

INFLUÊNCIA DE MANCHAS NA SUPERFÍCIE DE AÇOS GALVANIZADOS NA FOSFATIZAÇÃO, PINTURA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO¹

Egnalda Pereira da Silva Pimenta²
Evandro de Azevedo Alvarenga³

Resumo

Os óleos protetivos temporários e os processos de oxidação podem causar manchas na superfície dos aços revestidos com zinco. Essas manchas têm forte impacto visual e como nem sempre os pré-tratamentos são capazes de removê-las a aplicação industrial de aços com manchas fica comprometida, pois podem comprometer os processos de fosfatização e de pintura. Para investigar essa influência foram realizadas simulações em laboratório de manchamento da camada de zinco de aços eletro galvanizados e galvanizados a quente (*hot dip galvanized*) decorrente de reações com óleo protetivo temporário e com a umidade durante estocagem. Amostras com e sem manchas foram processadas em linha de pintura industrial automotiva. Observou-se que as manchas decorrentes da reação com óleo protetivo não alteraram a morfologia da camada de fosfato e o aspecto final da película seca de tinta. Contudo, as manchas decorrentes de oxidação da camada de zinco modificaram a morfologia da camada de fosfato e o aspecto final da película seca de tinta. Verificou-se, também, que a oxidação da camada de zinco pode comprometer a resistência à corrosão do aço.

Palavras-chave: Aços galvanizados; Manchas na camada de zinco; Corrosão.

INFLUENCE OF STAINS ON THE SURFACE OF GALVANIZED STEELS ON THE PHOSPHATIZATION, PAINTING AND CORROSION RESISTANCE

Abstract

The temporary protective oils and the oxidation processes can cause stains on the surface of zinc coated steels. These stains have a strong visual impact and cannot always be removed by the phosphatization pre-treatments. Because of this, the industrial application of these steel may be compromised. In order to investigate these effects laboratory simulations of the zinc layer staining were performed on electrogalvanized and hot dip galvanized steels, using the reactions with temporary protective oil and with atmospheric moisture during storage. Samples with and without stains were processed at an automotive painting line. It was observed that stains from the reaction with temporary protective oil do not affect the phosphate layer morphology and final appearance of the dry paint film. However, the stains due to the oxidation of the zinc layer affect the phosphate layer morphology and the final appearance of the dry paint film. It was also found that the oxidation of zinc layer can impair the corrosion resistance of the steel.

Key words: Galvanized steels; Stains in galvanized steels; Corrosion.

¹ Contribuição técnica ao 64.º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheira Química, M.Sc, Superintendência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG.

³ Engenheiro Químico, Dr., CQE/ASQ, Superintendência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG.

1 INTRODUÇÃO

Os aços revestidos com zinco (eletrogalvanizado e galvanizado a quente) são amplamente empregados nas indústrias automobilística, de eletrodomésticos e da construção civil. Tem-se observado que alguns óleos protetivos temporários aplicados nesses aços podem, dependendo de sua quantidade, da composição química e do teor de água, provocar manchas na camada de zinco. O tempo e as condições de transporte e de estocagem também podem contribuir para o manchamento do revestimento metálico. Essas manchas têm como principal origem a formação de compostos de espessura muito fina, provavelmente de alguns angströms. No entanto, causam impacto visual muito forte, o que, normalmente, leva os usuários a recusarem o material. Geralmente, o desengraxamento e a fosfatização não são capazes de remover as manchas do material.

Outra causa de mancha na superfície de aços galvanizados é a oxidação do revestimento metálico decorrente de umidade e temperatura durante o transporte e o armazenamento. As manchas, nesse caso, apresentam cor branca (oxidação branca). Na presença de cromato e em atmosferas com alto teor de SO_2 a camada de óxido, originalmente branca, pode assumir cor cinza escuro.⁽¹⁻⁴⁾

O objetivo desse estudo foi investigar a influência de manchas superficiais eventualmente presentes nos aços galvanizados nos processos de fosfatização e de pintura e na resistência à corrosão desses aços com sistema de pintura automotivo completo. Muitas vezes esses produtos são descartados pelos usuários por não haver base de conhecimentos que sustente a opção pela sua utilização.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os aços escolhidos foram o eletrogalvanizado e o galvanizado a quente produzidos em escala industrial na Usiminas. As amostras desses aços foram cortadas em corpos-de-prova com dimensões de 100 mm x 150 mm.

Os dois tipos de manchas que geralmente ocorrem na superfície dos aços galvanizados oleados foram obtidos em laboratório pela resinificação de óleos protetivos temporários e oxidação da camada de zinco.

Para simulação de manchas provenientes de óleo utilizou-se um óleo protetivo temporário comercial com adição de 3% de água. Os corpos-de-prova foram imersos nessa emulsão, deixados escorrer por 24 horas e, em seguida, empilhados, dando origem a fardos. Esses fardos foram expostos em câmara com umidade saturada e temperatura de 50 °C por cerca de 30 dias. Semanalmente era feita inspeção visual para verificação da ocorrência de manchas por resinificação e, em caso positivo, o corpo-de-prova era recolhido para posterior avaliação.

Para promover manchas devido à oxidação branca, os corpos-de-prova foram expostos em câmara com umidade relativa de 90% e temperatura de 50 °C. Uma semana foi suficiente para a ocorrência da corrosão branca.

