
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Avaliação do comportamento anticorrosivo do aço galvanizado por imersão a quente em diferentes atmosferas

Felipe Garcia Nunes^a, Elber Vidigal Bendinelli^b, Alberto Pires Ordine^c, Luiz Alberto Ferreira da Silva^d

Abstract

Galvanized steel produced through hot dipping is widely used in the electric sector, since it conjugates excellent mechanical and anticorrosive properties. Although its established market, there is a lack of test standards for determining the corrosion rate of this material. Currently, procedures created for zinc are used to determine the corrosion rate of galvanized steel. However, a systematic study must be conducted to better understand the application of this practice. Hence, this paper aims to determine the influence of thickness, intermetallic phases and morphology of the zinc layer on the corrosion rate of galvanized steel, when exposed to different atmospheres. Specimens were exposed to salt spray and sulfur dioxide (SO₂) moist tests. Through the procedures herein specified, it was able to determine the corrosion rate of galvanized steel. It was observed that the galvanized steel with thinner zinc coating obtained the slowest corrosion rate on salt spray tests. The corrosion rate on SO₂ chamber did not vary significantly with time and zinc thickness.

Keywords: galvanized steel, industrial and marine atmosphere, mass loss, corrosion rate.

Resumo

O aço galvanizado produzido pelo processo de imersão a quente é um material bastante empregado no setor elétrico, por conjugar excelentes propriedades de resistência mecânica e anticorrosivas. Apesar deste tipo de aço ser um produto consolidado no mercado, há uma carência de procedimentos normatizados para determinação da velocidade de corrosão deste material. Com esta finalidade, atualmente, utilizam-se procedimentos desenvolvidos inicialmente para o zinco. Porém, torna-se necessária uma avaliação criteriosa dos efeitos práticos deste uso. Diante disso, o presente trabalho propõe determinar a influência da espessura, morfologia e teores das fases intermetálicas da camada de zinco, na taxa de corrosão do aço galvanizado quando exposto em diferentes atmosferas. Os corpos de prova foram submetidos a ensaios acelerados de corrosão em câmaras de exposição à névoa salina e ao dióxido de enxofre (SO₂). Constatou-se que a metodologia utilizada foi capaz de determinar a taxa de corrosão do aço galvanizado nas atmosferas estudadas. Pôde-se observar que o aço carbono galvanizado com menor espessura de zinco apresentou a menor taxa de corrosão quando exposto ao ensaio de névoa salina. A taxa de corrosão em câmara de SO₂ não variou significativamente com o tempo e com a espessura de zinco.

Palavras-chave: aço galvanizado, atmosferas marinha e industrial, perda de massa, taxa de corrosão.

^aGraduando, Engenharia Química - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

^bM. Sc. - Engenheiro Químico - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

^cD. Sc. - Engenheiro Químico - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

^dBacharel em Química - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

Introdução

O aço galvanizado produzido por imersão a quente é um material bastante empregado no setor elétrico, por conjugar excelentes propriedades de resistência mecânica e anticorrosiva. Por isto, observam-se exemplos de torres de linha de transmissão em aço galvanizado, com até 50 anos, apresentando a camada de zinco em bom estado de conservação. Este material é constituído por fases intermetálicas de zinco e ferro que, em geral, se correm a uma taxa inferior ao metal base (1).

Uma forma precisa de se determinar a velocidade de corrosão dos materiais é a partir de ensaios de perda de massa. A norma ABNT NBR 6210 (2) especifica procedimentos experimentais para a determinação da perda de massa, velocidade de corrosão, para metais padrão. Apesar de o aço galvanizado ser um produto consolidado no mercado mundial, não há procedimentos normatizados de perda de massa para esse material. Como alternativa, são utilizados procedimentos criados para determinar a taxa de corrosão do zinco. Porém, torna-se necessária uma avaliação criteriosa dos efeitos práticos deste uso.

Para garantir o desempenho adequado do material, deve-se ter comprometimento com a qualidade da camada galvanizada. Atualmente, a norma técnica de padronização e especificação de aço galvanizado recomenda a avaliação do peso, uniformidade e aderência da camada de zinco como indicativos da qualidade da galvanização (3). Porém, esses ensaios podem não ser suficientes para garantir uma boa proteção anticorrosiva. Os ensaios recomendados avaliam a camada zinco como um todo, sem considerar a influência das fases intermetálicas ou dos teores de zinco e ferro no desempenho anticorrosivo do produto final. Nesse contexto, necessita-se de outras formas de avaliar a qualidade do aço galvanizado.

Face ao exposto, foi realizado um estudo sistemático do processo corrosivo do aço galvanizado em câmaras de névoa salina e SO₂. Foram avaliados corpos de prova de aço carbono e de aço patinável, galvanizados com diferentes espessuras de camada de zinco. Foi empregada uma metodologia de perda de massa para determinação de taxa de corrosão. As fases intermetálicas do aço galvanizado foram caracterizadas por microscopia e voltametria anódica.

Metodologia

Materiais utilizados

Foram utilizadas placas galvanizadas a partir de substratos de aço carbono e de aço patinável, com dimensões de 100 mm x 150 mm x 6,4 mm. Os corpos de prova foram lixados em lixas d'água de granulometria de 100 e 300 grana e desengraxados com acetona. A espessura de zinco foi aferida com um medidor de espessura seca, cujo princípio de funcionamento é por indução magnética. A camada de zinco foi obtida através do processo de galvanização por imersão a quente. As amostras passaram pelas mesmas etapas de produção, porém foram mantidas por tempos de residência distintos na cuba de zinco fundido, para que diferentes espessuras de zinco pudessem ser depositadas.

As amostras de aço carbono galvanizado foram divididas em dois grupos principais, de acordo com a espessura média de zinco nos corpos de prova. Os corpos de prova com

espessura entre 50 e 60 μm pertenceram ao Grupo I, já aqueles com espessura entre 85 e 95 μm eram do Grupo II. Por sua vez, o aço patinável galvanizado possuía espessura média de 150 μm de zinco. Os materiais empregados no presente trabalho e suas respectivas nomenclaturas estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Materiais utilizados e respectivas siglas.

| Material | Sigla | Espessura média de zinco (μm) |
|---|-------|--|
| Aço carbono galvanizado de menor espessura de zinco | AC1 | 55 |
| Aço carbono galvanizado de maior espessura de zinco | AC2 | 90 |
| Aço patinável galvanizado | APG | 150 |

Peso da camada de zinco - ABNT NBR 7397

O peso de camada dos materiais foi obtido segundo a norma ABNT NBR 7397 (4). Realizou-se decapagem química utilizando solução de HCl 50 % v/v acrescida de 0,025 mol.L⁻¹ de hexametileno de tetramina para remoção da camada de zinco. A partir das dimensões do corpo de prova e das massas, antes e após a decapagem, obtém-se a massa de zinco por unidade de área, de acordo com a Equação 1. Além disso, a espessura média da camada de zinco pode ser calculada segundo a Equação 2. Os resultados obtidos foram comparados com os critérios de peso de camada especificados na norma ABNT NBR 6323 (3).

$$M_{Zn} = \frac{M_i - M_f}{A} \times 10^6 \quad (1)$$

$$e = \frac{M_{Zn}}{\rho} \quad (2)$$

Onde:

M_{Zn} = peso de camada do revestimento de zinco (g.m^{-2})

M_i = massa inicial do corpo de prova com a camada de zinco (g)

M_f = massa final do corpo de prova sem a camada de zinco (g)

A = área do corpo de prova (mm^2)

e = espessura do revestimento de zinco (μm)

ρ = massa específica do zinco (g.cm^{-3})

Uniformidade da camada de zinco - ABNT NBR 7400

A uniformidade da camada de zinco dos materiais estudados foi verificada pelo ensaio de Preece, segundo a norma ABNT NBR 7400 (5). Os corpos de prova selecionados foram imersos em solução saturada de sulfato de cobre (CuSO_4) com massa específica de 1,186 g.cm^{-3} a 18°C. Em seguida, as amostras foram lavadas e esfregadas com escova de cerda fina para a remoção de qualquer produto não aderente formado. O procedimento foi repetido até que fosse formado um depósito de cobre metálico sobre o substrato. Não foram considerados

depósitos próximos as bordas e com área inferior a 8 mm². Novamente, foi utilizada a norma ABNT NBR 6323 para verificar a conformidade dos materiais com os critérios especificados para a uniformidade da camada (3).

