtido em solução de NaCl 3,5M para uma amostra de aço zincado com o chumbo como agente formador dos grãos, para os tempos de 2 horas, 1, 5 e 9 dias.

Para o aço zincado o chumbo, como ilustra os diagramas de Nyquist na Figura 13, analisou-se que a resistência da camada aumento com o decorrer do tempo. Como já foi citado anteriormente, a possível formação do produto de corrosão na região de análise pode ter bloqueado a passagem de corrente, ocasionado neste aumento de resistência mesmo após um tempo maior imersão.

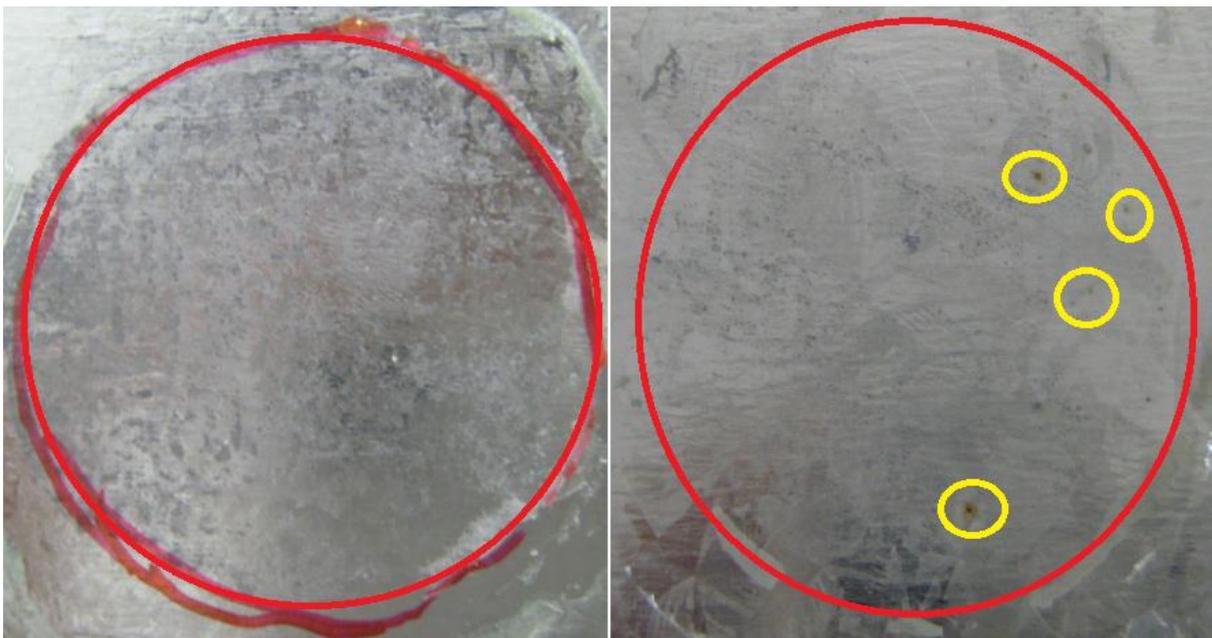


Figura 14 – Aspecto visual das amostras investigadas: a) aços zincados tendo como formador de cristais o chumbo; b) aços zincados tendo como formador de cristais o antimônio.

Comparando os diagramas de Nyquist das Figura 12 e Figura 13, podemos observar que no antimônio há uma queda de resistência a parti do quinto dia mesmo com a formação de algum produto da corrosão. Essa queda de resistência não ocorreu nas amostras que possui chumbo em sua composição mostrando uma maior resistência a corrosão do aço com chumbo. A aspecto visual das amostras, ilustra na Figura 14, confirma as análise dos diagramas pois podemos observar nos círculos amarelos formação de corrosão vermelha no antimônio e enquanto que no aço com chumbo a apenas corrosão branca na superfície.

4.1.4. ENSAIO NATURAL ACELERADO

Observou-se com o ensaio natural acelerado, que após 28 dias de exposição ao intemperismo climático somado ao as constantes borrifadas com solução 3,5% NaCl no intervalo de 2 dias ocorreu a quebra do revestimento dos corpos-de-prova, como ilustra a Figura 15 foto (b). Nota-se que, com 28 dias ocorreu corrosão vermelha em alguns pontos nas chapas galvanizada tendo como formador de crista o antimônio com filme de cromo.

