

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -

PPGEM

**ESTUDO DO PROCESSO DE CROMATIZAÇÃO DE ARAMES GALVANIZADOS E
PROPOSTAS DE ALTERNATIVAS PARA RETARDAMENTO DA OCORRÊNCIA
PREMATURA DE OXIDAÇÃO BRANCA**

ROGÉRIO LAYDNER DA ROSA

Engenheiro Mecânico

Dissertação para obtenção de título de

Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia

Porto Alegre

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM

**ESTUDO DO PROCESSO DE CROMATIZAÇÃO DE ARAMES GALVANIZADOS E
PROPOSTAS DE ALTERNATIVAS PARA RETARDAMENTO DA OCORRÊNCIA
PREMATURA DE OXIDAÇÃO BRANCA**

ROGÉRIO LAYDNER DA ROSA

Engenheiro Mecânico

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia.

Porto Alegre

2009

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Jane Zoppas Ferreira

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alvaro Meneguzzi – PPGEM / UFRGS

Dr. Fábio Domingos Pannoni - Gerdau

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit – PPGEM / UFRGS

Prof. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Porto Alegre, 19 de outubro de 2009.

Agradecimentos

À professora Dra. Jane Zoppas Ferreira, pela competente orientação neste trabalho.

À minha esposa, pelo constante incentivo, companheirismo e carinho a mim despendidos.

Ao meu irmão, mãe e padrasto, pelo incessante apoio e motivação.

À Gerdau, pelo investimento nesta capacitação em nível de excelência.

Aos demais colegas, especialmente ao William Brusius Jr., pela importante ajuda na realização dos procedimentos experimentais deste trabalho.

Sumário

Índice de figuras	VII
Índice de tabelas.....	X
Lista de abreviaturas e símbolos	XI
Resumo	XII
Abstract	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO.....	2
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
3.1 Breve história da galvanização a quente	3
3.2 Processo industrial de galvanização a quente.....	3
3.2.1 Preparo dos componentes.....	4
3.2.2 Formação do revestimento de zinco.....	4
3.2.3 O revestimento	5
3.3 Corrosão do zinco – oxidação branca	6
3.4 Cromatização.....	7
3.4.1 Mecanismos de formação da camada cromatizada.....	9
3.4.2 Composição e estrutura da camada cromatizada.....	10
3.4.3 Espessura da camada cromatizada.....	11
3.4.4 Solubilidade da camada cromatizada	12
3.4.5 Brilho da camada cromatizada	12
3.4.6 Porosidade da camada cromatizada	13
3.4.7 Dureza da camada cromatizada	13
3.4.8 Resistência à abrasão da camada cromatizada	13
3.4.9 Propriedades elétricas da camada cromatizada.....	13

3.4.10 Resistência à corrosão da camada cromatizada e influência de altas temperaturas nesta resistência	14
3.4.11 Cromo trivalente	18
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
4.1 Teste 1.....	22
4.2 Teste 2.....	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
6 CONCLUSÕES	52
7 TRABALHOS FUTUROS.....	53
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

Índice de figuras

Figura 1 – Secção esquemática de um revestimento galvanizado típico com suas camadas intermetálicas ²	4
Figura 2 – Microestrutura de um típico revestimento galvanizado a fogo ²	4
Figura 3 – Dependência da quantidade de compostos de cromo solúveis presentes na camada cromatizada em função da temperatura de secagem ⁶	16
Figura 4 – Micrografia da superfícies de camadas de zinco cromatizadas submetidas a aquecimento em diferentes temperaturas (aumento 1000 x) ⁶	17
Figura 5 – Lay-out da Linha de Galvanização 2 da Gerdau Riograndense setor de forno de zinco e bobinamento	19
Figura 6 – Bobinamento tipo <i>live-block</i> ¹⁴	20
Figura 7 – Bobinamento tipo <i>dead-block</i> ¹⁴	20
Figura 8 – Representação esquemática da Linha de Galvanização 2 após cuba de zinco.	21
Figura 9 – Tanque de solução cromatizante da Linha de Galvanização 2 da Gerdau Riograndense.	26
Figura 10 – Termografia no soprador de secagem de arames.	27
Figura 11 – Termografia das amostras 1 a 4 do arame BWG 12 no fio 6.	28
Figura 12 – Termografia das amostras 5 a 8 do arame BWG 12 no fio 6.	28
Figura 13 – Termografia das amostras 9 e 10 do arame BWG 12 no fio 6.	29
Figura 14 – Termografia das amostras 1 a 4 do arame BWG 18 no fio 6.	30
Figura 15 – Termografia das amostras 5 a 8 do arame BWG 18 no fio 6.	30
Figura 16 – Termografia das amostras 1 a 4 do arame BWG 18 no fio 20.	32
Figura 17 – Termografia das amostras 5 a 8 do arame BWG 18 no fio 20.	32
Figura 18 – Termografia das amostras 9 e 10 do arame BWG 18 no fio 20.	33
Figura 19 – Teste 1 – BWG 18 – Metal base – Teste em câmara úmida.	34
Figura 20 – Teste 1 – BWG 18 – Revestimento – Teste em câmara úmida.	35

Figura 21 – Teste 1 – BWG 12 – Metal base – Teste em câmara úmida.....	36
Figura 22 – Teste 1 – BWG 12 – Revestimento – Teste em câmara úmida.	36
Figura 23 – Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6 e ponto de coleta A, após 624 h de ensaio em câmara úmida.	37
Figura 24 – Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6 e ponto de coleta B, após 624 h de ensaio em câmara úmida.	38
Figura 25 – Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6 e ponto de coleta C, após 624 h de ensaio em câmara úmida.	37
Figura 26 – Teste 1 – BWG 18 – Metal base (Blocos 1 e 2) – Teste em névoa salina.	39
Figura 27 – Teste 1 – BWG 18 – Metal base (Blocos 3 e 4) – Teste em névoa salina.	39
Figura 28 – Teste 1 – BWG 18 – Revestimento (Blocos 1 e 2) – Teste em névoa salina.....	40
Figura 29 – Teste 1 – BWG 18 – Revestimento (Blocos 3 e 4) – Teste em névoa salina.....	40
Figura 30 – Teste 1 – BWG 12 – Metal base – Teste em névoa salina.	41
Figura 31 – Teste 1 – BWG 12 – Revestimento – Teste em névoa salina.	42
Figura 32 – Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 20 e ponto de coleta A, após 72 h de ensaio em névoa salina.	42
Figura 33 – Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 20 e ponto de coleta B, após 72 h de ensaio em névoa salina.	43
Figura 34 – Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 20 e ponto de coleta C, após 72 h de ensaio em névoa salina.....	43
Figura 35 – Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6 e ponto de coleta A, após 72 h de ensaio em névoa salina.	44
Figura 36 – Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6 e ponto de coleta B, após 72 h de ensaio em névoa salina.	44
Figura 37 – Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6 e ponto de coleta C, após 72 h de ensaio em névoa salina.....	45

Figura 38 – Teste 1 – Amostras do arame BWG 12 na posição do fio 6 e ponto de coleta A, após 72 h de ensaio em névoa salina.	45
Figura 39 – Teste 1 – Amostras do arame BWG 12 na posição do fio 6 e ponto de coleta B, após 72 h de ensaio em névoa salina.	46
Figura 40 – Teste 1 – Amostras do arame BWG 12 na posição do fio 6 e ponto de coleta C, após 72 h de ensaio em névoa salina.	46
Figura 41 – Teste 2 – BWG 18 – Metal base – Teste em câmara úmida.	47
Figura 42 – Teste 2 – BWG 18 – Revestimento – Teste em câmara úmida.	47
Figura 43 – Amostras do arame BWG 18 – Teste 2 – cujos tempos de imersão no banho de cromatização foram superiores ou iguais a 10 s apresentando coloração amarelada.	48
Figura 44 – Teste 2 – BWG 18 – Metal base (Blocos 1 e 2) – Teste em névoa salina.	49
Figura 45 – Teste 2 – BWG 18 – Metal base (Blocos 3, 4 e 5) – Teste em névoa salina.	49
Figura 46 – Teste 2 – BWG 18 – Revestimento – Teste em névoa salina.	49

Índice de tabelas

Tabela 1 – Corrosão do revestimento de zinco cromatizado e não-cromatizado em água destilada a temperatura ambiente.....	15
Tabela 2 – Identificação das amostras para o Teste 1.....	22
Tabela 3 – Identificação das amostras para o Teste 2.....	25
Tabela 4 – Medidas de temperaturas do banho e do arame e pH do banho para o arame BWG 12 no fio 6.....	27
Tabela 5 - Medidas de temperaturas do banho e do arame e pH do banho para o arame BWG 18 no fio 6.....	29
Tabela 6 - Medidas de temperaturas do banho e do arame e pH do banho para o arame BWG 18 no fio 20.....	31

Lista de abreviaturas e símbolos

ASTM	American Society for Testing and Materials
AR01/02	Ar soprado como ponto de referência
°C	Grau Celsius
cm	Centímetro
Fe	Ferro
g	Gramma
ISO	International Organization for Standardization
kgf	Quilograma-força
L	Litro
m	Metro
min	Minutos
NBR	Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)
pH	Potencial de Hidrogênio
s	Segundos
SP01/02	Fio no soprador como ponto de referência
t	Tonelada métrica
Zn	Zinco
µm	Micro-metro (1×10^{-6} m)
µohm	Micro-ohm (1×10^{-6} ohm)
µg	Micro-gramma
ΔT	Varição de temperatura

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo do processo de cromatização de arames galvanizados da Linha de Galvanização 2 da Gerdau Riograndense através do entendimento das variáveis de processo que podem ser alteradas com o intuito de proporcionar uma resistência à oxidação branca maior do que a fornecida com os parâmetros de processo utilizados atualmente.

Amostras de arames foram coletadas diretamente da linha de galvanização e submetidas a ensaios acelerados de corrosão em câmaras de umidade saturada (NBR 8095 e ISO 6270-2)¹⁶ e de névoa salina (NBR 8094 e ASTM B 117)¹⁵. Com base nos resultados obtidos destes ensaios são propostas alterações nas variáveis de processo, como por exemplo, tempo de imersão no tanque de cromatizante, avaliando o aumento ou não do poder protetivo.

Os resultados obtidos até agora mostraram que as configurações operacionais da Linha de Galvanização 2 não oferecem uma condição para a formação de uma camada protetora eficiente.

Espera-se com este trabalho justificar junto à Empresa a necessidade de alteração de parâmetros de processo para que se consiga obter significativo aumento no poder protetivo conferido pelo cromatizante ao arame galvanizado, e assim, ter condições de disponibilizar ao mercado um produto com qualidade superior no que tange a resistência à oxidação branca.

PALAVRAS-CHAVE: arame de aço galvanizado a quente, cromatização, corrosão branca.

ABSTRACT

This work presents a study about the chromatization process for galvanized steel wires in the Galvanizing Line 2 of the Gerdau Riograndense through the understanding of variables of the process that can be modified to provide a superior white corrosion resistance than the one which is provided actually.

Samples of wires were collected directly from the galvanizing line and submitted to accelerated corrosion tests in the saturated humidity chamber (NBR 8095 and ISO 6270-2)¹⁶ and the salt spray chamber (NBR 8094 and ASTM B 117)¹⁵. Based in the results from this tests changes in the process variables are proposed like immersion time in the chromatizing bath to evaluate the increase or decrease of the protective action.

The results obtained so far showed that the operational configurations of the Galvanizing Line 2 do not offer a good condition to create an efficient protective layer on the wire.

The expectation of this work is to justify to the company that changes in the parameters process are necessaries to get a significant increasing of the protective chromatizing action on the galvanized wire and this way to have conditions to offer to costumers a product with superior quality about white corrosion resistance.

KEYWORDS: hot galvanized steel wire, chromatization, white corrosion.

1. INTRODUÇÃO

Os metais, particularmente o aço e suas ligas, têm um importante papel no desenvolvimento econômico mundial. Suas largas aplicações em estruturas, meios de transporte, equipamentos e outros usos requerem uma resistência a vários fatores que causam sua degradação física ou perda de função, parcial ou total.

A corrosão é um dos principais responsáveis pela degradação dos materiais metálicos. Estima-se que anualmente países como os Estados Unidos gastem o equivalente a 3,5% do seu Produto Interno Bruto (PIB) para reposição de perdas em materiais metálicos corroídos¹.

O processo de galvanização a fogo, surgido em 1741, é a forma mais antiga e mais utilizada em escala industrial para proporcionar aos metais, em especial o aço e suas ligas, um tipo de revestimento que lhes confira considerável resistência à corrosão². Os revestimentos de zinco, de uma forma geral, apresentam bom desempenho quanto à resistência a corrosão em grande parte das atmosferas ao qual são expostos, porém, quando submetidos a atmosferas muito úmidas essa resistência à corrosão não é satisfatória, tendo assim, rápida degradação destes com surgimento de um processo corrosivo denominado oxidação branca³.

Em consequência deste fato, muitas pesquisas têm sido conduzidas pelo setor industrial, em especial o automobilístico, no sentido de desenvolver alternativas para o processo de galvanização ou pós-tratamentos a este que lhe confirmem maior resistência a corrosão.

Dentro deste contexto, a cromatização é um pós-tratamento para proteção do revestimento de zinco metálico. Esta proteção se dá através da formação de camadas resultantes da imersão do material base em banho com íons de cromo hexavalente e, mais recentemente, cromo trivalente.

As camadas cromatizadas são formadas pelo mecanismo de precipitação-dissolução, gerando compostos complexos de cromo que oferecem, além da ação protetora, brilho e coloração ao material base³.

Nos próximos capítulos deste trabalho serão descritos o procedimento experimental utilizado nesta pesquisa e os resultados obtidos, bem como a discussão sobre eles e, por último, as conclusões do trabalho e sugestões de trabalhos futuros.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo entender as variáveis envolvidas no processo de galvanização que influenciam na formação de uma camada cromatizada eficiente à corrosão branca.

Através deste entendimento, justificar à Empresa a necessidade de alteração dos parâmetros, que sejam possíveis, para que se obtenha camadas cromatizadas, nos arames galvanizados, com desempenho satisfatório frente a corrosão branca.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Breve história da galvanização a quente

Galvanização a quente (ou a fogo) é um processo de aplicação de revestimentos de zinco a componentes de aço ou ferro fundido através da imersão do componente em um banho de zinco líquido. A simplicidade do processo de galvanização a quente é uma vantagem sobre outros métodos de revestimento para proteção contra corrosão².

A sua história tem início no ano de 1741, quando um químico francês chamado *Melouin* descobriu que o zinco era capaz de proteger o aço contra a corrosão. Ele apresentou os fundamentos do método em uma reunião na Academia Real Francesa⁴. Entretanto a utilização do método não teve o respaldo esperado, até que outro francês, *Sorel*, obteve a patente, em maio de 1837, introduzindo a decapagem sulfúrica (a 9%) e a fluxagem com cloreto de amônio como etapas anteriores e fundamentais ao processo. A principal parte do processo patenteado por *Sorel* é ainda atualmente utilizada. Em um apêndice à sua patente, datado de julho de 1837, *Sorel* denominou o método de “galvanização” referindo-se à cela galvânica que é criada quando o revestimento de zinco é danificado.

O termo foi adotado, subsequente, a outros métodos de revestimento do aço pelo zinco e, algumas vezes, é utilizado para deposição metálica eletrolítica em geral².

Uma patente inglesa para um processo similar foi depositada em 1837. Em 1850 a indústria de galvanização inglesa já utilizava 10.000 t de zinco por ano na proteção do aço⁵.

A galvanização a quente pode ser encontrada em quase todo o tipo de aplicação e indústria onde o aço é empregado. Por mais de 140 anos este processo tem sido um sucesso comercial como método de proteção frente à corrosão.

3.2. Processo industrial de galvanização a quente

A galvanização a quente compreende a imersão de um componente metálico em um banho de zinco líquido, após a cuidadosa limpeza e adequada preparação da superfície a ser revestida. O rápido ataque da superfície do metal base pelo zinco líquido produz uma camada composta por diferentes ligas ferro-zinco (conhecidas como intermetálicos), que desenvolvem uma ligação muito forte com a superfície do

metal base. Alguns autores² chamam essa união de “ligação metalúrgica”. Após a remoção do metal base do banho líquido, uma camada de zinco relativamente puro passa a revestir a ele e as camadas de intermetálicos, produzindo uma coloração brilhante, acinzentada ou prateada bastante característica.

A camada de intermetálicos Zn-Fe é dura e relativamente frágil, fornecendo tanto uma barreira protetora quanto proteção galvânica eficiente, protegendo o metal base da corrosão. Em adição a camada externa, macia, de zinco, protege o metal base da abrasão e impactos acidentais durante o período de serviço².

3.2.1. Preparo dos componentes:

A reação de galvanização somente ocorrerá sobre uma superfície quimicamente limpa. Assim, a maior parte do trabalho inicial é feita tendo este objetivo. Em comum com a maior parte dos processos em que revestimentos protetores são aplicados, o segredo para o atendimento de uma boa qualidade de revestimento reside em um bom preparo da superfície do metal base (essencialmente o aço). É essencial que a superfície esteja isenta de óleos, graxas, sujeira, carepa e ferrugem antes do processo. Estes tipos de contaminantes podem ser removidos através de uma variedade de processos. Uma prática comum utilizada na limpeza é o desengraxe alcalino. Após este processo o aço é lavado em água e mergulhado em ácido (geralmente ácido clorídrico – HCl), em temperatura ambiente ou aquecido, com o objetivo de remover, através de uma reação química, os óxidos formados na superfície do aço.

Na seqüência, o aço passa por outro processo, denominado fluxagem. A fluxagem remove os últimos traços de óxidos da superfície do aço e permite que o zinco líquido “molhe-a” completamente. Este processo envolve a imersão do aço em uma solução química de cloreto de zinco-cloreto de amônio a 30%, em temperaturas entre 65°C e 80°C, com posterior secagem ao ar ².

3.2.2. Formação do revestimento de zinco:

O aço já “limpo” entra na cuba de zinco fundido (que se encontra na temperatura em torno de 450°C) formando uma série de compostos intermetálicos Fe-Zn através de reações metalúrgicas entre estes dois metais. A maior parte da espessura do revestimento é formada neste período. Subseqüentemente, a reação diminui de

velocidade e a espessura do revestimento não aumenta significativamente, mesmo ficando imerso por longo período de tempo.

3.2.3. O revestimento:

Não existe uma delimitação clara entre as camadas de aço e zinco, mas sim, uma transição gradual através de uma série de camadas de liga, que fornecem a ligação metalúrgica entre o ferro e zinco. A Figura 1 ilustra, de forma esquemática, a composição do revestimento. Uma representação de uma microestrutura típica de um revestimento galvanizado é mostrada na Figura 2².

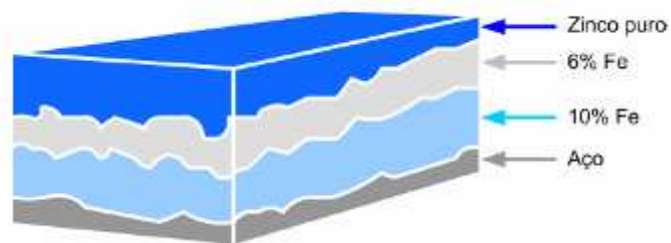


Figura 1. Seção esquemática de um revestimento galvanizado típico com suas camadas intermetálicas².

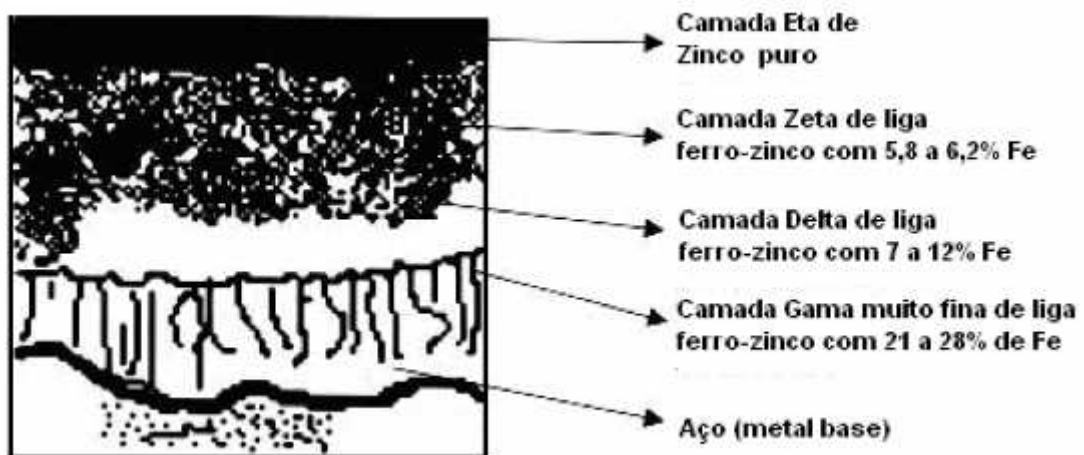


Figura 2. Microestrutura de um típico revestimento galvanizado a fogo².

