

SIMULAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E MECANISMO DE FORMAÇÃO DE MANCHAS EM AÇOS GALVANIZADOS*

Egnalda Pereira da Silva Pimenta¹

Juliana Porto Guimarães²

Rodrigo Luiz Dornelas de Andrade³

Resumo

A umidade nos óleos protetivos temporários e na solução de encruamento, bem como alterações no pH da água desmineralizada, utilizada na lavagem do aço antes do seu oleamento, podem causar manchas na superfície dos aços revestidos com zinco. As condições de transporte e de estocagem nos clientes também podem causar manchas. Essas manchas causam forte impacto visual, podendo gerar dúvidas na aplicação dos aços. Por esse motivo, algumas medidas são utilizadas na Usiminas para evitar manchas, como os controles da umidade no tanque de armazenamento dos óleos, do pH da água desmineralizada e do tempo de estocagem entre o encruamento e o acabamento dos aços. No presente estudo, foram realizadas caracterizações de amostras produzidas e manchadas em laboratório. Foram empregadas técnicas como a microscopia de força atômica, a microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por efeito de campo e o espectrômetro de emissão ótica por descarga luminescente (GDOES), sendo propostos mecanismos para a formação das manchas que estariam relacionadas com a oxidação superficial do revestimento.

Palavras-chave: Aços Galvanizados; Manchas na Camada de Zinco.

STUDY OF MECHANISMS AND PREVENTIVE MEASUREMENTS OF STAIN FORMATION IN GALVANIZED STEELS

Abstract

Moisture in temporary protective oils and hardening solution, as well as uncontrolled in the pH of demineralized water, used in washing the steel before oiling, can cause stains on the surface of zinc coated steels. Transport and storage conditions on customers can also cause stains. These stains have a strong visual impact, its can causes doubts in the application of steels. For this reason, some measures are used in Usiminas to prevent stains, such as moisture controls in the oil storage tank, the pH of the demineralized water and the storage time between the hardening and the finishing of the steels. In the present study, the effect of these parameters on the formation of stains in zinc coated steel was investigated, using samples with simulated stains in the laboratory. Techniques were used to characterize the samples, such as atomic force microscopy, scanning electron microscopy with field emission gun and glow discharge optical emission spectroscopy). In the end, was proposed mechanisms for the formation of stains that would be related to the surface oxidation of the coating.

Key words: Galvanized Steels; Stains in Galvanized Steels.

¹ Engenheira Química, M.Sc, Centro de Pesquisa da Usiminas, Ipatinga/MG, Brasil.

² Engenheira Química, M.Sc, Centro de Pesquisa da Usiminas, Ipatinga/MG, Brasil.

³ Engenheiro Metalurgista, M.Sc, Gerência Técnica de Laminações da Usiminas, Ipatinga/MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os aços galvanizados são amplamente empregados nas indústrias automobilística, de eletrodomésticos e da construção civil, sendo o seu aspecto visual uma característica importante. Sabe-se que a umidade nos óleos protetivos temporários e na solução de encruamento, alterações no pH da água desmineralizada utilizada na lavagem do aço antes do seu oleamento, bem como as condições de transporte e estocagem do aço nos clientes podem, também, causar manchas na superfície dos aços revestidos com zinco. Essas manchas causam forte impacto na avaliação visual dos revestimentos por parte dos clientes, gerando ressalvas na aplicação dos aços, motivo pelo qual medidas internas para se evitar manchas são aplicadas na linha industrial da Usiminas. Dentre essas, estão o controle da umidade no tanque de armazenamento dos óleos, do pH da água desmineralizada e do tempo de estocagem entre o encruamento e acabamento dos aços.

Outra causa de mancha na superfície de aços galvanizados é a oxidação do revestimento metálico decorrente de umidade e temperatura durante o transporte e/ou armazenamento. As manchas, nesse caso, apresentam cor branca (oxidação branca). Na presença de cromato e em atmosferas com alto teor de SO₂ a camada de óxido, originalmente branca, pode adquirir cor cinza escuro^[1-4].

A principal origem dessas manchas, que podem causar impacto visual muito forte, é atribuída à formação de compostos de espessura muito fina^[5-7]. Análises dessas manchas realizadas no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas possibilitaram uma melhor caracterização das mesmas, permitindo inferir um possível mecanismo para a sua formação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada uma amostra de aço eletrogalvanizado produzida industrialmente, com massa de revestimento de 50 g/m², cujo substrato metálico era do tipo acalmado ao alumínio C-Mn (C = 0,002% - 0,043% e Mn = 0,10% - 0,28%).

