

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Utilização da liga Zn-Al-Mg como uma inovação na Galvanização

Renato Cavalcanti de A. Tozin^a

Abstract

This work aims to show the evolution of different alloys used in the galvanizing process, from the beginning of their application as anticorrosion method, to the present day with the utilization study of the Zn-Al-Mg. Among the results that will be presented are the experiments conducted by adding magnesium in the zinc bath in varying concentrations where there was a good quality coating with respect to surface appearance, coating structure, hardness and the anti-corrosive properties performed at a bath temperature lower than conventional galvanizing. Scanning electron microscopy revealed the presence of mixed phases in these coatings. It will also be shown that the coating alloy Zn-Al-Mg provides a better corrosion resistance in a salt spray test compared to conventional zinc coating, due to its ability to form a very stable, well adherent layer onto the substrate steel, besides to discuss and show the morphology of the coating. Thus, the aim of this work is to show how the Zn-Al-Mg is contributing to this trend, coming to these days as a strong trend in the galvanizing market.

Keywords: galvanizing, corrosion resistance, Zn-Al-Mg alloy.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo mostrar a evolução das diferentes ligas utilizadas no processo de galvanização, desde o início de sua aplicação como método anticorrosivo, até os dias atuais com o estudo de utilização da liga Zn-Al-Mg. Dentre os resultados que serão apresentados, estão os experimentos realizados ao se adicionar magnésio no banho de zinco em concentrações variadas, onde se verificou um revestimento de boa qualidade no que diz respeito à aspecto superficial, estrutura de revestimento, dureza e as propriedades anti – corrosivas, realizados a uma temperatura de banho inferior a galvanização convencional. Microscopia eletrônica de varredura revelou a presença de mistura de fases nestes revestimentos. Também será mostrado que ligas de revestimento Zn-Al-Mg oferece uma melhor resistência à corrosão em um teste de névoa salina em comparação ao revestimento convencional de zinco, devido a sua capacidade para formar uma camada muito estável, bem aderente sobre o substrato do aço, além de discutir e mostrar a morfologia do revestimento. Assim, o intuito deste trabalho é mostrar como a liga Zn-Al-Mg vem a contribuir com esta evolução, chegando aos dias de hoje como uma forte tendência no mercado de galvanização.

Palavras-chave: galvanização, resistência à corrosão, liga Zn-Al-Mg.

^a Pós-graduado, Engenheiro Químico – Votorantim Metais Zinco SA.

Introdução

O processo de galvanização contínua por imersão a quente nada mais é do que uma aplicação de um revestimento fundido na superfície de uma chapa de aço em um processo contínuo. Esta chapa de aço passa como uma faixa contínua através de um banho de metal fundido, onde a faixa de aço reage com o metal fundido para ligar o revestimento à superfície da tira. À medida que a tira emerge do banho fundido, uma navalha de ar retira o excesso de metal líquido. Utilizando um processo de secagem a gás, uma espessura controlada de revestimento normalmente denominada como massa de revestimento por área de unidade, é deixada na superfície da tira.

Com o intuito de melhorar a resistência à corrosão e cada vez mais reduzir a espessura de revestimento destas chapas de aço galvanizadas, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas nos últimos 40 anos. Primeiramente, foram desenvolvidas ligas de Zn-Al com um teor de alumínio mais elevado que a liga convencional utilizada, tais como o Galfan (Zn + 10 wt% Al + 0.04 wt% Ce + 0.04 wt% La) e a liga de 45 wt% Zn + 55 wt% Al + 1.6 wt% Si, que viria a dar o nome a chapa Galvalume. Estes revestimentos oferecem uma maior resistência à corrosão do que a galvanização convencional, porque além da proteção de sacrifício proporcionada pelo zinco, tem a de uma barreira física de longa duração formada pelo óxido de alumínio.

Desde que foi descoberto o efeito positivo do magnésio sobre a corrosão do revestimento em aço, a cerca de 20 anos, vem sendo desenvolvido vários estudos com camadas distintas de Zn-Al-Mg. Assim, varias empresas tem se dedicado a desenvolver ligas de Zn-Al-Mg com teores diferentes de elementos de liga.