3.3. Corrosão do zinco - oxidação branca:

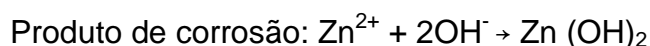
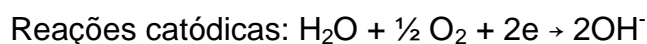
O zinco protege catodicamente o ferro, isto é, quando da exposição do aço revestido com zinco (galvanizado) a um eletrólito, haverá a formação de uma pilha galvânica onde o zinco atuará como ânodo e o ferro como cátodo.

A exposição do zinco a condições atmosféricas aciona o mecanismo de formação de uma película de hidróxido de zinco, $Zn(OH)_2$, na sua superfície, devido ao oxigênio do ar. Essa camada é convertida em carbonato básico de zinco, $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, devido a presença de água e dióxido de carbono na atmosfera. Este processo chama-se passivação do zinco.

O carbonato básico de zinco, quando cobrindo totalmente a superfície do zinco, tem por objetivo reduzir a velocidade de corrosão do zinco metálico, pois em atmosferas com ar seco sua estabilidade é alta e também a camada formada é muito aderente e não-porosa.

Entretanto, ao ser exposto a uma atmosfera úmida e confinada, a condensação da umidade saturada e ácido carbônico (H_2CO_3) atacam o zinco e impedem que haja a oxidação natural (passivação), que daria a proteção ao material. Neste caso há a formação de um produto de corrosão sob a forma de pó com coloração cinza-escura nas regiões atacadas do zinco. Este produto não protege o zinco contra a sua corrosão, pois não é aderente e é conhecido como corrosão ou oxidação branca do aço galvanizado.

Superfícies de aço galvanizado em contato entre si e expostas a regiões confinadas, diferentemente aeradas e com condensação de umidade possibilitam a formação de pilhas de aeração diferencial. Nas áreas menos aeradas tem-se regiões anódicas com conseqüente ataque do zinco, formando, inicialmente, o óxido de zinco hidratado ou hidróxido de zinco, que por absorção do dióxido de carbono, CO_2 , forma o carbonato básico, de acordo com as reações a seguir³:



O produto de corrosão formado nestas condições se apresenta pulverulento e não-aderente, não possibilitando a proteção da superfície galvanizada, sendo o processo corrosivo contínuo.

A atmosfera corrosiva tem forte dependência de fatores como umidade relativa, substâncias poluentes, temperatura e tempo de exposição da superfície metálica ao eletrólito, além de fatores climáticos como vento, chuva e incidência solar.

Para se evitar a corrosão branca do aço galvanizado têm sido recomendadas medidas de proteção tais como: evitar umidade, umectação com óleo protetor, inibidores químicos de corrosão e a cromatização após a galvanização³.

3.4. Cromatização:

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

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

A primeira patente do processo de cromatização foi obtida em 1936, sob o nome de CRONAK. A solução cromatizante deste processo foi a base do desenvolvimento dos demais. Sua composição básica é⁶:

- Bicromato de sódio (150 – 200 g/L);
- Ácido sulfúrico (5 – 10 g/L).

Apesar de ser aplicada em vários tipos de metais, a cromatização é utilizada principalmente sobre revestimentos de zinco, de ligas de zinco e de cádmio e complemento à fosfatização.

Dentre as principais funções da camada de cromatização, estão as seguintes:

- Retardar o início da corrosão do zinco ou do cádmio, ou seja, aumentar o tempo até o surgimento dos produtos de corrosão;

- Diminuir a tendência à corrosão por impressão digital (devido ao manuseio de peças metálicas)⁷;
- Dar brilho às camadas recém depositadas;
- Conferir coloração às superfícies de zinco ou de cádmio.

As camadas de cromatização aplicadas sobre o zinco apresentam diferentes colorações:

- Incolor ou azul;
- Amarelo-iridescente;
- Verde-oliva;
- Preta.

A obtenção de uma ou outra coloração depende da espessura da camada de zinco, da composição do banho e das condições de operação, como por exemplo, tempo de imersão, temperatura do banho, aplicação ou não de corrente externa e tratamento após a imersão em solução cromatizante.

Camadas incolores contêm principalmente cromo trivalente, enquanto que as camadas coloridas contêm cromo hexavalente e trivalente. A iridescência é produzida devida a não-uniformidade da espessura da camada.

As diferenças entre as camadas de cromatização são basicamente relacionadas com a composição e espessura.

As camadas de cromatização podem ser aplicadas através de:

- Simples imersão do produto em banhos de composição adequada (cromatização química). Este é o processo mais comum;
- Aplicação de corrente externa (cromatização eletrolítica) após a imersão do produto no banho de cromatização;
- Imersão em solução cromatizante para obtenção de amarelo-iridescente seguida de lixiviação em solução de hidróxido de sódio ou carbonato de sódio ou ácido fosfórico. A lixiviação serve para retirar o excesso da camada cromatizada, principalmente os compostos de cromo hexavalente, tornando-a incolor ou azul. As camadas obtidas desta forma contêm predominantemente cromo trivalente e são menos resistentes à corrosão do que as coloridas⁶.

Os banhos de cromatização têm como componente básico íons de cromo hexavalente que podem ser introduzidos na forma de ácido crômico (óxido de cromo), bicromato de sódio ou bicromato de potássio ou cromato de sódio e ácidos orgânicos e inorgânicos dos quais os mais comuns são o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o ácido

clorídrico (HCl). Nestes também estão presentes íons de cromo trivalente, seja pela adição proposital, seja devido à formação durante o processo, como consequência da redução de cromo hexavalente.

Ativadores utilizados para diminuir o tempo de imersão quase sempre são adicionados aos banhos de cromatização, podendo ser citados: cloreto de sódio, cloreto férrico, nitrato de prata, nitrato de zinco, acetato de sódio, ácido cítrico, ácido bórico, ácido fosfórico, íons fluoreto, formiatos, ácido fórmico e proteínas (gelatina caseira e albumina), ácido sulfâmico.

Algumas soluções de cromatização possuem em sua composição silicatos como o silicato de sódio, por exemplo. Experiências mostraram que a adição de silicatos produz camadas cromatizantes mais resistentes à corrosão, no entanto, em se desejando pintar o zinco cromatizado, deve-se evitar o uso de silicatos nos banhos, pois com a sua presença a aderência das tintas diminui.

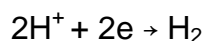
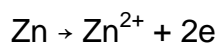
O pH dos banhos de cromatização é de extrema importância, influenciando tanto na coloração como na espessura das camadas cromatizadas. De modo geral, para cromatizar o zinco, através do processo de simples imersão, utilizam-se banhos com pH inferior a 3,5. Banhos com pH mais elevados são utilizados em processos eletrolíticos, já em desuso.

Os banhos classificam-se quanto ao seu pH da seguinte forma:

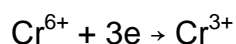
- Grupo 1: pH entre 0 e 1,5. As camadas obtidas são claras e brilhantes podendo ter leve coloração azulada;
- Grupo 2: pH entre 1,0 e 3,5. Produz camadas coloridas com resistência à corrosão superior àquela obtida nos banhos do Grupo 1. Estas camadas apresentam baixa resistência elétrica e mostram-se ótimas para base de pinturas;
- Grupo 3: pH entre 2,5 e 6,0. Para estes banhos é necessária a aplicação de corrente elétrica (processo eletrolítico). As camadas obtidas possuem elevada resistência à corrosão. Existem muitas contestações de alguns autores sobre esta afirmação⁷.

3.4.1. Mecanismos de formação da camada cromatizada:

A maioria dos pesquisadores acredita que durante a imersão do zinco no banho de cromatização ocorre primeiramente o ataque do zinco pelo cátion hidrogênio, de acordo com as reações:



Numa segunda etapa, o gás hidrogênio reduz o cromo hexavalente a cromo trivalente, de acordo com as reações:



Devido a estas reações alguns fenômenos ocorrem na interface zinco/solução:

- Aumento do pH devido ao ataque do zinco, pois o teor do cátion hidrogênio diminui na interface zinco/solução;
- Precipitação de hidróxido de cromo trivalente na forma gelatinosa, como consequência do aumento do pH na interface zinco/solução em níveis que permitam esta precipitação;
- Incorporação de sais de cromo hexavalente nos compostos gelatinosos precipitados⁷.

3.4.2. Composição e estrutura da camada cromatizada:

A composição e a estrutura das camadas de cromatização não foram até hoje precisamente determinadas, acreditando-se que são fortemente dependentes da composição do banho e das condições de operação.

É praticamente um consenso que a camada de cromatização é constituída por compostos de cromo trivalente e por compostos de zinco (cromatos ou óxidos). Várias formulações foram propostas por diferentes autores, porém nenhuma afirmação categórica é encontrada na literatura. Acredita-se que é formado um gel hidróxido de cromo trivalente hidratado ou cromato de cromo trivalente hidratado ou ambos⁸. Este gel incorpora compostos solúveis de cromo hexavalente e ainda compostos de enxofre ou outros compostos presentes na solução de cromatização. Atualmente existem no mercado banhos a base de cromo trivalente apenas. Acredita-se que nestes casos a camada cromatizada contém compostos de cromo trivalente e bivalente.

A composição química da camada cromatizada tem sido objeto de pesquisa ainda. Alguns autores acreditam que a razão entre o cromo trivalente e cromo

hexavalente seja de 28:8, o teor de água seja na ordem de 10 a 20% e outros constituintes em teores muito mais baixos.

Uma análise típica de camada cromatizada obtida a partir do processo CRONAK é a seguinte:

- Cromo hexavalente – 7 a 12%
- Cromo trivalente – 25 a 30%
- Cromo total – 32 a 42%
- Enxofre (SO_4^-) – 2 a 3,5%
- Zinco – 2 a 2,5%
- Sódio – 0,2 a 0,5%
- Água – 15 a 20%

Acredita-se que a composição e a natureza da camada cromatizada influenciam marcadamente a sua coloração, além de outras propriedades, tais como, dureza e resistência à corrosão. Os complexos de cromo trivalente constituem a parte insolúvel da camada cromatizada, sendo o principal responsável pela sua dureza enquanto que os compostos de cromo hexavalente constituem a parte solúvel.

As camadas incolores (azul ou transparente), segundo alguns autores, são constituídas predominantemente de cromo trivalente, com razão entre cromo trivalente e hexavalente superior a 2,5:1. As camadas amarelo-iridescentes e verdes-oliva contêm maiores quantidades de cromo hexavalente com razões na ordem de 1:1.

As camadas cromatizadas coloridas, logo após a sua obtenção, apresentam microfissuras. No entanto, isto não constitui um problema visto que a proteção oferecida ao zinco estende-se nas regiões fissuradas. Já as camadas incolores ou azuis, que apresentam menores espessuras, não formam microfissuramento. De modo geral, com o aquecimento das camadas cromatizadas para efeito de secagem, sempre haverá aumento destas microfissuras⁸.

3.4.3. Espessura da camada cromatizada:

Não existe um consenso entre os pesquisadores sobre a faixa exata da espessura das camadas cromatizadas. Alguns acreditam que esta seja na ordem de 1 μm , outros afirmam que não pode exceder 0,5 μm . Intervalos de 0,01 a 1,5 μm também são propostos. De modo geral, as camadas cromatizadas são muito finas, na ordem de 1 μm ⁸.

Na prática é prudente considerar que peças galvanizadas e após cromatizadas sofrerão alterações dimensionais e funcionais, seja pelo acréscimo da espessura da camada cromatizada como pela redução da camada de zinco devido à sua conversão durante o ataque na cromatização, onde podem ocorrer reduções de espessura entre 0,7 e 2,5 μm . Em função disto, deve-se evitar cromatizar camadas de zinco inferiores a 5 μm , pois poderá ocorrer remoção total da camada nas zonas de baixa densidade.

A determinação da espessura da camada de cromatização não é muito comum na prática devido à necessidade de aplicação de técnicas complexas, ficando esta restrita a estudos específicos de pesquisadores.

É comum referir-se à massa da camada cromatizada em função da área ou o teor de cromo trivalente e/ou hexavalente e/ou cromo total por unidade de área. A determinação desta grandeza é relativamente simples, envolvendo a dissolução da camada e posterior análise de cromo dissolvido na solução decapante ou a determinação da perda de massa pela decapagem.

Valores médios de massa de camadas cromatizadas em função das diferentes colorações são apresentados a seguir⁶:

- Incolor ou azul: < 0,5 g/m^2
- Amarelo-iridescente: entre 0,5 e 1,5 g/m^2 (inclusive)
- Verde-oliva: > 1,5 g/m^2

3.4.4. Solubilidade da camada cromatizada:

As camadas cromatizadas são parcialmente solúveis em água fria e muito solúveis em água quente. A solubilidade decresce com o envelhecimento, atingindo uma condição ótima após dois dias de secagem à temperatura ambiente. A secagem excessiva da camada, com exposição a altas temperaturas, determina sua total insolubilização e fissuramento, o que compromete a resistência à corrosão⁸.

3.4.5. Brilho da camada cromatizada:

O brilho das camadas de cromatização varia muito e pode ser tanto devido ao brilho original do zinco, como devido à capacidade do próprio banho em provocar polimento do zinco.

Os banhos com capacidade de polimento do zinco possuem pH muito baixo e, por esta razão, determinam um acentuado ataque ao zinco, provocando remoção de até 2 μm . Neste sentido é preferível, quando se deseja alto brilho, utilizar um banho de zinco brilhante⁸.

3.4.6. Porosidade da camada cromatizada:

Antes de secagem, as camadas de cromatização são porosas e capazes de absorver corantes, podendo ser tingidas. Camadas finas ou camadas aplicadas sobre superfícies rugosas são mais porosas do que as espessas e aplicadas sobre superfícies polidas. Camadas obtidas de banhos contaminados com material em suspensão são bastante porosas⁸

3.4.7. Dureza da camada cromatizada:

A dureza das camadas de cromatização é devida, principalmente, aos compostos de cromo trivalente, sendo maior nas incolores do que nas coloridas. Camadas recentemente aplicadas possuem dureza muito baixa, mas à medida que a camada seca, a dureza aumenta. Camadas incolores são mais duras, pois possuem uma razão de cromo trivalente/hexavalente maior⁸.

3.4.8. Resistência à abrasão da camada cromatizada:

As camadas de cromatização apresentam baixa resistência à abrasão, principalmente aquelas de menor dureza como as amarelo-iridescentes e as verdes-oliva. Para as camadas recém-formadas esta resistência é muito baixa, devendo estas (peças) serem manuseadas com cuidado, pois o simples manuseio pode determinar a remoção parcial ou total da camada de cromatização. À medida que a camada vai secando, a resistência à abrasão vai aumentando⁸.

3.4.9. Propriedades elétricas da camada cromatizada:

Uma das vantagens da camada de cromatização é a sua baixa resistividade, o que a torna adequada para aplicação nas indústrias elétrica e eletrônica.

Apesar de baixa, a resistividade das camadas de cromatização é superior à do zinco. No entanto, o acréscimo devido à presença de camada é tolerável, sendo vantajosa sua utilização em comparação ao zinco não-tratado, uma vez que a resistividade dos produtos de corrosão do zinco é muito alta. Assim, na ausência da camada de cromatização, o zinco rapidamente forma sobre a sua superfície uma camada de produtos de corrosão o que reduz drasticamente sua condutividade.

A resistividade da camada de cromatização varia com a sua espessura, composição e natureza, com a rugosidade e natureza do zinco e com a carga aplicada. Além disso, a resistividade diminui com o envelhecimento ou com o aquecimento, visto que, nestes dois casos as camadas cromatizadas perdem água.

Valores de resistividade* de camadas cromatizadas em função da sua coloração são apresentados a seguir⁸:

- Ausência de camada: 3 – 8 $\mu\text{ohm.cm}$
- Incolor: 8 – 15 $\mu\text{ohm.cm}$
- Amarelo-iridescente: 15 – 150 $\mu\text{ohm.cm}$
- Verde-oliva: 150 – 300 $\mu\text{ohm.cm}$

* Resistividade com pressão de contato de 7 kgf/cm^2 .

3.4.10. Resistência à corrosão da camada cromatizada e influência de altas temperaturas nesta resistência:

O mecanismo com que as camadas de cromatização agem para prevenir a corrosão do zinco é ainda uma controvérsia, tendo sido formuladas várias teorias. Destas, a que apresenta maior aceitação é aquela na qual se considera que a proteção conferida é devido a dois fatores:

- Proteção por barreira: conseqüente da parcial impermeabilidade da camada de cromatização devido à presença dos compostos insolúveis de cromo trivalente, que formam uma barreira entre o zinco e o meio de exposição, impossibilitando o ataque do metal. Como qualquer barreira desta natureza, a camada de cromatização não é perfeita, apresentando fissuras e poros detectados em ensaios de laboratório, o que expõe o zinco ao meio. As camadas incolores ou azuis, ricas em cromo trivalente, não apresentam fissuras (ou são mínimas), de modo que o principal

mecanismo de proteção deste tipo de camada é a barreira. Convém lembrar que este tipo de proteção oferecida é altamente dependente da integridade e da espessura da camada cromatizada;

- Proteção por inibição: em condições de molhamento da superfície do produto zincado e cromatizado, ocorre a dissolução gradativa de compostos de cromo hexavalente, basicamente cromatos, que enriquecem o eletrólito com estes íons. Os cromatos são conhecidos agentes inibidores de corrosão. É bastante difundido o fato de que a adição de cromatos em água diminui a sua corrosividade. Assim, nas descontinuidades presentes na camada de cromatização, faz-se sentir a ação inibidora dos cromatos dissolvidos e o zinco estará protegido enquanto existir um reservatório de cromo hexavalente.

Experiências têm mostrado que nos revestimentos de zinco a corrosão branca não ocorre enquanto houver na camada de cromatização compostos de cromo hexavalente. Acredita-se que é necessário 1 L de água, em contato direto com a camada de cromatização, para dissolver $1 \cdot 10^{-5}$ a $5 \cdot 10^{-3}$ g de cromo hexavalente presente na camada de cromatização. Experiências mostraram que a quantidade de cromo trivalente permanece praticamente constante com o decorrer do tempo e a quantidade de cromo hexavalente vai diminuindo à medida que a camada cromatizada fica exposta a atmosferas úmidas e que enquanto a quantidade de cromo hexavalente for superior a $1,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, o poder protetivo da camada cromatizada ainda é retido. Quantidades menores já determinam deterioração deste poder.

Assim, pode-se concluir que a durabilidade da camada de cromatização será função do tipo de camada (incolor, amarelo-iridescente, verde-oliva ou preto) da intensidade de molhamento, seja por exposição a ambientes de alta umidade relativa, seja pela ação direta das chuvas. A camada cromatizada guardará suas características de cor e brilho, impedindo a corrosão do zinco em tempos indeterminados, quando exposto em ambientes secos. Por outro lado, poderá perder rapidamente seu poder protetivo, sua cor e brilho quando exposta a ambientes externos com alto índice pluviométrico. Além disso, as camadas cromatizadas incolores são menos resistentes à corrosão do que as coloridas por conterem menor quantidade de cromo hexavalente e por serem mais finas.

As camadas cromatizadas apresentam o fenômeno chamado “auto-selagem” (*self healing*), ou seja, a habilidade de proteger o metal, sobre o qual são aplicadas, nos locais de sua exposição, como as fissuras naturalmente presentes nas camadas

coloridas ou como resultado de danificação mecânica da camada cromatizada. Quando a superfície da camada cromatizada fica molhada (umidade) os cromatos dissolvem-se tornando a água menos-agressiva, impedindo assim a corrosão do zinco exposto. Além disso, o fenômeno de auto-selagem está também associado ao fato das camadas cromatizadas transformarem-se em gel quando molhadas. Este gel acaba cobrindo o zinco exposto nas fissuras.

A superioridade da camada de zinco cromatizada quando comparada à camada não-cromatizada é fato consumado, havendo várias experiências comprobatórias na literatura. Na Tabela 1 pode-se verificar o comparativo entre a resistência da camada cromatizada e não-cromatizada.

Tabela 1. Corrosão do revestimento de zinco cromatizado e não-cromatizado em água destilada a temperatura ambiente.

Revestimento	Número de ciclos de 4 h de imersão em água destilada seguida de secagem	
	Aparecimento de corrosão branca	Aparecimento de corrosão vermelha
Não-cromatizado	1	9
Cromatizado	38	998

Composições distintas de camadas cromatizadas, no que tange à espessura, quantidade de cromo trivalente, quantidade de cromo hexavalente, relação de cromo trivalente/hexavalente, haverá resistências à corrosão em diferentes ordens. De modo geral, considera-se a resistência à corrosão das camadas cromatizada como crescente nesta ordem: incolor ou azul, preta, amarelo-iridescente e verde-oliva. É regra geral, também, que camadas obtidas eletroliticamente são mais resistentes à corrosão do que as obtidas por imersão, mesmo que esta afirmação ainda é contestada na literatura, haja vista que, atualmente existem processos de simples imersão muito eficientes⁶.

