

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Avaliação da proteção contra corrosão fornecida por filme de passivação isento de cromo hexavalente em chapas galvanizadas aplicado em linha de galvanização contínua**

Alberto Nei C. Costa<sup>1</sup>, Roberto T. Renó<sup>2</sup>, Leonardo C. Machado<sup>3</sup>, Marcelo P. de Oliveira<sup>4</sup>, Marcio P. Bastos<sup>5</sup>, José Eduardo R. Carvalho<sup>6</sup>

### **Abstract**

To prevent the corrosion of galvanized steel coils during transportation and storage, a passivation film is applied on zinc surface after the galvanize process of coils. This coated film is usually characterized by the presence of chromium (VI) which is harmful to human health. For this reason, it has been banned from several countries. In this contribution, Cr-free passivation films applied on galvanized steel coils were analyzed through accelerated corrosion tests (Salt spray – ASTM B 117 and Humidity – ABNT NBR 8095). The corrosion test results were compared to the passivation film mass per unit area and to the galvanizing line process variables, responsible for the application of the passivation film.

The obtained results shown that the passivation film QUAKER Z 802 is an alternative to Chromium (VI) base passivation films (normally used) with an important advantages which is the lack of environmental aggressiveness.

**Key-words:** corrosion, chromium, passivation film, galvanized

### **Resumo**

Com intuito de evitar o processo corrosivo de bobinas de aço galvanizado durante o transporte e estocagem, é aplicado um filme de passivação após a etapa de galvanização da bobina. Este filme, normalmente, caracteriza-se pela presença de cromo hexavalente, elemento este nocivo a saúde humana e, por isso, o seu uso vem sendo abolido em vários países. No presente trabalho, avaliaram-se filmes de passivação totalmente isento de cromo (*Cr free*), depositados sobre aço galvanizado, fazendo-se uso de ensaios acelerados de corrosão (Névoa salina - ASTM B117 e Câmara úmida - ABNT NBR 8095). Os resultados de corrosão foram correlacionados com a massa de filme passivante depositada e com as variáveis de processo na linha de galvanização, responsáveis pela deposição do filme passivante. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que o filme de passivação Quaker Z802 mostrou ser um produto alternativo aos filmes de passivação a base de cromo hexavalente (usualmente utilizado), com a vantagem de não ser agressivo ao meio ambiente.

**Palavras-chaves:** corrosão, cromo, filme de passivação, galvanizado

<sup>1</sup>Mestre-Engenheiro de desenvolvimento - Companhia Siderúrgica Nacional

<sup>2</sup>Mestre – Gerente de Produto - Quaker Chemical

<sup>3</sup>-Assistente técnico - Quaker Chemical

<sup>4</sup>-Engenheiro de Desenvolvimento - Galvasud

<sup>5</sup>-Engenheiro de Produção - Galvasud

<sup>6</sup>Mestre-Gerente de Desenvolvimento - Companhia Siderúrgica Nacional

---

## Revisão bibliográfica / Resultados / Discussão

---

### 1) Revisão Bibliográfica

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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$ , 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.
- 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.