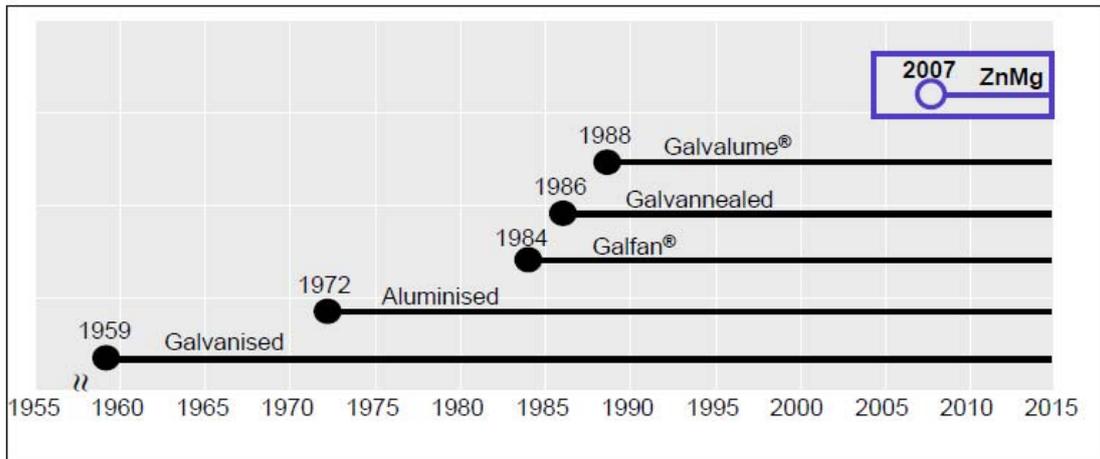
Baseado na evolução destas ligas, o objetivo principal deste trabalho é mostrar as principais aplicações dos revestimentos galvanizados e da liga Zn-Al-Mg, além de estudos, as vantagens e propriedades da mesma.

Revisão Bibliográfica

Desde o surgimento da técnica de galvanização, caracterizada pela proteção do ferro contra a corrosão e onde se utilizava apenas o zinco puro nos banhos, houve uma grande evolução em relação à resistência contra a corrosão ao se agregar outros elementos que contribuíram com diferentes características a fim de aumentar a longevidade do aço.

Este desenvolvimento foi desde a criação de ligas de Zn-Al com um teor de alumínio mais elevado que a liga convencional, a liga Galfan e posteriormente a liga com teor de alumínio a 55wt% e silício a 1,6wt%, formando o Galvalume, como técnicas desenvolvidas como o Galvaneel, onde o aço galvanizado sai do banho e passa por um processo de aquecimento, a fim de manter a reação e obter uma superfície de zinco e ferro.

Mais recentemente, com a descoberta dos benefícios do magnésio no banho de galvanização e seu resultado positivo contra a corrosão, vários estudos vêm sendo desenvolvidos para aprimorar e padronizar a utilização da liga Zn-Al-Mg. A evolução dos revestimentos nos produtos galvanizados pode ser observada na **Figura 1**.



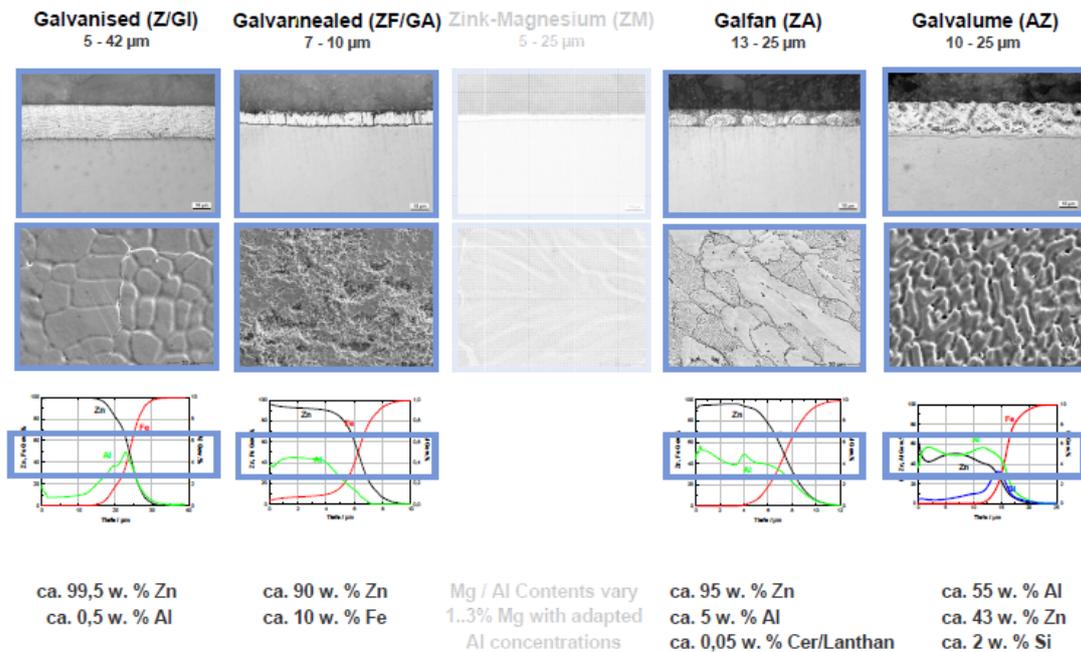
Source: Wamecke et al., stahl und eisen 129 (2009) 6, S. 53.

ISMP Dr. T. Kol. Folie 13.24/09/2

Figura 1 - Evolução dos revestimentos nos produtos galvanizados.

Devido as diferentes aplicações destes vários tipos de revestimento no mercado (**ver Tabela 1**), alguns destes revestimentos continuam sendo amplamente utilizados, mesmo com a evolução no mercado da galvanização, segundo (1).

Estas diferenças nas aplicações muito se dão devido às características de revestimento e sua morfologia, que pode ser observado na **Figura 2**.