Os corpos-de-prova com a camada de zinco manchada foram numerados e fotografados para a exata identificação, após fosfatização e pintura, das regiões com manchas. Em seguida, foram desengraxados, fosfatizados e pintados em linha industrial automotiva. Os corpos-de-prova foram processados em três condições: sem manchas, com manchas provenientes de óleo protetivo e com oxidação. Os aços nessas condições foram denominados normais, manchados e oxidados, respectivamente. Entre as etapas de desengraxamento/fosfatização e fosfatização/pintura foram recolhidos corpos-de-prova para a avaliação da eficiência

do desengraxamento e caracterização da camada de fosfato. Após a pintura final, foram feitas avaliações da película seca de tinta e testes acelerados de corrosão.

A eficiência do desengraxamento foi medida determinando-se o teor de resíduo oleoso superficial na camada de zinco, por meio do equipamento LECO RC 412.

A caracterização da camada de fosfato compreendeu a determinação de sua massa, composição química, morfologia, tamanho dos cristais de fosfato e fases presentes, em regiões com e sem manchas na camada de zinco dos aços.

A película seca de tinta foi avaliada quanto à espessura e à aderência. A espessura foi medida em todos os corpos-de-prova utilizando-se um medidor por indução magnética *Fischerscope MMS (Multi Measuring System)*, de acordo com a norma NBR 10443.⁽⁵⁾ A aderência foi determinada em cinco corpos-de-prova de cada aço nas condições normal, manchado e oxidado pelo método de corte em grade, conforme norma NBR 11003,⁽⁶⁾ e pelo método de tração (*pull-off*), com base na norma ISO 4624.⁽⁷⁾

Os testes acelerados de corrosão foram o Ciclado I,⁽⁸⁾ o SAE J2334⁽⁹⁾ e o ISO 11474⁽¹⁰⁾ (exposição ao intemperismo natural recebendo aspersão de solução de NaCl a 5% p/v duas vezes por semana).

A avaliação dos corpos-de-prova consistiu na medição do avanço médio da corrosão, de acordo com a norma NBR 8754⁽¹¹⁾.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da Camada de Zinco

As manchas, por resinificação do óleo protetivo e por oxidação, exerceram forte impacto visual na camada de zinco, conforme mostrado na Figura 1.

Observa-se na Figura 2a, que inicialmente o revestimento metálico do aço eletrolgalvanizado na condição normal era composto por cristais de zinco pequenos, hexagonais e orientados aleatoriamente. A camada de zinco do aço galvanizado a quente, também na condição normal, era formada por cristais de zinco grandes e tipicamente constituídos da fase *eta* (zinco hexagonal) (Figura 2d).

Após o manchamento com óleo não foram observadas alterações significativas na camada de zinco dos aços eletrolgalvanizados e galvanizados a quente (Figuras 2b e 2e). Apesar de o aço ter sido exposto à câmara úmida por apenas uma semana, a oxidação superficial da camada de zinco foi muito intensa, não sendo possível identificar com clareza os cristais de zinco, em ambos os aços (Figura 2c e 2f). Verificou-se por meio de microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia que as intensidades de contagem para o oxigênio eram elevadas nos dois aços tanto na condição manchado como na oxidado, comparativamente à condição normal. Nos aços manchados, esse aumento foi devido à presença de compostos orgânicos na região de mancha. No caso dos aços na condição oxidados, foi possível identificar por difratometria de raios-X a presença de óxido de zinco e de carbonato hidratado de zinco, como mostrado na Tabela 1.

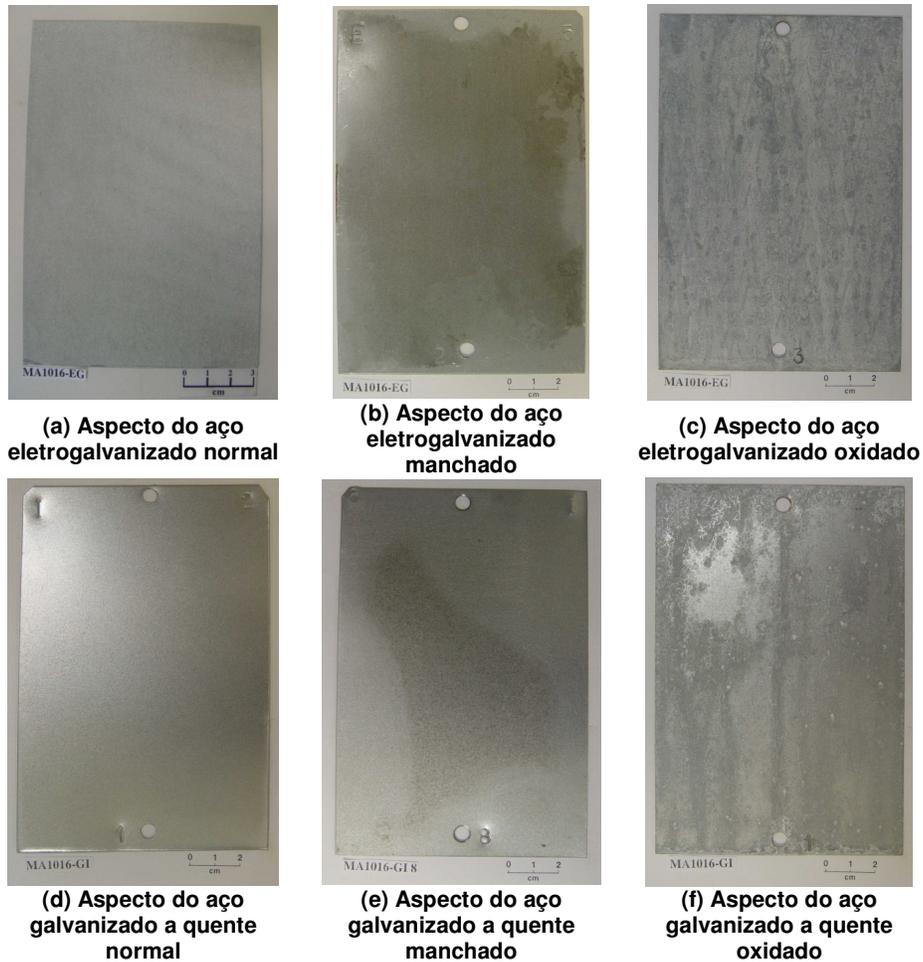


Figura 1 – Aspecto das superfícies dos aços galvanizados, antes e após manchamento e oxidação em laboratório.