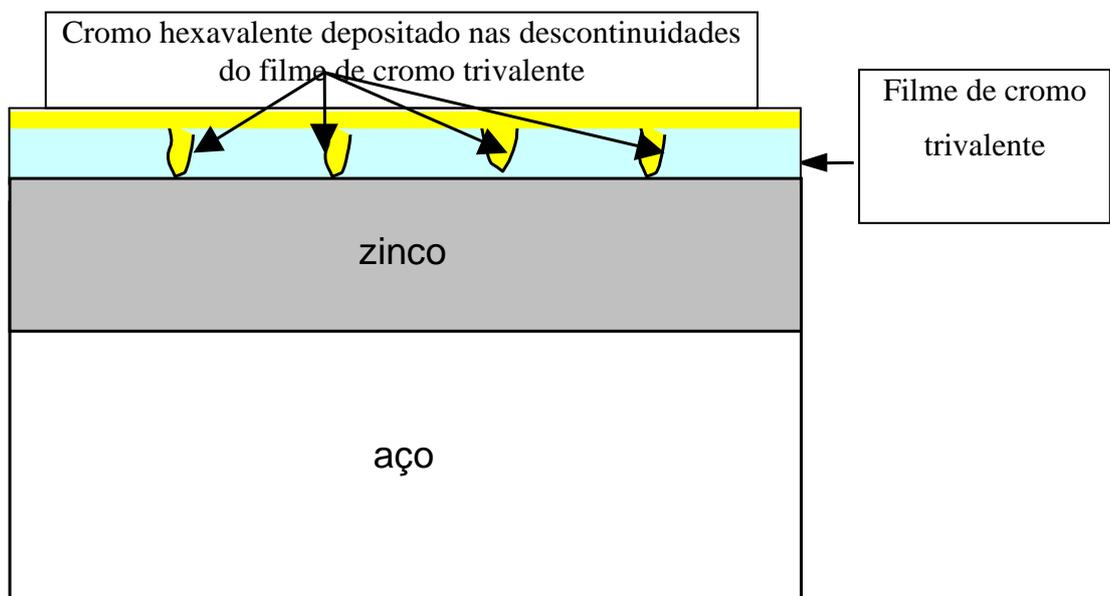


Figura 1- Figura esquemática do aço galvanizado com filme de passivação a base de cromo hexavalente.

Devido à natureza de deposição do filme de cromo hexavalente, excesso de molhamento pode removê-lo, diminuindo assim a proteção quanto a 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, 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, 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) Fime de passivação isento de cromo hexavalente

Com intuito de atender a diretiva 2002/95/CE, na Europa, os aços galvanizados que apresentam filme de passivação a base de cromo hexavalente estão sendo progressivamente substituídos 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.

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 <sup>-</sup> 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 (Quaker 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 Z802 (%);
- velocidade do rolo aplicador (% em relação a velocidade da linha de produção);
- 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

1° 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 Quaker 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 Quaker Z802 ao aço galvanizado, realizou-se ensaio acelerado de corrosão (névoa salina) de acordo com a norma ASTM B117, 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 de corrosão 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 Quaker Z802 aplicada 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 <sup>2</sup> )	Fósforo (mg/m <sup>2</sup> )	Óleo (g/m <sup>2</sup> )
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.