ISMP Dr. T. Kol. Folie 13.24/09/2

Figura 2 - Diferença dos tipos de revestimento e sua morfologia.

A liga Zn-Al-Mg

Atualmente, muitos estudos vêm sendo realizados a fim de se obter uma conclusão quanto a melhor composição desta liga de zinco, que possui alumínio e magnésio como elementos de liga, e é aplicado ao aço por meio de um processo de galvanização contínua.

Após o processo de galvanização, o revestimento metálico, possui uma espessura menor se comparado aos revestimentos mostrados anteriormente, além de promover uma melhor aderência do revestimento de aço.

Segundo (2), os teores de alumínio e magnésio na liga Zn-Al-Mg varia desde 0,2 wt% a 11,0 wt% e 0,1 wt% a 3,0 wt% respectivamente no mercado japonês e no desenvolvimento do mercado Europeu, teores menores com 0,4 wt% a 2,0 wt% de alumínio e 1,0 wt% a 2,0 wt% de magnésio são estudados.

A razão para a melhor resistência a corrosão dos teores de revestimento citados acima ainda não foi definitivamente esclarecida, porém, na literatura várias explicações para a melhor resistência à corrosão da liga Zn-Al-Mg podem ser encontradas.

Entre elas, as de (3) que investigou o comportamento da liga Zn-Al-Mg com teores de 11,0 wt.%Al, 3,0 wt.%Mg e 0,2 wt.%Si e atribuem a melhor resistência a um produto da corrosão que consiste em cloreto de zinco básico $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ que tem a capacidade de suprimir a redução de oxigênio. Uma vez que o magnésio está incluído a este cloreto, este pode prover uma forma mais estável por um longo período.

Conclusão parecida a que chegou (4), porém este utilizou concentrações de Zn + 0,2 wt.%Al + 0,5 wt.%Mg e expôs as amostras a um ensaio de corrosão cíclica.

No estudo de (2), é utilizada uma liga com teor de 2,0 wt.%Al e 2,0 wt.%Mg para discutir o comportamento do revestimento após um processo de galvanização por imersão a quente e exposto a um teste de névoa salina de acordo com a norma DIN EN ISO 9227 (NSS).

Um estudo anteriormente realizado por este mesmo autor (5), já demonstrou que este sistema de revestimento forma uma camada estável, aderente e rica em alumínio, capaz de proteger o substrato de aço contra a corrosão.

Segundo (6), que avalia e caracteriza as propriedades das ligas Zn-Mg e Zn-Al-Mg em um revestimento de aço com baixo teor de carbono em um banho convencional de galvanização, um bom resultado de revestimento superficial, estrutura de revestimento e propriedades anticorrosivas, foram alcançados a uma temperatura de banho inferior a convencional (440 °C).

Resultados e discussão

Característica de revestimento da liga Zn-Al-Mg:

Segundo (6), estudos de microscopia eletrônica de varredura e difração de raio-X revelaram a presença de mistura de fase eutética nestes revestimentos (**Figura 3**). Foi observada a formação de uma camada de $MgZn_2$ na superfície e através da seção transversal do revestimento, em um banho com alto teor de magnésio. A presença desta camada de $MgZn_2$ e outros intermetálicos, faz com que a dureza da superfície da camada dos revestimentos de Zn-Mg e Zn-Al-Mg, seja maior do que a camada apenas de zinco.

Amostras revestidas em Zn-Al-Mg mostraram ainda melhores propriedades de resistência à corrosão do que as revestidas em zinco puro ou em Zn-Mg.