Tabela 1 – Principais compostos identificados nas camadas de zinco com e sem manchas por difratometria de raios-X, com suas respectivas contagens

Compostos	Aço eletrogalvanizado			Aço galvanizado a quente		
	normal	manchado	oxidado	normal	manchado	oxidado
ZnO	não detectado		1753	não detectado		4022
ZnCO ₃ (OH) ₆ .H ₂ O	não detectado		368	não detectado		595

Os compostos indicados na Tabela 1 são produtos de corrosão, normalmente, obtidos quando a camada de zinco é exposta a umidade atmosférica, durante o transporte ou estocagem. Para se evitar a oxidação da camada de zinco, deve-se aplicar óleos protetivos temporários de boa qualidade ou manter o material em locais aclimatizados.

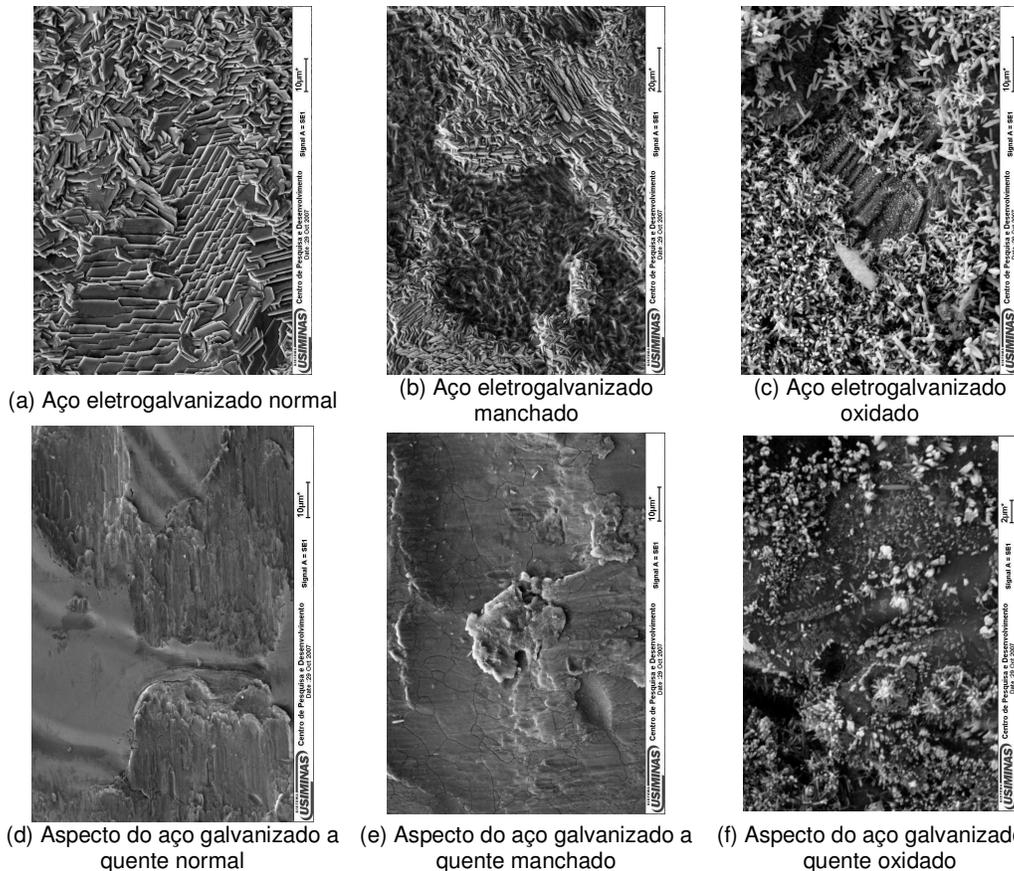


Figura 2 – Aspectos típicos das camadas de zinco de aços eletrogalvanizado e galvanizado a quente, antes e após manchamento ou oxidação em laboratório.

3.2 Avaliação do Desengraxamento dos Aços

Os teores de resíduo oleoso nas condições normal e manchado (5 mg/m^2) obtidos para o aço eletrogalvanizado estão de acordo com o valor considerado ideal para o bom desempenho de um sistema de pintura automotivo ($< 8 \text{ mg/m}^2$)⁽¹²⁾, enquanto para o aço galvanizado a quente este teor está um pouco acima do ideal, mas aceitável do ponto de vista industrial, tabela 2. Portanto, pode-se inferir que o desengraxamento industrial praticado foi eficiente na limpeza da superfície da camada de zinco dos aços nas condições normal e manchado.

Tabela 2 – Resultados da determinação de resíduo oleoso na superfície da camada de zinco.

