Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação do desempenho quanto a resistência a corrosão do filme de passivação isento de cromo hexavalente em aço galvanizado

Bruna C. Ferreira[1], Priscila Maria Ladeira[2], Fábio Martinez Gudeliauskas[3], Alberto N. C. Costa[4], José Eduardo R. Carvalho[5], Marcelo P. Oliveira[6], João José de Moraes[7], Mari Marni Gonçalves Soares[8], Marcio Pedroso Bastos[9], Marcos Henrique Sequeira Nogueira[10]; Andressa Boschetti[11].

Abstract

Galvasud from a CSN group, a important coil plant in Brazil which has how main products the galvanized coil, with intention to accept the European directives Rohs, WEEE ("Waste electrical and eletronic equipament") and ELV ("End of life vehicles") beginning to invest in new technologies that permit the greeting with the directives and the market requirement without lost of the product quality and fortifying more the environment safety politic. That's why, the Galvasud is doing trial campaign with the Gardobond 10606 a product of Chemetall from Brazil that has as objective the substitution of hexavalent chromium passivation process of coil galvanized. The valuation tests realized to verify the chemical treatment were the salt spray chamber test and the trivalent chromium concentration on the surface and follow up of sold coils. The results were so satisfy those same coils were sold to the international market.

Resumo:

A Galvasud do grupo CSN, uma das mais expressivas usinas siderúrgicas do Brasil, que tem como um dos seus principais produtos bobinas de aço galvanizado, no intuito de se adequar às diretrizes européias Rohs (Restrição do uso de certas substâncias nocivas), WEEE ("Waste electrical and eletronic equipament") e ELV ("End of life vehicles") começou a investir em novas tecnologias que permitam o cumprimento de tais diretrizes e se enquadrem nas exigências do mercado, sem detrimento da qualidade final do produto oferecido e fortalecendo ainda mais sua política de respeito ao meio ambiente. Em função disso, a Galvasud vêm

[1] Mestre, Bacharel em Química Tecnológica – Chemetall
[2] Engenheira Especialista da Qualidade – DEPRO/ASSA
[3] Bacharel em Química – Chemetall
[4] **Engenheiro de Desenvolvimento - GGDP**
5 Mestre, Engenheiro Metalúrgico - Companhia Siderúrgica Nacional
6 Engenheiro de Desenvolvimento – CDT
7 Técnico de Desenvolvimento – CDT
8 Coordenadora de Segurança e meio Ambiente – CMS
9 Engenheiro de produção – GPZ
10 Engenheiro de Qualidade - CDT
11 Mestre, Bacharel em Química Tecnológica – Prof. Universidade do Vale do Paraíba

realizando testes em linha de produção com o produto Gardobond 10606 da empresa Chemetall, que tem como objetivo a substituição do cromo hexavalente pelo trivalente na passivação de chapas galvanizadas. Os ensaios realizados para avaliação da eficiência do tratamento químico foram os ensaio em câmara de névoa salina e concentração de cromo trivalente na camada e ensaios de campo. Os resultados obtidos foram tão promissores que já houve comercialização de bobinas para o mercado externo.

Palavras-chave: corrosão, revestimento, passivação trivalente.

Introdução

Os processos de tratamento de superfície a base de cromo hexavalente, que têm como principal objetivo nas aplicações em materiais zincados o combate à corrosão branca durante o transporte e estocagem, atualmente é a forma mais eficaz de proteção contra corrosão temporária. O que se busca hoje é manter essa mesma qualidade, mas com processos ecologicamente corretos.

O cromo hexavalente pode facilmente passar através de membranas das células humanas produzindo diversos efeitos tóxicos. Causa forte reação alérgica, mesmo em pequenas concentrações. A bronquite asmática é uma reação alérgica relacionada ao Cr^{+6}. Além disso, os compostos do cromo hexavalente são também tóxicos para o meio ambiente. A sua incineração resulta na geração de finas partículas aéreas de onde o cromo se desprende.

Outro aspecto a ser considerado é que os veículos não poluem apenas quando estão em circulação. Os veículos representam, quando chegam ao fim do seu ciclo de vida, cerca de nove milhões de toneladas de resíduos somente na Europa, todos os anos. É certo que quase três quartos já são reciclados sob a forma de sucata de ferro. Sobram as partes de plástico e de borracha, os óleos e outros metais pesados que representam um perigo para o ambiente. Aproximadamente 10% dos resíduos perigosos produzidos todos os anos na União Européia provêm dos automóveis. A fim de resolver este problema, o Parlamento Europeu solicitou à Comissão dos Estados-Membros, que elaborasse uma proposta legislativa que resultou nas Diretivas Européias. Além do cromo hexavalente são citados outros metais pesados, tais como chumbo, o mercúrio e o cádmio.