M. Dutta et al. / Surface & Coatings Technology 205 (2010) 2578–2584

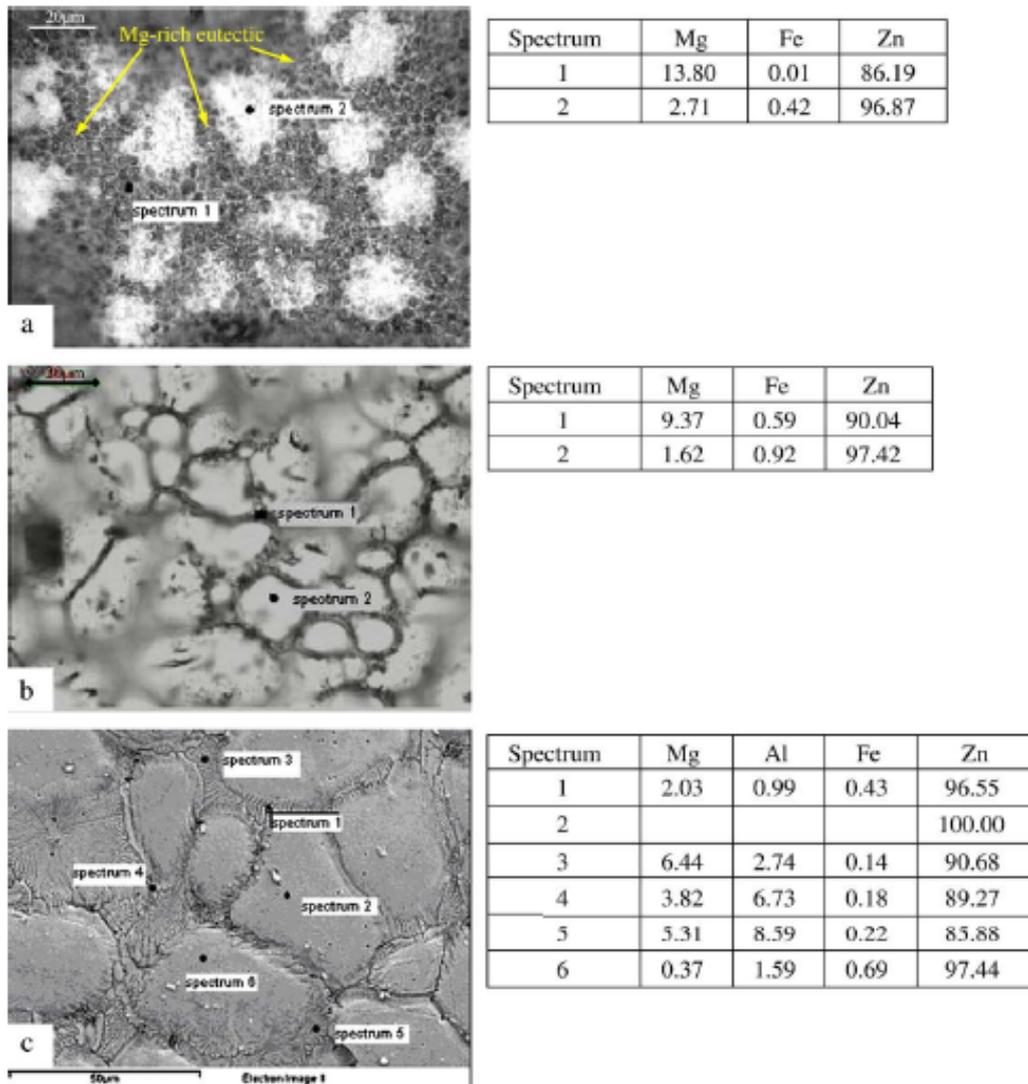


Figura 3 - Microestrutura típica da superfície do revestimento e microanálise EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) da composição em wt%, utilizando SEM (scanning electron microscope) para revestimento (a) Zn-2.5wt%Mg, (b) Zn-0.5wt%Mg e (c) Zn-0.5wt%Mg-0.25wt%Al.

Comportamento corrosivo em revestimentos com zinco puro e com a liga Zn-Al-Mg exposto a um ensaio de Névoa salina:

Estudos de (2), mostram que em um revestimento de zinco puro, com uma espessura média de 7 μm a pouco tempo do início dos ensaios já mostram um indicio de corrosão, e após 100 h de ensaio um ataque ao substrato de aço já é detectado.

Ao contrario, com a mesma espessura de revestimento, o revestimento com a liga Zn-Al-Mg mostra um comportamento completamente diferente, onde após 100 h de ensaio, o revestimento mostra apenas pequenos vestígios de corrosão branca.

Assim, o progresso de corrosão do revestimento com a liga Zn-Al-Mg, mostra-se muito lento, com apenas ligeiros aumentos de corrosão branca e sem o aparecimento de corrosão vermelha, inclusive após 600 h de ensaio.

A inspeção visual da superfície das amostras revestidas com a liga Zn-Al-Mg mostra claramente duas áreas bem diferentes de superfície: uma região branca, com espessas camadas de produto de corrosão branca, e uma camada cinza, onde a camada de produto de corrosão branca parece ser muito mais fina. A **Figura (4)** mostra as micrografias e espectros destas áreas. Onde as regiões brancas são caracterizadas por produtos muito porosos e volumosos, onde a análise EDS indica a presença de zinco, oxigênio e pequenas quantidades de magnésio, enquanto a região acinzentada é constituída de zinco, oxigênio e uma quantidade significativa de cloro.

A análise dos cortes transversais mostrados na **Figura (5)** das amostras de revestimento de Zn-Al-Mg, mostra que todo o revestimento com esta liga, é convertido em uma camada estável, aderente e rica em alumínio, de hidróxido de carbonato de alumínio zinco, $Zn_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O$.

A transformação da camada metálica do revestimento contendo a liga Zn-Al-Mg, para esta camada de proteção rica em alumínio, acontece mais rapidamente nas áreas cinza, e é concluída após 100 h de exposição. Nas regiões brancas, esta transformação ocorre apenas após as 300 h de ensaio. Assim, após as 300 h, todo o revestimento de liga Zn-Al-Mg, é transformado nesta camada rica em alumínio, que protege com sucesso o substrato de aço contra o ataque da corrosão.

Esta camada protetora é a principal razão para a resistência a corrosão da chapa de aço revestida de Zn-Al-Mg, em um ambiente salino de acordo com a norma DIN EN ISO 9227 (NSS).