Condição da superfície do aço	Resíduo oleoso (mg/m^2)	
	eletrogalvanizado	galvanizado a quente
Normal	$5,0 \pm 1,0$	$11,0 \pm 1,0$
Manchado	$5,0 \pm 1,0$	$8,6 \pm 2,3$
Oxidado	$175,7 \pm 14,9$	$107,5 \pm 40,0$

Na condição oxidado, os dois aços apresentaram resíduo oleoso muito acima do considerado ideal (Tabela 2). Esse comportamento está relacionado às características morfológicas da camada de óxido formada, que serviram como sítios retentores de óleo, dificultando a sua remoção durante o desengraxamento.

3.3 Caracterização da Camada de Fosfato

Pode ser visto na Figura 3 que as manchas por óleo observadas na superfície da camada de zinco são tenuamente notadas na camada de fosfato. Os corpos-de-prova mostrados na Figura 3 são aqueles da Figura 1 após fosfatização.

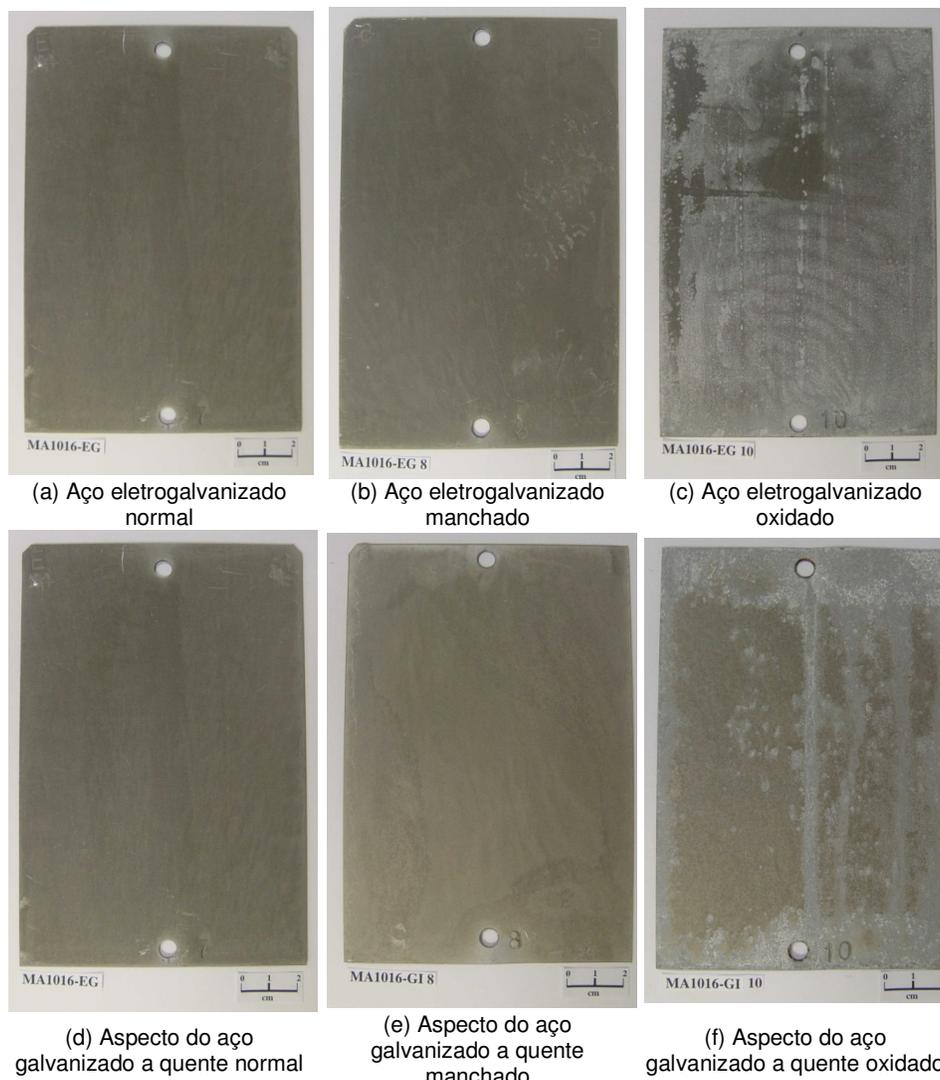
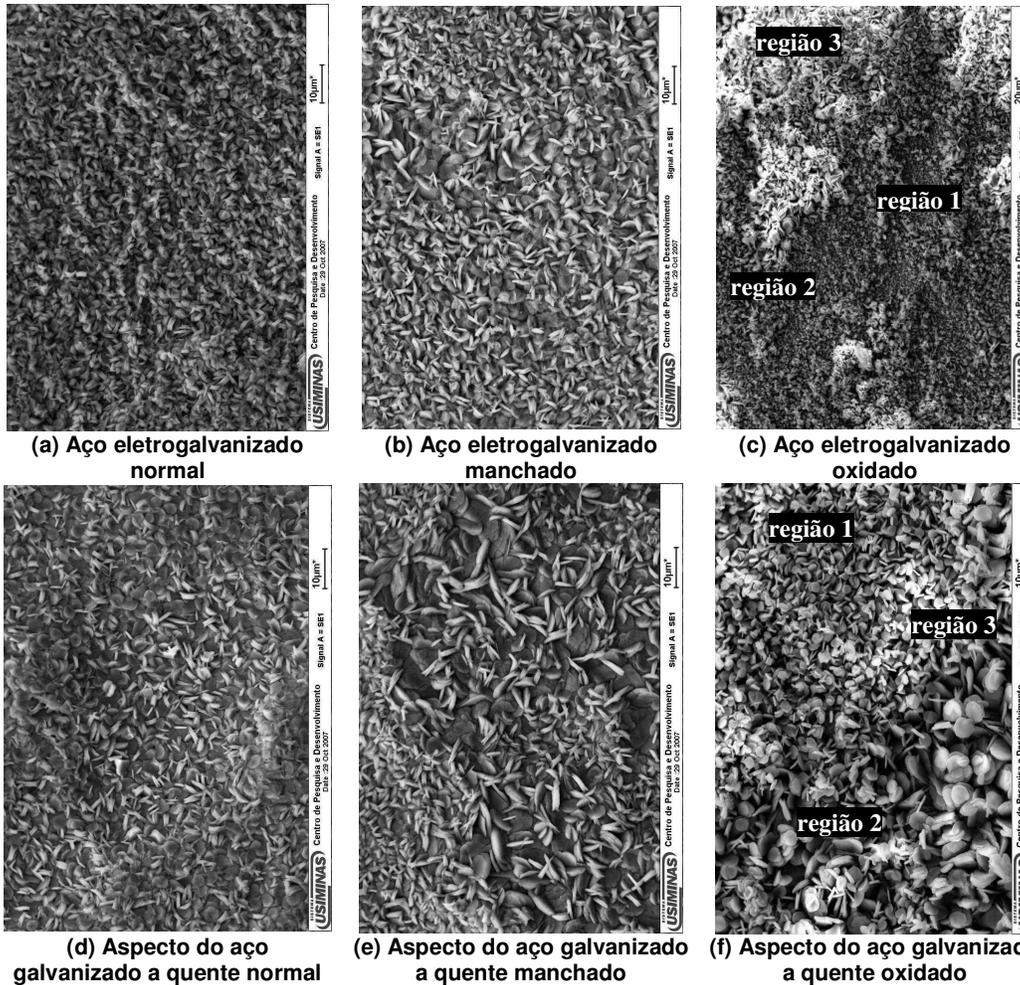