Além da amostra industrial, foram produzidas outras em escala piloto, devido ao fato de que muitas das análises realizadas eram influenciadas pelas características da superfície do substrato de aço como, por exemplo, a rugosidade. Para minimizar essa influência, foi amostrado um aço C-Mn industrial não revestido e, então, confeccionadas amostras nas dimensões de 50 mm x 50 mm, com espessura de 3 mm, cujas superfícies foram lixadas e polidas até a obtenção dos parâmetros de rugosidade, determinados por perfilometria (utilizando o equipamento e condições que serão descritas a seguir), apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de rugosidade do substrato não revestido após o seu polimento.

Ra (µm)	Rq (µm)	Rz (µm)
0,05 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,56 ± 0,06

Após o polimento, as amostras foram eletrogalvanizadas no Laboratório de Corrosão e Tratamentos de Superfícies (LCTS), utilizando o eletrólito empregado pela Linha de Galvanização Eletrolítica da Usiminas (EGL) e de acordo com a seguinte sequência de etapas: desengraxamento mecânico com escova de cerdas de *nylon*, utilizando-se solução de Parco Cleaner B653 a 20% na temperatura de 60°C; enxague em água corrente; enxague em água destilada; desengraxamento eletrolítico (66 ampere por 5 segundos); decapagem com H₂SO₄ 30 g/l a 40°C por 20 s e eletrogalvanização. Nessa última etapa foi empregada a temperatura do eletrólito de 65°C com agitação mecânica; distância entre os eletrodos de 40 mm;

densidade de corrente de 20 A/dm² (corrente de 64 A); corrente em pulsos de 3 s cada, com intervalos de 1 s entre cada pulso; eletrólito: 120 g/l de Zn e 40 g/l de H₂SO₄ e tempo de 74 s, de modo a obter massa de revestimento de 50 g/m². Ao final, as amostras foram neutralizadas com o desengraxante Parco Cleaner B653 20% a 60°C, lavadas com água corrente e secadas com nitrogênio gasoso.

Para a simulação das manchas utilizou-se uma emulsão de óleo protetivo temporário comercial com adição de 5% de água. As amostras foram imersas nessa emulsão, deixadas escorrer por 24 horas e, em seguida, empilhadas, dando origem a fardos. Esses fardos foram expostos em câmara com umidade saturada e temperatura de 50°C. Semanalmente era feita inspeção visual para verificação da ocorrência de manchas e, em caso positivo, a amostra era recolhida para posterior avaliação.

Regiões com e sem manchas na superfície das amostras foram avaliadas via microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por efeito de campo campo (FEG) e com o detector *inlens*, que possibilita obter melhores resoluções de imagens com grandes ampliações. As análises via espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foram realizadas com tensão de apenas 5 kV para otimizar a detecção dos elementos químicos presentes nas regiões mais superficiais do revestimento.

As regiões com e sem manchas também foram analisadas, via GDOES, ao longo das espessuras dos seus revestimentos, conforme a norma ISO 16962^[8], visando a obtenção de perfis de concentração para os elementos químicos Zn, O, C, Fe, P e Si.

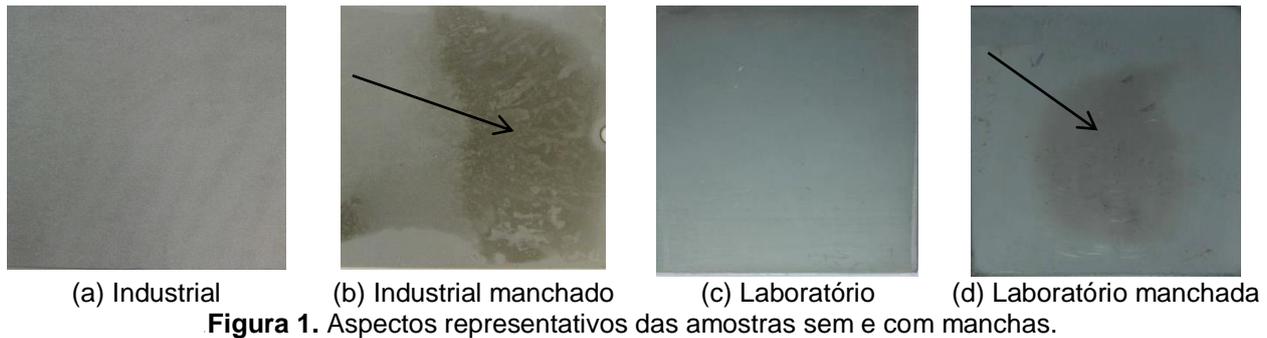
Foram obtidas imagens da superfície do revestimento com e sem manchas via microscopia de força atômica, com área de varredura de 5,0 µm X 5,0 µm, utilizando o modo dinâmico e baixa velocidade de varrimento, de 0,3 Hz. Os parâmetros de amplitude de rugosidade Ra, Rq e Rz foram determinados em uma área de 0,3 µm X 0,3 µm. Esses parâmetros representam variações da altura da superfície relativas a um plano de referência e permitem caracterizar a variação de amplitude da superfície, uma vez que são avaliados a partir de pontos absolutos maiores ou menores encontrados na superfície.