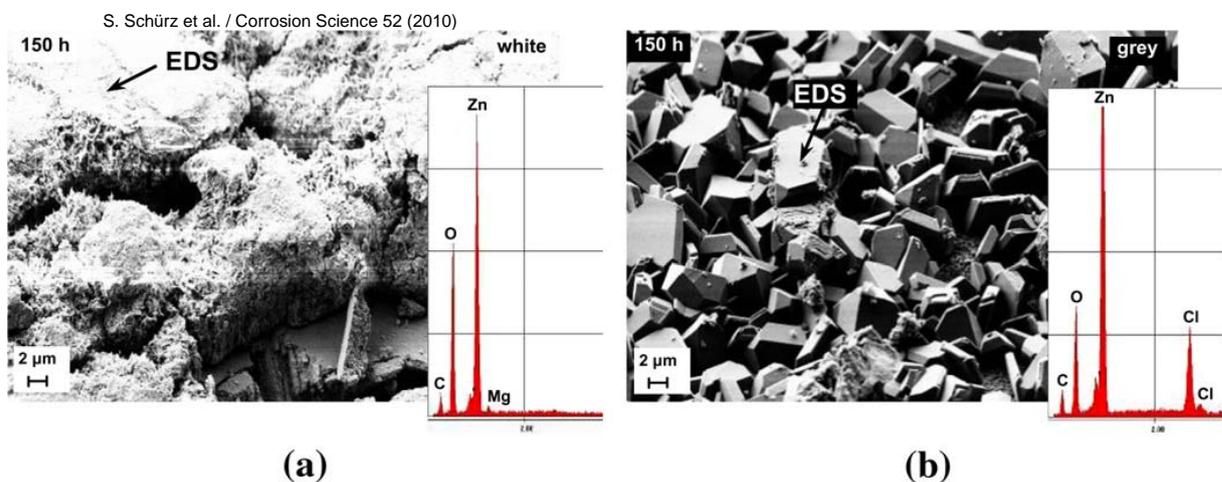


Fig. 4 - Micrografias SEM e Espectros de EDS de uma superfície de revestimento de Zn-Al-Mg, após 150 h de exposição ao teste de névoa salina, de acordo com a norma DIN EN ISO 9227 (NSS), (a) área branca, (b) área cinza.