Figura 3 – Aspectos das camadas de fosfato dos aços antes e após manchamento ou oxidação da camada de zinco em laboratório.

Não foram verificadas diferenças significativas entre as massas das camadas de fosfato dos aços nas condições normal e manchado, sendo obtidos valores em torno de 3 g/m^2 , conforme Tabela 3. Esse valor é tipicamente o utilizado pela indústria automotiva. Assim, as manchas não interferiram na quantidade de camada de fosfato depositada. Também, não houve alterações na morfologia das camadas de fosfato dos aços nas condições normais e manchados. Essas camadas eram compostas por cristais na forma de pétalas e de aspecto e tamanho uniformes (Figuras 4a, 4d, 4b e 4e).

Tabela 3 – Resultados de caracterização da camada de fosfato

Tipos de aços		Camada de fosfato					
		Massa (g/m ²)	Composição química (% p/p)				
			Zn	P	Fe	Mn	Ni
Eletrogalvanizado	normal	3,2 ± 0,1	40,3	10,9	0,08	2,6	0,9
	manchado	3,1 ± 0,2	48,5	11,2	0,08	2,6	1,1
	oxidado	11,6 ± 1,9	47,8	9,2	0,04	1,6	1,4
Galvanizado a quente	normal	2,9 ± 0,1	44,5	12,0	0,09	2,9	1,0
	manchado	3,2 ± 0,1	49,2	11,2	0,08	2,7	1,0
	oxidado	12,6 ± 0,8	53,2	8,1	0,04	1,5	1,2

**Figura 4** – Aspectos típicos das camadas de fosfato dos aços eletrogalvanizado e galvanizado a quente observados via microscopia eletrônica de varredura, antes e após manchamento e oxidação da camada de zinco em laboratório.

No caso dos aços oxidados, a mancha por oxidação é claramente observada na camada de fosfato (Figura 3c e 3f). As massas de camadas de fosfato desses aços foram muito acima dos valores praticados pela indústria automobilística (Tabela 3). Massas de camadas de fosfato muito baixas podem causar problemas de porosidade e muito altas fragilidade nos cristais de fosfato e, conseqüentemente, falta de aderência da película seca de tinta.⁽¹³⁾ Os cristais de fosfato dos aços oxidados tinham tamanho heterogêneo, regiões 1 e 2 indicadas nas Figuras 4c e 4f.

Nesse caso, existiam também regiões nas quais não foi possível determinar o tamanho dos cristais (região 3 das Figuras 4c e 4f) e em que a porosidade da camada de fosfato era maior (notava-se a camada de zinco ao fundo). Provavelmente, essas regiões apresentavam maiores quantidades de óxido de zinco e de carbonato hidratado de zinco, que interferiram na formação dos cristais e no recobrimento da camada de fosfato.

Os resultados da composição química das camadas de fosfato (Zn, P, Fe, Mn e Ni) estão dentro do esperado, conforme indicado na Tabela 3. As microanálises por espectrometria de raios-X por dispersão de energia da superfície das camadas de fosfato dos aços não mostraram a presença de elementos químicos estranhos a essa camada, independentemente da condição superficial da camada de zinco.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados de difratometria de raios-X das intensidades de contagens de fases e compostos presentes nas camadas de fosfato. Como pode ser visto, somente uma fase foi detectada, a hopeíta. Nas amostras na condição oxidada, também foi detectada a existência de óxido de zinco e de carbonato hidratado de zinco.