Microscopia ótica

O aspecto visual da camada de zinco dos materiais foi caracterizado morfológicamente por microscopia ótica. A seção transversal dos corpos de prova foi analisada. Foi empregado microscópio óptico OLYMPUS GX 71, sendo o software de análise *Stream Motion* utilizado para obter as imagens com aumento de 400 vezes. Para que as fases intermetálicas fossem reveladas, as amostras foram atacadas com solução de nital 2%.

Espectrometria de absorção atômica

Os teores de zinco e ferro em solução (principais elementos formadores da camada galvanizada) foram obtidos por espectrometria de absorção atômica por chama, após a dissolução da camada galvanizada. Este procedimento foi realizado antes e após exposição dos materiais em câmara de névoa salina. Os produtos de corrosão formados neste ambiente foram totalmente removidos antes da dissolução da camada. A camada de zinco foi retirada utilizando a mesma metodologia descrita na determinação do peso de camada (4). A solução resultante foi analisada no equipamento AGILENT 240FS AA.

Voltametria anódica

As fases intermetálicas foram caracterizadas eletroquimicamente por ensaios de voltametria anódica. Foi utilizado o potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N, conectado a uma célula contendo três eletrodos, cujos componentes são apresentados na Figura 1. O eletrodo de trabalho foi um corpo de prova de aço galvanizado, o eletrodo de referência foi o de calomelano saturado (ECS) e o contra eletrodo de aço inoxidável. Foi utilizada solução de 3,42 mol.L⁻¹NaCl, acrescida de 0,35 mol.L⁻¹ ZnSO₄.7H₂O, como eletrólito. Segundo a literatura, esta apresentou resultado satisfatório para a visualização das fases intermetálicas (6). Foi realizada uma varredura de potencial a partir de potencial de circuito aberto até -0,6 V_{ECS}. Utilizou-se uma velocidade de varredura de 10⁻⁶ V.s⁻¹, lenta o suficiente para permitir o aparecimento de picos bem distintos referentes às fases intermetálicas (7).

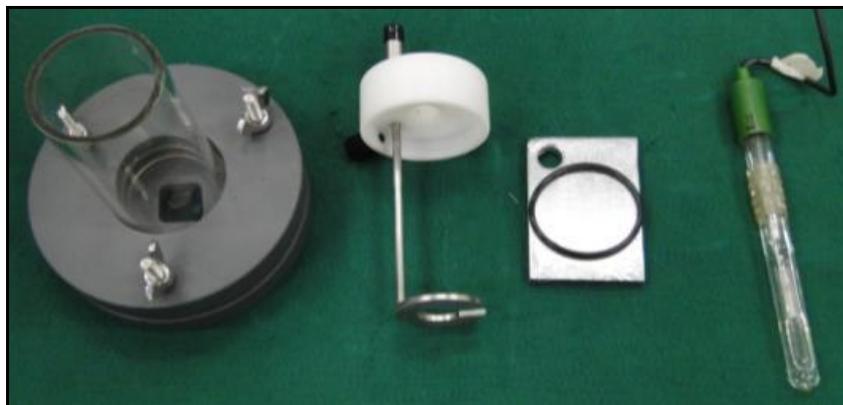


Figura 1 - Esquema experimental empregado na voltametria anódica.

Ensaio acelerados de desempenho anticorrosivo

Os materiais foram submetidos a ensaios acelerados de corrosão em câmaras de exposição à névoa salina e ao dióxido de enxofre (SO₂), para simular condições agressivas em atmosferas marinha e industrial, respectivamente. Foram feitas retiradas de corpos de prova ao longo do tempo para avaliar os estágios de degradação da camada de zinco. Os corpos de prova de aço carbono galvanizado foram retirados com: 167, 359, 610, 874 e 1.271 horas de ensaio. Já o aço patinável galvanizado foi retirado com 1.271 horas de névoa salina. O ensaio em câmara de névoa salina foi realizado segundo a norma ASTM B117 (8). Foi empregada solução de NaCl 5% (m/m) e os corpos de prova foram apoiados em suportes adequados com inclinação de 30°. A vazão foi aferida periodicamente e se encontrava em conformidade com o intervalo estipulado pela norma, entre 1,0 e 2,0 mL.h⁻¹.

O ensaio em câmara de SO₂ foi conduzido com base na norma ASTM G87 (9). Os corpos de prova foram fixados verticalmente em ganchos e posicionados na mesma altura no interior do equipamento. Durante um período de 8 h, empregou-se 0,5 L de SO₂ na câmara e esta foi mantida a 40°C e com 100% de umidade relativa. Após este período, o equipamento foi aberto e as amostras foram deixadas às condições ambientes do laboratório durante 16 horas. Estas foram (23 ± 2) °C e (55 ± 5) % de umidade relativa. Esta sequência descrita consistiu em um ciclo de ensaio, sendo os corpos de prova retirados com 20, 40 e 60 ciclos de exposição.

Após os ensaios acelerados de corrosão, foram realizados experimentos de perda de massa adaptados da norma ABNT NBR 6210 para limpeza dos corpos de prova e determinação da taxa de corrosão dos materiais nas atmosferas agressivas (2). A metodologia consistiu na remoção controlada dos produtos de corrosão mediante ataque químico utilizando solução decapante. A norma sugere soluções de decapagem para metais padrão, porém não há solução específica para o aço galvanizado. Deste modo, foi selecionada a solução decapante para zinco, cloreto de amônio (NH₄Cl) 10% v/v, aquecida a 70°C.

O excesso de produto de corrosão formado foi raspado com espátula metálica, de modo a otimizar a limpeza dos materiais. Posteriormente, estes foram imersos na solução decapante, lavados com água corrente e friccionados com escova de aço para remoção do produto de corrosão não aderente. Em seguida, os corpos de prova foram lavados com água destilada e acetona. Por fim, foram secos sob fluxo de ar para retirada de água residual. O procedimento descrito consistiu em um ciclo de limpeza, sendo a massa dos materiais aferida ao fim de cada ciclo. O tempo inicial de imersão na solução decapante foi de 15 segundos, sendo este aumentado gradativamente à medida que os produtos de corrosão foram removidos.

Os ciclos foram repetidos e a variação da massa da amostra foi acompanhada através de um gráfico de *massa versus tempo de limpeza*, ilustrado na Figura 2. O critério de parada do ensaio foi a estabilização da perda de massa do material, com consequente, formação do patamar observado na Figura 2 (2).

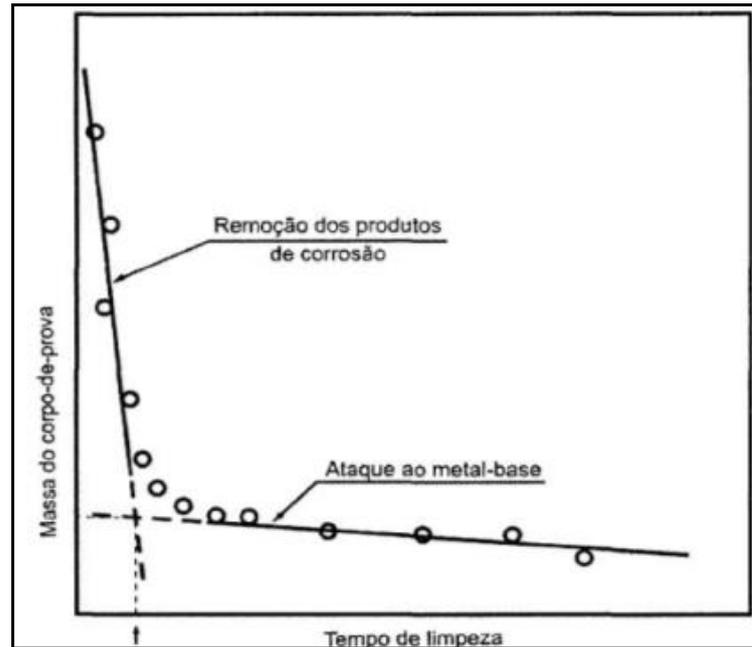


Figura 2 - Gráfico da remoção dos produtos de corrosão durante o procedimento de perda de massa.