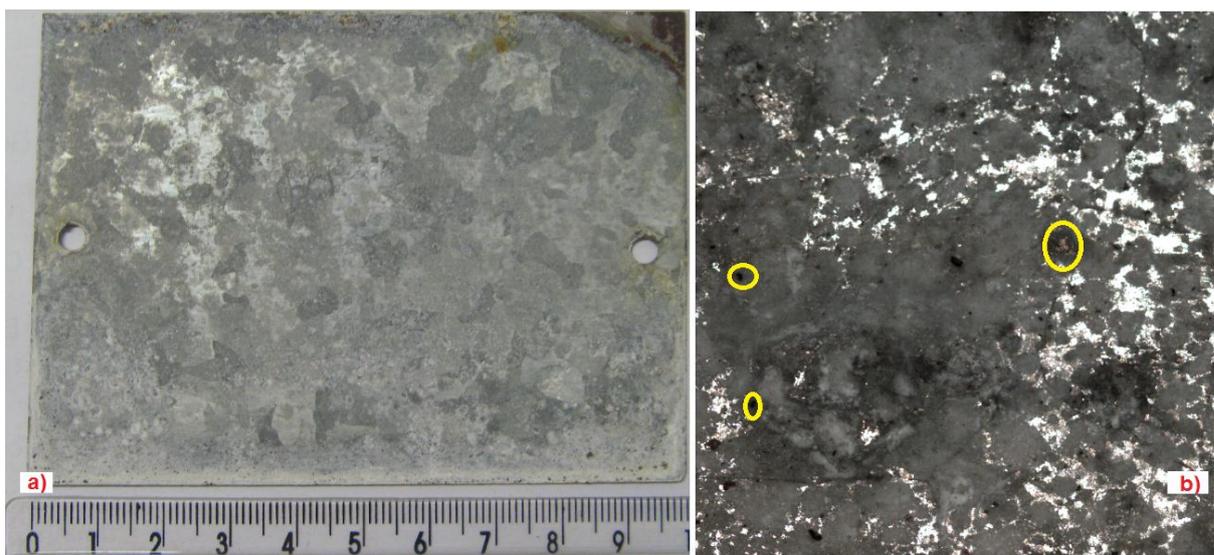


Figura 15 – Aspecto visual da amostra: a) aço zincado tendo como formado de grão o antimônio b) quebra do revestimento culminando com corrosão vermelha: aumento de 50x.

De acordo com os diagramas de Nyquist da Figura 16, a corrosão vermelha ocorre devido a queda da resistência durante as quatro semanas de exposição ao intemperismo climático somada as constantes borrifadas com solução 3,5% NaCl . Durante a queda resistência ocorre a quebra do revestimento deixando exposto o substrato.