De acordo com a diretiva européia 2002/95/CE, desde 1º de julho de 2006, os novos equipamentos elétricos e eletrônicos colocados no mercado não podem conter cromo hexavalente; e a diretiva 2000/53/CE impõe que, a partir de 1º de julho de 2007, ele não será permitido em componentes de veículos automotivos.

Estas diretivas, no momento estão sendo aplicadas somente do mercado Europeu, mas logo devem abranger todo o mercado consumidor, visto que o meio ambiente é um assunto de preocupação mundial.

Para isso, vários testes em linha com o passivador a base de cromo trivalente da empresa Chemetall já foram realizados assim como inúmeros ensaios de laboratório e ensaios de campo. Alguns clientes da Galvasud já tiveram a oportunidade de receber o material e até hoje não houve nenhuma reclamação ou não conformidade apontadas.

No Brasil, a maioria das usinas siderúrgicas mostrou preocupação em se adequar ou preparar para se enquadrar às diretrizes européias, entre as que iniciaram os testes ou já homologaram o produto da Chemetall isento de cromo hexavalente estão: Galvasud (já sitada), CSN-PR, CSN de Volta Redonda e a Vega do Sul (Grupo ArcelorMittal).

Os ensaios de laboratório utilizados para verificar a qualidade do material produzido com este passivador foram “salt spray” e a massa da camada de cromo trivalente depositada sobre a chapa de aço galvanizado. Além desses ensaios, a Galvasud também realizou a verificação do

estado das bobinas fabricadas e estocadas por período superior a um ano e acompanhamento de bobinas enviadas a clientes dos Estados Unidos.

Descrição do processo:

Este trabalho foi desenvolvido na linha de Zincagem da GalvaSud, que esta disposta conforme arranjo físico apresentado na figura 1. Os testes foram realizados na Seção de Tratamento químico que está situada na seção de processo após o laminador de encruamento.

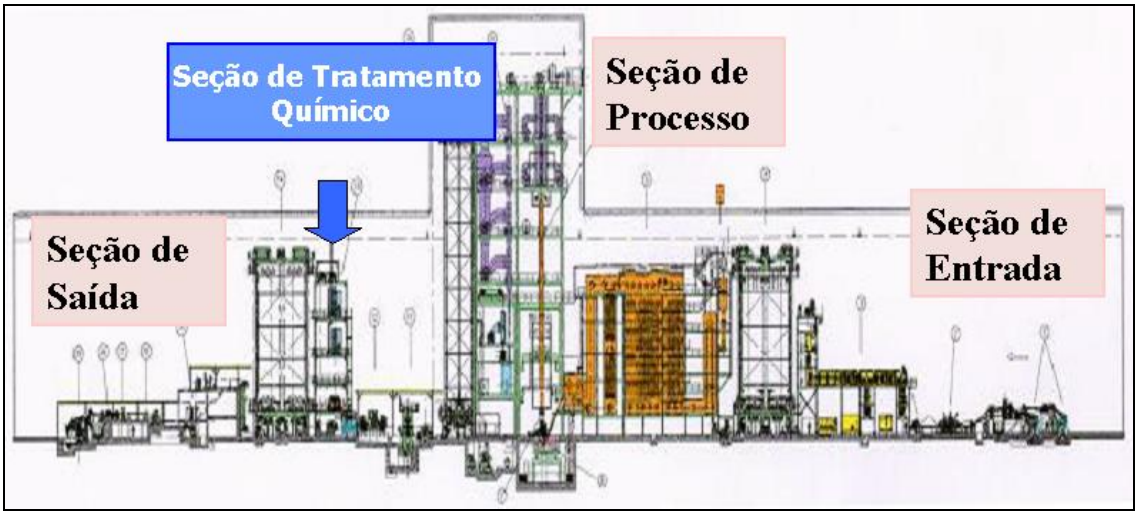

Figura 1: Arranjo físico da Linha de Zincagem Contínua da GalvaSud

A figura 2 mostra o método de aplicação através de um sistema de rolos (roll coaters).