A massa final do corpo de prova, isenta de produto de corrosão, foi obtida no ponto de interseção entre as retas de remoção do produto de corrosão e estabilização da massa do material. A velocidade de corrosão nos ensaios acelerados foi calculada utilizando a Equação 3 (2).

$$R_{corr} = \frac{M_0 - M_F}{T \times A_t \times \rho} \times 8760 \quad (3)$$

Onde:

R_{corr} = taxa de corrosão (mm.ano^{-1})

M_0 = massa do corpo de prova antes da exposição em atmosfera agressiva (g)

M_F = massa do corpo de prova após o ensaio de perda de massa (g)

T = tempo de exposição ao ensaio acelerado de corrosão (horas)

A_t = área total do corpo de prova (cm^2)

ρ = massa específica do zinco (g.cm^{-3})

As caracterizações da camada de zinco e das fases intermetálicas foram realizadas novamente, após exposição nas câmaras de névoa salina.. O produto de corrosão foi removido empregando a metodologia descrita anteriormente, para que o teor dos elementos e os ensaios de voltametria anódica fossem realizados.

Resultados e discussão

Caracterização da camada de zinco

Os resultados referentes ao peso de camada dos materiais estudados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados da determinação do peso de camada das amostras selecionadas.

| Aço galvanizado | Massa inicial (g) | Massa final (g) | Área (mm²) | Massa de zinco na camada (g.m⁻²) | Espessura do revestimento (µm) |
|------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------------|--|---------------------------------------|
| AC1 | 138,1086 | 135,7375 | 5917,88 | 400,67 | 56,12 |
| AC2 | 133,2795 | 129,6789 | 5724,20 | 629,01 | 88,10 |
| APG | 299,2827 | 291,8389 | 7167,52 | 1038,55 | 145,45 |

Observa-se que o aço carbono galvanizado do Grupo II (AC2) possui espessura da camada galvanizada cerca de 35% maior que o do Grupo I (AC1). Isso se deve ao maior tempo de imersão das amostras AC2 no banho de zinco fundido, durante o processo de galvanização. Nota-se também que o aço patinável galvanizado (APG) apresentou espessura de zinco expressivamente maior que aquelas dos aços carbono galvanizados. Além do tempo de residência na cuba de zinco fundido (10), os teores de silício e de fósforo presentes na liga metálica também são responsáveis pelo aumento de espessura da camada galvanizada (11). Como o aço patinável possui alto teor deste elemento, uma camada mais espessa é formada sobre sua superfície, quando comparado ao substrato de aço carbono, para um mesmo tempo de imersão na cuba.

Quando se compara os valores de peso de camada com o especificado na norma técnica de padronização do aço galvanizado, observa-se que o AC1 está fora de conformidade com o valor mínimo, de 500 g.m⁻², estipulado pela norma (3). Já os materiais dos grupos AC2 e APG apresentaram peso de camada dentro da especificação da norma. Isso não necessariamente compromete o desempenho anticorrosivo do AC1. Porém, para uma mesma velocidade de corrosão, ele apresentará menor tempo de vida útil que os demais materiais.

Os resultados relativos à determinação da uniformidade da camada de zinco constam na Tabela 3. O número de imersões considera a quantidade de imersões realizadas até o aparecimento do primeiro depósito de cobre sobre o aço. O critério de aprovação utilizado foi aquele estabelecido pela norma ABNT NBR 6323 (3), cujo número de imersões deve ser superior a seis, para que a camada seja considerada uniforme.

Tabela 3 - Resultados do ensaio de Preece para os materiais estudados.

| Aço galvanizado | Número de imersões | Conformidade |
|------------------------|---------------------------|---------------------|
| AC1 | 9 | Aprovado |
| AC2 | 20 | Aprovado |
| APG | 32 | Aprovado |

Observa-se que todos os materiais estudados foram aprovados pelo critério da norma (3). O número maior de imersões obtido pelo aço patinável galvanizado não significa necessariamente que este apresenta uma camada mais uniforme que os demais aços. Como ele possui um maior peso de camada, naturalmente haverá uma maior barreira física à deposição de cobre sobre o substrato. Além disso, o resultado desse ensaio apresenta certa subjetividade uma vez que a interpretação visual pode variar de acordo com o observador e o depósito nem sempre tem formato uniforme, dificultando a determinação da área mínima de deposição

estipulada pela norma. A comparação do aspecto visual antes e após o aparecimento do depósito de cobre pode ser visto na Figura 3.

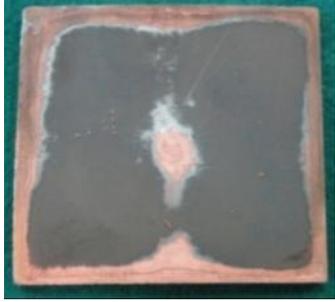
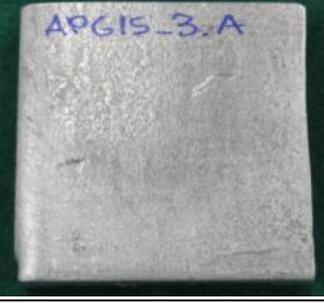
| Amostra | Antes do ensaio de Preece | Após ensaio de Preece |
|---------|---|---|
| AC1 |  |  |
| AC2 |  |  |
| APG |  |  |

Figura 3 - Comparação do aspecto visual antes e após o ensaio de Preece para os materiais estudados.

Percebe-se que houve a formação de depósito de zinco em regiões específicas do substrato. Isso indica que há a presença de pontos de menor espessura de zinco na superfície do aço galvanizado. Desta forma, apesar das amostras serem aprovadas conforme critério da norma, a camada galvanizada não é uniforme em sua totalidade. Isso pode influenciar o processo corrosivo dos materiais estudados, já que, em certas regiões da camada, o substrato pode ser exposto precocemente.

Aspecto visual dos aços galvanizados em câmaras de ensaio acelerados

Na Figura 4, observa-se o aspecto dos corpos de prova de aço carbono galvanizados após diferentes tempos de exposição na câmara de névoa salina. O aço patinável galvanizado foi avaliado apenas com após 1.271 horas. A partir da desta figura, é possível observar o avanço do processo corrosivo nos aços galvanizados em ambiente contendo alta concentração de cloreto.

| Amostra | Tempo de exposição em névoa salina (horas) | | | |
|---------|---|--|---|---|
| | Início | 167 | 359 | 1271 |
| AC1 |  |  |  |  |
| AC2 |  |  |  |  |
| APG |  | - | - |  |

Figura 4 - Avanço da corrosão nos aços galvanizados em névoa salina.

No início da exposição à névoa salina, nota-se a predominância de corrosão branca, indicando o consumo da camada mais superficial de zinco. Com a exposição contínua à atmosfera agressiva, a camada esta (zinco puro) começa a se esgotar, expondo assim as fases intermetálicas do aço galvanizado. Desta forma, constata-se a formação de corrosão vermelha, em quantidade expressiva ao fim do ensaio (1.271 horas), característica da degradação das camadas de liga do aço galvanizado, ou até mesmo do ataque ao substrato de aço carbono (12).

Comparando os diferentes materiais, observa-se que o aspecto visual destes é similar, com o aparecimento de produtos de corrosão branca e vermelha em ambos os aços galvanizados. Porém, percebe-se que o aço galvanizado de menor espessura zinco apresenta corrosão vermelha mais intensa.

Verifica-se ainda que a corrosão não foi uniforme em toda superfície dos materiais. Há regiões onde o produto de corrosão vermelha foi formado, enquanto em outras há a predominância de corrosão branca. Isso indica que a espessura de zinco varia ao longo da superfície do aço galvanizado, corroborando com o que foi visto no ensaio de Preece (Figura 3). Com isso, as regiões mais deficientes em zinco apresentam ataque precoce às camadas de liga e ao substrato.

Na Figura 5, apresenta-se o aspecto visual dos aços galvanizados ao longo do ensaio na câmara de SO₂.

| Amostra | Número de ciclos em câmara de SO ₂ | | | |
|---------|---|---|--|---|
| | Início | 20 | 40 | 60 |
| AC1 |  |  |  |  |
| AC2 |  |  |  |  |
| APG |  |  |  |  |

Figura 5 - Aspecto visual dos corpos de prova submetidos à câmara de SO₂.