Tabela 4 – Fases e compostos identificados na camada de fosfato, com suas contagens

Fases e Compostos	Aço eletrolgalvanizado			Aço galvanizado a quente		
	normal	manchado	oxidado	normal	manchado	oxidado
Zn ₃ (PO ₄) ₂ .4H ₂ O	1324	1867	1768	1189	1434	1626
ZnO	não detectado		950	não detectado		1068
ZnCO ₃ (OH) ₆ .H ₂ O	não detectado		49	não detectado		77

Para a formação de qualquer camada de fosfato é necessário que o substrato metálico esteja limpo, livre de quaisquer impurezas como óxidos, óleos, graxas ou partículas sólidas que ajam como barreira ou locais preferenciais para nucleação e crescimento de cristais de fosfato. Em superfícies sujas as camadas obtidas não serão uniformes e apresentarão baixa resistência à corrosão.^(14,15)

A formação de cristais de fosfato ocorre em dois estágios: nucleação e crescimento dos cristais. Assim, o tamanho dos cristais dependerá fundamentalmente da taxa de núcleos formados e do crescimento dos cristais. A nucleação é fortemente influenciada pelas características da superfície e quando o aço está manchado ou oxidado existe em sua superfície uma fina camada de óleo resinificado ou de produtos de zinco que interferem no processo de formação da camada de fosfato. Algumas vezes, a solução de fosfatização é capaz de remover parte do resíduo de óleos e dos produtos de corrosão. Mas, normalmente, isso não ocorre uniformemente, o que leva ao crescimento heterogêneo de cristais de fosfato em algumas regiões, como o exemplo mostrado na Figura 4.

3.4 Caracterização da Película Seca de Tinta

Apesar das manchas provocadas pelo óleo protetivo temporário terem exercido forte impacto visual na camada de zinco e serem parcialmente vistas na camada de fosfato, elas não foram observadas na película seca de tinta.

No caso dos aços com oxidação na camada de zinco, percebeu-se uma alteração na textura da película seca de tinta, que se tornou mais “áspera”, apesar das manchas de oxidação não serem visíveis.

Observa-se na Tabela 6, que para os aços nas condições normal e manchado a película seca de tinta teve aderência "grau 0" pelo método de corte em grade⁽⁶⁾, ou seja, nenhuma área de quadriculados foi deslocada. Esse resultado se repetiu para os corpos-de-prova imersos durante 24 horas e 48 horas em água destilada a 40°C. Contudo, quando os aços estavam na condição oxidado, a classificação da aderência variou de "grau 2" e "grau 3", correspondendo de 15% a 35% de área quadriculada com tinta deslocada. Os resultados desse teste devem ser interpretados com muita cautela, pois é utilizada uma fita adesiva do tipo *durex*⁽⁶⁾ cuja força de adesão é, normalmente, inferior à força de aderência da película de tinta ao substrato metálico fosfatizado e, conseqüentemente, os resultados são comumente favoráveis à boa aderência do sistema de pintura. O ideal seria utilizar uma fita adesiva com força de adesão superior a do sistema de pintura e sempre remover alguma quantidade de quadriculados de tinta, de modo a se obter uma classificação de aderência, seja qualitativa ou quantitativa. Como os esquemas de pintura estão sendo continuamente melhorados, encontrar uma fita adesiva que atenda o requisito de adesão não é tarefa fácil. Assim, pode-se inferir que a aderência da tinta nos aços nas condições normal e manchado foi melhor que a nas dos aços na condição oxidado. Esses resultados foram confirmados pelo método de aderência por tração (*pull-off*) mostrados na Tabela 7 e Figura 5.

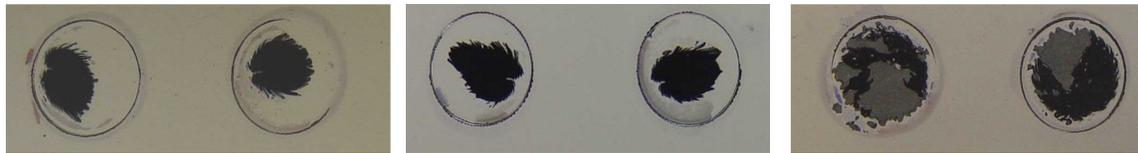
Tabela 5 – Resultados da determinação da espessura e da aderência da película seca de tinta, segundo a norma NBR 11003⁽⁶⁾

Tipos de aços		Espessura média (µm)	Aderência da película seca de tinta		
			a seco	úmido	
				24 horas	48 horas
Eletro galvanizado	normal/manchado	102 ± 6	grau 0	grau 0	grau 0
	oxidado	120 ± 7	grau 2	grau 2	grau 2
Galvanizado a quente	normal/manchado	103 ± 7	grau 0	grau 0	grau 0
	oxidado	100 ± 5	grau 2	grau 3	grau 3

Tabela 6 – Resultados de aderência da película seca de tinta pelo método de tração⁽⁵⁾

Tipos de aços		Tensão de ruptura (MPa)	Área de tinta deslocada ^(a) (%)	Tipo de falha	Interface de deslocamento
Eletro galvanizado	normal	5,4 ± 0,9	39	adesiva	<i>e-coat/primer</i>
	manchado	4,3 ± 1,2	77	adesiva	<i>e-coat/primer</i>
			53	adesiva	<i>e-coat/primer</i>
oxidado	3,5 ± 1,1	28	adesiva	fosfato/ <i>e-coat</i>	
		55	adesiva	<i>e-coat/primer</i>	
Galvanizado a quente	normal	3,2 ± 1,3	33	adesiva	carretel/adesivo
			48	adesiva	<i>e-coat/primer</i>
	manchado	3,3 ± 1,1	53	adesiva	<i>e-coat/primer</i>
			40	adesiva	fosfato/ <i>e-coat</i>

Obs.: a) a diferença para 100% corresponde à área de película seca de tinta não deslocada.