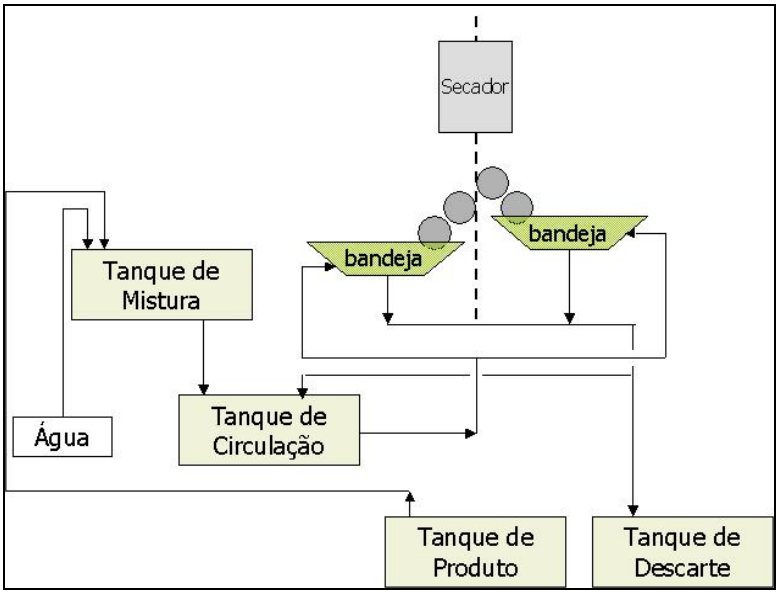

Figura 2: Arranjo físico da Linha de Zincagem Contínua da GalvaSud

Material e Métodos:

O trabalho foi desenvolvido através de testes em escala industrial: uma produção em pequena escala e outra em grande escala.

Devido ao peso envolvido no teste de pequena escala foi necessário utilizar parte do sistema de cromatização em operação manual. Assim, o abastecimento de solução nas bandejas foi controlado manualmente

Durante a produção foram monitoradas duas características: Concentração da solução do passivador trivalente da empresa Chemetall e camada de filme de cromo.

Para facilitar o acompanhamento da produção foi elaborada uma curva de condutividade x concentração conforme figura 3. Durante a produção foi medida a condutividade e verificada a concentração através desta curva.

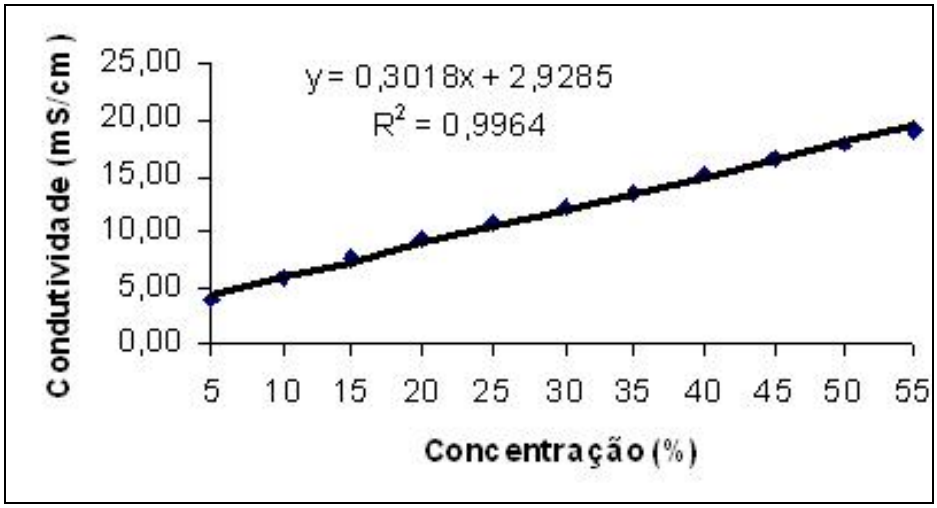

Figura 3: Curva Condutividade x Concentração

O ensaio de camada de filme de cromo foi realizado através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica tendo como meta faixa de 30 mg/m^2 a 50 mg/m^2.

Foi realizado ensaio de “Salt Spray” segundo a norma ASTM B117-03 com o intuito de avaliar a resistência do filme de cromo à corrosão, através da exposição à uma atmosfera salina de cloreto de sódio. O material deve apresentar no máximo 15% de corrosão branca após 24 horas de ensaio.

Após a produção as bobinas da pequena escala foram embaladas e mantidas em estoque para avaliação durante 12 meses.

As bobinas da produção em grande escala foram destinas ao cliente e acompanhado seu desempenho.