Após 20 ciclos, pode-se observar predomínio de um produto de corrosão com aspecto acinzentado, referente ao consumo da camada de zinco puro. Nos ciclos subsequentes,

percebe-se a formação em maior quantidade de produtos de corrosão vermelha. Comparando os diferentes materiais, constata-se que o AC1 apresentou corrosão vermelha mais intensa ao longo do ensaio. Além disso, o APG apresentou, aparentemente, a menor intensidade de corrosão vermelha. Esses resultados podem ser atribuídos, novamente, a diferença na espessura da camada de zinco, já que o AC1 e APG apresentam, respectivamente, a menor e maior camada galvanizada.

Durante os ciclos de perda de massa foi empregada uma escova de aço, diferente da escova de cerda recomendada na norma (2). Este procedimento foi adequado para a limpeza do aço galvanizado, atingindo o patamar de estabilização da massa após alguns minutos de ensaio. A remoção dos produtos de corrosão pode ser comprovada pela Figura 6, onde as etapas de limpeza estão apresentadas.

| Ensaio acelerado | Antes da limpeza | Após raspagem inicial do produto de corrosão | Após ciclos de decapagem |
|------------------|---|--|---|
| Névoa Salina |  |  |  |
| SO ₂ |  |  |  |

Figura 6 - Aspecto visual dos corpos de prova após cada etapa da limpeza do aço galvanizado AC2.

A Figura 6 mostra corpos de prova do AC2, porém é representativa também dos outros materiais estudados. Constatou-se que grande parte dos produtos de corrosão foi removida na etapa de raspagem, o que auxiliou na redução do tempo necessário para a limpeza das amostras. No caso da corrosão do aço galvanizado na câmara de SO₂, nota-se que o produto de corrosão vermelha formado apresentou aspecto pulverulento, o que permitiu sua retirada quase por completo na etapa de raspagem. Já na névoa salina, os produtos de corrosão formados foram mais aderentes, sendo apenas o produto de corrosão branca removido na raspagem. Isso contribuiu para um aumento do tempo necessário para a limpeza do aço

galvanizado exposto em atmosfera marinha. Essa tendência pode ser vista nos gráficos de perda de massa a seguir.

Determinação da velocidade de corrosão dos aços galvanizados

Na Figura 7 estão apresentados os gráficos de perda de massa dos materiais estudados após os ensaios de névoa salina e exposição ao SO₂.

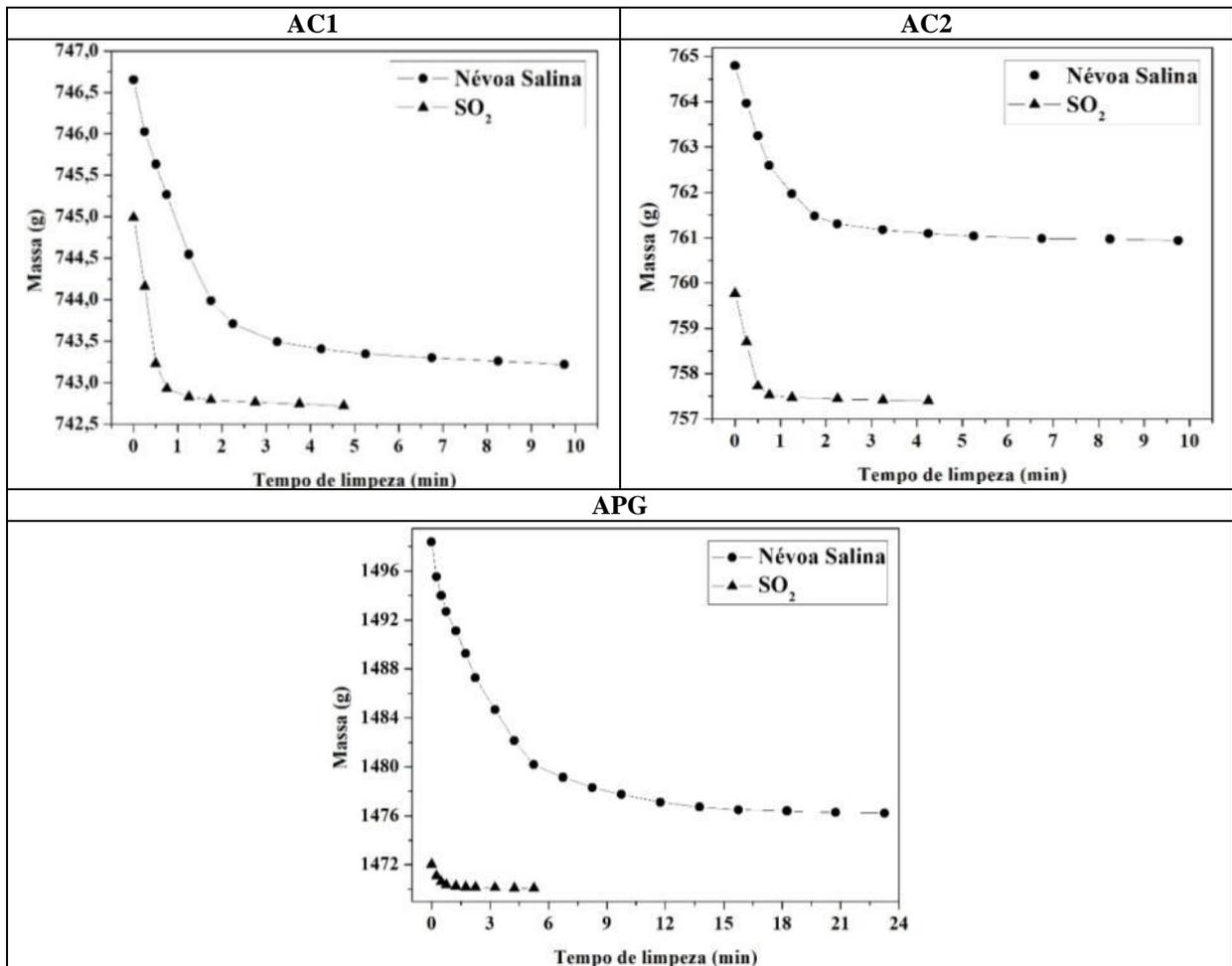


Figura 7 - Curvas de perda de massa após ensaios nas câmaras de névoa salina e de SO₂ para os aços galvanizados: AC1, AC2 e APG.

Verifica-se que a metodologia realizada foi capaz de gerar os gráficos de perda de massa para o aço galvanizado, mesmo utilizando a solução de decapagem para o zinco. Na Figura 7, observa-se que, para todos os materiais e ambientes agressivos estudados, a região de remoção dos produtos de corrosão e o patamar de estabilização da massa podem ser claramente distinguidos. Sendo assim, a massa final necessária para o cálculo da taxa de corrosão dos materiais pôde ser obtida através do método gráfico (2).

Na Figura 8 apresentam-se as taxas de corrosão dos aços galvanizados em névoa salina obtidas pelos ensaios de perda de massa. Os pontos representam a taxa de corrosão média de cada material ao longo do tempo de ensaio.

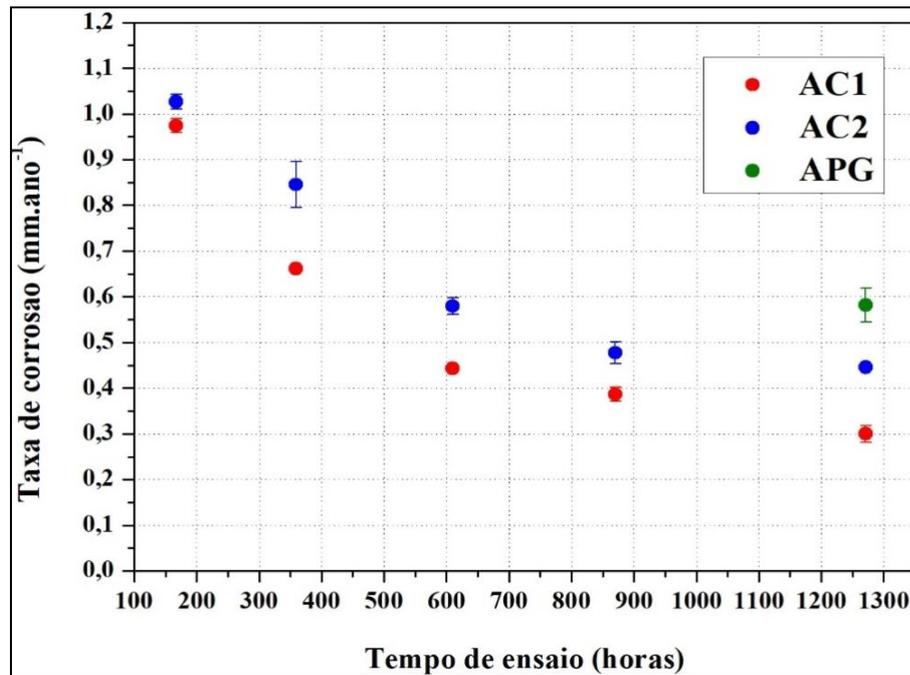


Figura 8 - Taxa de corrosão dos aços galvanizados após o ensaio de névoa salina.