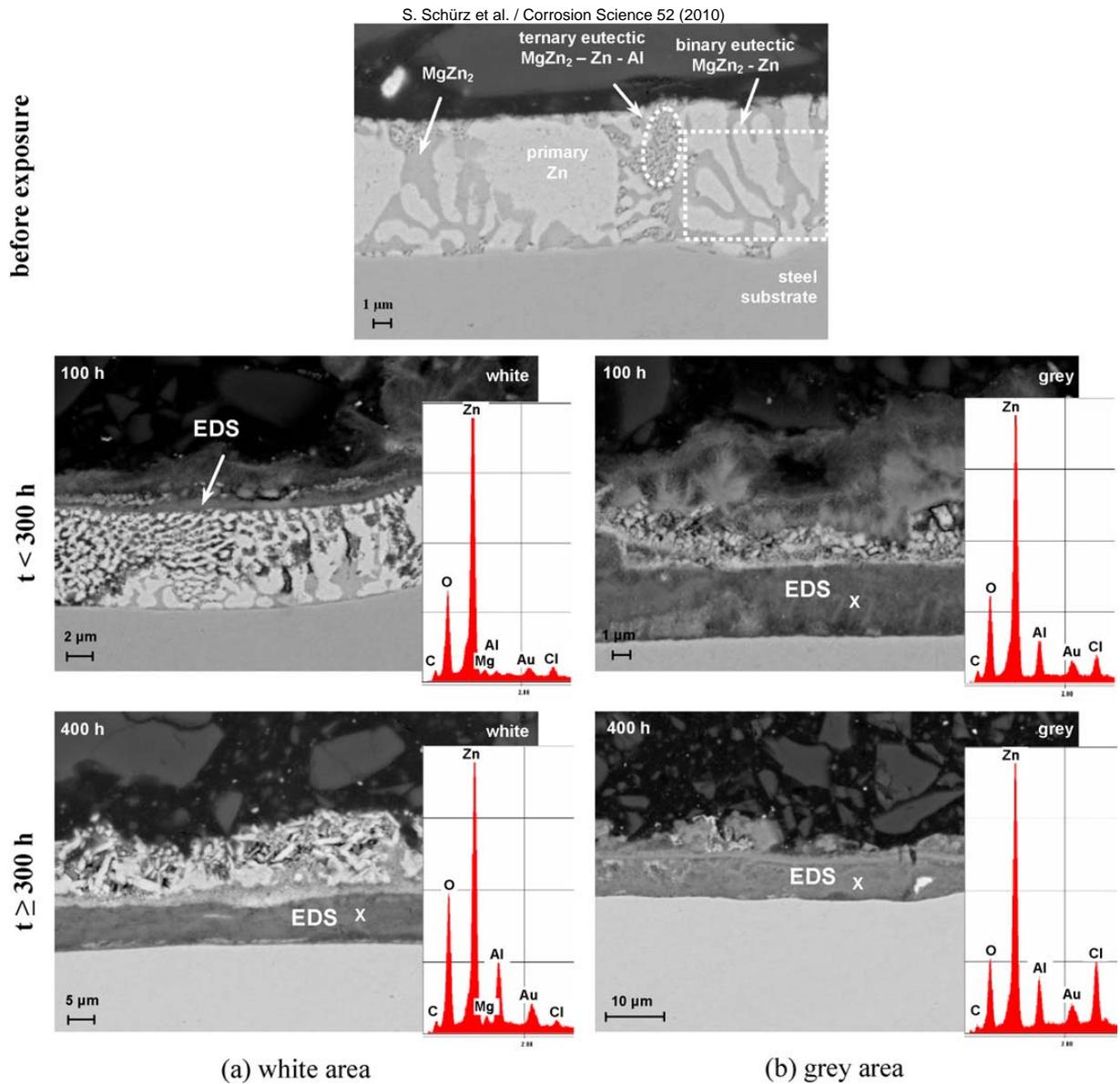


Fig. 5 - Micrografia SEM das seções transversais das camadas de aço revestido com Zn-Al-Mg, após diferentes tempos de exposição ao teste de névoa salina de acordo com a norma DIN EN ISO 9227 (NSS), sendo (a) área branca e (b) área cinza.

Vantagens da utilização da liga Zn-Al-Mg:

Tendo a liga Zn-Al-Mg uma característica de revestimento diferente das convencionais (**Figura 6**), podem-se observar algumas vantagens na utilização da mesma, que são citadas abaixo:

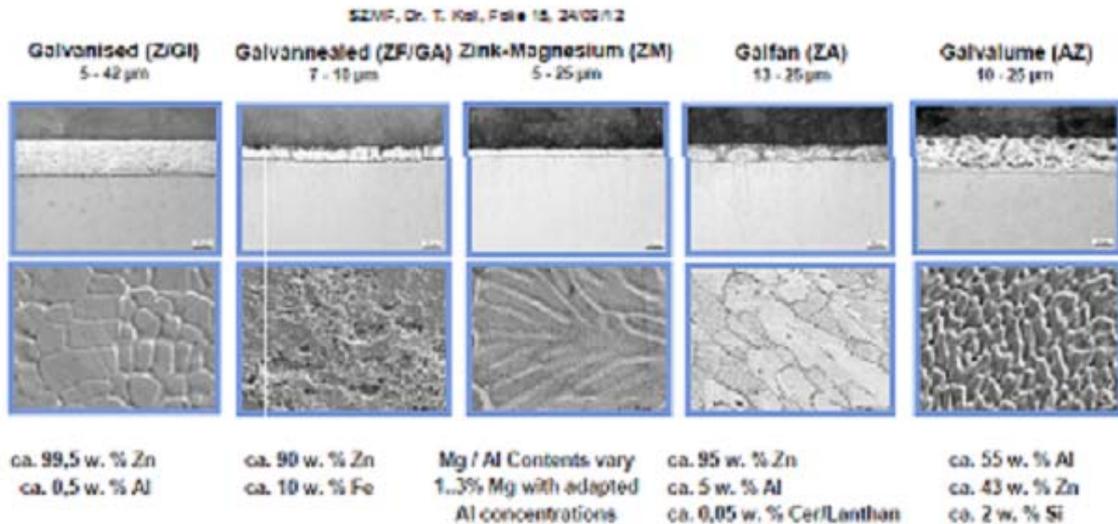


Figura 6 - Diferença dos tipos de revestimento e sua morfologia, com a liga Zn-Al-Mg.

- Aumento da resistência à corrosão, sem qualquer alteração na espessura do revestimento metálico;
- Redução da camada de zinco sem interferir na proteção a corrosão (**Figura 7**);

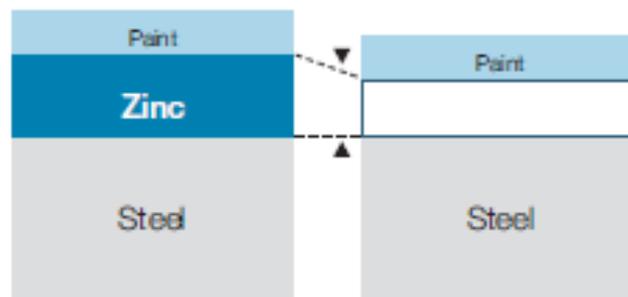


Figura 7 - Redução da camada de Zinco, com a utilização da liga Zn-Al-Mg.