Resultados e discussão:

Na tabela 1 seguem os dados das produções realizadas.

Tabela 1: Dados das produções

	Pequena escala	Grande escala
Data	10/07/2006	07/02/2007
Peso	88	863
Cliente	Experimental	CSN LLC / Macsteel Tulsa
Dimensão (mm)	0,60 x 1200	0,89 x 1218 0,67 x 953 0,71 x 1153 0,71 x 1351 0,97 x 1524

Concentração da solução:

Através do monitoramento da condutividade foi calculado o valor de concentração. As figuras 4, 5, 6 e 7 apresentam os valores de concentração nos testes.

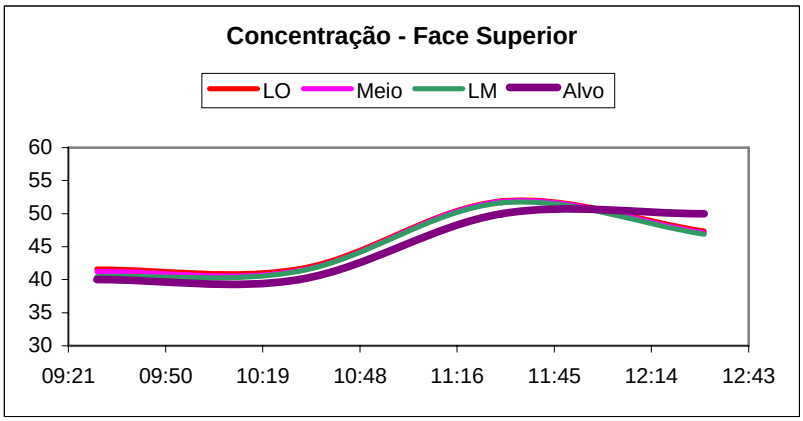

Figura 4: Concentração da solução face superior – Pequena escala

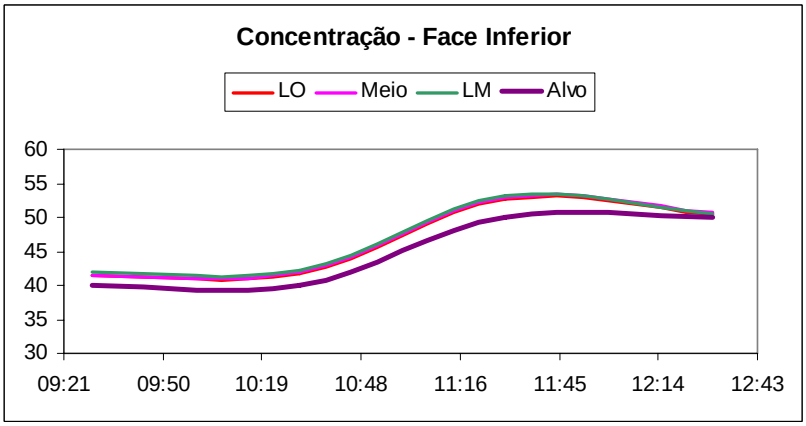

Figura 5: Concentração da solução face inferior – Pequena escala

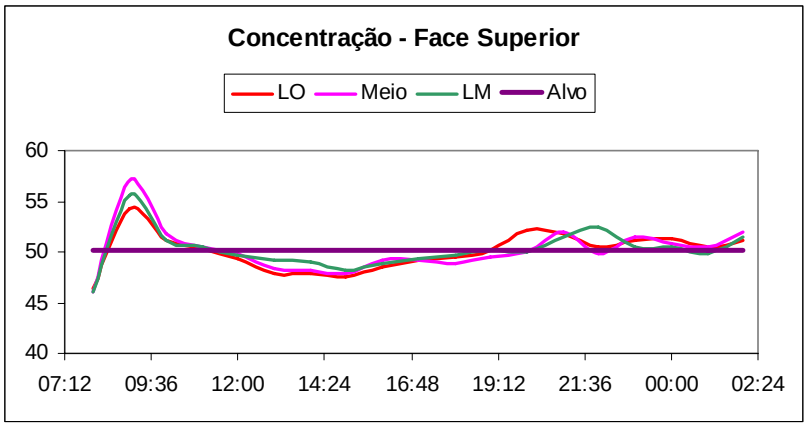

Figura 6: Concentração da solução face superior – Grande escala

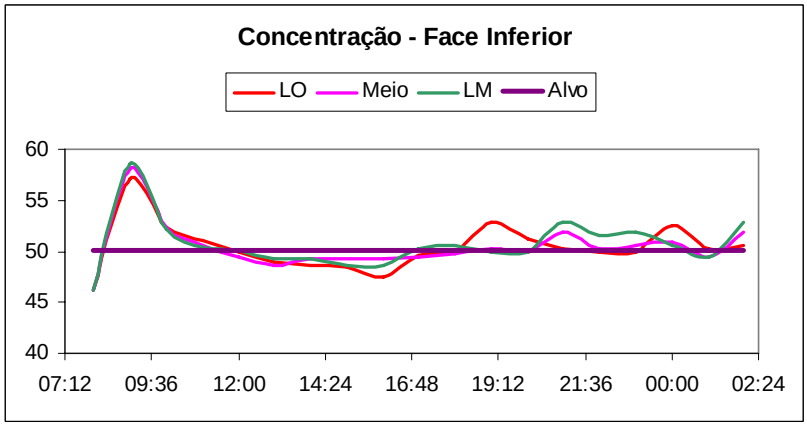

Figura 7: Concentração da solução face inferior – Grande escala