Na Figura 8 verifica-se que a taxa de corrosão diminuiu com o aumento do tempo de exposição em névoa salina, indicando que o processo corrosivo foi mais intenso no início do ensaio. À medida que a corrosão do aço galvanizado avança, a camada de zinco puro é progressivamente consumida, expondo as fases intermetálicas. Como estas contêm maior teor de ferro, esperava-se que possuíssem uma velocidade de corrosão mais rápida, porém o comportamento oposto é visualizado. Este fato pode ser atribuído à possibilidade dos produtos de corrosão formados no decorrer do ensaio atuarem como uma barreira física entre o material e o meio agressivo.

Segundo a literatura, os produtos de corrosão do zinco em ambiente marinho são altamente solúveis e não aderentes, não apresentando, portanto, caráter protetor (12). Isso é confirmado ao analisar-se a Figura 6, onde os produtos de corrosão branca, contendo zinco puro, foram facilmente removidos na etapa de raspagem. Porém, o produto de corrosão formado pela dissolução das fases intermetálicas dos aços galvanizados apresentou difícil solubilização durante o procedimento de decapagem, necessitando de ação mecânica em conjunto com a química para sua remoção completa. Com isso, estes produtos aderentes podem bloquear parcialmente a superfície do material, diminuindo assim sua taxa de corrosão.

Além disso, o AC1 possuiu uma taxa de corrosão menor que o AC2 e APG, para todas as retiradas realizadas. Esse comportamento distanciase do óbvio, em virtude do AC2 e APG possuírem maior espessura de zinco. Como este elemento, geralmente, possui cinética de corrosão mais lenta que o ferro, esperava-se que o grupo contendo maior espessura de zinco obtivesse a menor taxa de corrosão (12). Este fato será elucidado mais a frente, mostrando a relação do ambiente de exposição com a velocidade de corrosão do zinco na camada galvanizada.

Na Figura 9 constam as taxas de corrosão em câmara de SO₂ dos aços galvanizados estudados, obtidas após os ensaios de perda de massa para remoção do produto de corrosão.

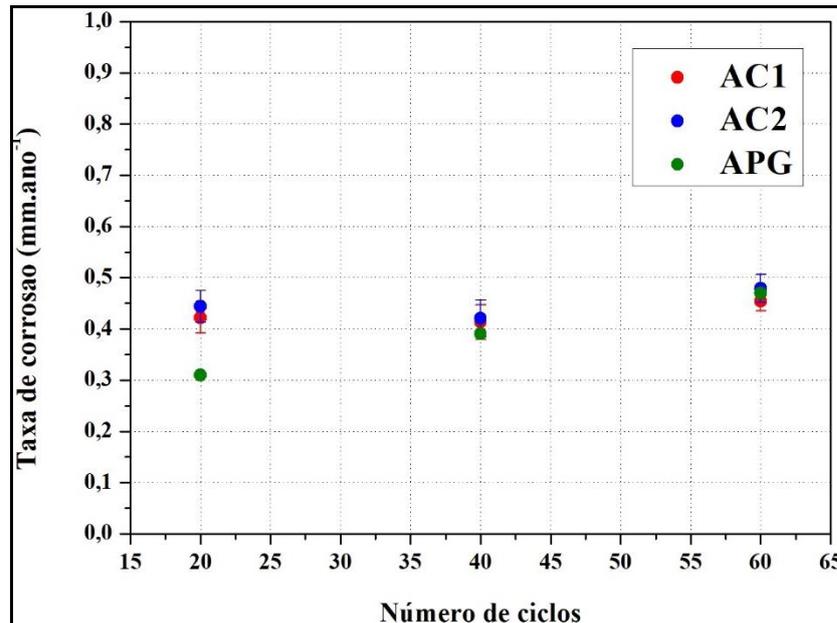


Figura 9 - Taxa de corrosão em câmara de SO₂ dos aços galvanizados.

Observa-se que a taxa de corrosão dos aços carbono galvanizados permaneceu aproximadamente constante durante os ciclos. Isso indica que o produto de corrosão formado na câmara que simula uma atmosfera industrial, diferentemente do que foi observado para a névoa salina, não atuou em nenhum momento como bloqueio ao processo corrosivo. A atmosfera com alta umidade e rica em dióxido de enxofre propicia a condensação de água com elevada acidez sobre a superfície dos corpos de prova, dissolvendo qualquer barreira que venha a ser formada no processo (12). Isso é corroborado pela natureza do produto de corrosão formado, de baixa aderência e pulverulento, como pode ser visualizado na Figura 6.

Comparando as taxas de corrosão obtidas nas câmaras de névoa salina e SO₂, observa-se que inicialmente o ambiente marinho se mostrou muito mais agressivo para os aços galvanizados, com velocidade de corrosão chegando a ser 100% maior do que a velocidade de corrosão do aço galvanizado no ambiente industrial, para as duas primeiras retiradas. Após essas retiradas, os valores apresentaram a mesma ordem de grandeza, indicando que as atmosferas industriais e marinhas passaram a apresentar agressividade semelhante para o aço galvanizado.

A maior agressividade do ambiente marinho na velocidade de corrosão do aço galvanizado, em relação à ambientes com alta concentração de enxofre, deve-se a características específicas do produto de corrosão formado, tais como: a elevada cristalinidade. Estes cristais podem facilitar o acesso de oxigênio e da água à superfície metálica, levando a um elevado consumo de zinco em atmosfera marinha (13), conforme pode ser confirmado na Figura 10.

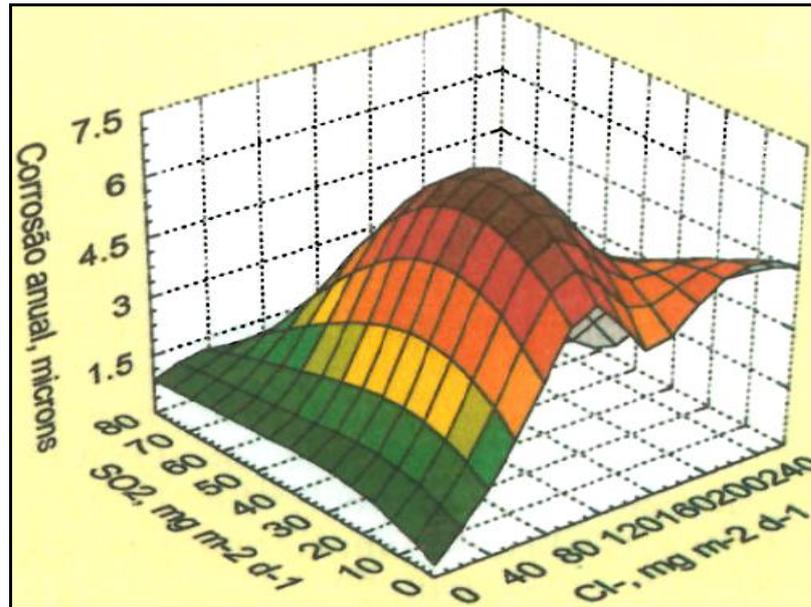


Figura 10 - Influência da concentração de cloreto e SO_2 na velocidade de corrosão do aço galvanizado em atmosferas da Ibero-América (13).

A junção da elevada concentração de cloreto, que ataca severamente o zinco, e um produto de corrosão que facilita o acesso do meio corrosivo a superfície metálica, promovem juntas condições ideais para a dissolução rápida dos aços galvanizados em atmosfera marinha. Isso explica os resultados obtidos para as primeiras retiradas em névoa salina, cujas taxas de corrosão calculadas foram quase o dobro das determinadas em câmara de SO_2 .