Quanto ao efeito da alta temperatura na resistência à corrosão oferecida pela camada de cromatização, vale ressaltar que peças cromatizadas não podem ficar expostas à temperaturas superiores a 60°C, pois acima desta ocorre a deterioração da camada devido à desidratação e a insolubilização dos compostos de cromo hexavalente, o que provoca a descoloração da camada e a diminuição da resistência à corrosão, além de torná-la pouco aderente e provocar trincas na camada de cromatização. Destes efeitos, a insolubilização é o mais importante e é o responsável pela diminuição do poder protetivo. A exposição à altas temperaturas causa ainda

uma diminuição da quantidade de compostos solúveis de cromo hexavalente, reduzindo assim o efeito protetivo.

A Figura 3 apresenta um estudo realizado sobre o efeito do aquecimento na quantidade de compostos de cromo solúveis presentes na camada cromatizada, onde pôde-se verificar que o aquecimento a 75°C já causou uma diminuição considerável na quantidade destes compostos, que são responsáveis pela proteção à corrosão. Este fato foi confirmado através de ensaios acelerados realizados em câmara de névoa salina, onde o tempo de aparecimento da corrosão branca do zinco diminuiu com o aumento da temperatura de aquecimento. O acompanhamento do aspecto da superfície da camada cromatizada através de microscópio óptico mostrou que a formação de fissuras na camada cromatizada sobre o zinco inicia-se a 75°C e torna-se mais acentuada à medida que a temperatura aumenta, conforme ilustrado na Figura 4⁶.

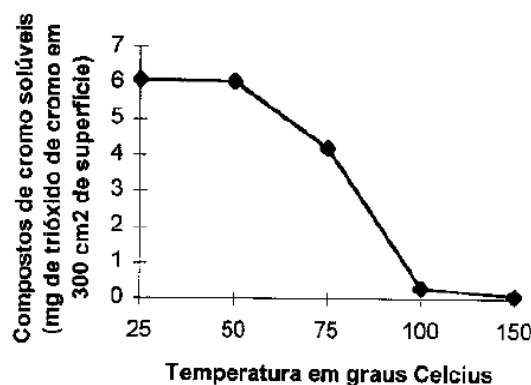


Figura 3. Dependência da quantidade de compostos de cromo solúveis presentes na camada cromatizada em função da temperatura de secagem⁶.

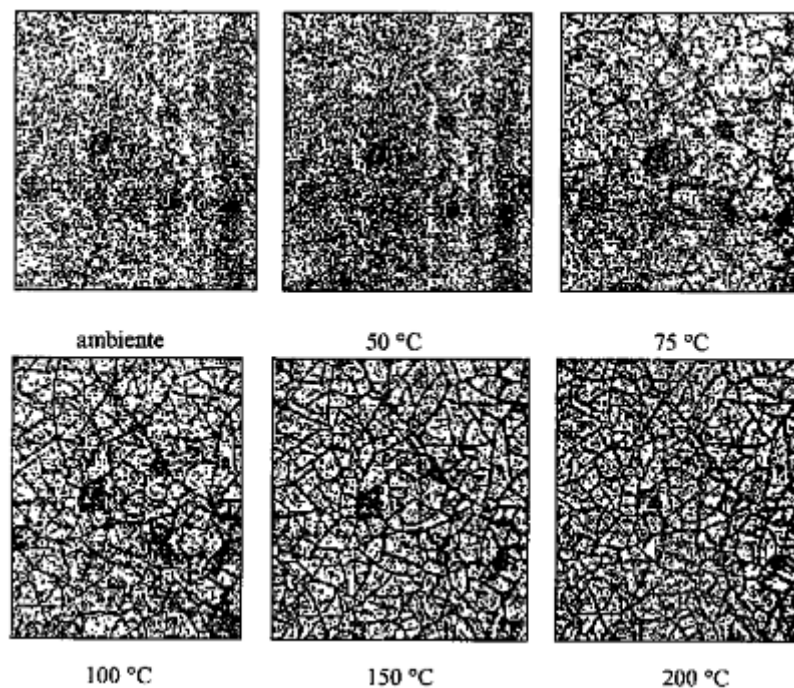


Figura 4. Micrografia da superfície de camadas de zinco cromatizadas submetidas a aquecimento em diferentes temperaturas (aumento 1000 x)⁶.

3.4.11. Cromo trivalente:

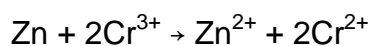
Atualmente têm-se disponíveis banhos de cromo trivalente para a obtenção de camadas cromatizadas incolores ou azuis. Estes banhos contêm sais de cromo trivalente, ácido nítrico (ou sulfúrico) e peróxido de hidrogênio. Apesar das camadas obtidas a partir destes banhos não conterem cromatos, o processo é denominado popularmente de cromatização. Sua principal vantagem é o tratamento de efluente que neste caso dispensa a redução do cromo hexavalente, requerendo somente o acerto do pH e filtração ou decantação. Além disso, alguns processos proprietários produzem camadas cromatizadas de coloração azul mais atraente do que aquelas obtidas pelos processos convencionais, além de ser mais fácil cromatizar os revestimentos de zinco obtidos a partir de banhos ácidos brilhantes (a base de cloretos).

Dentre as desvantagens deste processo pode-se citar:

- Custo mais elevado;
- Controle do processo mais difícil, em função de constantes adições de peróxido de hidrogênio a ácido nítrico;

- Dificuldade de obtenção de camadas de coloração variada, sendo predominantemente usado para coloração azul;
- Necessidade de uso de corantes para obtenção de outras colorações;
- Necessidade de lavagem mais efetiva antes da introdução dos produtos zincados no banho de cromatização;
- Necessidade de imersão em ácido nítrico diluído antes da cromatização, etapa que é opcional para banhos de cromo hexavalente;
- Resistência à corrosão inferior a das camadas de mesma coloração obtidas por banhos de cromo hexavalente.

Estudos mostraram que não é possível a obtenção de coloração azulada somente com cromo trivalente. Ao mesmo tempo, os produtos de cromo bivalente apresentam uma coloração azul. Baseado nestes fatos, foi sugerido que as camadas cromatizadas obtidas a partir de banhos só de cromo trivalente contêm cromo trivalente e cromo bivalente, sendo que este último forma-se durante a cromatização de acordo com a seguinte reação:



Esta reação somente pode ocorrer em meios ácidos. Este fato explica as condições necessárias para a formação da camada cromatizada: deve haver ataque do zinco e o banho deve ser ácido, com pH na faixa de 1,6 a 2,2. Como os íons de cromo bivalentes são instáveis, deve-se adicionar estabilizadores deste íon. Assim, os banhos comerciais contêm complexantes capazes de estabilizar o íon bivalente.

Com base nesta idéia, ou seja, a presença de íons bivalentes na camada de cromatização obtida a partir de banhos de cromo bivalente, acredita-se que a proteção contra corrosão oferecida ao zinco é devido à:

- Barreira devida à presença de compostos de cromo trivalente;
- Proteção do zinco pelo íon bivalente de acordo com a reação: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Zn} + 2\text{Cr}^{3+}$

Isto explica a razão pela qual a resistência à corrosão desse tipo de camada de cromatização é função da quantidade de cromo presente⁶.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

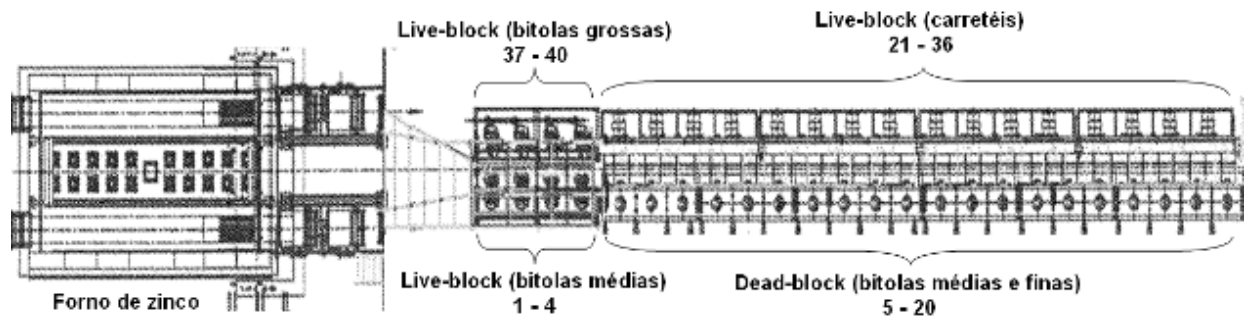
O procedimento experimental constou de coleta de amostras de arames trefilados e posteriormente galvanizados na Linha de Galvanização 2 da Gerdau Riograndense. Estas amostras foram enviadas para ensaios acelerados de corrosão em câmaras de umidade saturada (NBR 8095 e ISO 6270-2)¹⁶ e de névoa salina (NBR 8094 e ASTM B 117)¹⁵. Estes ensaios foram conduzidos em dois momentos distintos chamados Teste 1 e Teste 2.

O ensaio em câmara de umidade saturada simula uma condição de extrema umidade, porém sem poluição e sem sais. As condições no interior da câmara durante o ensaio são de 100% de umidade relativa do ar (atmosfera saturada) e temperatura de $40 \pm 3^\circ\text{C}$. O ensaio é conduzido por ciclos contínuos de 24 horas onde a água evapora do fundo aquecido da câmara e condensa nos corpos de prova e nas paredes, gotejando e retornando ao fundo da câmara¹⁷.

O ensaio em névoa salina realiza a nebulização de solução de Cloreto de Sódio (NaCl) em uma concentração de 5% a temperatura de $35 \pm 2^\circ\text{C}$, pH da solução entre 6,5 e 7,2 e umidade relativa de aproximadamente 97%. O agente agressivo nesse ensaio é o íon cloreto (Cl^-) que provoca intensa corrosão. A norma não fixa o tempo de ensaio, que o estipula é o solicitante do ensaio¹⁷.

Todas as amostras coletadas representam as condições operacionais da Linha de Galvanização em escala real de produção, ou seja, nenhuma amostra foi galvanizada e cromatizada ou somente cromatizada em escala de bancada (laboratório).

O equipamento de bobinamento dos fios de arame galvanizados, chamado bobinador, apresenta uma configuração conforme pode ser visto na Figura 5. Neste equipamento cada posição no bobinador de arame é chamada de fio, seguido do número da posição, por exemplo, posição 1 é chamada fio 1. Esta configuração está constituída da seguinte forma: 40 fios totais, sendo 20 fios subdivididos em 4 fios com bobinamento tipo *live-block* para bitolas grossas (maiores que 3 mm de diâmetro) mais 16 fios com bobinamento tipo *live-block* para carretéis; os outros 20 fios estão subdivididos em 4 fios com bobinamento tipo *live-block* para bitolas médias (entre 2,5 e 3,5 mm de diâmetro) mais 4 fios com bobinamento tipo *dead-block* para bitolas médias e finas (até 2,8 mm de diâmetro).



Fonte: Gerdau

Figura 5. Lay-out da Linha de Galvanização 2 da Gerdau Riograndense setor de forno de zinco e bobinamento.

O bobinamento tipo *live-block*, ou cabeça giratória, é utilizado para arame cuja torção no momento da formação da espira não é permitida. É muito usado para arames em aço médio e alto carbono (Figura 6). O bobinamento tipo *dead-block*, ou cabeça parada, é utilizado para arames cuja torção é permitida e também pode ser bobinado em velocidade maiores (Figura 7).



Figura 6. Bobinamento tipo *live-block*¹⁴.



Figura 7. Bobinamento tipo *dead-block*¹⁴.

Para a realização do procedimento experimental foram utilizadas apenas as posições do bobinamento tipo *dead-block* para bitolas médias e finas, pois as bitolas escolhidas, como será explicado a seguir, são produzidas neste tipo de bobinamento. As posições que estavam disponíveis para a produção eram do fio 6 ao 20, devido ao fato de que o fio 5 estava fora de operação.

A distribuição das posições de bobinamento e pontos de coleta encontram-se na representação esquemática da Linha de Galvanização 2, no segmento após a cuba de zinco, na Figura 8.

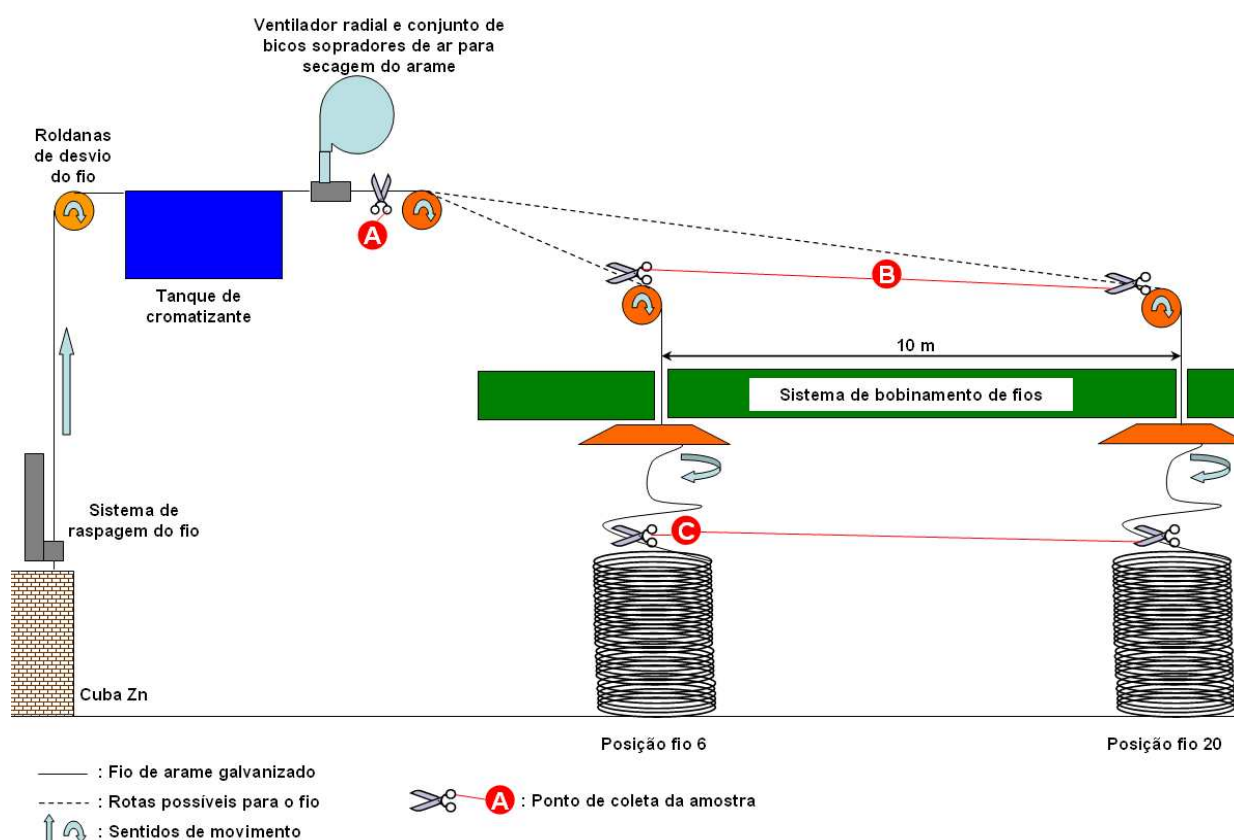


Figura 8. Representação esquemática da Linha de Galvanização 2 após cuba de zinco.

4.1. Teste 1:

Este teste objetivou determinar a influência de algumas variáveis no processo de formação de uma camada de cromatização efetivamente resistente à corrosão branca.

Para a realização deste teste, foram consideradas como variáveis influentes ao processo as seguintes:

- Posição do fio no bobinador (fio 6 e 20);
- Velocidade de deslocamento do fio (m.min-1).

As posições de bobinamento foram testadas a fim de verificar se o tempo de secagem aplicado à camada recém iniciada de cromatização era suficiente para que esta resistisse mecanicamente ao processo de conformação mecânica (bobinamento). Em virtude disso, foram escolhidos os fios 6 e 20 por serem os fios com menor e maior distância, respectivamente, entre o ponto de início da secagem do arame e o início da conformação mecânica (formação da espira no bobinamento – Figura 8).

Foram selecionadas para o teste as bitolas de arame BWG 18 e BWG 12, nomenclatura segundo escala internacional *Birmingham Wire Gauge* que corresponde as medidas de 1,24 e 2,76 mm de diâmetro respectivamente, por abrangerem as faixas de menor e maior diâmetro galvanizados em escala usual de produção de bitolas média e finas da Linha de Galvanização 2.

Os pontos de coleta de amostras mostrados na Figura 8 foram escolhidos em função das seguintes características:

Ponto A – ponto imediatamente após a saída do soprador de ar de secagem do arame e sem nenhuma conformação mecânica;

Ponto B – ponto intermediário com passagem por algumas roldanas, mas sem conformação mecânica severa;

Ponto C – ponto final onde o arame já está sob a forma de espira totalmente conformada.

A identificação das amostras segue conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Identificação das amostras para o Teste 1.

	Amostras na posição do fio 20			Amostras na posição do fio 6					
C. ÚMIDA	A1/18	B1/18	C1/18	A1/18*	B1/18*	C1/18*	A1/12	B1/12	C1/12
	A2/18	B2/18	C2/18	A2/18*	B2/18*	C2/18*	A2/12	B2/12	C2/12
	A3/18	B3/18	C3/18	A3/18*	B3/18*	C3/18*	A3/12	B3/12	C3/12
	A4/18	B4/18	C4/18	A4/18*	B4/18*	C4/18*	A4/12	B4/12	C4/12
	A5/18	B5/18	C5/18				A5/12	B5/12	C5/12
N. SALINA	A6/18	B6/18	C6/18	A5/18*	B5/18*	C5/18*	A6/12	B6/12	C6/12
	A7/18	B7/18	C7/18	A6/18*	B6/18*	C6/18*	A7/12	B7/12	C7/12
	A8/18	B8/18	C8/18	A7/18*	B7/18*	C7/18*	A8/12	B8/12	C8/12
	A9/18	B9/18	C9/18	A8/18*	B8/18*	C8/18*	A9/12	B9/12	C9/12
	A10/18	B10/18	C10/18				A10/12	B10/12	C10/12

Legenda:

Ex: A1/18

A - Posição da amostra no equipamento (A, B ou C)

1 - Nº da amostra (1 a 10)

12 - Arame BWG 12 (2,76 mm)

18 - Arame BWG 18 (1,24 mm)

x0/00* - Referência com asterisco indica que está na posição do fio 6

Conforme a identificação enunciada na Tabela 2, as amostras do arame BWG18 na posição do fio 6 tiveram em sua codificação a inclusão do asterisco apenas para diferenciá-la das amostras do BWG 18 na posição do fio 20, haja visto que o

seqüenciamento dos dígitos alfa-numéricos que formam sua identificação seriam os mesmos. Para o arame BWG 12 na posição do fio 6 não houve a inclusão do asterisco em sua codificação porque este arame foi testado apenas nesta posição.

A coleta de amostras de arame BWG 12 na posição do fio 20 no bobinamento não foi possível de ser realizada devido às inviabilidades operacionais relacionadas à deformação aplicada no arame, o que afetaria a qualidade do produto (camada de zinco).

Como pode ser visto na Tabela 2, para cada tipo de ensaio acelerado de corrosão, o número de amostras foi estabelecido da seguinte forma: 5 amostras para o arame BWG 18 em cada um dos 3 diferentes pontos de coleta (A, B ou C conforme Figura 8) na posição do fio 20 no bobinamento; 4 amostras para o arame BWG 18 em cada um dos 3 diferentes pontos de coleta na posição do fio 6 no bobinamento e mais 5 amostras para o arame BWG 12 em cada um dos 3 pontos diferentes de coleta na posição do fio 6 no bobinamento.

A coleta do quinto conjunto de amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6 no bobinamento também não foi possível devido à indisponibilidade de tempo, ou seja, o tempo para realização da coleta de amostras foi superior ao previsto inicialmente e que foi disponibilizado pelo setor de Programação da Produção da Empresa.

As velocidades para os arames em questão são padronizadas pelos procedimentos operacionais da Empresa e não foram alteradas durante o teste, ou seja, foram utilizadas para o arame BWG 18: 90 m.min⁻¹ e BWG 12: 58 m.min⁻¹ como velocidades de deslocamento.

Durante a coleta de amostras foram monitoradas variáveis como pH do banho de cromatização, medido com phmetro digital, temperatura do arame na entrada e saída do tanque de cromatização, medidas com câmera infravermelha (termografia) ajustada com uma emissividade de 0,8 (emissividade recomendada segundo manual do fornecedor para metais brilhantes) e também a temperatura do próprio banho de cromatização medida com termômetro de contato.

A termografia é uma técnica não destrutiva de registro das irradiações infravermelhas em uma tela de vídeo para medir temperaturas ou observar padrões diferenciais de distribuição de temperatura.