A concentração proposta no inicio do teste de pequena escala foi de 40% (m/m) e foi modificada para 50% (m/m) após o resultado de camada de filme de cromo. Para o teste de grande escala foi proposto 50% (m/m) desde o inicio do teste. Os resultados foram considerados de acordo com o alvo proposto.

Camada do filme de cromo:

As figuras 8 e 9 apresentam os resultados de camada de filme de cromo em cada teste.

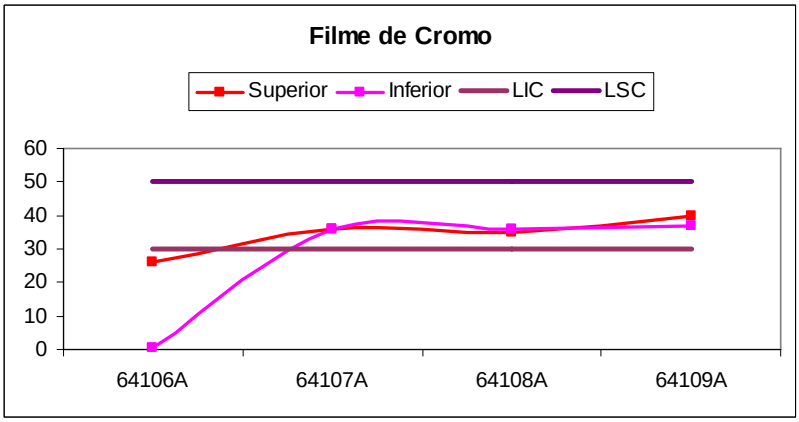

Figura 8: Camada de filme de cromo – Pequena escala

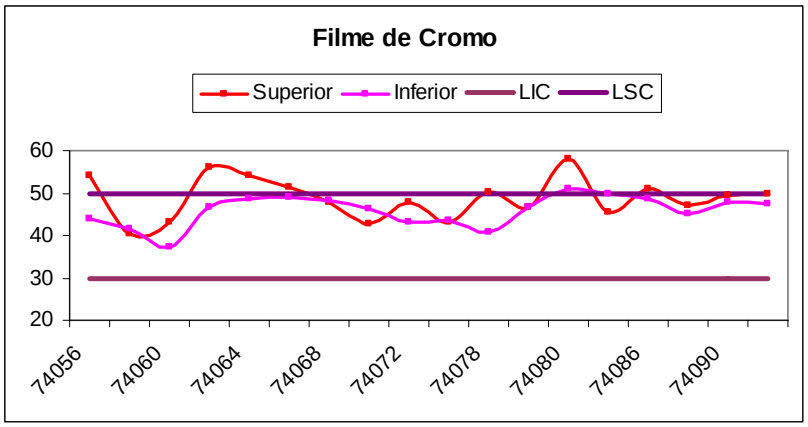

Figura 9: Camada de filme de cromo – Grande escala

A camada de filme de cromo obtida na primeira bobina do teste em pequena escala não foi considerada satisfatória. O resultado da face inferior deve-se a falta de solução na bandeja durante a produção da primeira bobina. Este problema ocorreu devido ao controle manual realizado neste teste.

A face superior da mesma bobina não atingiu o valor mínimo esperado, assim o valor da concentração da solução foi alterado para 50% (m/m).