As análises por perfilometria foram realizadas em regiões com e sem mancha da superfície dos revestimentos das amostras, utilizando o perfilômetro CLI 1000 no modo sem contato - CLA (*Chromatic Length Aberration*), empregando o sensor CLA 300 µm, o sentido de varredura bidirecional, a frequência de 1000 Hz; a área analisada foi de 150 µm X 150 µm, o espaçamento entre pontos de 0,5 µm, o espaçamento entre linhas de 0,5 µm, a velocidade de medição de 1 mm/s e o tratamento da área primária/bruto, no qual foram extraídos os parâmetros de área, aspecto 3D, sem filtro. Os perfis 2D foram extraídos no sentido X, a partir da área nivelada e sem filtro.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterizações das Manchas

Conforme pode ser visto na figura 1, as manchas apresentam um forte impacto visual na superfície dos aços eletrolgalvanizados industrialmente e no LCTS.



3.1.1 Análises via MEV-FEG/EDS

Na figura 2 apresentam-se os aspectos gerais e representativos das superfícies das amostras galvanizadas industrialmente e no LCTS. Em ambos os casos os revestimentos apresentam cristais de zinco hexagonais, orientados aleatoriamente e com facetas em formato bem definido, característico dos aços eletro galvanizados produzidos pela Usiminas. No caso das amostras galvanizadas no LCTS, os cristais de zinco eram menores, provavelmente devido às condições de galvanização e/ou pela menor influência da rugosidade original do substrato de aço, uma vez que o mesmo foi previamente polido. Observa-se nas análises por EDS que a intensidade do pico do elemento químico O é insignificante, figuras 2b e 2d.