4.2. Teste 2:

Este teste objetivou identificar os efeitos da variação do tempo de imersão do arame no banho de cromatização e para isso a variável de processo escolhida foi a velocidade de deslocamento do fio ao longo de toda a linha de galvanização, a qual é controlada no sistema de bobinamento.

Em função dos resultados obtidos no Teste 1, e que serão abordados com maior detalhamento no capítulo 4, Resultados e Discussões, foi decidido que para a realização de novos experimentos não seria necessário a utilização de ambos os arames, BWG 18 e BWG 12, pois foi verificado que a diferença de diâmetro não é uma variável significativa para a análise do processo de resistência à corrosão branca. Desta forma para o Teste 2 foi escolhido apenas o arame BWG 18 em função da sua produção ser mais freqüente na Linha da Galvanização 2 e adotada a posição do fio 20 no bobinamento, no ponto C de coleta.

A velocidade de 90 m.min^{-1} , utilizada no Teste 1, implica em um tempo de imersão, no tanque de cromatização, de 0,32 s. Tomou-se como referência o tempo indicado no Boletim Técnico do produto cromatizante que é de 15 a 45 s. Desta forma arbitrou-se os tempos em 25, 10, 5 e 1 s para a realização do teste, regulando-se as velocidades nos seguintes *set-points*:

- 1 m.min^{-1} – tempo de imersão de 25 s;
- 3 m.min^{-1} – tempo de imersão de 10 s;
- 6 m.min^{-1} – tempo de imersão de 5 s;
- 28 m.min^{-1} – tempo de imersão de 1 s;

Foi incluída, como comparativo, a amostragem do arame sem passar pelo banho de cromatização à velocidade de 28 m.min^{-1} .

A identificação das amostras segue conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Identificação das amostras para o Teste 2.

Amostras na posição do fio 6					
C. ÚMIDA	C1/07	C1/3	C1/6	C1/28	C1/286
	C2/07	C2/3	C2/6	C2/28	C2/286
	C3/07	C3/3	C3/6	C3/28	C3/286
N. SALINA	C4/07	C4/3	C4/6	C4/28	C4/286
	C5/07	C5/3	C5/6	C5/28	C5/286
	C6/07	C6/3	C6/6	C6/28	C6/286

Legenda:

Ex: C1/0,7

C - Posição da amostra no equipamento (A, B ou C)

1 - Nº da amostra (1 a 10)

0,7 - Velocidade do arame 1 m/min

3 - Velocidade do arame 3 m/min

6 - Velocidade do arame 6 m/min

28 - Velocidade do arame 28 m/min

286 - Velocidade do arame 28 m/min **sem cromatizante**

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Teste 1:

Inicialmente no Teste 1 foram medidas as variáveis temperatura do banho de cromatização, temperatura do arame na entrada e na saída deste banho, a temperatura do ar de secagem e também o pH do banho.

Foram também calculados os tempos de imersão no banho de cromatização para cada bitola em função das velocidades praticadas e do comprimento útil do tanque de cromatização (Figura 9).



Figura 9. Tanque de solução cromatizante da Linha de Galvanização 2 da Gerdau Riograndense.

A medida de temperatura do ar de secagem foi realizada, através de câmera infravermelha, em dois pontos distintos, sendo eles a posição do fio 6 e a posição do fio 20. A posição do fio 6 acusou uma temperatura de 35,1°C e o fio 20 de 37,8°C (Figura 10).

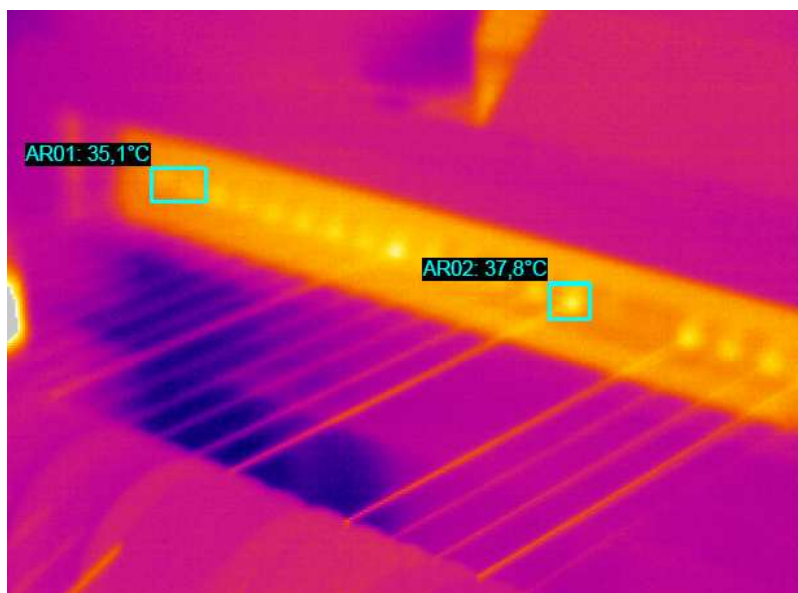


Figura 10. Termografia no soprador de secagem de arames.

As medidas referentes ao arame BWG 12 na posição do fio 6 do bobinamento estão na Tabela 4.

Tabela 4. Medidas de temperaturas do banho e do arame e pH do banho para o arame BWG 12 no fio 6.

BWG 12

AMOSTRAS (A,B,C)	Nº Fio	Velocidade [m.min ⁻¹]	TEMPERATURA DO BANHO AO LADO DO FIO Termômetro [°C]	TEMPERATURA DO FIO (°C)			pH do banho
				Entrada	Saída	ΔT	
1	6	58	46,0	52,1	39,7	12,4	5,30
2			43,5	49,5	36,2	13,3	5,43
3			46,6	51,1	37,2	13,9	5,10
4			45,2	49,1	39,5	9,6	5,06
5			46,7	48,2	39,7	8,5	5,00
6			46,0	58,6	38,9	19,7	4,82
7			45,1	48,3	37,3	11,0	4,84
8			47,5	49,5	41,8	7,7	4,87
9			44,5	49,4	36,6	12,8	4,92
10			45,8	72,6	39,3	33,3	4,94
Médias			45,7	52,8	38,6	14,2	5,03

Comprimento do Tanque de Cr: 0,48 m
 Tempo do Fio no Banho: 0,49 s

As Figuras 11, 12 e 13 mostram as termografias que registraram as temperaturas de entrada e saída do arame, representadas respectivamente pelas siglas SP01 e SP02 (exceção a amostra 1 onde SP02 é substituída por AR01), no tanque de cromatização para o teste com o arame BWG 12 no fio 6.

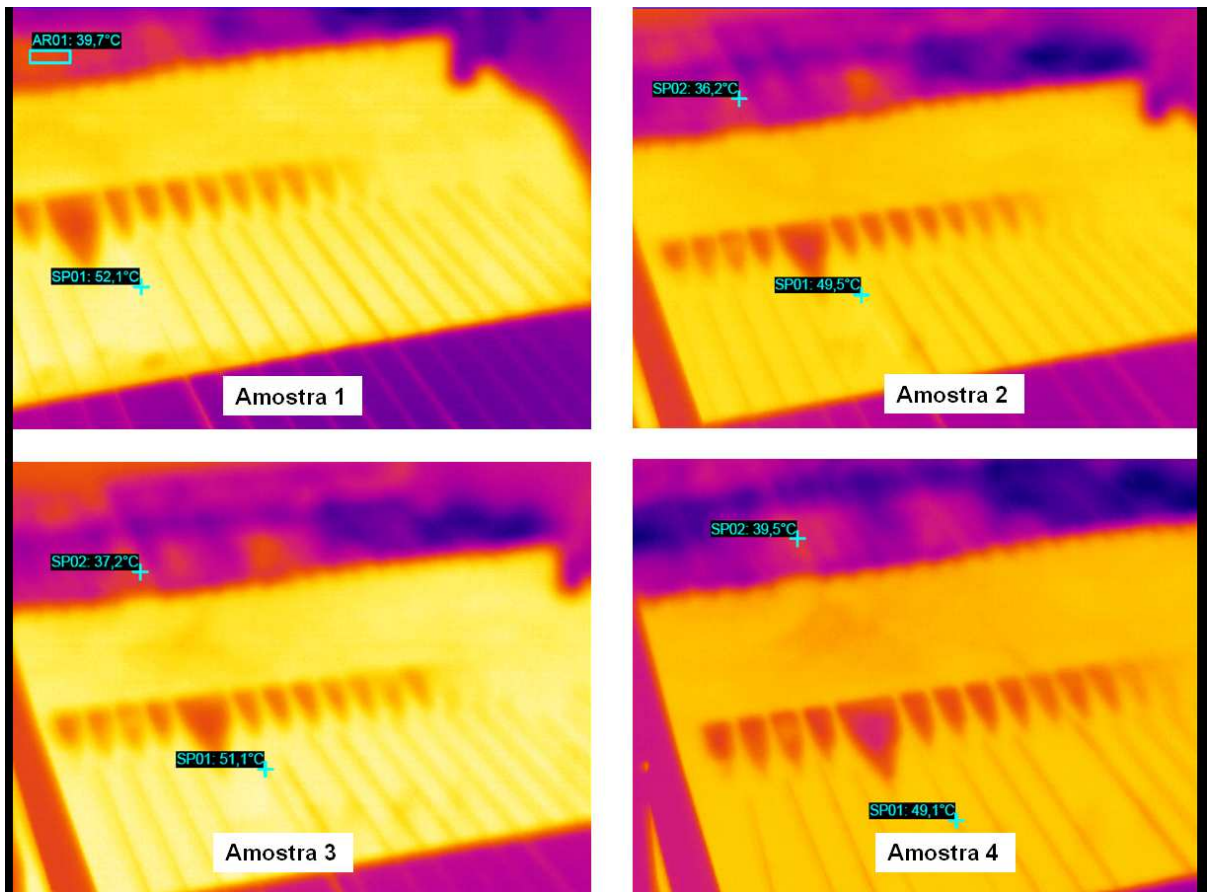


Figura 11. Termografia das amostras 1 a 4 do arame BWG 12 no fio 6.

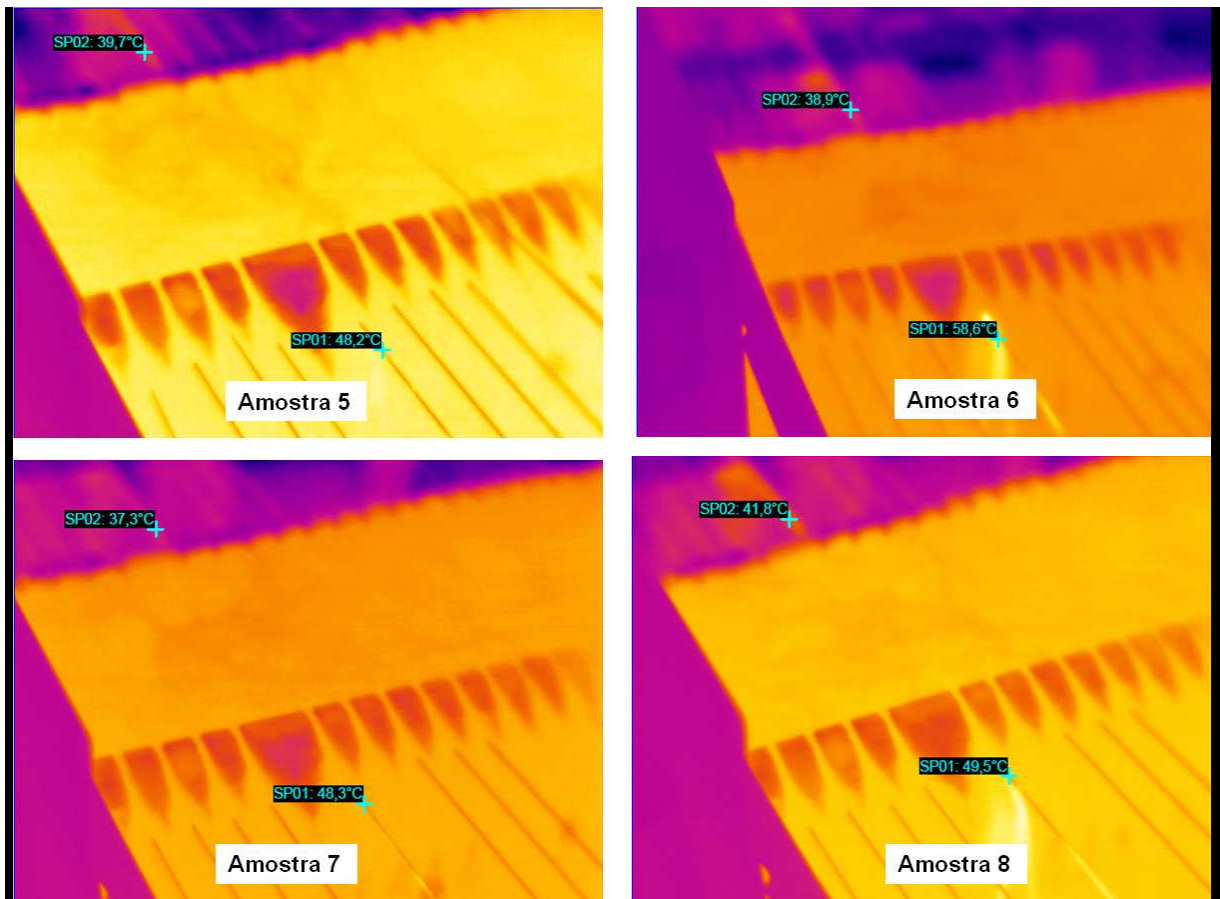


Figura 12. Termografia das amostras 5 a 8 do arame BWG 12 no fio 6.

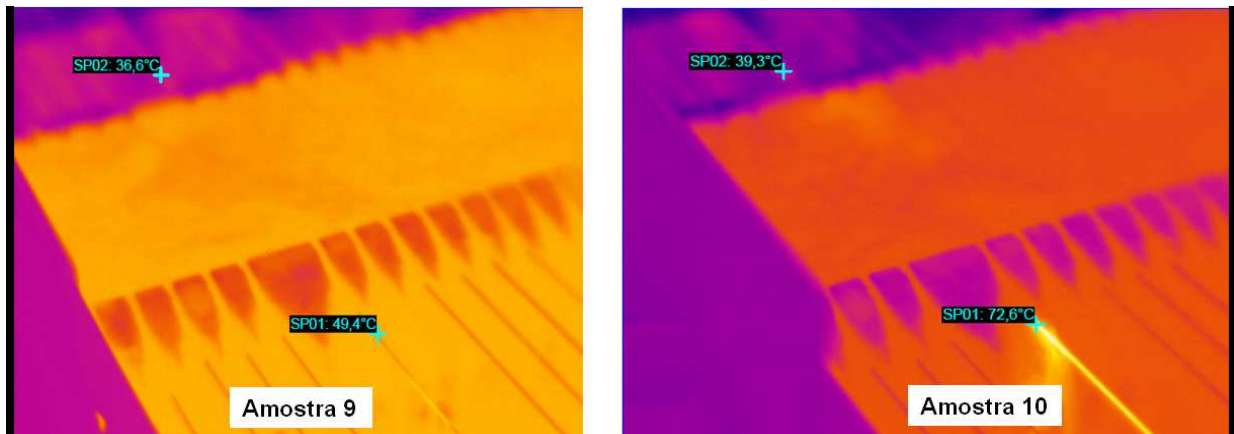


Figura 13. Termografia das amostras 9 e 10 do arame BWG 12 no fio 6.

As medidas referentes ao arame BWG 18 na posição do fio 6 do bobinamento estão na Tabela 5.

Tabela 5. Medidas de temperaturas do banho e do arame e pH do banho para o arame BWG 18 no fio 6.

BWG 18

AMOSTRAS (A,B,C)	Nº Fio	Velocidade [m.min ⁻¹]	TEMPERATURA DO BANHO AO LADO DO FIO Termômetro [°C]	TEMPERATURA DO FIO (°C)			pH do banho
				Entrada	Saída	ΔT	
1	6	90	43,5	62,6	38,0	24,6	5,10
2			43,2	60,7	36,9	23,8	5,14
3			42,8	46,3	36,7	9,6	5,16
4			43,3	55,8	37,0	18,8	5,18
5			43,4	59,2	37,0	22,2	5,21
6			44,2	57,0	36,8	20,2	5,23
7			43,9	57,8	36,4	21,4	5,25
8			39,7	56,7	36,0	20,7	5,32
9			-	-	-	-	-
10			-	-	-	-	-
Médias			43,0	57,0	36,9	20,2	5,20

Comprimento do Tanque de Cr: 0,48 m
 Tempo do Fio no Banho: 0,32 s

As Figuras 14 e 15 mostram as termografias que registraram as temperaturas de entrada e saída do arame, representadas respectivamente pelas siglas SP01 e SP02, no tanque de cromatização para o teste com o arame BWG 18 no fio 6.

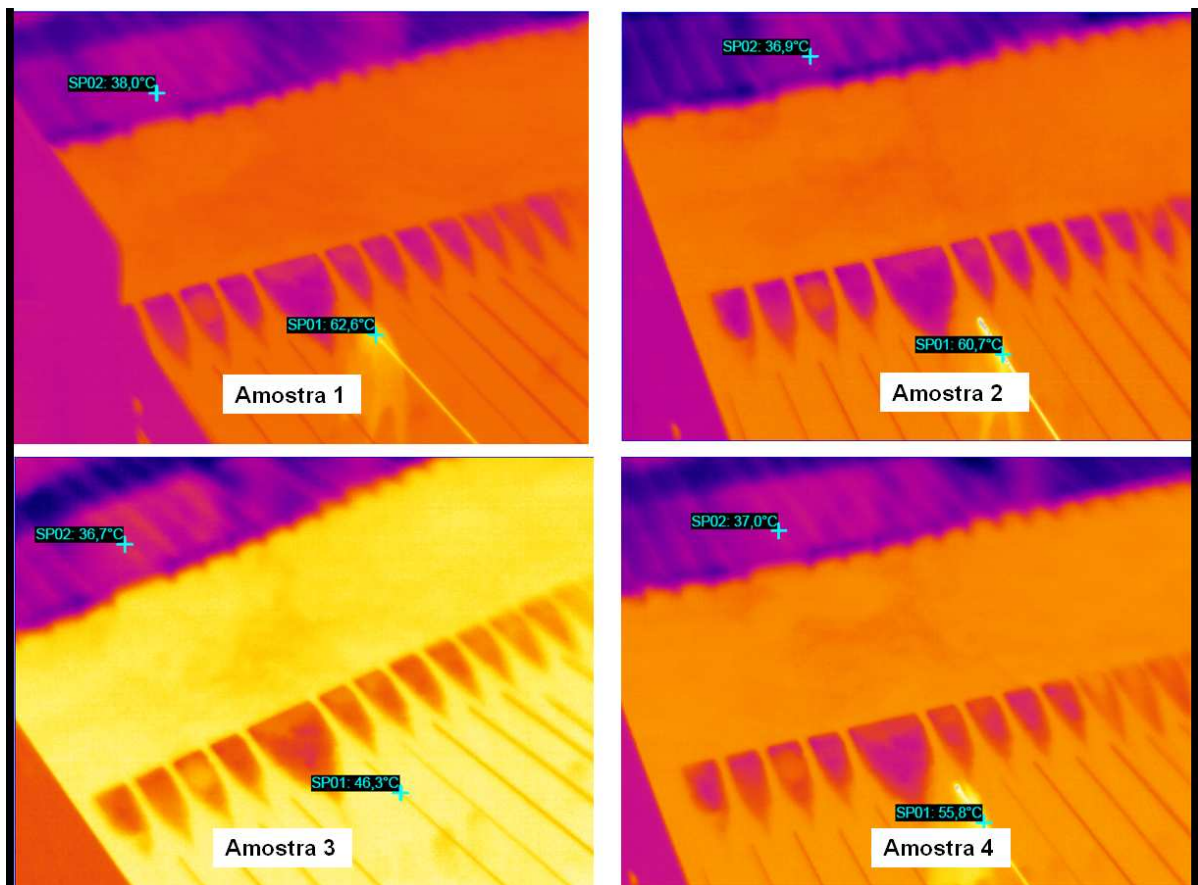


Figura 14. Termografia das amostras 1 a 4 do arame BWG 18 no fio 6.