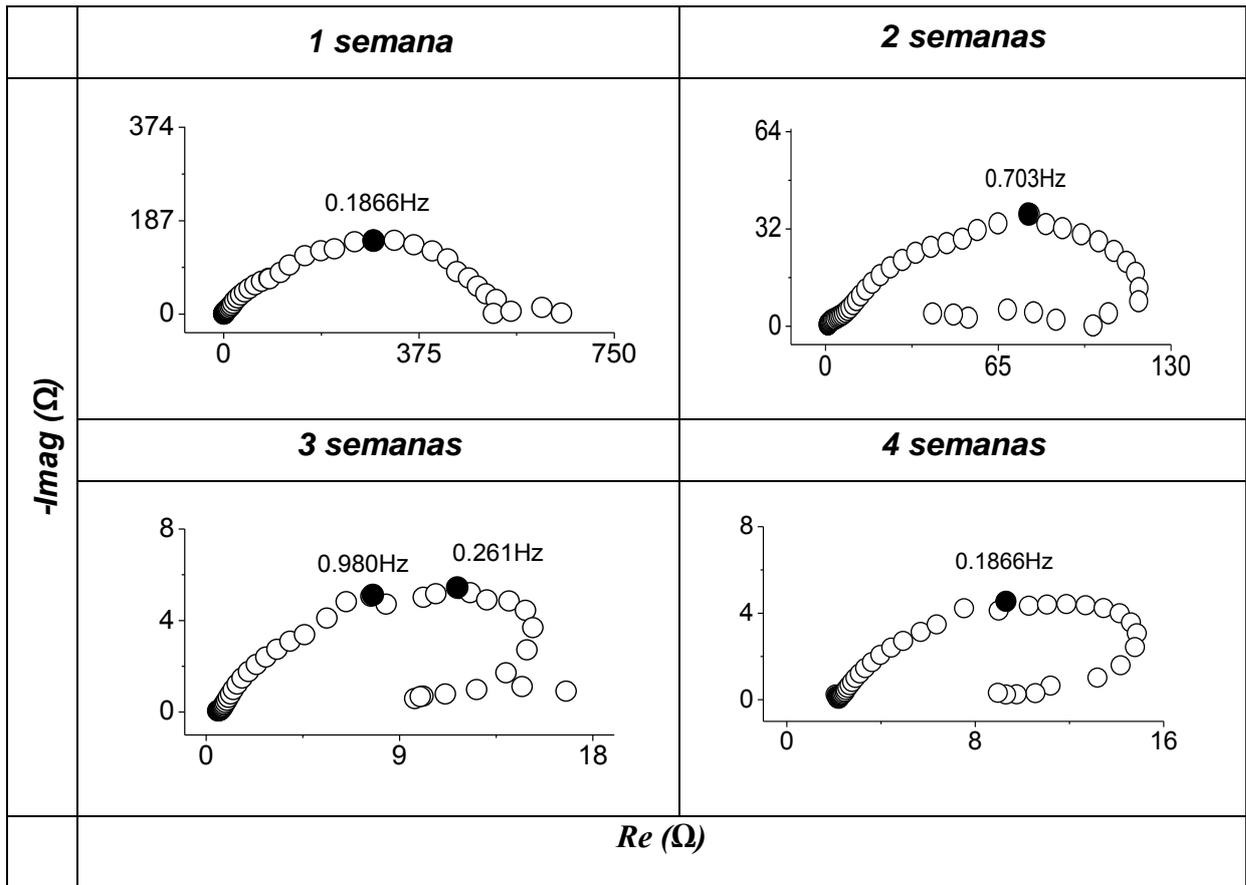


Figura 16 - Diagramas de Nyquist da chapa galvanizada com filme de cromo utilizando o antimônio como elemento formador de cristais.

Nos diagramas de Nyquist da Figura 16, podemos avaliar também que a chapa com antimônio possui uma queda constante na sua resistência. Essa queda de resistência pode ser relacionada com a quebra do revestimento, ou seja, com a quebra do revestimento ocorre a interface do eletrólito/substrato que após a quarta semana ocorre a formação de pontos localizados de corrosão vermelha. Essa exposição do substrato pode ser observada na Figura 15, aonde a parte mais clara da foto (b) ocorre a interface entre eletrólito/substrato e as partes com circulas ocorrem a corrosão vermelha.