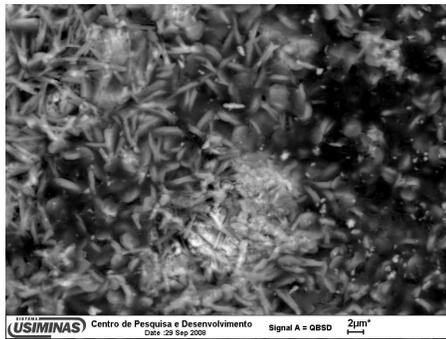


(a) Aço na condição normal

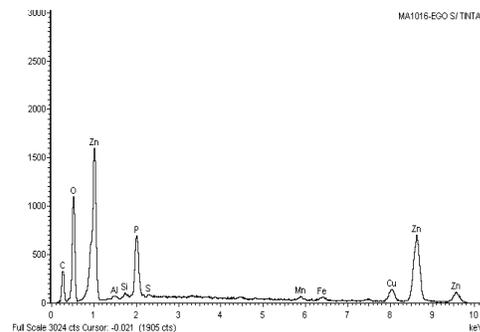
(b) Aço na condição manchado

(c) Aço na condição oxidado

Figura 5 – Aspectos representativos das interfaces de deslocamento do sistema de pintura após teste de aderência por tração (tabela 7). Regiões escuras são películas de tinta eletroforética (*e-coat*). Regiões cinza são a camada de fosfato, conforme pode ser observado na Figura 6.



(a) Interfaces de cor cinza mostradas nas figuras 5c e 5f



(b) Microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia da interface mostradas nas figuras 5c e 5f

Figura 6 – Aspecto representativo da interface camada de fosfato/tinta eletroforética de aços na condição oxidado, após teste de aderência pelo método de tração, bem como sua respectiva microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia.

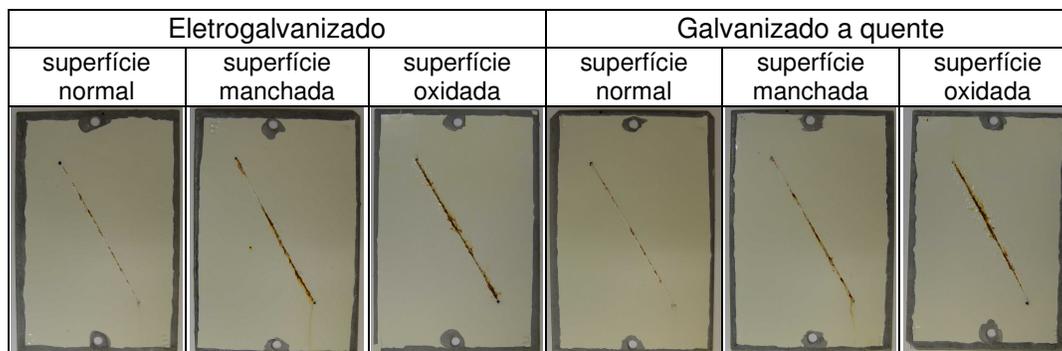
Conforme pode ser visto na Tabela 7 e nas Figuras 5 e 6, quando os aços estavam oxidados, as falhas na ancoragem da película seca de tinta foram entre a camada de fosfato e a película de tinta eletroforética (*e-coat*). Com os aços na condição manchados, a ancoragem da película seca de tinta não foi prejudicada em relação à condição normal. Porém, deve ser lembrado que, se a superfície do aço apresenta resíduos orgânicos ou produtos de corrosão, a camada de fosfato formada apresentará porosidade elevada ou cristais frágeis. Devido a isso, sua capacidade de ancorar filmes orgânicos fica comprometida e, por conseguinte, a película seca de tinta não apresentará boa aderência.⁽⁸⁾

3.5 Testes Acelerados de Corrosão

Conforme apresentado na Tabela 8, as manchas provenientes de óleo de proteção temporária não comprometeram a resistência à corrosão dos aços, comparativamente à condição normal. Por outro lado, quando a superfície da camada de zinco estava oxidada, houve aumento do avanço médio da corrosão, principalmente no teste Ciclado I, evidenciando a influência dos óxidos na resistência à corrosão dos aços. Apesar do aumento dos valores de avanço médio da corrosão não ser tão evidente nos teste SAE J2334 e ISO 11474, observou-se na região de danificação mecânica da película seca de tinta que a intensidade de oxidação vermelha é maior nos aços com oxidação da camada de zinco do que nos demais aços, conforme mostrado na Figura 7. Esse resultado indica que a presença de oxidação no revestimento metálico diminui como um todo a resistência à corrosão do sistema de pintura dos aços.

Tabela 7 – Resultados de avanço médio da corrosão dos aços eletrolgalvanizados (EG) e galvanizados a quente (GI), fosfatizados e pintados

Testes de corrosão	Aços	Avanço médio da corrosão (mm)		
		superfície normal	superfície manchada	superfície oxidada
Ciclado I - 3360 h	EG	4,8 ± 1,3	4,8 ± 1,1	5,4 ± 1,0
	GI	4,4 ± 0,9	3,9 ± 1,0	6,3 ± 1,3
SAE J2334 - 2880 h	EG	2,5 ± 0,5	2,3 ± 0,4	2,8 ± 0,5
	GI	2,4 ± 0,5	1,7 ± 0,4	2,5 ± 0,5
ISO 11474 - 1 ano	EG	2,7 ± 0,6	2,9 ± 0,6	3,1 ± 0,6
	GI	2,0 ± 1,3	2,3 ± 0,5	2,6 ± 0,6



(a) Teste Ciclado I – 3360 horas



(b) Teste SAE J2332 - 2880 h



(c) Teste ISO 11474 - 1 ano

Figura 7 – Aspectos dos corpos-de-prova após os testes de corrosão.