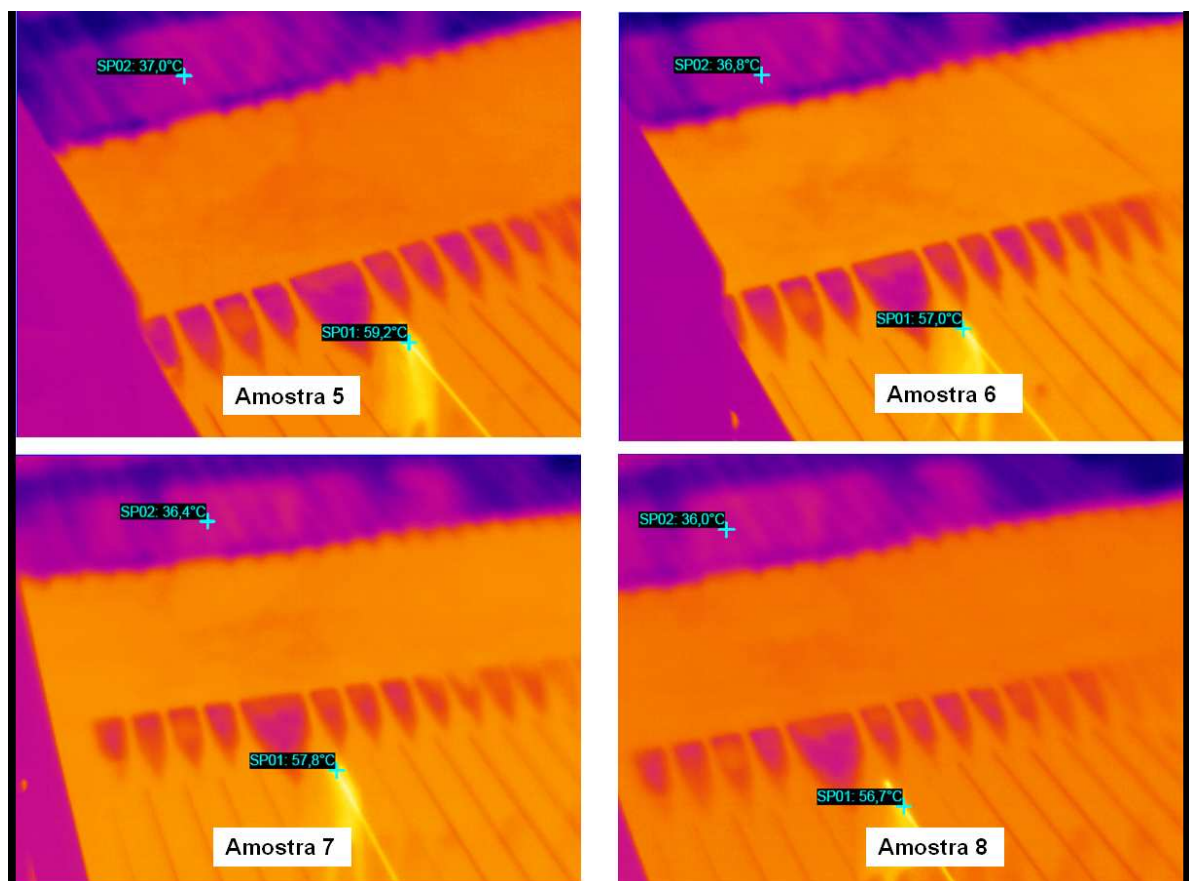


Figura 15. Termografia das amostras 5 a 8 do arame BWG 18 no fio 6.

As medidas referentes ao arame BWG 18 na posição do fio 20 do bobinamento estão na Tabela 6.

Tabela 6. Medidas de temperaturas do banho e do arame e pH do banho para o arame BWG 18 no fio 20.

BWG 18

AMOSTRAS (A,B,C)	Nº Fio	Velocidade [m.min-1]	TEMPERATURA DO BANHO AO LADO DO FIO Termômetro [°C]	TEMPERATURA DO FIO (°C)			pH do banho
				Entrada	Saída	ΔT	
1	20	90	43,3	47,5	29,8	17,7	5,42
2			44,3	52,2	31,4	20,8	5,50
3			46,5	48,7	30,9	17,8	5,05
4			45,8	48,1	30,1	18,0	5,05
5			46,9	48,1	31,9	16,2	5,08
6			41,7	42,4	29,6	12,8	5,45
7			41,1	44,9	29,3	15,6	5,06
8			41,0	44,6	29,6	15,0	4,92
9			45,7	47,1	31,6	15,5	4,83
10			45,6	47,4	31,0	16,4	4,86
Médias			44,2	47,1	30,5	16,6	5,12

Comprimento do Tanque de Cr :	0,48 m
Tempo do Fio no Banho:	0,32 s

As Figuras 16, 17 e 18 mostram as termografias que registraram as temperaturas de entrada e saída do arame, representadas respectivamente pelas siglas SP01 e SP02, no tanque de cromatização para o teste com o arame BWG 18 no fio 20.

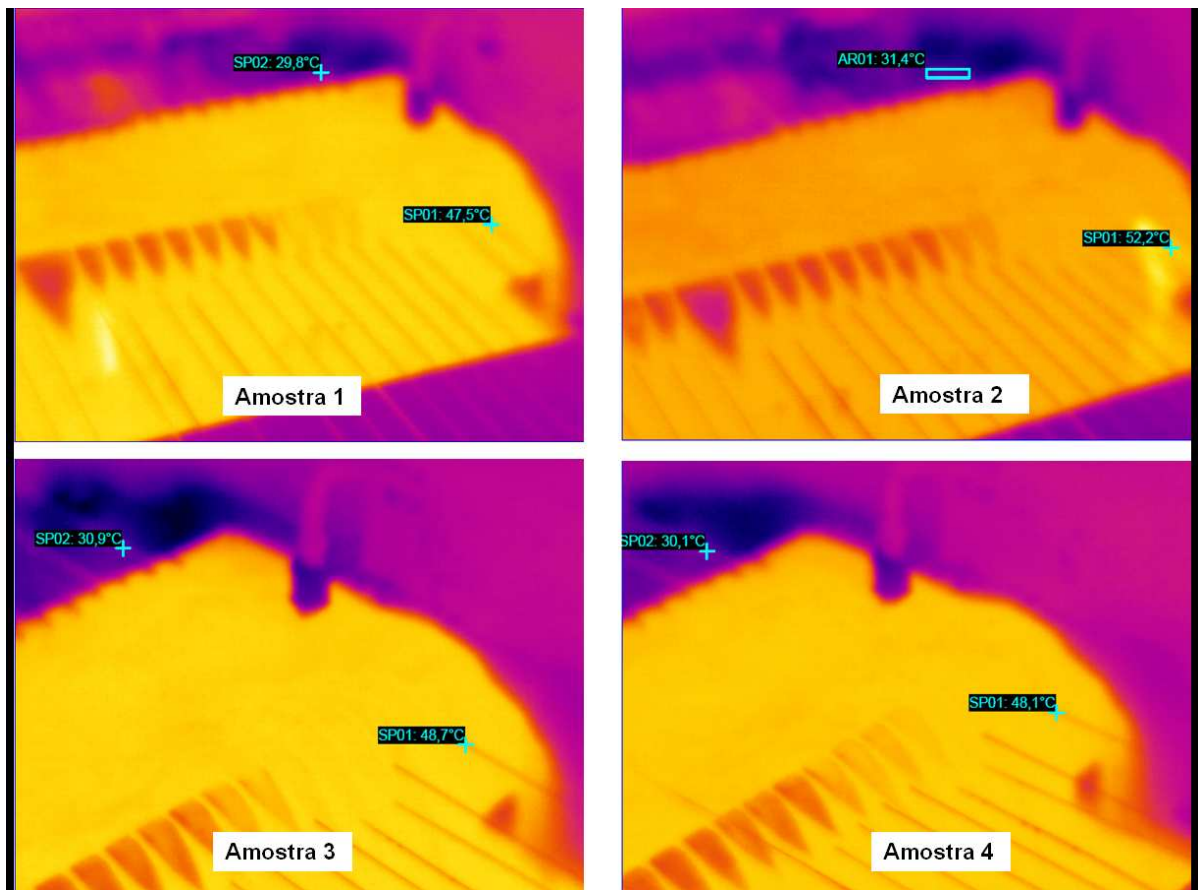


Figura 16. Termografia das amostras 1 a 4 do arame BWG 18 no fio 20.

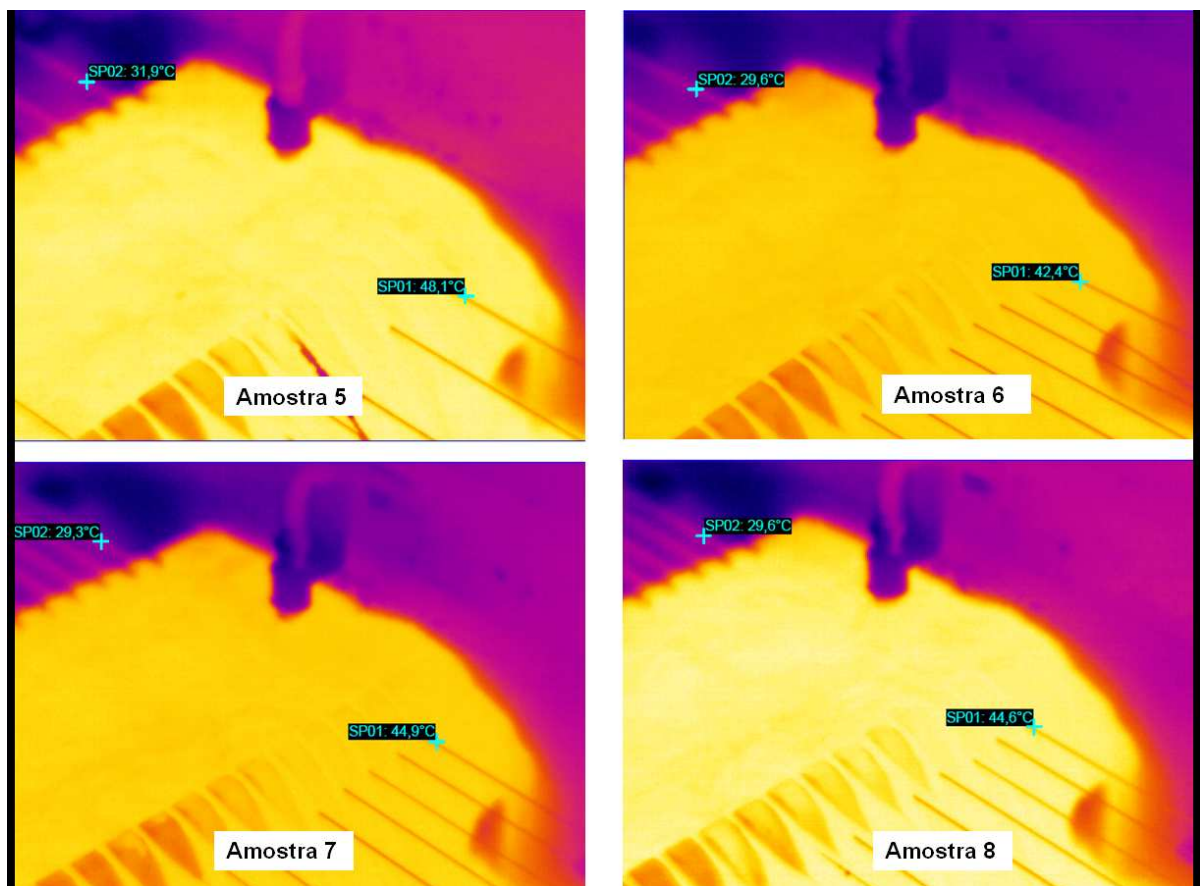


Figura 17. Termografia das amostras 5 a 8 do arame BWG 18 no fio 20.

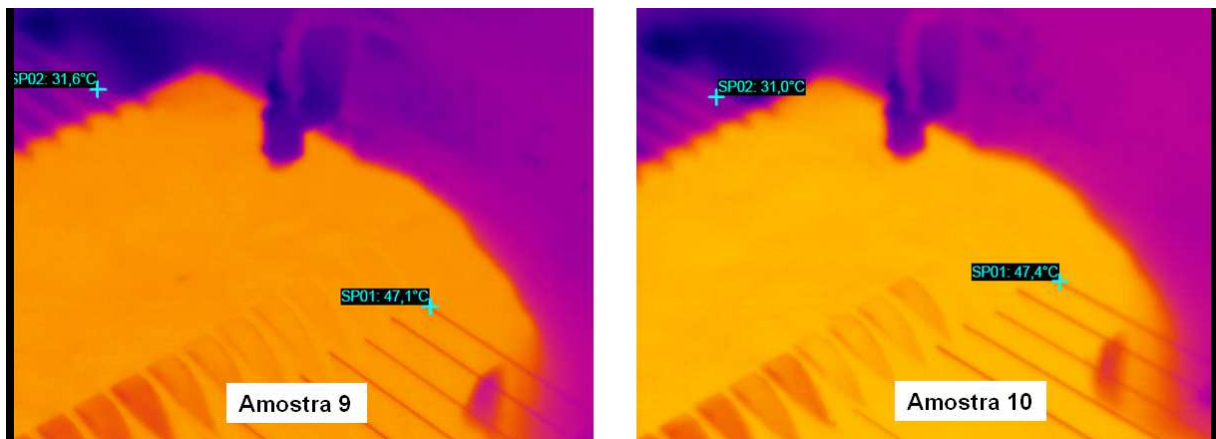


Figura 18. Termografia das amostras 9 e 10 do arame BWG 18 no fio 20.

De acordo com os dados das tabelas acima mostradas, pode-se verificar que o pH e a temperatura do banho de cromatização mantiveram-se estáveis durante as imersões dos arames testados. Em contrapartida, a diferença de temperatura entre a entrada e saída do arame (ΔT) no tanque de cromatização para o arame BWG 18 na posição do fio 6 apresentou-se superior às diferenças apresentadas pelo mesmo BWG18 na posição do fio 20 e pelo BWG 12, sendo que estas duas últimas apresentaram-se próximas.

O que fica evidenciado é que a média de temperatura de entrada no tanque de cromatização do arame BWG 18 no fio 6 (57°C) é bastante superior a média da mesma temperatura para o BWG 18 no fio 20 (47,1°C) e até mesmo a média do próprio arame BWG 12 (52,8°C), o que tem maior massa e, teoricamente, deveria apresentar maior temperatura na entrada. Este fato não pôde ser explicado apenas com as análises feitas, pois os dados coletados não foram suficientes para determinar a causa desta diferença de temperatura.

Os ensaios de corrosão acelerada em câmara úmida e névoa salina apresentam resultados tabulados da seguinte maneira, segundo o grau de corrosão tanto no metal base quanto no revestimento: Grau 0 – Perfeito, Grau 1 – Pontos em áreas localizadas, Grau 2 – Pontos em geral, Grau 3 – Áreas localizadas, Grau 4 – Parcial: pontos e áreas, Grau 5 – Total.

A Figura 19 apresenta os resultados quanto a resistência à corrosão do metal base do arame BWG 18 no Teste 1 ao ensaio de câmara úmida. Como todas as amostras, independentemente da posição do fio ou do ponto de coleta, apresentaram os mesmos resultados de resistência à corrosão nas 624 h de ensaio, o gráfico representa o desempenho das amostras agrupadas no chamado Bloco 1. Sendo Bloco 1 o conjunto das amostras: A1/18, A2/18, A3/18, A4/18, A5/18, B1/18, B2/18,

B3/18, B4/18, B5/18, C1/18, C2/18, C3/18, C4/18, C5/18, A1/18*, A2/18*, A3/18*, A4/18*, B1/18*, B2/18*, B3/18*, B4/18*, C1/18*, C2/18*, C3/18*, C4/18*. O Bloco 1 obteve grau de corrosão 0 nas 624 h de ensaio em câmara úmida, ou seja, não houve ataque corrosivo ao metal base.

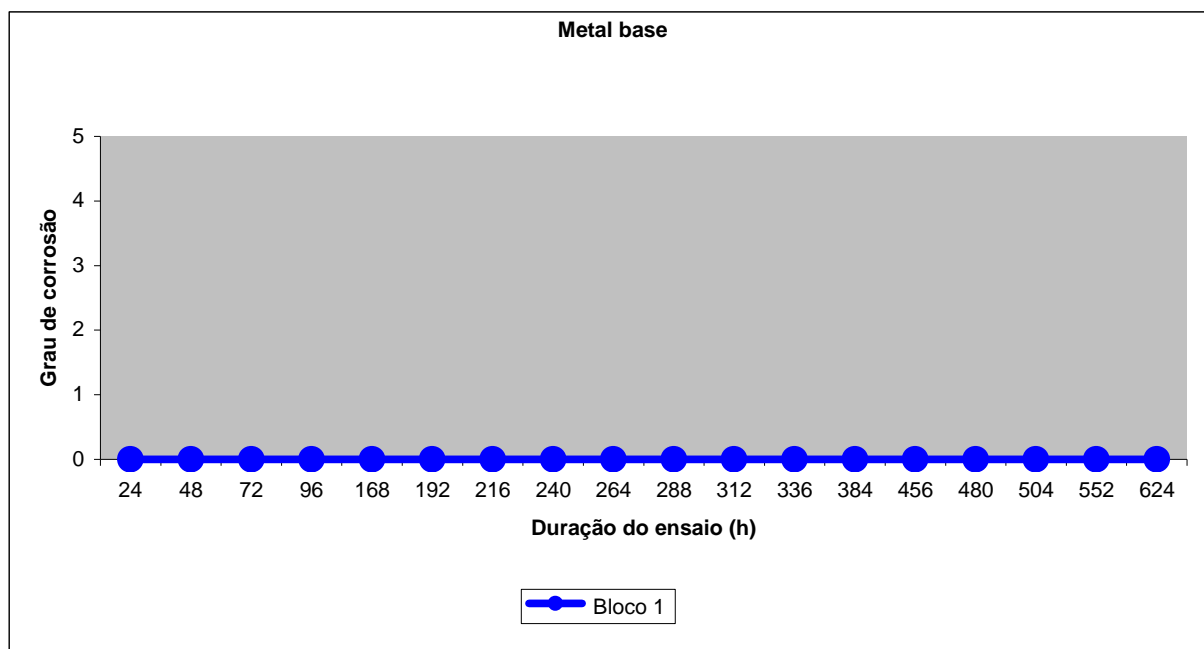


Figura 19. Teste 1 -BWG 18 – Metal base – Teste em câmara úmida.

A Figura 20 apresenta os resultados quanto a resistência à corrosão do revestimento do arame BWG 18 no Teste 1 ao ensaio de câmara úmida. Neste ensaio pôde-se observar o desempenho das amostras frente a resistência à corrosão em dois blocos distintos, Bloco 1 e Bloco 2. O Bloco 1 agrupa as amostras A1/18, A2/18, A3/18, A4/18, A5/18, B1/18, B2/18, B3/18, B4/18, B5/18, C1/18, C2/18, C3/18, C4/18, C5/18 e o Bloco 2 agrupa as amostras A1/18*, A2/18*, A3/18*, A4/18*, B1/18*, B2/18*, B3/18*, B4/18*, C1/18*, C2/18*, C3/18*, C4/18*. Observa-se que as amostras do Bloco 1, que representam as amostras do arame BWG 18 na posição do fio 20, apresentaram nas primeiras 48 h de ensaio um grau de corrosão menor (grau 3) do que as amostras do Bloco 2 (grau 4), que representam as amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6.

Este fato pode ser atribuído aos diferentes tempos disponíveis de secagem do arame entre estes dois fios, ou seja, o fio 20 está posicionado 10 m após o fio 6 (Figura 8), sendo assim o arame bobinado na posição do fio 20 dispõe de maior tempo para secagem e completa formação da camada cromatizada.

Esta afirmação serviu como referência para a adoção da posição do fio 20 no bobinamento como posição única para realização do Teste 2 com o arame BWG 18, conforme visto no item 3.2.

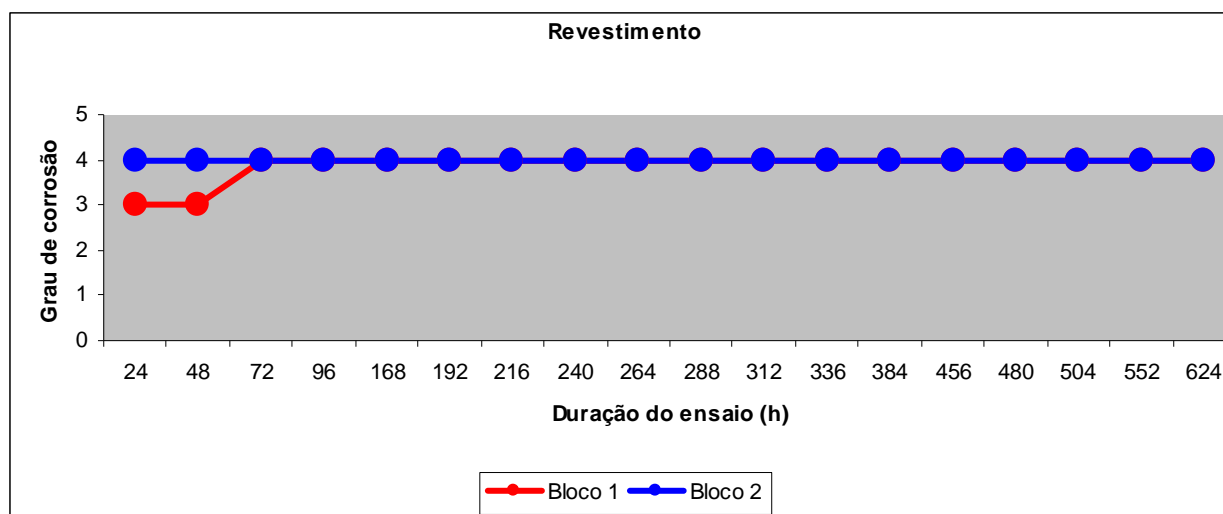


Figura 20. Teste 1 -BWG 18 – Revestimento – Teste em câmara úmida.