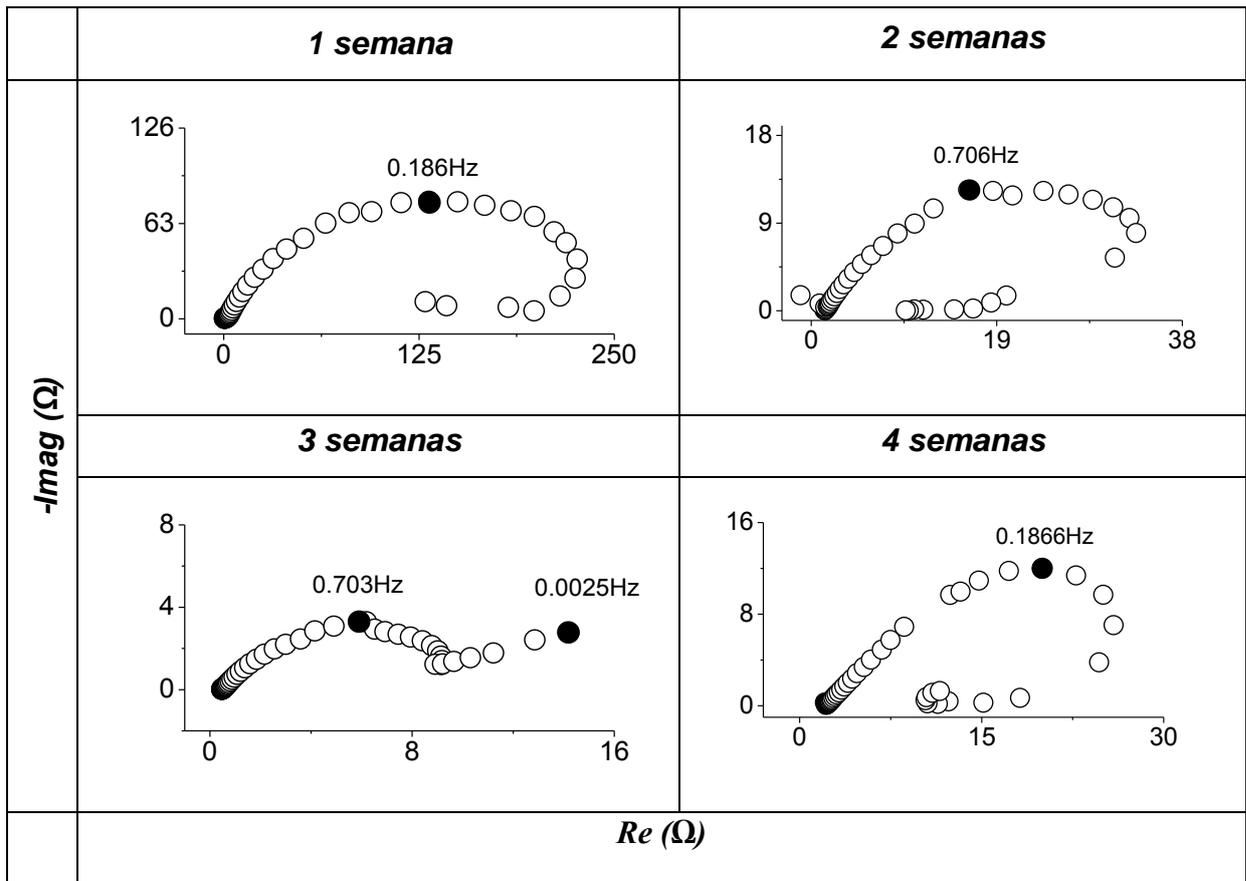


Figura 17 - Diagramas de Nyquist da chapa galvanizada com filme de cromo utilizando o chumbo como elemento formador de cristais.

Os diagramas de Nyquist da chapa com chumbo na Figura 17, demonstraram que nas três primeiras semanas há uma queda na resistência e que na quarta semana a um pequeno aumento. Esse aumento ocorreu em todos os ensaios realizados e pode ser atribuído a formação de algum produto de corrosão que impediu a passagem da corrente para substrato.

O aspecto visual do aço com chumbo demonstrou que o revestimento com chumbo possui uma maior resistência compara com antimônio, pois o aço com chumbo não teve a formação de corrosão vermelha e o ataque ao revestimento, parte clara da Figura 18, foi menor.

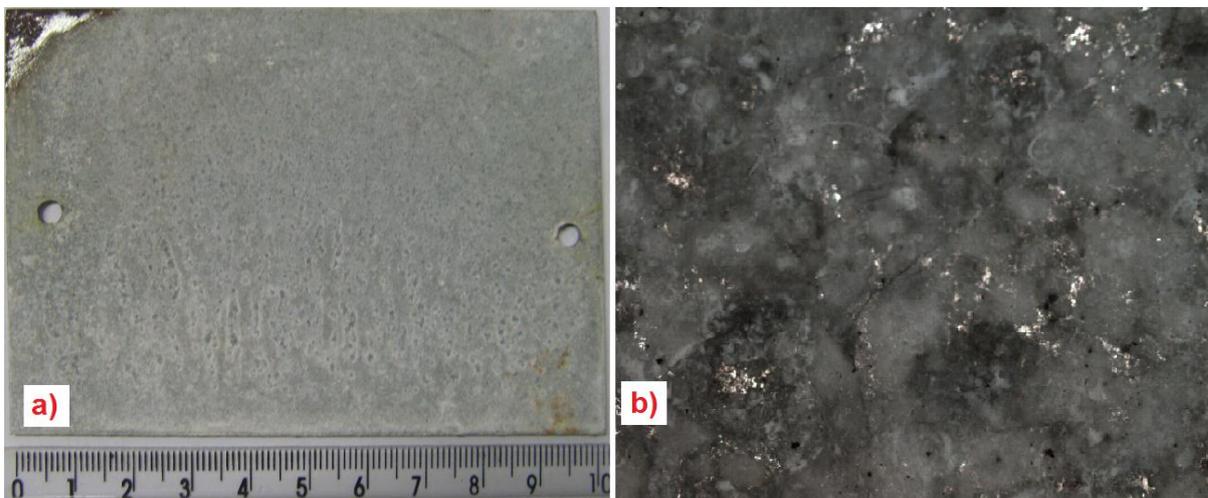


Figura 18 – Aspecto visual da amostra: a) aço zincado tendo como formado de cristais o chumbo b) quebra do revestimento sem formação de corrosão vermelha: aumento de 50x.