4 CONCLUSÃO

Manchas presentes na superfície da camada de zinco de aços eletrolgalvanizados e galvanizados a quente ocasionadas por óleos protetivos temporários ou processo de oxidação causam realmente forte impacto visual, podendo levar a recusa do material.

Não se verificou influência de manchas de óleo de proteção na quantidade de fosfato depositado. As manchas foram tenuamente percebidas na camada de fosfato, mas não houve alterações na cristalinidade e homogeneidade dos cristais de fosfato. A película seca de tinta apresentou-se uniforme e sem manchas.

Manchas provocadas por processo de oxidação da camada de zinco alteraram substancialmente a massa de fosfato depositada. Percebeu-se, claramente, sua presença na camada de fosfato e alterações na morfologia dos cristais de fosfato e na textura da película seca de tinta, que ficou mais “áspera”.

A aderência da película seca de tinta dos aços praticamente não foi comprometida pela presença de manchas provenientes de óleo protetivo temporário. Por outro lado, verificou-se menor aderência da película seca de tinta devido a manchas por oxidação. Nesse caso, foi verificado que o desprendimento da película seca de tinta ocorreu entre a camada de fosfato e a película seca de tinta da pintura eletroforética (*e-coat*). Esse resultado está associado à formação de produtos de corrosão do zinco, que não foi removido adequadamente durante o desengraxamento e a fosfatização. Nessas condições, a camada de fosfato apresentou maior porosidade e cristais de fosfato mais frágeis, comprometendo a ancoragem do esquema de pintura, conforme foi observado.

Nos testes acelerados de corrosão, constatou-se que a resistência à corrosão dos aços tende a ser a mesma nos aços com mancha de óleo de proteção temporária e menor no material com oxidação na camada de zinco, comparativamente à condição normal.

Devido o aço manchado ter apresentado camada de fosfato com boas características, bons resultados de aderência da película seca de tinta e resistência à corrosão semelhante à condição normal (sem manchas), pode-se utilizar esse aço nessas condições em aplicações industriais que possuam pré-tratamento de fosfatização e esquema de pintura adequados. Quanto aos aços com oxidação na camada de zinco, não é recomendado seu emprego, principalmente na condição pintado.

REFERÊNCIAS

- 1 HORSTMANN, D. - Faults in Hot Dip Galvanizing. VERLAG STAHLISEN GMBH. Düsseldorf, 1983.
- 2 BERGER, U. et alii. Surface Defects on Hot-Dip Metal Coated Steel Sheet. VERLAG STAHLISEN GMBH. Düsseldorf, 1988.
- 3 BILLY, J.; GAŠPAR, V.; VIDA, S. - Premature Darkening of Hot Dip Galvanized Zinc Coated. INTERGALVA'97 - ZINC COATED STEEL SHEET 5th INTERNATIONAL ZINC COATED SHEET CONFERENCE. Birmingham, UK, 1997.
- 4 WALLINDER, I. O.; HE, W.; AUGUSTSSON, P.-E.; LEYGRAF, C. - Characterization of Black Rust Staining of Unpassivated 55% Al-Zn Alloy Coatings. Effect of Temperature, pH and Wet Storage. CORROSION SCIENCE, vol. 41, pp. 2229-2249, 1999.
- 5 Norma NBR 10443 - Tintas - Determinação da Espessura da Película Seca - Método de Ensaio. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, agosto/1988.
- 6 Norma NBR 11003 - Tintas - Determinação da Aderência. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, abril/1990.
- 7 Norma ISO 4624 - Paints and varnishes – Pull-off test for adhesion. ISO - International Organization for Standardization, 2002.
- 8 TEIXEIRA, C. H. S. B., ALVARENGA, E. A., VASCONCELOS, W. L. - Influência da Porosidade da Camada de Fosfato na Resistência à Corrosão de Aços Pintados. In. INTERCORR 2008, Recife, PE, maio/2008
- 9 Norma SAE J2334 - Laboratory Cyclic Corrosion Test - Society of Automotive Engineers, DEC, 2003.

- 10 Norma ISO 11474 - Corrosion of metals and Alloys - Corrosion Tests in Artificial Atmosphere - Accelerated Outdoor Test by Intermittent Spraying of Salt Solution. ISO - International Organization for Standardization, 1993.
- 11 Norma NBR 8754 - Corpos-de-Prova Revestidos e Expostos a Ambientes Corrosivo – Método de Avaliação. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, fevereiro/1985.
- 12 ALVARENGA, E. A.; PINTO, M. C.; SARMENTO, E. C.; BARBOSA, C. V.; MOUTINHO, E. A. C.; MOTA, J. M. M. - Utilização de Atmosfera Protetora do Recozimento com Ponto de Orvalho Alto. XI SIMPÓSIO TÉCNICO INTERNO DO UDO. Ipatinga, dez./1987.
- 13 TEIXEIRA, C. H. S. B.; ALVARENGA, E. A.; VASCONCELOS, W. L. - Influência da Porosidade da Camada de Fosfato na Resistência à Corrosão de Aços Pintados. 28º CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO E 2nd INTERNATIONAL CORROSION MEETING. Recife, PE, 12 a 16/maio/2008.
- 14 CODUTI, P. L. - Effect of Residual Carbon on the Paintability of Steel Strip. METAL FINISHING, vol. 78, pp. 51-57, May/1980
- 15 MAEDA, S. - Steel Surface Chemistry Affecting the Performance of Organic Coating. PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, v. 11, pp. 1-18, 1983.