Não houve distinção, quanto à resistência à corrosão branca, considerando-se os diferentes pontos de coleta de amostras (A, B e C – Figura 8). Esta informação serviu como referência para adoção do ponto de coleta C como ponto único para realização do Teste 2, em função da localização deste ponto no bobinador apresentar maior facilidade de coleta e manuseio de amostras.

A Figura 21 apresenta os resultados quanto a resistência à corrosão do metal base do arame BWG 12 no Teste 1 ao ensaio de câmara úmida. Como todas as amostras, independentemente da posição do fio ou do ponto de coleta, apresentaram os mesmos resultados de resistência à corrosão nas 624 h de ensaio, o gráfico representa o desempenho das amostras agrupadas no Bloco 1. Sendo Bloco 1 o conjunto das amostras: A1/12, A2/12, A3/12, A4/12, A5/12, B1/12, B2/12, B3/12, B4/12, B5/12, C1/12, C2/12, C3/12, C4/12, C5/12. O Bloco 1 obteve grau de corrosão 0 nas 624 h de ensaio em câmara úmida, ou seja, não houve ataque corrosivo ao metal base.

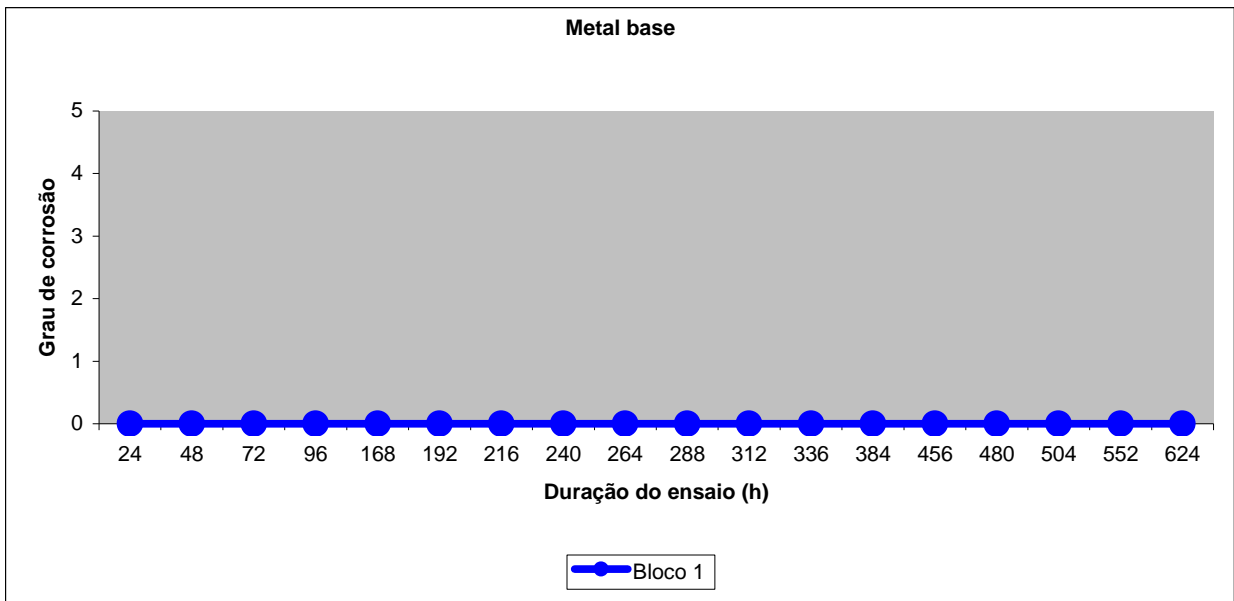


Figura 21. Teste 1 -BWG 12 – Metal base – Teste em câmara úmida.

A Figura 22 apresenta os resultados quanto a resistência à corrosão do revestimento do arame BWG 12 no Teste 1 ao ensaio de câmara úmida. Assim como na análise do metal base deste mesmo arame (Figura 21), todas as amostras foram agrupadas no Bloco 1. Sendo Bloco 1 o conjunto das amostras: A1/12, A2/12, A3/12, A4/12, A5/12, B1/12, B2/12, B3/12, B4/12, B5/12, C1/12, C2/12, C3/12, C4/12, C5/12. Neste Bloco 1 pode-se observar que nas primeiras 48 h de ensaio há o surgimento da corrosão branca em grau 3 e com conseqüente evolução ao grau 4 e mantendo-se até o final das 624 h de ensaio.

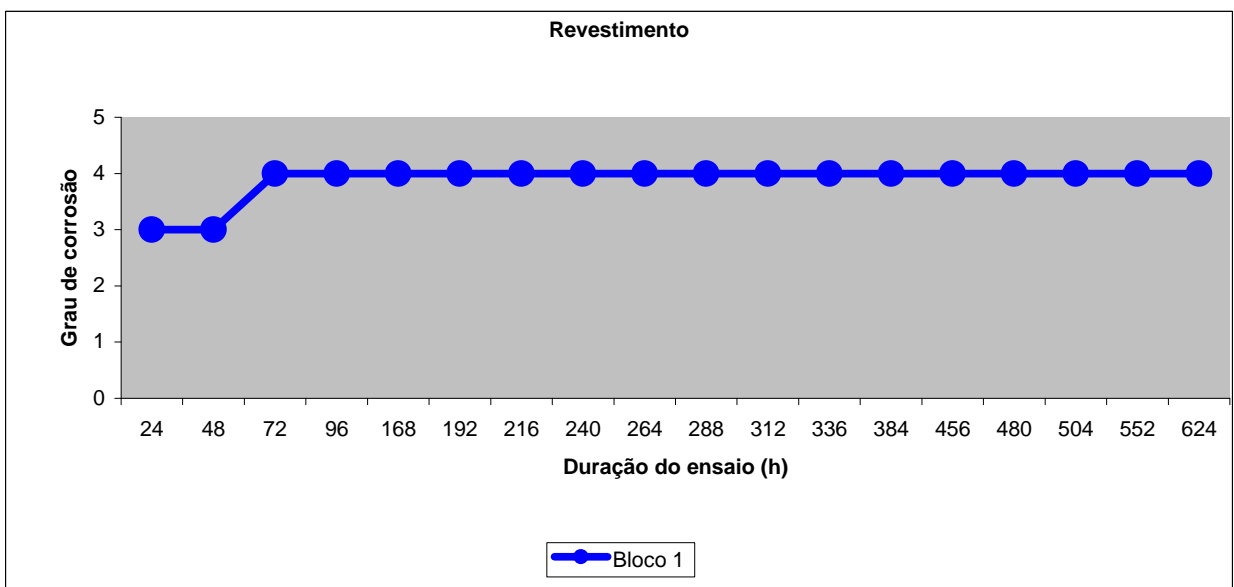


Figura 22. Teste 1 -BWG 12 – Revestimento – Teste em câmara úmida.

Quando comparados os resultados de resistência à corrosão do revestimento nas primeiras 48 h de ensaio em câmara úmida das amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6 (Bloco 2 da Figura 20) com as amostras do arame BWG 12 na mesma posição (Bloco 1 da Figura 22), encontra-se um grau de corrosão menor (grau 3), nesta última, em relação a outra (grau 4). Uma das possíveis explicações para este fato é a taxa de resfriamento, ou seja, a velocidade com que o calor é retirado do corpo, do arame BWG 18 na posição do fio 6 ser maior do que a taxa do arame BWG 12 na mesma posição (ver Tabelas 3 e 4), com isso para o primeiro, devido a maior transferência de calor ao banho cromatizante, ocorre uma aceleração na velocidade de formação da camada protetora de cromatizante; fato que não é favorável a formação de uma camada resistente à oxidação branca.

Apesar da diferença entre os graus de corrosão apresentados nos casos acima, quando se trata de arames galvanizados que estão na condição de prontos para comercialização (atendimento ao cliente) o surgimento da oxidação branca tanto em “áreas localizadas” (grau 3) como em “pontos e áreas” (grau 4), representa uma desclassificação da qualidade deste produto. Portanto, sob este ponto de vista, pode-se considerar que a variável diâmetro do arame não é dita uma variável significativa nesta análise.

As fotografias de algumas amostras testadas em câmara úmida após 624 h de ensaio são mostradas nas figuras 23, 24 e 25.

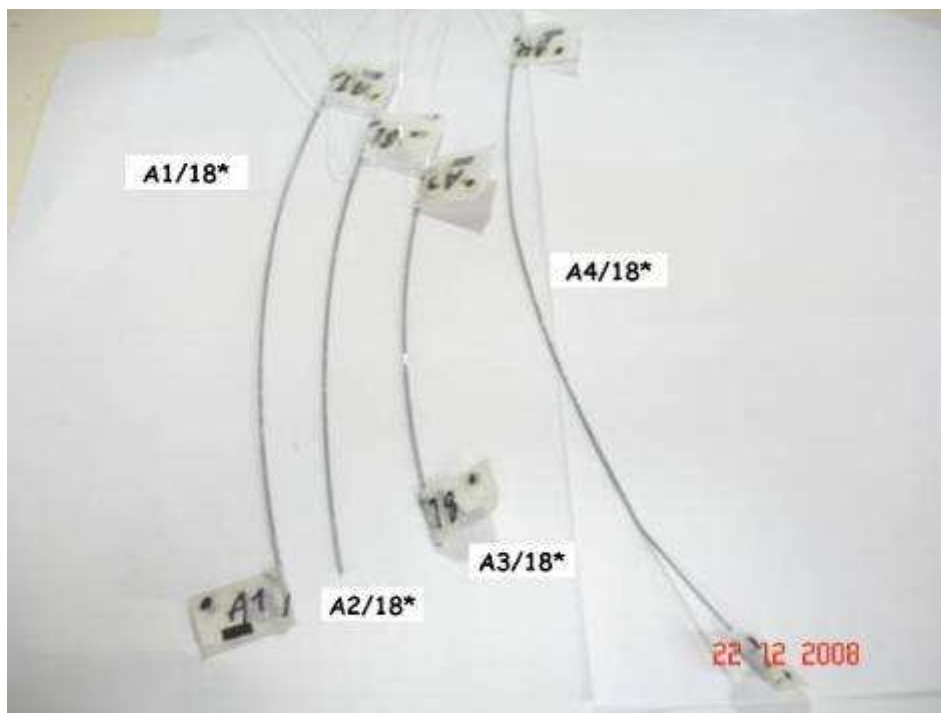


Figura 23. Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6 e ponto de coleta A, após 624 h de ensaio em câmara úmida.



Figura 24. Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6 e ponto de coleta B, após 624 h de ensaio em câmara úmida.



Figura 25. Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6 e ponto de coleta C, após 624 h de ensaio em câmara úmida.

As Figuras 26 e 27 apresentam os resultados quanto a resistência do metal base do arame BWG 18 no Teste 1 ao ensaio de névoa salina. Assim como nos resultados analisados para os testes em câmara úmida, as amostras com desempenho semelhante de resistência à corrosão vermelha foram agrupadas em blocos. Sendo

Bloco 1 o conjunto das amostras: A6/18, A7/18, B8/18, B9/18, B10/18, C7/18, C10/18, A5/18*, A7/18*, B7/18*, C6/18*; Bloco 2: A8/18, A9/18, A10/18, B6/18, B7/18, C8/18, A8/18*, B5/18*, B6/18*, B8/18*, C7/18*, C8/18*; Bloco 3: C6/18, C9/18, C5/18*; Bloco 4: A6/18*.

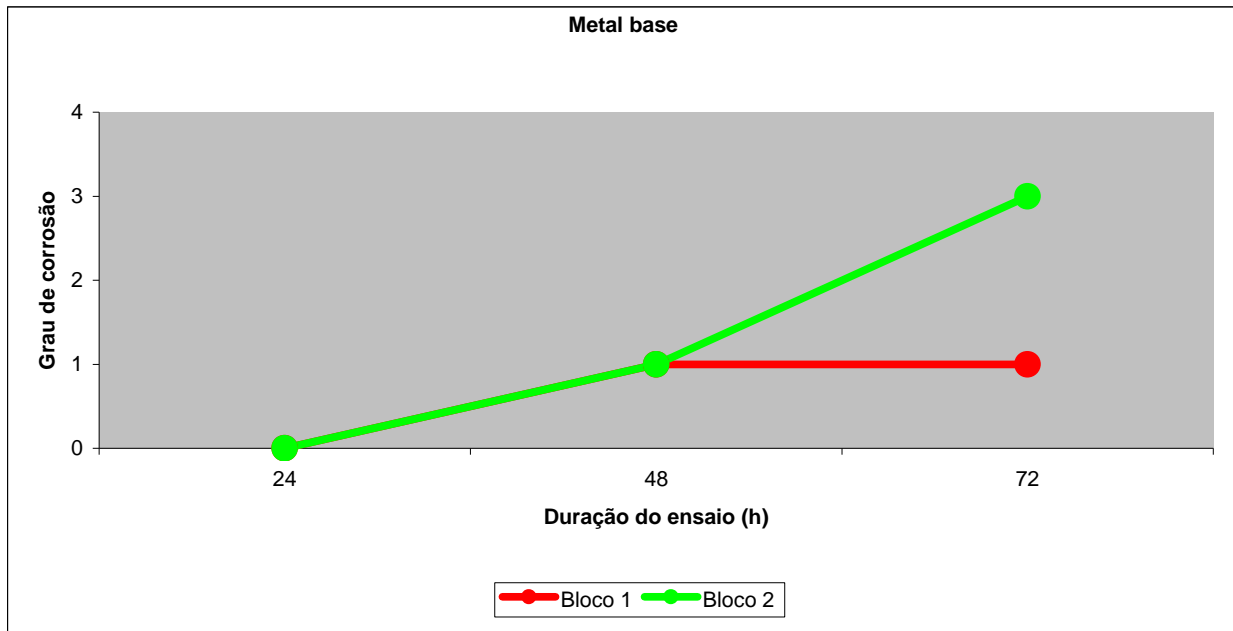


Figura 26. Teste 1 -BWG 18 – Metal base (Blocos 1 e 2) – Teste em névoa salina.

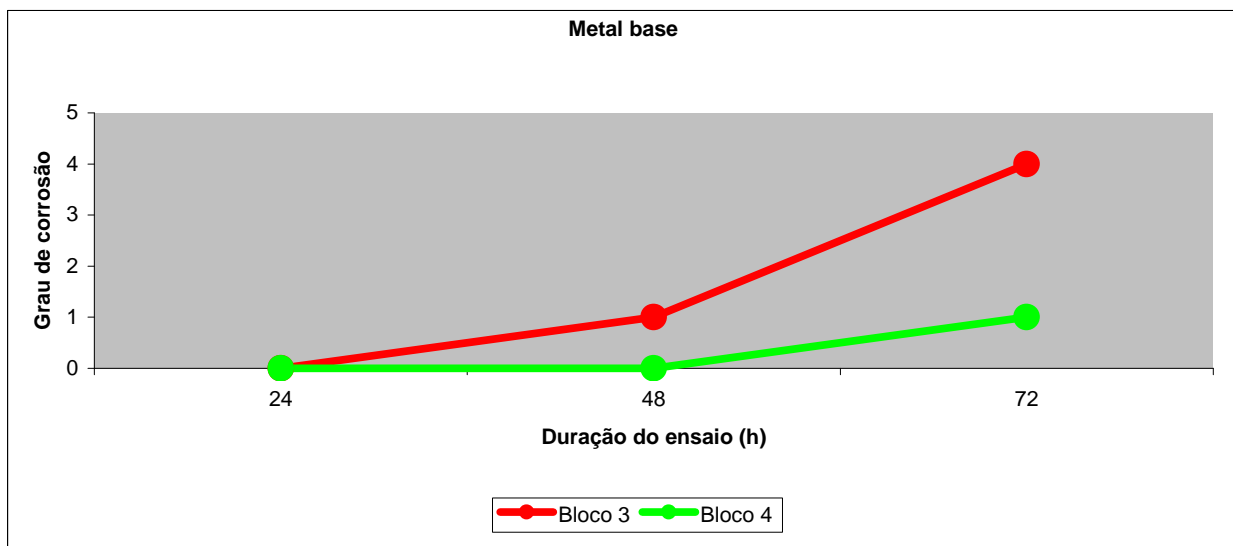


Figura 27. Teste 1 -BWG 18 – Metal base (Blocos 3 e 4) – Teste em névoa salina.

As Figuras 28 e 29 apresentam os resultados quanto a resistência à corrosão do revestimento do arame BWG 18 no Teste 1 ao ensaio de névoa salina. As amostras com desempenho semelhante de resistência à corrosão foram agrupadas em blocos. Sendo Bloco 1 o conjunto das amostras: A6/18, A7/18, A8/18, A9/18, A10/18; Bloco 2:

B6/18, B7/18, C6/18, C7/18, C8/18, C9/18, C10/18, A5/18*, A6/18*, A7/18*, A8/18*, B5/18*, B6/18*, B7/18*, B8/18*; Bloco 3: B8/18, B9/18, B10/18; Bloco 4; C5/18*, C6/18*, C7/18*, C8/18*.

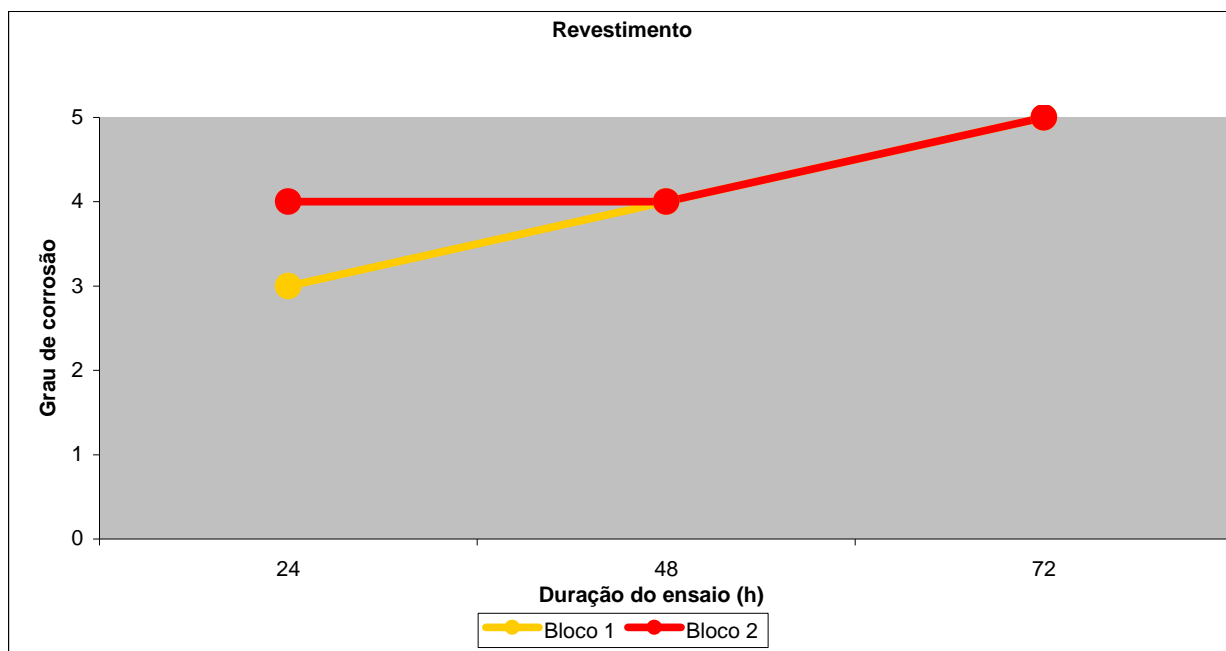


Figura 28. Teste 1 -BWG 18 – Revestimento (Blocos 1 e 2) – Teste em névoa salina.