Após a alteração da concentração todas as bobinas atingiram resultados dentro da faixa esperada.

“Salt Spray”:

As figuras 10 e 11 apresentam os resultados de “salt spray”.

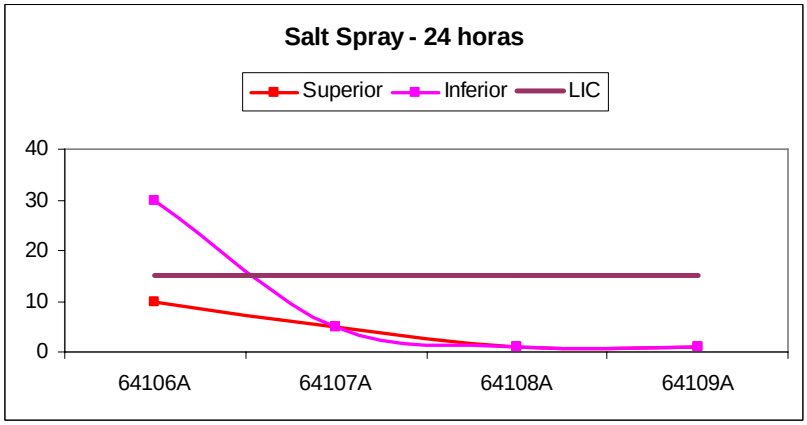

Figura 10: Salt Spray – Pequena escala

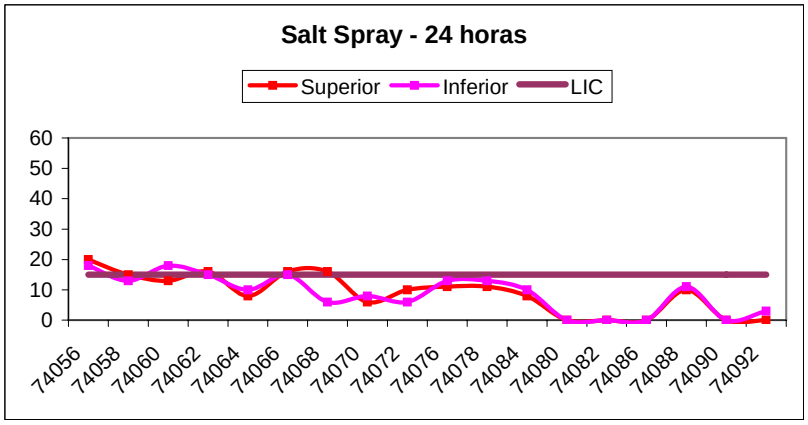

Figura 11: Salt Spray – Grande escala

A bobina 64106A do teste em pequena escala apresentou resultado insatisfatório devido ao problema de aplicação da solução na face inferior.

Os resultados das outras bobinas deste teste apresentam resultados dentro da faixa esperada, tendo melhoria à medida que a concentração e camada de filme aumentaram.

Os ensaios de “Salt Spray” das amostras produzidas em grande escala foram realizados por três empresas diferentes. Observaram-se alguns desencontros nos resultados obtidos entre a Galvasud e a Chemetall. Os resultados obtidos nos ensaios realizados pela Galvasud mostraram desempenho inferior aos apresentados pela Chemetall. A terceira empresa que realizou o ensaio obteve resultados muito semelhantes ao da Chemetall. As amostras reprovadas no ensaio apresentaram corrosão branca superior a 15% em 24 horas.

A figura 12 apresenta os resultados de Salt Spray realizado no laboratório da Chemetall.

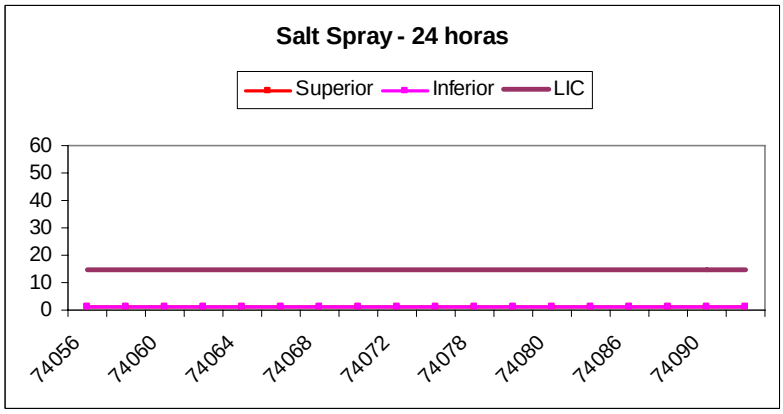

Figura 12: No eixo Y está disposto a porcentagem de corrosão branca após 24 horas de ensaio. A curva rosa representa os resultados obtidos para amostras da superfície inferior da tira, a vermelha inferior e a marrom as amostras retiradas do meio da tira.