- Proteção catódica;
- Desenvolvimento de camadas estáveis de inibição, aumentando o efeito de proteção por barreira;
- Diminui a dissolução do zinco, mesmo nas bordas (**Figura 8**);

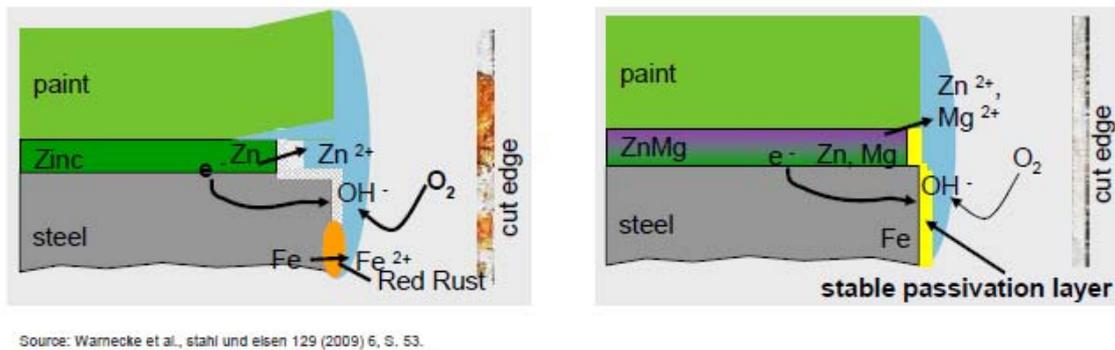


Figura 8 - Comportamento da dissolução do zinco em um revestimento de zinco convencional (esquerda) e com a liga Zn-Al-Mg (direita).

- Maior resistência à corrosão em comparação ao zinco puro em um ensaio de névoa salina (**Figura 9**);



Figura 9 - Ensaio de Névoa Salina de acordo com a norma ASTM 8117.

Propriedades da liga Zn-Al-Mg:

Na **tabela 2**, podemos observar algumas das propriedades da liga Zn-Al-Mg, comparada a galvanização por imersão a quente convencional (com zinco puro) e com o material eletro galvanizado.

A respeito do processo de fosfatização, crucial para o recebimento adequado da pintura, o mesmo tem um resultado bastante similar entre o revestimento com zinco convencional e o revestimento com a liga Zn-Al-Mg, como pode ser observado na **Figura 10**.

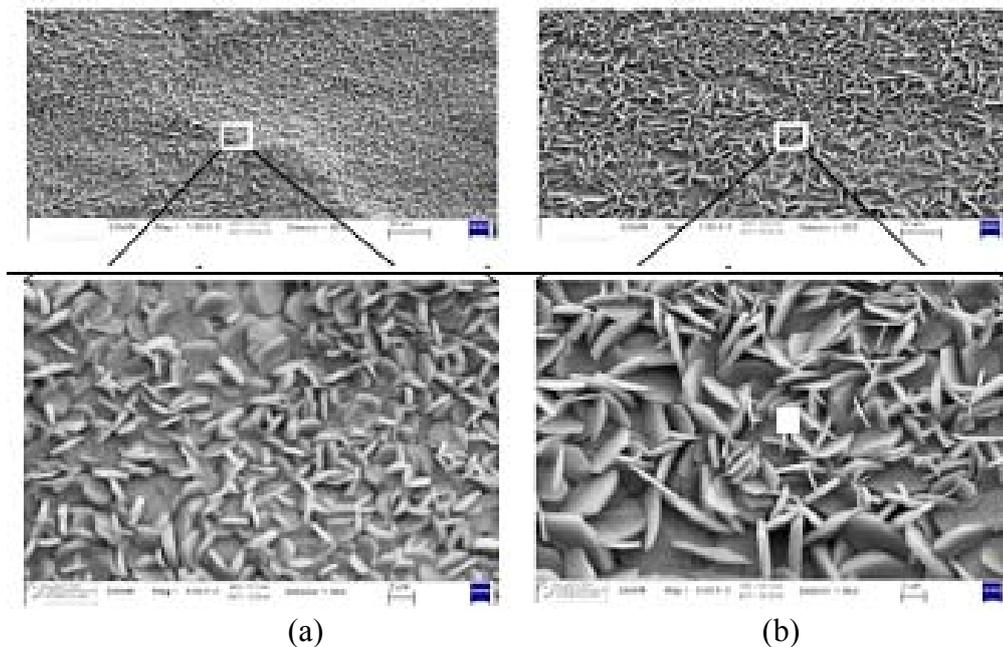


Figura 10 - Comparação entre a aparência da camada de fosfatização e sua cobertura sobre revestimentos de (a) ZnAlMg e (b) imersão a quente – Zn.

Conclusões

(6), conclui que:

- É possível revestir o aço a uma temperatura menor que a convencional de galvanização (440°C), quando a mesma é feita em banhos contendo Zn-Mg e Zn-Al-Mg;
- Mistura de fases eutéticas binárias e terciárias, foram observadas nos revestimentos superficiais das amostras galvanizadas em Zn-Mg e Zn-Al-Mg, respectivamente. Formação de $MgZn_2$ foi observada na superfície e através da seção transversal do revestimento, realizada em um banho com maior teor de Mg;
- A dureza na superfície dos revestimentos contendo no banho Zn-Mg e Zn-Al-Mg foi maior do que no banho contendo apenas Zn. Isso pode melhorar a resistência a riscos e assim, facilitar o manuseio dos aços revestidos e também melhorar a estampabilidade;
- Aços revestidos em banhos de Zn - 0.25wt% Al - 0.5wt%Mg, apresentam melhor resistência a corrosão do que os aços revestidos em banhos de zinco puro e Zn-Mg binário.