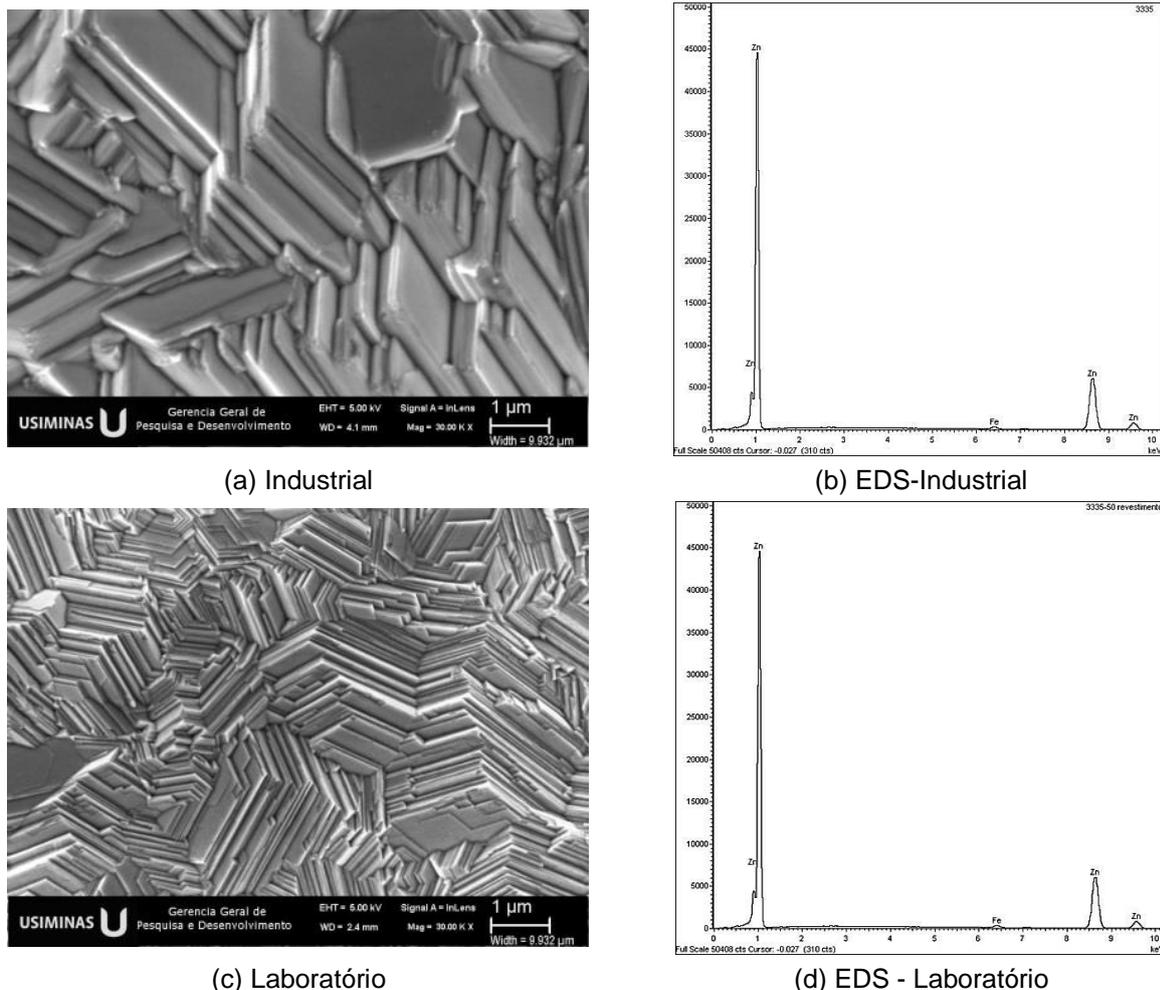
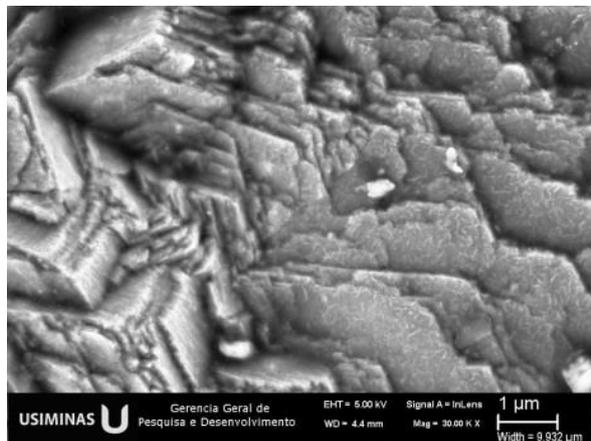
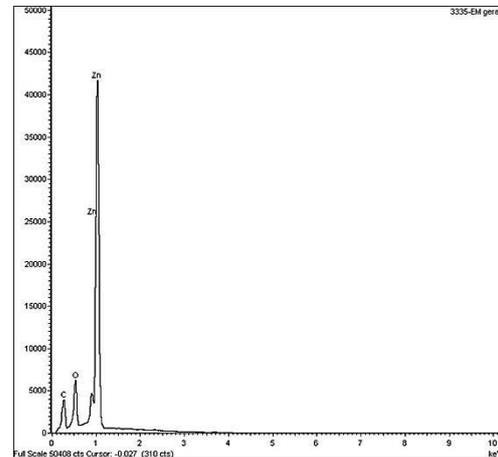


Figura 2. Aspectos representativos, via MEV-FEG, das superfícies das amostras os respectivos espectros de microanálises por EDS. A ampliação original das imagens foi de 30.000X.