De acordo com os resultados obtidos pela Chemetall todas as bobinas foram consideradas aprovadas.

Acompanhamento do material em estoque:

As bobinas do teste de pequena escala foram mantidas em estoque e acompanhadas na linha de inspeção em intervalos de tempo de 3, 6 e 12 meses para avaliação de corrosão branca. As figuras 13, 14 e 15 apresentam este acompanhamento.

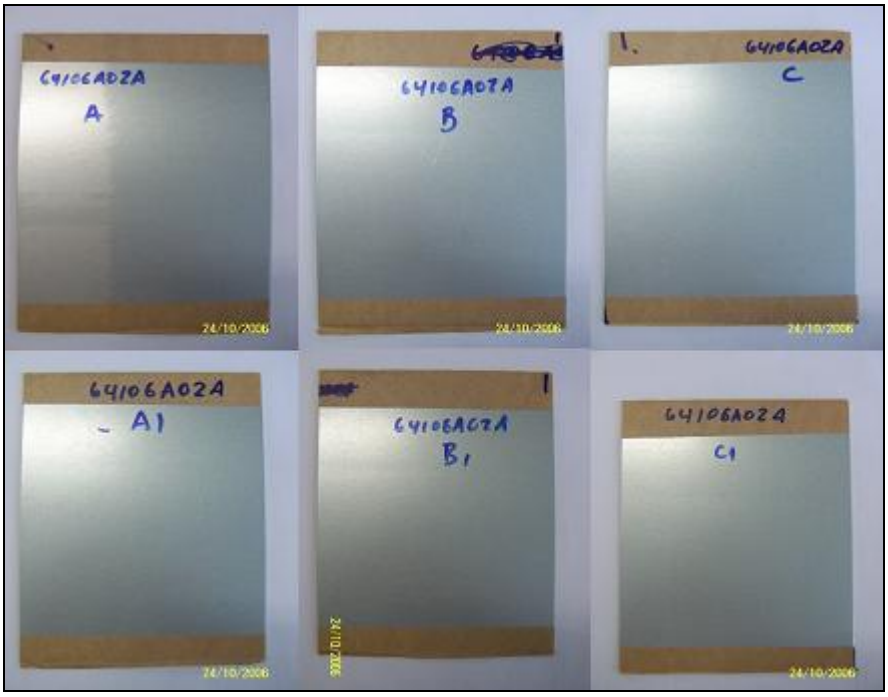

Figura 13: Acompanhamento de estoque - 3 meses

Após 3 meses de estocagem nenhuma das bobinas apresentou pontos de corrosão branca.