O fato do aço galvanizado AC2 possuir uma espessura maior de camada de zinco e ter sido exposto em atmosfera marinha (câmara de névoa salina), onde a cinética de oxidação do zinco é mais rápida, justifica a maior taxa de corrosão observada para este material em comparação ao AC1 (Figura 8).

Dissolução química da camada galvanizada após ensaios de névoa salina

Este ensaio teve como objetivo avaliar como se comportam os teores de zinco e ferro na camada de galvanizado à medida que o aço galvanizado vai sofrendo corrosão em ambiente marinho.

A composição de zinco e ferro no extrato aquoso dos aços galvanizados após dissolução da camada de zinco encontra-se na Figura 11. Cada dissolução química dos corpos de prova foi realizada antes e após a exposição em câmara de névoa salina. Na Figura 11 o eixo y da esquerda (preto) é relativo ao teor de zinco no extrato aquoso e o eixo y da direita (azul) é relativo ao teor de ferro.

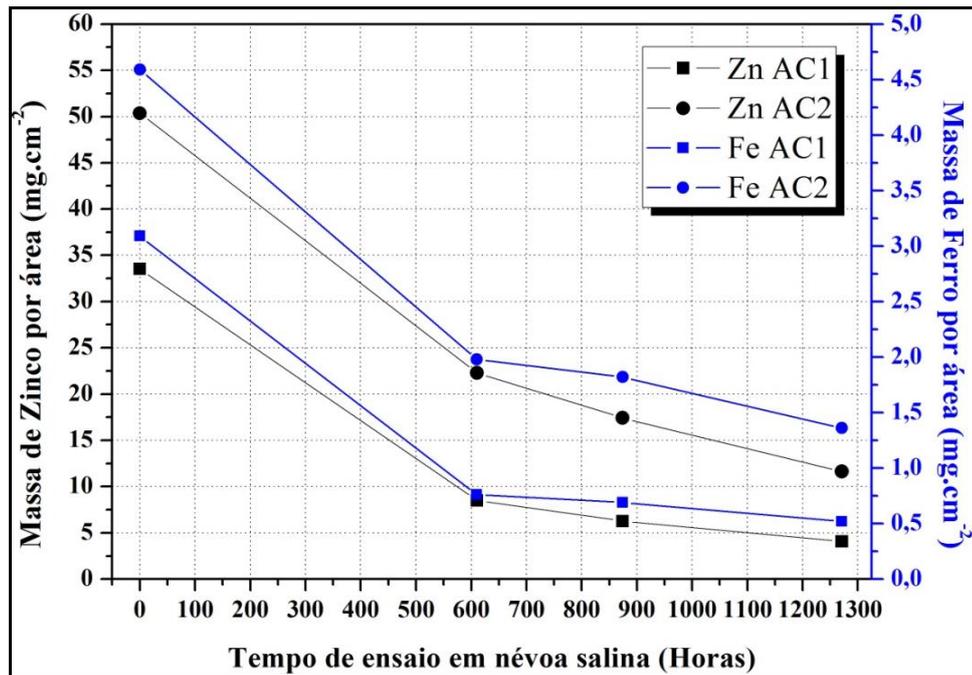


Figura 11 - Composição de zinco e ferro dos extratos aquosos dos aços galvanizados após exposição em névoa salina.

Na Figura 11 constata-se que a quantidade de zinco e ferro na camada galvanizada diminuiu drasticamente com a exposição contínua em câmara de névoa salina. O consumo destes elementos foi mais intenso no início do ensaio acelerado, corroborando o que foi observado na Figura 8, maior da taxa de corrosão no início da exposição em névoa salina.

Ao comparar os aços galvanizados com diferentes espessuras de camada, observa-se uma perda mais expressiva de zinco e ferro para o AC2. Além disso, à medida que o tempo de ensaio aumenta, a massa dos elementos no AC2 se aproximou aos valores do AC1. A diferença inicial que era de aproximadamente 17 mg.cm⁻² entre os teores de zinco do AC2 e AC1, caiu para 7 mg.cm⁻² na última retirada realizada, confirmando a maior taxa de corrosão verificada para o aço galvanizado de maior peso de camada.

Verifica-se ainda que as análises de tores de zinco e ferro estão de acordo com os resultados obtidos após a exposição em névoa salina e com caracterização do comportamento anticorrosivo do zinco em ambientes marinhos. Isso evidencia que em ambientes marinhos o aço galvanizado não é considerado uma boa solução contra a corrosão. Além disso, uma maior espessura de zinco não melhora a proteção anticorrosiva do aço galvanizado, visto que o consumo de zinco é extremamente acelerado nessas condições.

Microscopia ótica da camada de zinco

Na Figura 12, observam-se as micrografias da camada de zinco para os aços galvanizados estudados.