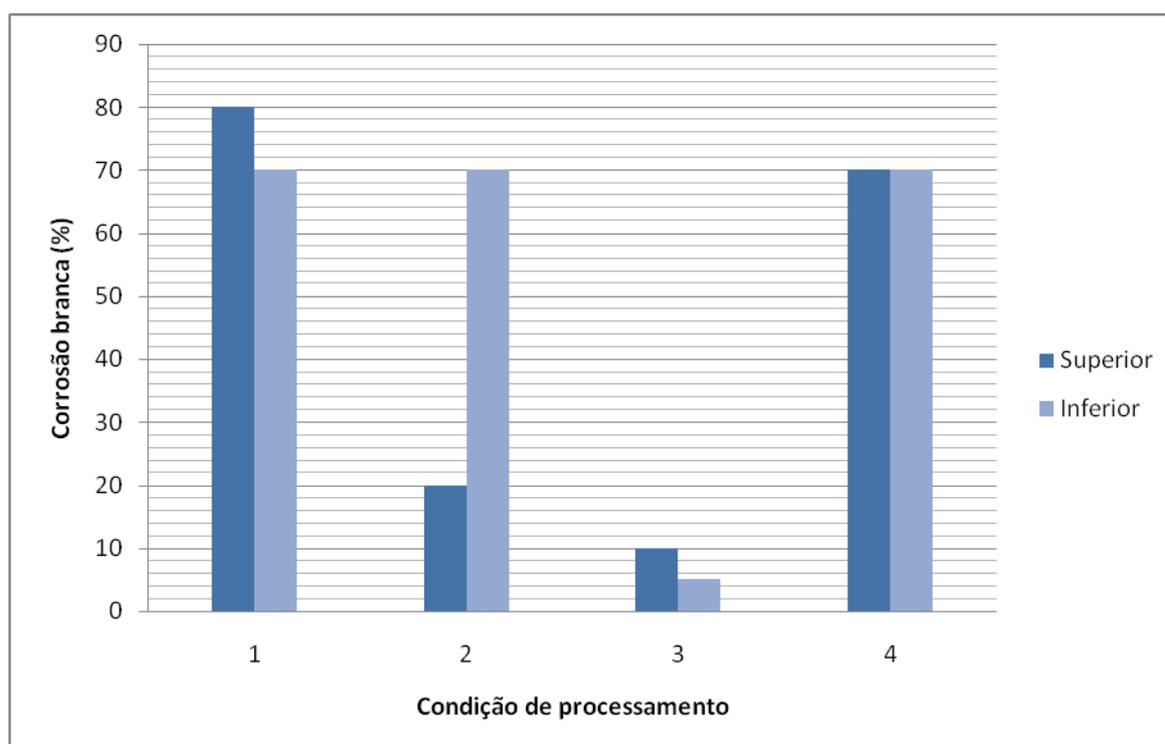


Figura 2 - Resultados de resistência à corrosão após 24 h de ensaio de névoa salina (ASTM B117)

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 definiram-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 Quaker Z802 aplicada 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 <sup>2</sup> )	Fósforo (mg/m <sup>2</sup> )	Óleo (g/m <sup>2</sup> )
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.

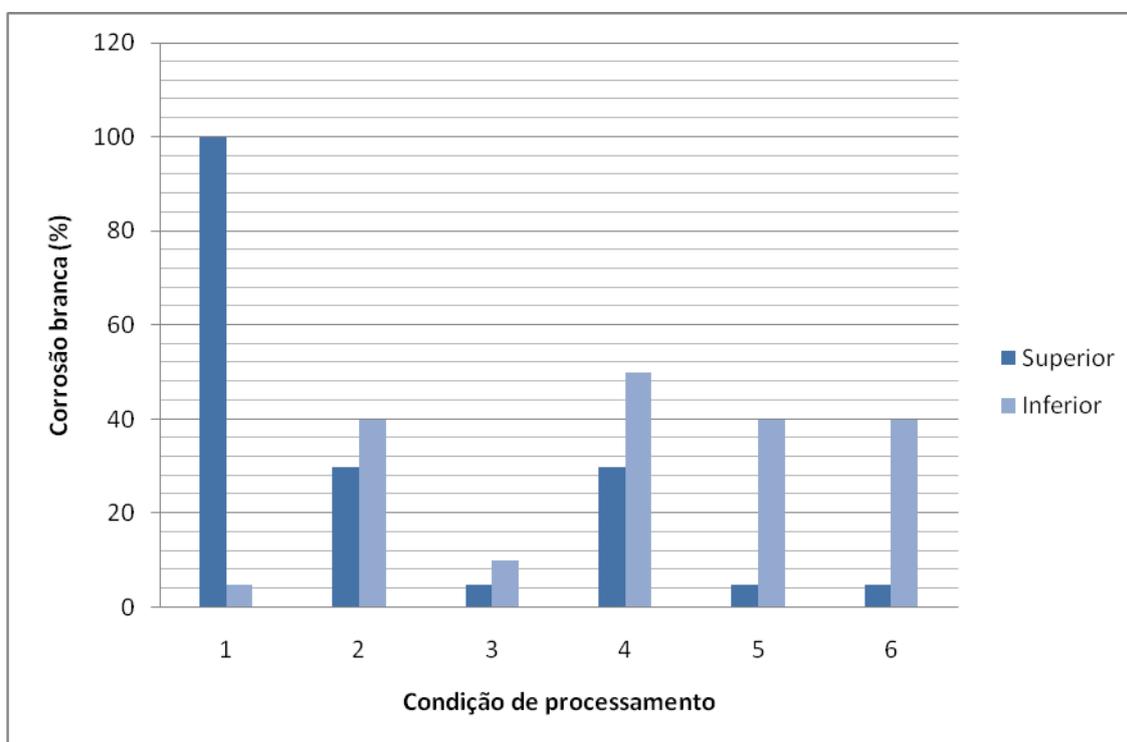


Figura 3 - Resultado de resistência à corrosão após 24 horas de ensaio de névoa salina

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.

Vale ressaltar que 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.