(2), conclui que:

O aço revestido com a camada contendo a liga Zn-Al-Mg oferece uma maior resistência à corrosão em teste de névoa salina de acordo com a norma DIN EN ISO 9227 (NSS), em comparação ao revestimento de aço com zinco convencional.

Mesmo depois de um curto tempo de exposição, todo o revestimento metálico com a liga Zn-Al-Mg transforma-se em uma camada protetora estável, aderente e rica em alumínio denominada como hidróxido de carbonato de alumínio zinco, $Zn_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O$ e identificada por meio de difração de raios-X (EDS) e espectroscopia de IR.

Esta camada de longa duração protege o substrato de aço contra ataques corrosivos e é a principal razão para o reforço da resistência à corrosão do sistema de revestimento com Zn-Al-Mg.

Sendo assim, algumas vantagens como o aumento da resistência a corrosão, tanto por proteção catódica como por barreira, a redução da camada de zinco sem interferir na proteção do substrato de aço contra a corrosão e um bom desempenho em testes de névoa salina em comparação com o revestimento de zinco puro, são observadas e fazem com que a utilização da liga Zn-Al-Mg, seja hoje uma forte tendência no mercado de galvanização contínua.

Referências bibliográficas

- (1) Dr. Thomas Koll, **Emerging coating for galvanized steel ZincMagnesium – Why?**, in: 17th Galvanising & Coil Coating Conference, September 21, Barcelona, Spain, 2012.
- (2) S. Schürz, G.H. Luckeneder, M. Fleischanderl, P. Mack, H. Gsaller, A.C. Kneissl, G. Mori, **Chemistry of corrosion products on Zn–Al–Mg alloy coated steel**, Corros. Sci. 52 (2010) 3271–3279.
- (3) S. Tanaka, K. Honda, A. Takahashi, Y. Morimoto, M. Kurosaki, H. Shindo, K. Nishimura, M. Sugiyama, **The performance of Zn–Al–Mg–Si hot-dip galvanized steel sheet**, in: Proceedings of the Galvatech '01, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, June 26–28, Brussels, Belgium, 2001, pp. 153–160.
- (4) K. Nishimura, H. Shindo, K. Kato, Y. Morimoto, **Microstructure and corrosion behaviour of Zn–Mg–Al hot-dip galvanized steel sheet**, in: Proceedings of the Galvatech '98, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, September 20–23, Chiba, Japan, 1998, pp. 437–442.
- (5) S. Schuerz, M. Fleischanderl, G.H. Luckeneder, K. Preis, T. Haunschmied, G. Mori, A.C. Kneissl, **Corrosion behaviour of Zn–Al–Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment**, Corros. Sci. 51 (2009) 2355–2363.
- (6) Monojit Dutta, Arup Kumar Halder, Shiv Brat Singh, **Morphology and properties of hot dip Zn-Mg and Zn–Mg-Al alloy coatings on steel sheet**, Surface & Coatings Technology. 205 (2010) 2578–2584.

Tabela 1 - Principais aplicações dos revestimentos galvanizados

Revestimento	Aplicações	Vantagens
Chapas Galvanizadas por imersão a quente - GI/Z	<ul style="list-style-type: none"> • Automotivo (Expostas, peças estruturais e acessórios); • Construção Civil (quadros, tubulações, portas, chapas onduladas); • Linha Branca; 	<ul style="list-style-type: none"> • Excelente acabamento superficial para superfícies expostas; • Excelente proteção à corrosão;
Galfan – ZA	<ul style="list-style-type: none"> • Peças estampadas para carros, motos, etc. • Construção; • Linha Branca; 	<ul style="list-style-type: none"> • Excelente estampabilidade; • Capacidade de pintura; • Proteção à corrosão;
Galvalume – AZ	<ul style="list-style-type: none"> • Perfis ondulados para telhados e coberturas; • Perfis estruturais; • Light Steel Frame; 	<ul style="list-style-type: none"> • Proteção à corrosão mesmo sem pintura;
Galvanealed – ZF	<ul style="list-style-type: none"> • Indústria automotiva para partes expostas, internas, e acessórios; 	<ul style="list-style-type: none"> • Soldagem e capacidade de receber pintura /aderência à pintura;

Tabela 2 – Comparação entre as propriedades de revestimento. Sendo “0” um resultado similar e “+” uma melhora em comparação.

Propriedades	Galvanização por imersão a quente	Galvanização Eletrolítica	Zn-Al-Mg
Aderência do Zinco	0	0	0
Proteção a Corrosão			
• Corrosão Branca	0	0	+
• Proteção das bordas	0	0	+
• Com revestimento orgânico	0	0	+
Stampagem			
• Fricção	0	0	+
• Desgaste	0	0	+
• Desgaste de Ferramenta	0	0	0