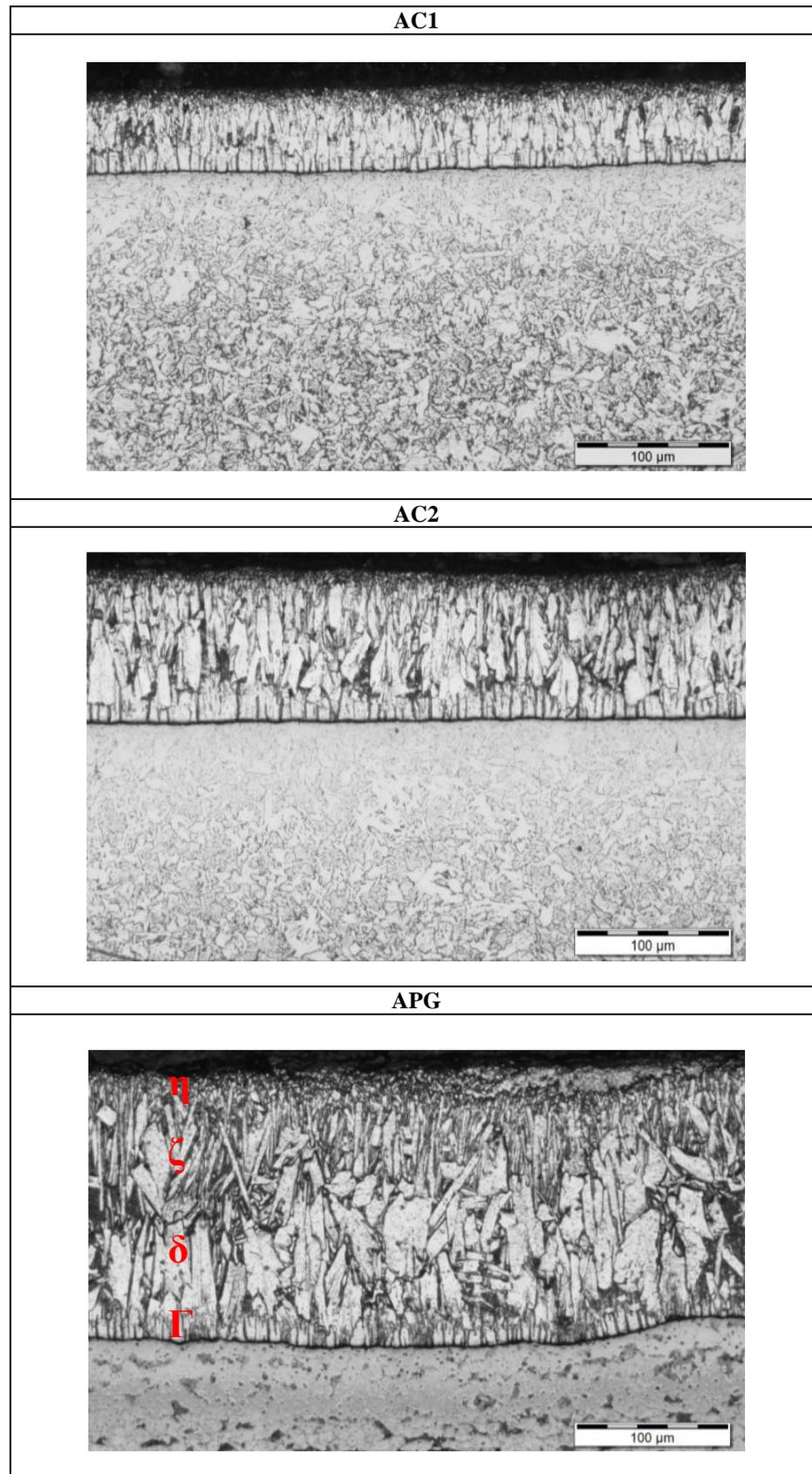


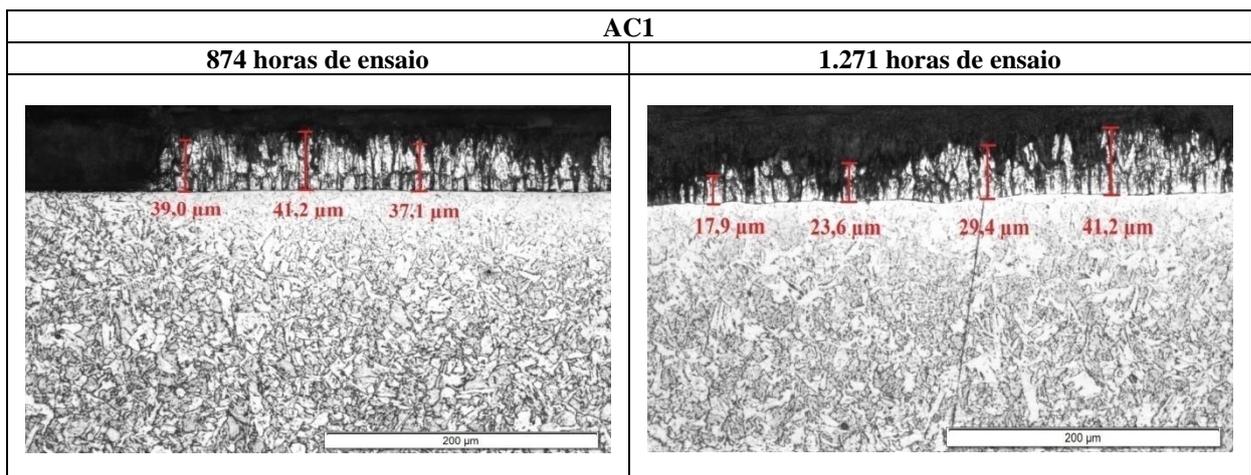
Figura 12 - Micrografia inicial da camada galvanizada dos materiais estudados, com aumento de 400 vezes.

Analisando as micrografias dos aços galvanizados, constata-se que o substrato e a espessura de zinco não influenciaram, aparentemente, na morfologia da camada galvanizada. Em todos os materiais estudados, as fases intermetálicas formadas pela difusão do zinco durante o banho de galvanização foram produzidas. A diferença marcante entre as micrografias está na espessura das fases intermetálicas, sendo esta maior com o aumento do peso de camada dos aços galvanizados. Com isso, a micrografia do APG produziu as fases intermetálicas com maior espessura e, portanto, podem ser visualizadas com maior nitidez. Sendo assim, esta será usada como referência para identificação das fases intermetálicas a seguir.

A fase gama (Γ) se encontra mais próxima ao substrato e é composta por pequenos cristais orientados verticalmente. Acima desta está localizada a fase delta (δ) com morfologia de cristais largos, com tamanhos heterogêneos e sem orientação específica. Em seguida tem-se a fase zeta (ζ), com morfologia de cristais finos de orientação preferencial vertical. Por fim, mais próximo a superfície, tem-se a fase eta (η), uma camada de baixa espessura, acima da fase zeta (11).

A análise microscópica das fases intermetálicas indicou que estas não estavam totalmente uniformes, havendo regiões onde as espessuras das fases variaram ao longo da camada. Este resultado é corroborado pelo que foi visto no ensaio de Preece. Essa característica explica o aspecto visual do aço galvanizado após os ensaios acelerados, onde o processo corrosivo dos materiais variou ao longo da superfície.

Esse comportamento é corroborado na Figura 13, onde se encontram as micrografias dos aços galvanizados após aproximadamente 900 e 1.300 horas de exposição em névoa salina. Nesta figura, constata-se a heterogeneidade do processo corrosivo que atuou sobre os aços galvanizados. Pode-se observar que, em algumas regiões, a camada galvanizada foi pouco consumida, com a perda de cerca de 10 μm de zinco em relação à condição inicial, enquanto que em outras o processo avançou rapidamente, e o substrato de aço carbono encontra-se completamente exposto.



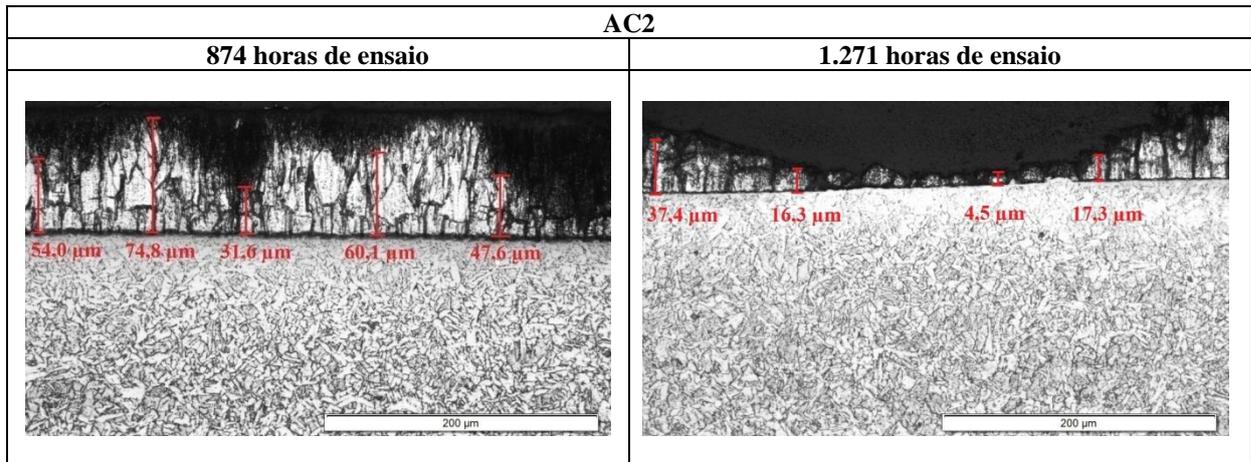


Figura 13 - Micrografias da camada galvanizada para os aços galvanizados AC1 e AC2, com aumento de 400 vezes, após 874 e 1.271 horas de ensaio em névoa salina.

Voltametrias anódicas

Na Figura 14, estão apresentadas as voltametrias anódicas do aço AC1 da condição inicial e após retiradas do ensaio de névoa salina. Esta figura é representativa também do aço galvanizado de maior espessura, uma vez que o comportamento foi bastante similar ao observado pelo Grupo II (AC2).

É possível observar no voltamograma inicial três picos distintos para o aço galvanizado. Como a microscopia da camada galvanizada mostrou a presença de quatro fases intermetálicas, era esperado o aparecimento de um pico relativo a cada fase. Isso indica que duas fases intermetálicas podem ter sofrido dissolução simultânea durante a voltametria (14). O primeiro pico foi gerado em potenciais mais negativos, em torno de $-1,0 V_{ECS}$, representando o consumo da fase intermetálica mais superficial, a η (11). Posteriormente, há o aparecimento de um segundo pico em potenciais próximos de $-0,95 V_{ECS}$, representando provavelmente a sobreposição dos picos das fases zeta e delta. Como estas possuem potenciais de dissolução muito próximos, sua visualização em picos distintos é difícil, mesmo com velocidades de varredura baixas. Por último, no potencial de aproximadamente $-0,8 V_{ECS}$, há o pico referente ao consumo da camada gama, aquela mais próxima ao substrato (7).