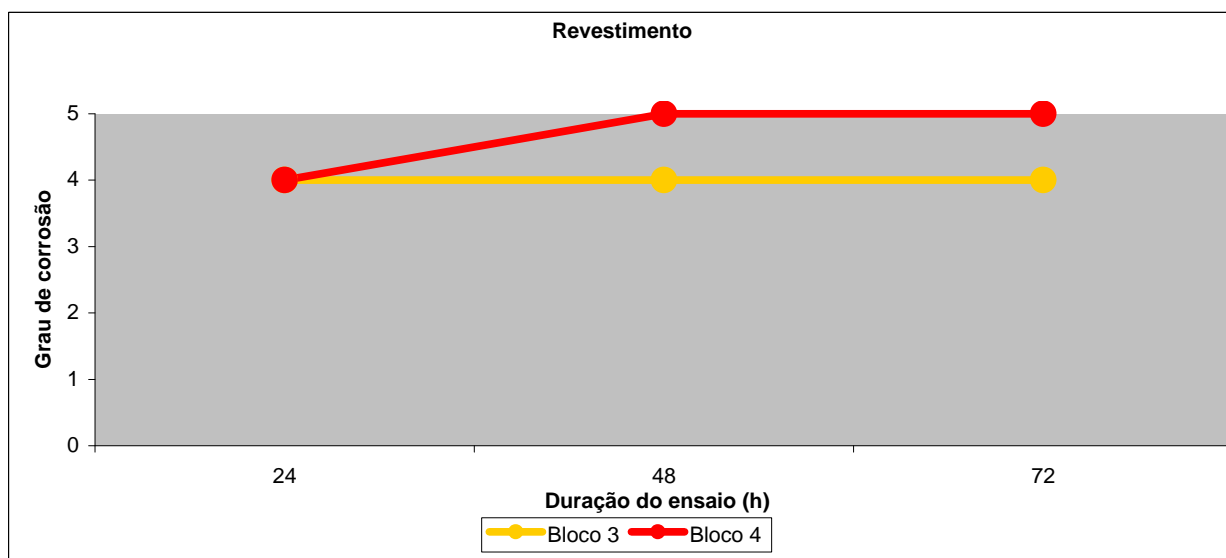


Figura 29. Teste 1 -BWG 18 – Revestimento (Blocos 3 e 4) – Teste em névoa salina.

Pode-se observar nas Figuras 26 e 27 que quase todas as amostras apresentam o mesmo resultado de resistência à corrosão no metal base até as primeiras 48h de ensaio, sendo que a partir deste ponto até a 72ª h é que foi possível perceber distinções entre os desempenhos, porém não foi possível construir alguma afirmação sobre as causas destas distinções, pois entre as mais diversas amostras,

independentemente dos pontos de coleta (A, B ou C) e das posições no bobinador (fio 6 ou fio 20), existem graus de corrosão desde 1 até 4.

Em relação aos resultados de resistência à corrosão, como mostrado nas Figuras 28 e 29, observa-se que nas primeiras 24 h de ensaio as amostras obtidas no ponto de coleta A mostraram-se mais resistentes à oxidação (grau 3) do que as coletadas em outros pontos. Após as 48 h de ensaio observa-se um equilíbrio entre todas as amostras no desempenho de resistência à corrosão, com exceção das amostras obtidas no ponto de coleta C e bobinadas no fio 6, ou seja, estas apresentaram grau 5 enquanto as restantes apresentaram grau 4. Pode-se trabalhar com a hipótese do desempenho inferior do arame no fio 6, após totalmente bobinado, frente a corrosão branca.

A Figura 30 apresenta o gráfico com os resultados da resistência à corrosão do metal base do arame BWG 12 no Teste 1 ao ensaio de névoa salina. As amostras com desempenho semelhante de resistência à corrosão vermelha foram agrupadas em blocos. Sendo Bloco 1 o conjunto das amostras: A6/12, A8/12, A9/12, A10/12, B6/12, B7/12, C6/12, C7/12; Bloco 2: A7/12, B8/12, B10/12, C8/12, C9/12, C10/12; Bloco 3: B9/12.

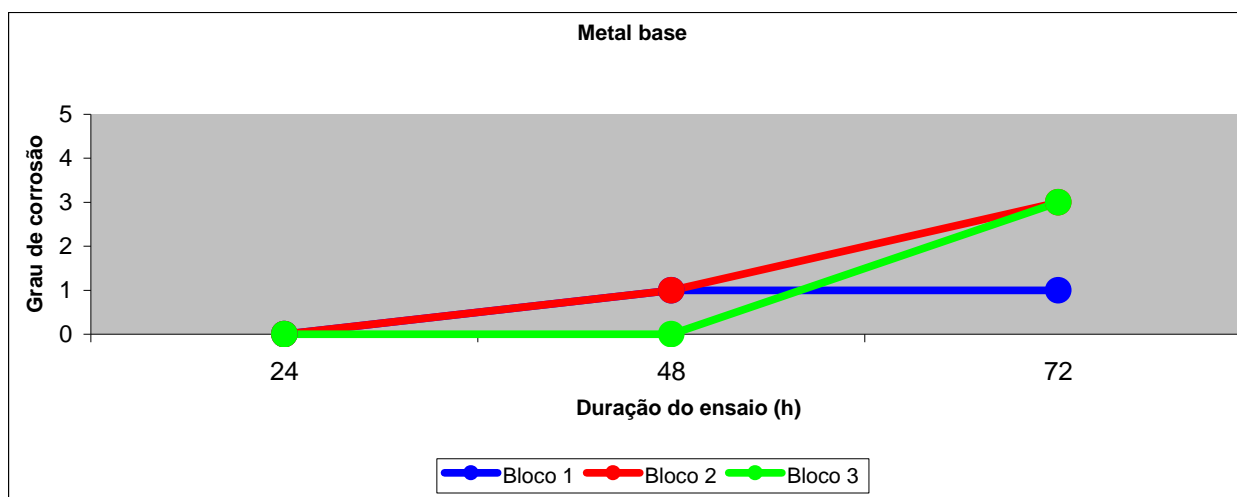


Figura 30. Teste 1 -BWG 12 – Metal base – Teste em névoa salina.

A Figura 31 apresenta o gráfico com os resultados da resistência à corrosão do revestimento do arame BWG 12 no Teste 1 ao ensaio de névoa salina. As amostras com desempenho semelhante de resistência à corrosão foram agrupadas em um único bloco. Sendo Bloco 1 o conjunto das amostras: A6/12, A7/12, A8/12, A9/12, A10/12, B6/12, B7/12, B8/12, B9/12, B10/12, C6/12, C7/12, C8/12, C9/12, C10/12.

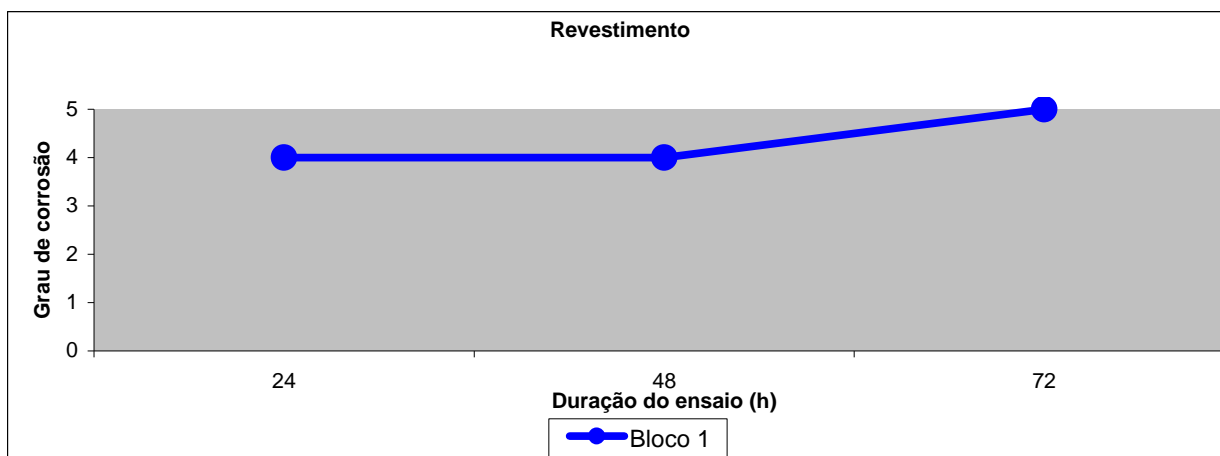


Figura 31. Teste 1 -BWG 12 – Revestimento – Teste em névoa salina.

Quanto a resistência à corrosão do metal base, conforme Figura 30, não é possível ser conclusivo sobre os desempenhos frente a corrosão, especialmente no período entre as 48 e 72 h de ensaio, pois independentemente dos pontos de coleta do arame (A, B ou C) os graus de corrosão variaram desde 1 a 3.

Os resultados do ensaio de resistência à corrosão no revestimento, conforme Figura 31, mostram uma uniformidade nos desempenhos frente à corrosão.

Nas Figuras 32 até 40 estão apresentadas as fotografias das amostras testadas em névoa salina após 72 h de ensaio.

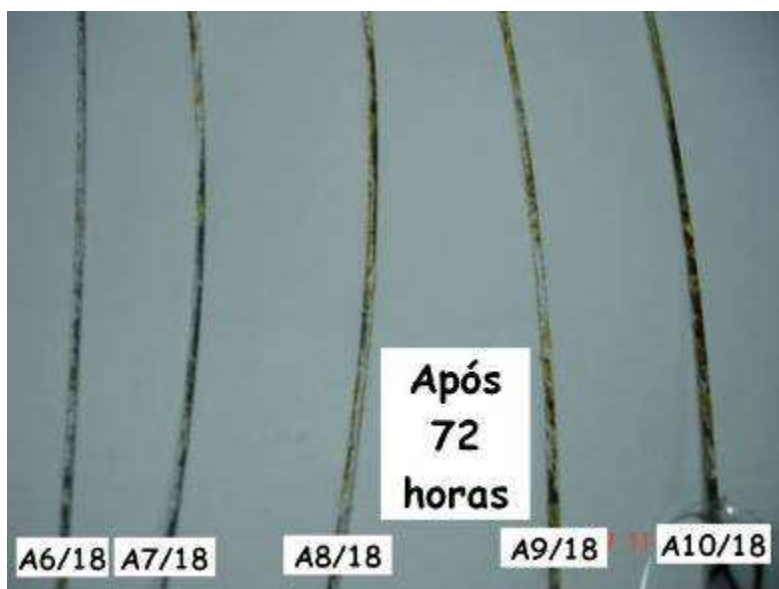


Figura 32. Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 20 e ponto de coleta A, após 72 h de ensaio em névoa salina.

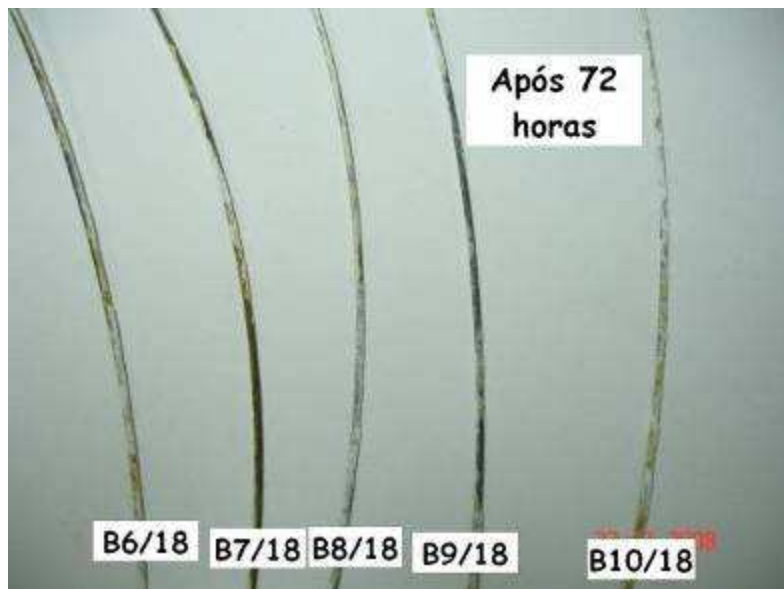


Figura 33. Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 20 e ponto de coleta B, após 72 h de ensaio em névoa salina.

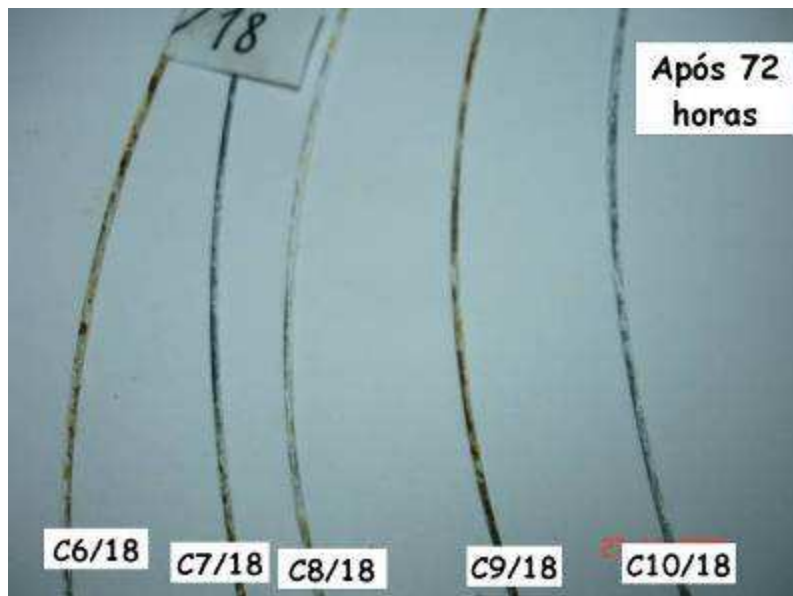


Figura 34. Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 20 e ponto de coleta C, após 72 h de ensaio em névoa salina.

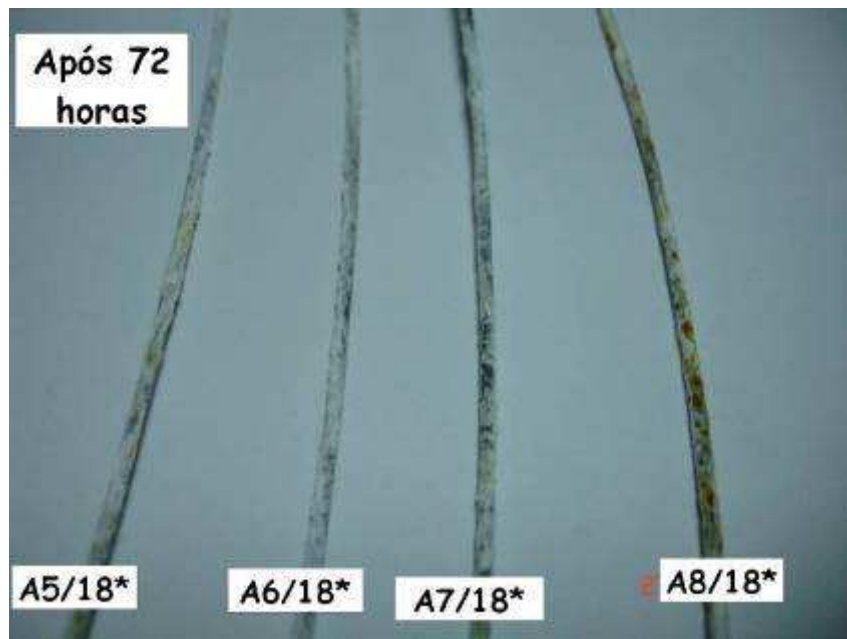


Figura 35. Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6 e ponto de coleta A, após 72 h de ensaio em névoa salina.

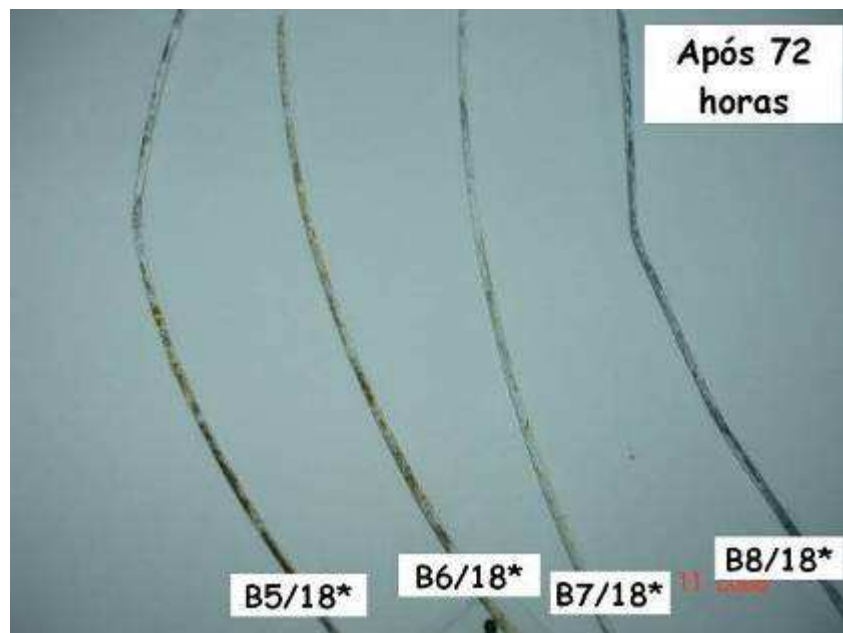


Figura 36. Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6 e ponto de coleta B, após 72 h de ensaio em névoa salina.

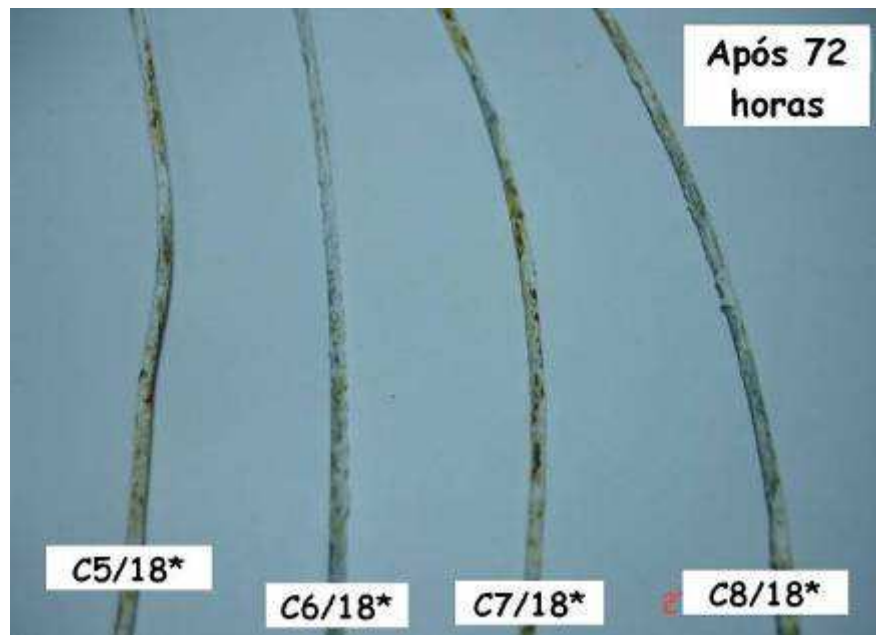


Figura 37. Teste 1 – Amostras do arame BWG 18 na posição do fio 6 e ponto de coleta C, após 72 h de ensaio em névoa salina.



Figura 38. Teste 1 – Amostras do arame BWG 12 na posição do fio 6 e ponto de coleta A, após 72 h de ensaio em névoa salina.

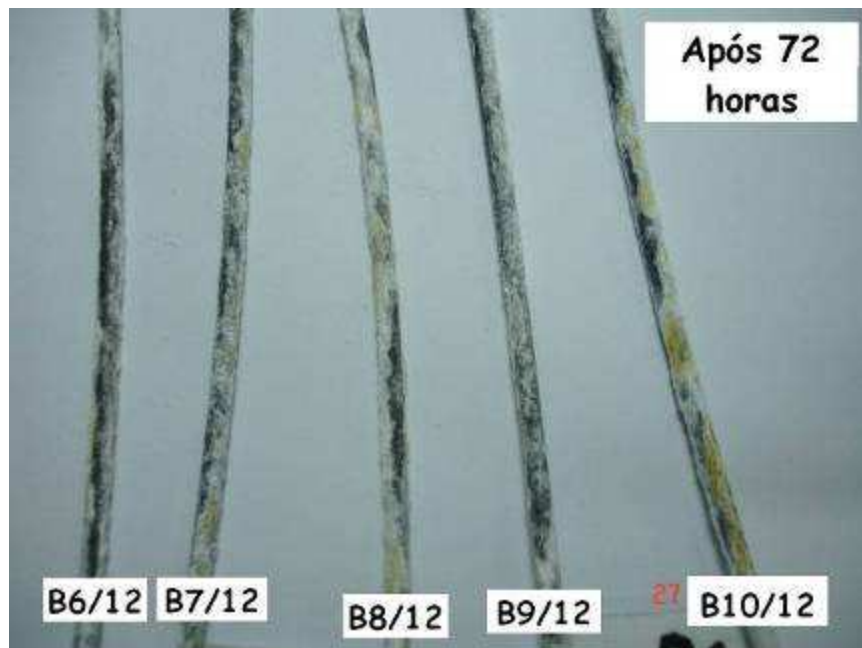


Figura 39. Teste 1 – Amostras do arame BWG 12 na posição do fio 6 e ponto de coleta B, após 72 h de ensaio em névoa salina.