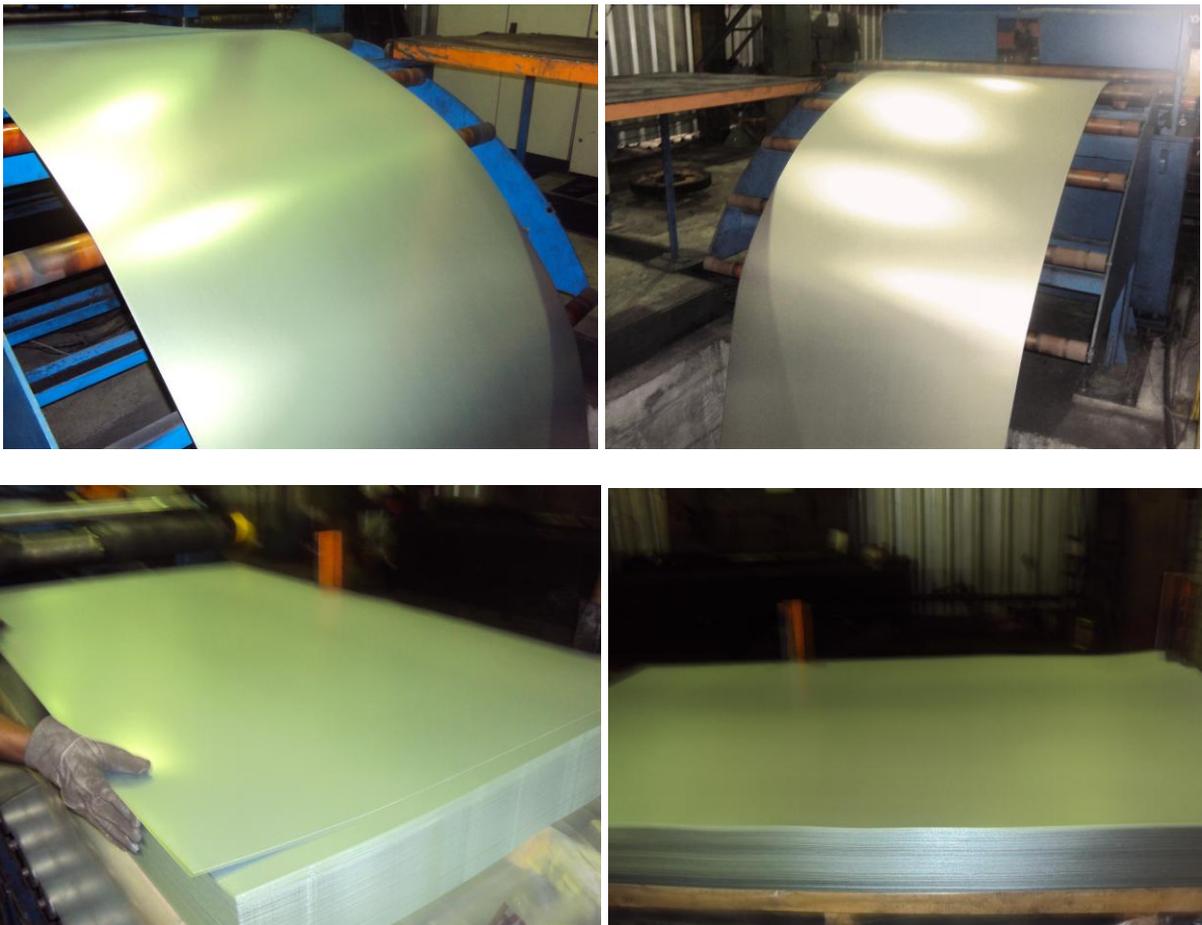


Figura 4 - Fotografias de amostras da bobina 3 na linha de processamento no cliente

## Conclusões

---

- O filme de passivação Quaker Z802 apresentou resistência à corrosão satisfatória em ensaio de névoa salina com massa por unidade de área superior a 110 mg/m<sup>2</sup>.
- A aplicação de óleo protetivo aumentou a resistência à corrosão do aço galvanizado com filme de passivação Z802, 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 Quaker Z802 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 bibliográficas

---

- MAEDA, S. Progress in environmentally friendly chemical conversion coatings. **Galvatech '98**, Chiba, Japan, p. 479-484.
- SCHUBACH, P. Development of chromium-free passivation and pretreatment systems. **Galvatech '98**, Chiba, Japan, p. 486.
- KIM, H. Effective trivalent chromate for galvanized steel sheet. **Galvatech '98**, Chiba, Japan, p. 487-491.