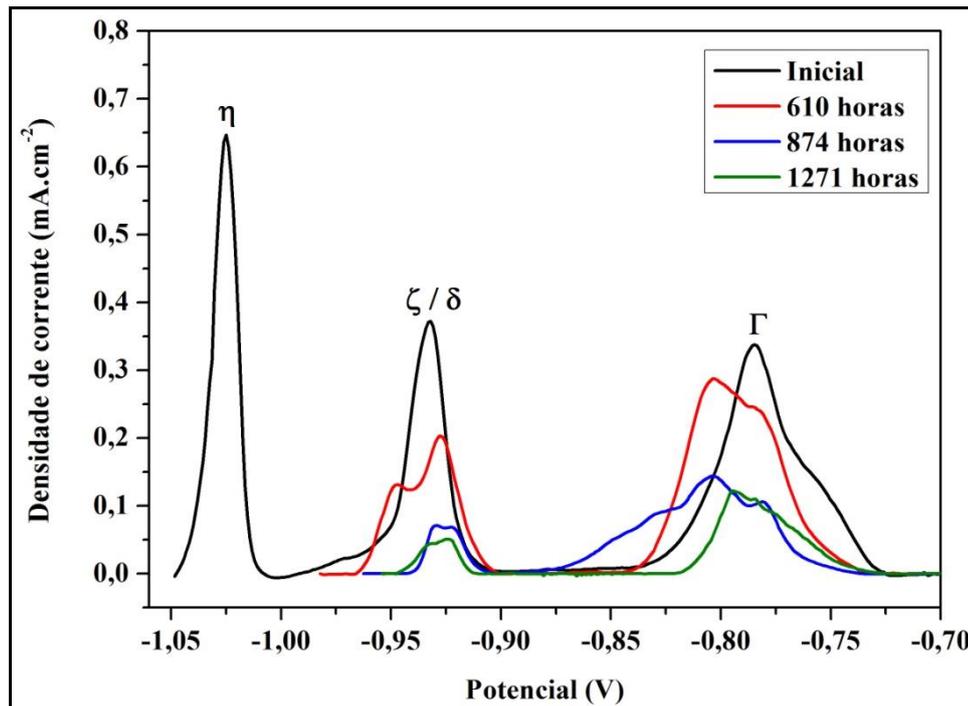


Figura 14 - Voltametrias anódicas do AC1 após exposição em névoa salina.

Ao comparar o voltamograma inicial e após a exposição à névoa salina, percebe-se uma diminuição ou até desaparecimento dos picos referentes às fases intermetálicas. A diminuição da intensidade e área de cada pico é consequência do consumo das fases intermetálicas pelo processo corrosivo (14). Observa-se que o pico referente à fase η desapareceu totalmente após 610 horas de ensaio, mostrando que ela foi completamente corroída. Como a fase η é a mais superficial, ela é consumida preferencialmente em relação às demais, uma vez que está exposta ao meio agressivo desde o início do ensaio acelerado de corrosão. Sua ausência da camada galvanizada pode ser comprovada ao analisar a micrografia do AC1 na Figura 13.

Analisando os demais picos, observa-se uma diminuição simultânea do segundo e terceiro picos para um mesmo tempo de ensaio. Como foi observado na microscopia, o processo corrosivo da camada galvanizada é bastante heterogêneo, com regiões onde há pouca perda de espessura, enquanto em outras o substrato já está exposto ao meio agressivo. Desta forma, mais de uma fase intermetálica é consumida ao mesmo tempo ao longo da superfície do aço galvanizado, explicando a diminuição simultânea dos picos observados na Figura 14.

Comparando os voltamogramas após 610 e 874 horas de ensaio, observa-se uma diminuição expressiva dos picos entre as duas condições. Fazendo a mesma comparação, porém com os voltamogramas após 874 e 1271 horas de exposição em câmara de névoa salina, verifica-se que houve uma diminuição branda dos picos. Isso mostra que o consumo das fases intermetálicas é menos intenso à medida que o tempo de ensaio aumenta. Este comportamento está de acordo com o que foi observado para a taxa de corrosão em névoa salina, uma vez que esta diminuiu com o tempo de exposição do AC1 ao meio agressivo.

Conclusões

O processo corrosivo do aço galvanizado em câmaras de névoa salina e SO₂ foi bastante heterogêneo ao longo de sua superfície. Para o mesmo material, constatou-se a presença de corrosão vermelha na camada galvanizada, enquanto em outras regiões houve o predomínio de corrosão branca. A metodologia de perda de massa empregada foi capaz de remover os produtos de corrosão do aço galvanizado formados nas atmosferas estudadas. A determinação da taxa de corrosão pelo método gráfico de estabilização da massa se mostrou bastante reprodutível para estes materiais.

A taxa de corrosão do aço galvanizado foi muito alta no início da exposição em névoa salina, enquanto que em câmara de SO₂ permaneceu aproximadamente constante com o tempo de ensaio. O aço galvanizado de menor espessura de zinco apresentou a menor taxa de corrosão em atmosfera que simula a atmosfera marinha. Este resultado foi corroborado pelas análises de teor de zinco após cada ensaio, voltametria anódica e microscopia ótica.

O desempenho anticorrosivo de aços galvanizados em ambientes marinhos não é satisfatório, devido às características do produto de corrosão formado e da fragilidade do zinco neste tipo de ambiente. Neste caso, não sendo considerado uma boa solução contra a corrosão. Além disso, uma maior espessura de zinco não melhora a proteção anticorrosiva do aço galvanizado, nem aumenta a sua vida útil.

A espessura das fases intermetálicas do aço galvanizado variou bastante ao longo da camada de zinco, o que acaba por resultar em consumo heterogêneo das fases intermetálicas durante o processo corrosivo. O mesmo aço apresentou regiões onde o substrato já estava exposto, enquanto em outras havia ainda a presença da fase intermetálica mais superficial.

A voltametria anódica se mostrou como uma excelente ferramenta para caracterização do consumo das fases intermetálicas, ou seja, do processo corrosivo do aço galvanizado. O consumo da camada galvanizada em névoa salina foi acompanhado pela diminuição ou até desaparecimento dos picos nos voltamogramas gerados. Além disso, constatou-se uma diminuição simultânea de mais de um pico, indicando o consumo em conjunto de mais de uma fase intermetálica.

Referências bibliográficas

- (1) BENDINELLI, E. V.; AMORIM, C. C.; SÁ, M. M.; ORDINE, A. P. **Caracterização eletroquímica das fases intermetálicas de aços galvanizados por imersão a quente**. 13^a Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos (COTEQ), 2015.
- (2) ABNT NBR 6210. **Corrosão atmosférica** - Materiais metálicos - Preparo, limpeza e determinação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaios de corrosão. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 2008.
- (3) ABNT NBR 6323. **Galvanização de produtos de aço ou ferro fundido** - Especificação. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 2007.

-
- (4) ABNT NBR 7397. **Produto de aço ou ferro fundido revestido de zinco por imersão a quente** - Determinação da massa do revestimento por unidade de área - Método de ensaio. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 2011.
- (5) ABNT NBR 7400. **Produto de aço ou ferro fundido revestido de zinco por imersão a quente** - Verificação da uniformidade do revestimento. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 2009.
- (6) PARANHOS, R. M. V. **Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico**. Tese de doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.
- (7) QUEIROZ, F.M. **Caracterização química eletroquímica e morfológica de aço galvanized comercial**. Tese de mestrado - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.
- (8) ASTM B117. **Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus**. ASTM International, 2011.
- (9) ASTM G87. **Standard practice for conducting moist SO₂ tests**. ASTM International, 2002.
- (10) Guia de Galvanização por imersão a quente. Instituto de Metais Não Ferrosos (ICZ). São Paulo, 2012.
- (11) REIS, C. B.; BENDINELLI, E. V.; ORDINE, A. P. **Caracterização eletroquímica do aço patinável galvanizado por imersão a quente, para aplicações no setor elétrico**. 14^a Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos (COTEQ), 2017.
- (12) FERRARI, J. V. **Contaminação com sal de cloreto e cromatização da superfície do aço zincado no processo não-contínuo de zincagem por imersão a quente: influência no desempenho de tintas e determinação de pré-tratamentos para pintura adequados**. Tese de doutorado – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.
- (13) MORCILLO, M.; ALMEIDA, E.; ROSALES, B.; URUCHURTU, J.; MARROCOS, M. **Corrosão e proteção de metais nas atmosferas da iberoamérica** - Parte I - Mapas da Iberoamerica de corrosividade atmosférica. Projeto MICAT, XV.1/CYTED. Madrid, 1998.
- (14) NOGUEIRA, T. M. C.; SEIXAS, U. R.; RIOS, P. R. **Application of Voltammetric Stripping to a Galvanized Coating on an Interstitial Free Steel Sheet**. ISIJ International, v. 38, n. 7, p. 775-777, 1998.