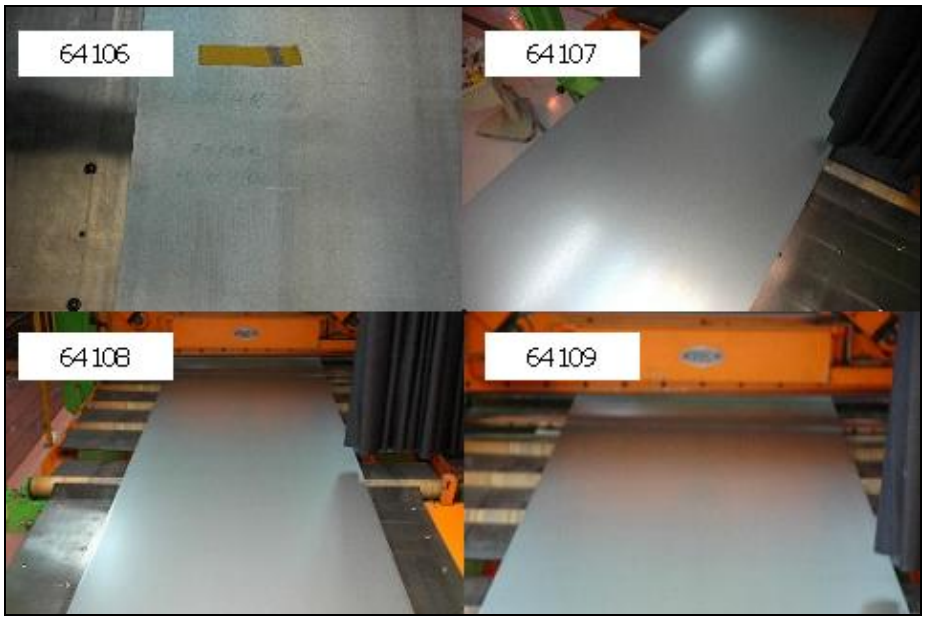

Figura 14: Acompanhamento de estoque - 6 meses

Após 6 meses a bobina 64106 apresentou alguns pontos de corrosão branca. Este resultado era esperado devido aos resultados de laboratório apresentados. Esta bobina foi retirada do acompanhamento considerada reprovada.

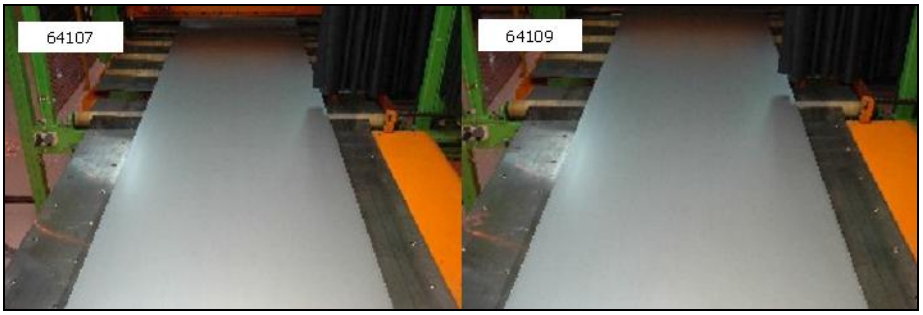

Figura 15: Acompanhamento de estoque - 12 meses

As bobinas restantes foram processadas após 12 meses de estocagem sem presença de corrosão branca. Devido a este resultado as bobinas foram enviadas aos clientes DOVA e INAL e o resultado foi satisfatório sem ocorrência de corrosão branca.

Desempenho no cliente:

As bobinas do teste de grande escala foram produzidas, embaladas e enviadas ao cliente Macsteel através da CSN LLC.

As bobinas foram utilizadas e o cliente considerou satisfatório o desempenho sem ocorrências de corrosão branca.

Conclusões

A concentração de cromo na camada protetiva está diretamente relacionada a proteção contra a corrosão do material. Sendo assim, a variável de processo modificada foi a concentração de cromo da solução e a pressão dos rolos aplicadores.

O desempenho do passivador a base de Cr^{+3} da Chemetall foi considerado satisfatório, porém devido a algumas bobinas apresentarem resultados de “salt spray” incoerentes (no ensaio realizado na CSN) foi proposto aumentar a concentração de cromo no produto fornecido pela Chemetall. Esta proposta foi aceita e será utilizada no próximo processamento. Este novo passivador da Chemetall contém o dobro da concentração de cromo trivalente em sua formulação e já está homologado pela CSN –PR.

Com a finalização deste longo trabalho desenvolvido pela Galvasud e Chemetall a GalvaSud estará preparada para atender as exigências do mercado produzindo material isento de Cr^{+6} sem detrimento da qualidade final do produto oferecido ao cliente.

Referencias bibliográficas

ABRACO –Associação Brasileira de Corrosão. Disponível na internet http://www.abraco.org.br

Acesso em 15 dez 2006.

GIANNETTI, B.F. **Nosso cromo de cada dia: Benefícios e riscos**. Sao Paulo.2005.Universidade Paulista.5p

GODOY,Vanessa. **Novo processo na Galvanoplastia com impacto positivo sobre o meio ambiente**. Disponível em http://www.trw.com.br/imprensa/press_releases/CromoTRWfinal.doc

Acesso em 14 set. 2006. Online.

Jornal Oficial da União Européia. Disponível na Internet htttp://eur-lex.Europa.eu

Acesso em 13 set. 2006. Trimestral.

TOMACHUK, Célia ,**Aumento da Resistência à corrosão de eletrozincados com produtos eco-compatíveis.** Capturado em 20 set. 2006. Online.

Disponível na internet http://www.aaende.org.ar/sitio/bibliotrca/material/PDF/COTE030.pdf

Acesso em 2 set 2006.

SIMÕES, Agélica. O Elemento Cromo e suas características.

Disponível na internet http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capituloi.pdf

Acesso em 25 out 2006.