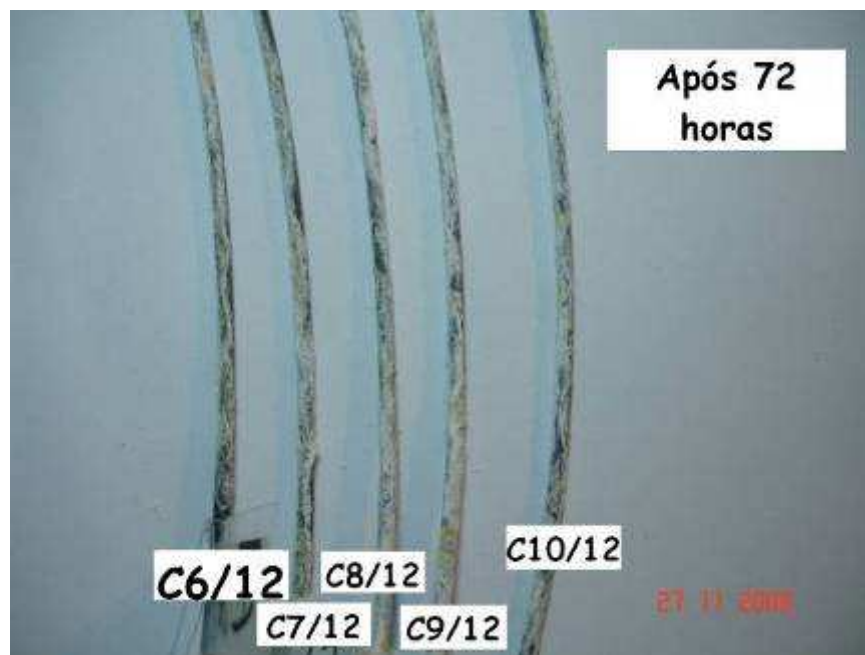


Figura 40. Teste 1 – Amostras do arame BWG 12 na posição do fio 6 e ponto de coleta C, após 72 h de ensaio em névoa salina.

Teste 2:

A Figura 41 apresenta o gráfico com os resultados da resistência à corrosão do metal base do arame BWG 18 no Teste 2 ao ensaio de câmara úmida. Assim como as análises conduzidas no Teste 1, todas as amostras foram agrupadas em blocos. Sendo Bloco 1 o conjunto das amostras: C1/0,7, C1/3, C1/6, C1/28, C1/286, C2/0,7, C2/3, C2/6, C2/28, C2/286, C3/0,7, C3/3, C3/6, C3/28, C3/286.

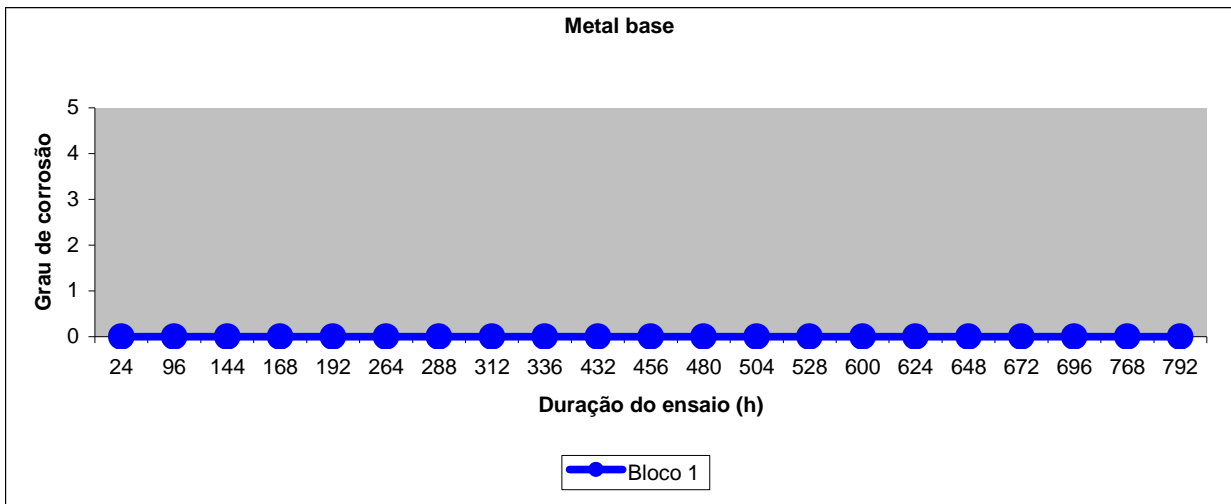


Figura 41. Teste 2 -BWG 18 – Metal base – Teste em câmara úmida.

Os resultados de resistência à corrosão, conforme Figura 41, mostram um desempenho satisfatório, sem ocorrência de corrosão (grau 0), ao longo das 792 h de ensaio.

A Figura 42 apresenta o gráfico com os resultados da resistência à corrosão do revestimento do arame BWG 18 no Teste 2 ao ensaio de câmara úmida. As amostras foram agrupadas em blocos. Sendo Bloco 1 o conjunto das amostras: C1/0,7 e C1/286; Bloco 2: C1/3, C1/6, C1/28, C2/0,7, C2/3, C2/6, C2/28, C2/286, C3/0,7, C3/3, C3/6, C3/28, C3/286.

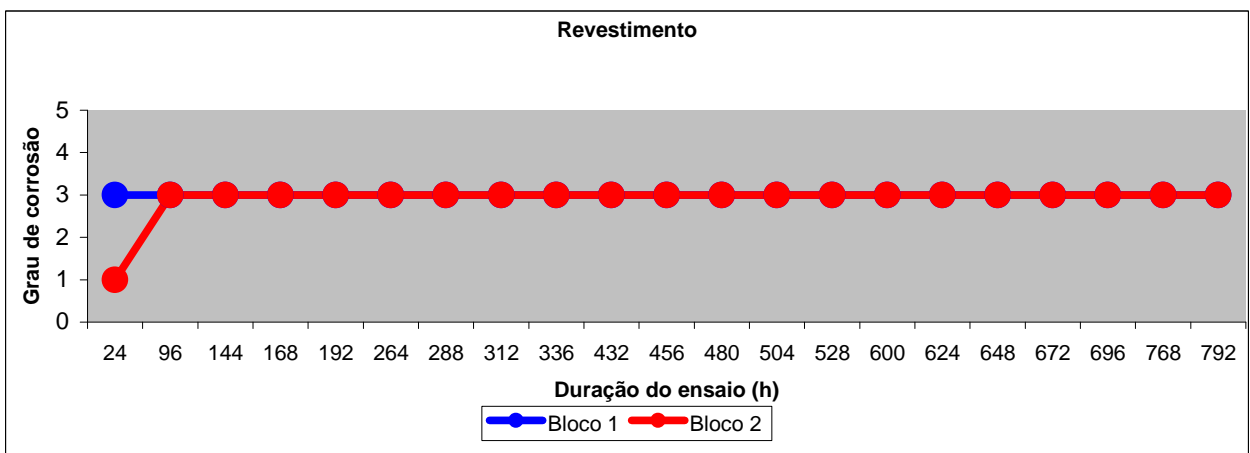


Figura 42. Teste 2 -BWG 18 – Revestimento – Teste em câmara úmida.

As amostras na velocidade 1 m.min^{-1} , identificadas por Cx/0,7 (1 amostra no Bloco 1 e 2 amostras no Bloco 2)- onde x é o número da amostra, apresentaram nas primeiras 24 h de teste em câmara úmida um grau de corrosão no revestimento (grau 1) muito menor do que o obtido também pelo arame BWG 18 na posição do fio 20 no bobinamento no Teste 1 (Figura 20). Excetua-se a esta afirmação a amostra C1/0,7, a

qual apresentou um nível de corrosão em grau 3. Contudo considerando-se o desempenho frente à corrosão das outras duas amostras, pode-se afirmar que esta é uma parcela menos representativa da amostragem.

Todas as amostras testadas resistiram à corrosão branca em até 792 h de ensaio apresentando um nível de corrosão máximo de grau 3, o que ficou abaixo do nível apresentado pelas amostras equivalentes do arame BWG 18 no Teste 1, grau 4 (Figura 20).

Qualquer amostra ensaiada cujo tempo de imersão no banho de cromatização foi superior a 1 s (Figura 42), apresentou melhor desempenho frente à corrosão do revestimento quando comparadas as amostras do Teste 1 (Figura 20) em tempos menores do que 1 s de imersão no banho de cromatização.

As amostras com tempo de imersão no banho de cromatização superiores ou iguais a 10 s apresentaram uma coloração amarelada. Fato este esperado, pois o produto cromatizante utilizado nesta operação é um formador de camada cromatizada amarelo-iridescente (Figura 43).



Figura 43. Amostras do arame BWG 18 – Teste 2 – cujos tempos de imersão no banho de cromatização foram superiores ou iguais a 10 s apresentando coloração amarelada.

As amostras que não passaram pelo banho de cromatização, ou seja, foram apenas galvanizadas, identificadas por Cx/286 (Figura 42) - onde x é o número da amostra, obtiveram uma resistência à corrosão superior as suas equivalentes no Teste 1 (Figura 20). Este fato pode ser explicado pela possível alta reatividade das superfícies das amostras do Teste 1, pois estas, em função do curto tempo de imersão no banho de cromatização, têm suas superfícies ativadas quimicamente, porém as reações não se completam. Lembrando-se que a cromatização é um

revestimento de conversão, e com isso ficam muito mais propensas à ação corrosiva em suas superfícies.

As Figuras 44 e 45 apresentam os gráficos com os resultados da resistência à corrosão do metal base do arame BWG 18 no Teste 2 ao ensaio de névoa salina durante 148 h. As amostras foram agrupadas em blocos. Sendo Bloco 1 o conjunto das amostras: C1/0,7, C1/28; Bloco 2: C1/3, C1/286, Bloco 3: C1/6, C2/0,7, C2/3, C2/6, C2/28, C3/0,7, C3/3, C3/6; Bloco 4: C2/286, C3/28; Bloco 5: C3/286.

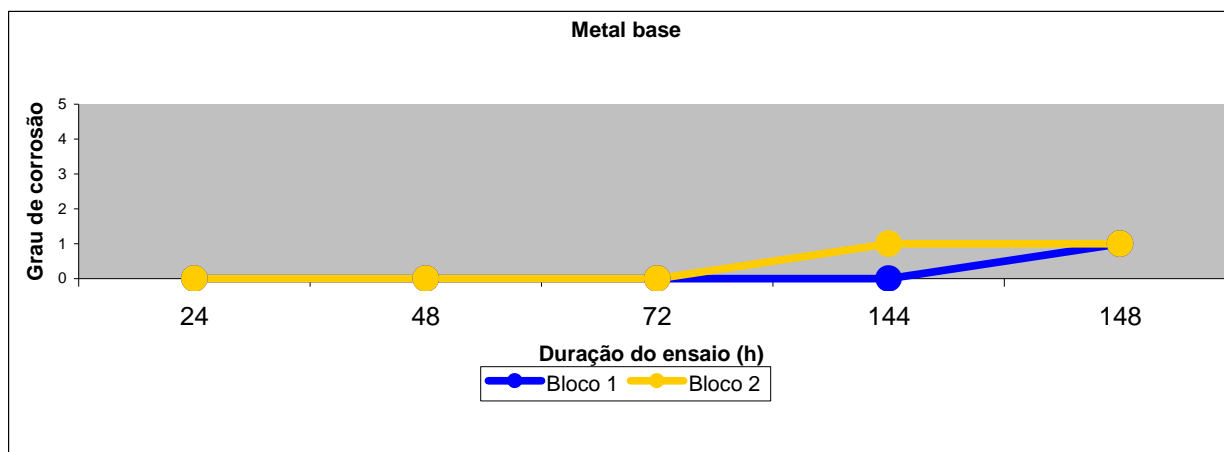


Figura 44. Teste 2 -BWG 18 – Metal base (Blocos 1 e 2) – Teste em névoa salina.

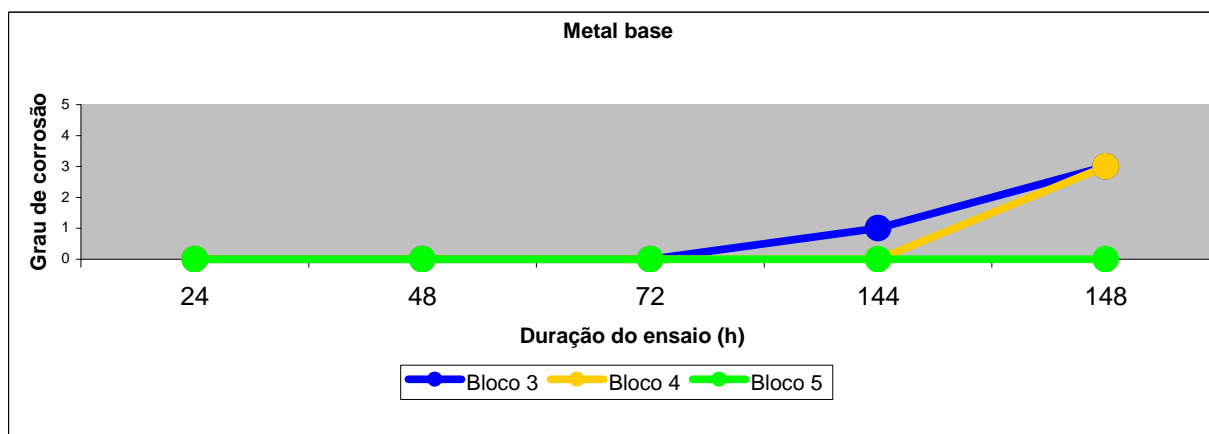


Figura 45. Teste 2 -BWG 18 – Metal base (Blocos 3, 4 e 5) – Teste em névoa salina.

As amostras testadas (Figuras 44 e 45) apesar de não mostrarem desempenho uniforme frente à corrosão do metal base do arame, apresentaram desempenhos superiores quando comparados aos desempenhos alcançados pelas amostras do arame BWG 18 no fio 20 durante o Teste 1 (Figuras 26 e 27).

A Figura 46 apresenta o gráfico com os resultados da resistência à corrosão do revestimento do arame BWG 18 no Teste 2 ao ensaio de névoa salina durante 148 h.

As amostras foram agrupadas em blocos. Sendo Bloco 1 o conjunto das amostras: C1/0,7, C1/28; Bloco 2: C1/3, C1/286,

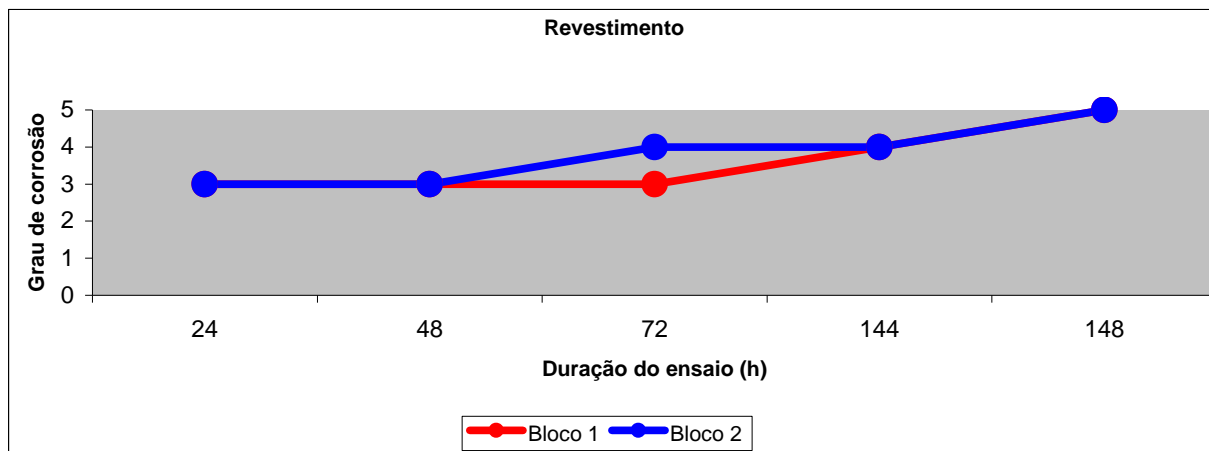


Figura 46. Teste 2 -BWG 18 – Revestimento – Teste em névoa salina.

As amostras testadas (Figuras 46) apesar de não mostrarem desempenho uniforme frente à corrosão do revestimento do arame, apresentaram desempenhos superiores quando comparados aos desempenhos alcançados pelas amostras do arame BWG 18 no fio 20 durante o Teste 1 (Figuras 28 e 29).

6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que:

- Para a formação de uma camada protetora de cromatizante resistente à oxidação branca é necessário que seja aumentado o tempo de imersão no tanque de cromatização;
- Para tempos de imersão no tanque de cromatização superiores a 1 s o nível de resistência à oxidação aumenta consideravelmente;
- O produto cromatizante utilizado atualmente, por ser de coloração amarela, não pode ser utilizado para tempos de imersão, no tanque de cromatização, superiores a 10 s, pois haverá o surgimento da pigmentação amarela sobre o arame galvanizado. Fato este que prejudica aspectos de qualidade como brilho e coloração metálica que são requeridos nesta linha de produtos;
- Os arames bobinados em altas velocidades (em torno de $90\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) nas posições mais próximas ao ponto de secagem após o banho de cromatização, não dispõem de tempo suficiente para uma boa secagem do cromatizante e, por conseqüência, não ocorre a completa formação de uma camada eficiente frente à corrosão branca;
- Os arames que entram a uma temperatura relativamente alta (acima de 57°C) no tanque de cromatização causam um aumento na taxa de formação da camada protetora, prejudicando desta forma a eficiência da camada frente à corrosão branca;
- Para tempos de imersão no tanque de cromatização muito curtos (inferiores a 1 s) pode ocorrer a ativação da superfície galvanizada para o início da reação de conversão, porém, dado o pouco contato com a solução cromatizante, a reação não se completa.

7. TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros têm-se:

- Analisar resultados com testes de outros produtos cromatizantes, em especial um novo produto desenvolvido pelo atual fornecedor que se destina a processos com pouco tempo de imersão e de coloração azul;
- Analisar resultados com o teste de aumento do comprimento do atual tanque de cromatização.
- Realizar ensaios eletroquímicos, especialmente Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, para determinar as diferenças de comportamento frente à corrosão entre as camadas cromatizadas. Por ser um ensaio mais preciso, as informações são obtidas antes de qualquer modificação visual.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 VILLAS BÔAS, R. C. Os novos materiais e a corrosão. CETEM/CNPq. Rio de Janeiro, 1991. p. 1-20.
- 2 PANNONI, F. D. Princípios de galvanização a fogo – Apostila técnica. <http://www.cbca-ibs.org.br/nsite/site/acervo_item_listar_apostilas.asp>, 2006.
- 3 SCATOLIN, F. Estudo dos parâmetros operacionais de cromatização de arames galvanizados. Trabalho de Diplomação de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia, UFRGS Porto Alegre, 2005.
- 4 ROBERGE, P. Handbook of Corrosion Engineering. McGraw-Hill, New York, 2000. p. 788.
- 5 AAA GALVANIZING Inc. What is Galvanizing? <<http://www.aaagalvanizing.com/gal.htm>>, 1998.
- 6 PANOSSIAN, Z. Apostila do curso Revestimentos metálicos para proteção contra a corrosão, organizado pela Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, Florianópolis, 2001.
- 7 PANOSSIAN, Z. Pós-tratamento do Revestimento de Zinco: Parte I. Revista Tratamento de Superfície – Nº 83 – Ano XVIII, ABTS – Associação Brasileira de Tratamentos de Superfícies, São Paulo, 1997.
- 8 PANOSSIAN, Z. Pós-tratamento do Revestimento de Zinco: Parte II – Propriedades da Camada Cromatizada. Revista Tratamento de Superfícies – Nº 86 – Ano XVIII, ABTS – Associação Brasileira de Tratamento de Superfícies, São Paulo, 1997.
- 9 HENKEL. Boletim técnico do cromatizante Parcolene 60.
- 10 ZAKI, N. Trivalent chrome conversion coating for zinc and zinc alloys. Metal Finishing, v. 105, p. 425 – 435, 2007.
- 11 Wynn, P.; Wyrostek, M. Driving away from hex chrome coatings. With compliance deadlines for new environmental regs fast approaching, surface finishers are challenged to manage the transition to alternative materials. Metal Finishing, v. 104, p. 22 – 29, 2006.
- 12 Hadley, J.; O’Grady, J.; Verberne, W.; Wing, L. Corrosion resistance without hexavalente chromium – New zinc plating systems. Metal Finishing, v. 100, p. 33 – 36, 2002.
- 13 Bibber, J. An overview of nonhexavalent chromium conversion coatings – Part II: Zinc. Metal Finishing, v. 100, p. 98 – 102, 2002.
- 14 Mallet, A. TRE – 505 Preparação para a galvanização – Apostila de treinamento – Grupo Gerdau, 2008.
- 15 Norma NBR 8094 – Material metálico revestido e não revestido - Corrosão por exposição à névoa salina – Método de ensaio. Rio de Janeiro, p. 3, 1983.
- 16 Norma NBR 8095 – Material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição à atmosfera úmida saturada – Método de ensaio. Rio de Janeiro, p. 4, 1983.
- 17 Chuman & Chuman Engenharia Ltda – Catálogos técnicos. <<http://www.chuman.com.br/catalogos/ensaios.pdf>>, 1999.