5. CONCLUSÃO

Através da análise dos gráficos de polarização, chegou-se a conclusão que a resistência à corrosão do chumbo é maior que a do antimônio.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios de imersão através da técnica de impedância foi possível constatar que a resistência à corrosão do chumbo nos primeiros dias de ensaio possui uma resistência menor que a do antimônio, mais com o tempo a resistência do chumbo aumenta. Esse aumento pode ser atribuído a formação de algum produto de corrosão que impediu a passagem da corrente para substrato.

No ensaio natural acelerado o revestimento com chumbo mostrou-se com uma maior resistência nos tempos iniciais comparado com chumbo, mais com o decorrer do tempo essa resistência se torna menor. Nesse ensaio ocorreram alguns pontos de corrosão nos aço com antimônio.

O ensaio de polarização demonstrou que a resistência da camada de zinco com antimônio se degrada bem mais rápido comprada com a do chumbo. A camada do

revestimento se desprende do substrato após o ensaio. Enquanto que com o chumbo o revestimento não foi danificado.

Os ensaios demonstraram que o aço zincado com chumbo é mais resistente a corrosão comparado com chumbo.

6. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

[1] - Nascimento. T. C. F. Gerenciamento de resíduos sólidos da indústria de galvanização. Rio de Janeiro, 2006.

[2] - Assis. S. L. Estudo comparativo de ensaios acelerados para simulação da corrosão atmosférica. São Paulo, 2000.

[3] - SHREIR, L. L. Corrosion. 3. ed. London, Boston: Newnes - Butterworths, v.2, 1976.

[4] - Gentil, Vicente. Corrosão. s.l. : LTC, 2003.

[5] - Junior, William D. Callister. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais - Uma abordagem integrada. Rio de Janeiro : LTC, 2006.

[6] - Revista brasileira de ortopedia, In: aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: Fundamentos à corrosão. vol 37 n11/12 2002.

[7] - <http://tubos.comze.com/pages/galvanizacao.php> - último acesso 19 / 11 / 2011.

[8] - Developments in hot dipped metallic coated steel processing, D. J. Willis, Materials Forum Vol 29, pag 9-16, 2005.

- [9] - Intergranular corrosion, Randy K. Kent and Roy Baggerly, MDE Engineers, Inc., Forms of Corrosion pag 785, 2003.
- [10] - Zinc-aluminium alloy coating and method of hot-dip coating, Harvie Ho Lee, David W. Gomersall e Harry P. Leckie, US Patent 4056366, 1975.
- [11] - Josiane Soares Costa. Estudo do revestimento nanocerâmico à base de Zr no aço zincado por eletrodeposição. Porto Alegre, Junho 2011.
- [12] - Roberge, Pierre R. Corrosion Engineering - Principles and Practice. s.l. : The McGraw-Hill Companies, 2008.
- [13] - P. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, p. 788 (2000).
- [14] - Campanher. C. G. Otimização experimental em processo de galvanização de arames de camada pesada. Porto Alegre, 2009.
- [15] - CONI. N. H. S. Estudo das Propriedades Mecânicas do Aço Zincado por Imersão à Quente e Galvalume produzidos na CSN-PR. Curitiba, 2004.
- [16] - Characteristics of Continuous-Galvanizing Baths, N.-Y Tang, Metallurgical and Materials Transactions Vol 30B, pag 144-148, February 1999.
- [17] - Pannoni. F.D. Principio de galvanização a fogo. Apostila técnica.
- [18] - Improvement in Surface Brightness and prediction of spangle Formation Time in a Continuous Galvanising Line through Heat Balance”, Tata Steel, ISIJ International, Vol 45, No.3, pag 366-372, 2005.

[19] – Rosa. R. L. Estudo do processo de cromatização de arames galvanizados e propostas de alternativas para retardamento da ocorrência prematura de corrosão branca. Porto Alegre, 2009