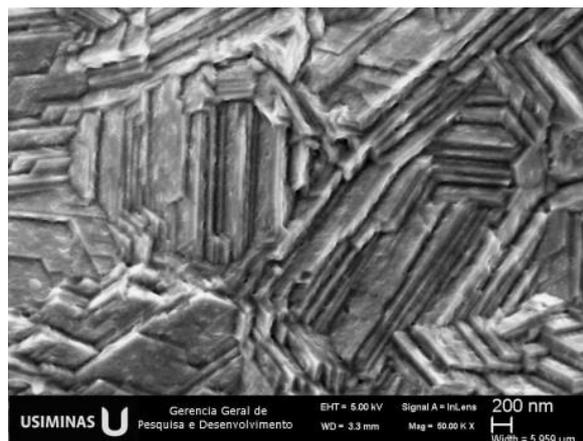
Na figura 3 são apresentados os aspectos gerais e representativos das amostras manchadas. Comparando essas análises com aquelas obtidas nas amostras sem manchas, pode-se observar, nesse caso, que as facetas dos cristais de zinco são bastante irregulares, com aspecto “serrilhado”, o que aumenta a irregularidade do relevo do revestimento, comparativamente ao das regiões sem manchas. Nas análises por EDS dessas superfícies foram observados picos com intensidade significativa para os elementos químicos C e O, figuras 3b e 3d.



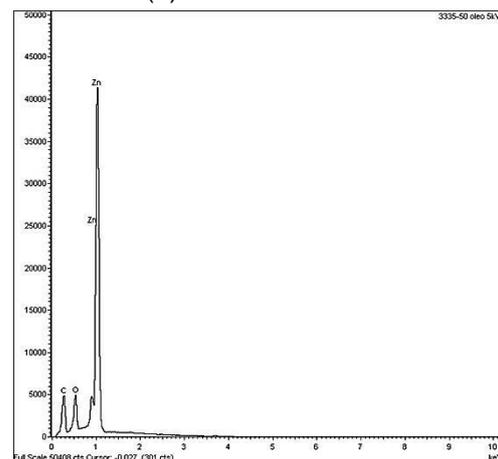
(a) Industrial



(b) EDS - Industrial



(c) Laboratório



(d) EDS - Laboratório

Figura 3. Aspectos representativos, via MEV-FEG, dos cristais de zinco das amostras industriais e produzidas no laboratório contendo manchas e os respectivos espectros de microanálises por EDS. As ampliações originais das imagens foram de 30.000X e 50.000X, respectivamente.

3.1.2 Avaliações via GDOES

Nas figuras 4 e 5 apresentam-se os perfis de concentração dos elementos químicos Zn, Fe, O, C, S e P ao longo das espessuras das amostras. Basicamente, esses elementos são detectados na superfície da camada de zinco de todas as amostras, sendo que nas manchadas as suas concentração são maiores, figuras 4d e 5d. Observa-se, também, que nas regiões com manchas as concentrações dos elementos químicos C e O permanecem altas mesmo à medida que se penetra nos revestimentos. Como as amostras foram analisadas após o seu desengraxe, esses resultados permitem supor que os resíduos de carbono são oriundos do óleo e ficaram aprisionados nos óxidos. Já o O pode ser creditado à formação de óxidos e/ou hidróxidos de zinco.

Um possível mecanismo para a formação de um filme de óxido é que a água absorvida pelo óleo ou contida nele lixiviaria os compostos solúveis do óleo, carreando-os para a interface óleo/revestimento. Numa condição como essa pode-se considerar que a água é rica em oxigênio, o qual, num processo eletroquímico, pode ser reduzido nas regiões catódicas, dando origem a íons hidroxila. Em paralelo, nas regiões anódicas, o zinco se oxida formando Zn^{2+} . Esses íons reagiriam com a hidroxila formando o hidróxido de zinco ($Zn(OH)_2$), que sob o efeito da temperatura, pode se dissociar em um óxido de zinco (ZnO) e água.

A formação do ZnO pode ser explicada em função da qualidade do óleo protetivo temporário (como o utilizado na presente simulação das manchas), sendo duas características principais mais importantes: (i) a capacidade de o óleo absorver água, ou seja, a sua propriedade higroscópica e (ii) o pH da água resultante da lixiviação de inibidores de corrosão. Assim, o óleo deve absorver o mínimo de água e ter uma carga de inibidores de corrosão que permita que o pH da água, que porventura seja absorvida pelo óleo, ao atingir a superfície do revestimento, possua um valor de aproximadamente na faixa de 10 a 12, que é conhecido como sendo necessário para passivar a superfície do zinco.

Além da formação do óxido e/ou hidróxido de zinco, uma possível resinificação do óleo protetivo na superfície do aço com mancha pode intensificar a reflexão diferenciada da luz e dar a impressão do defeito.

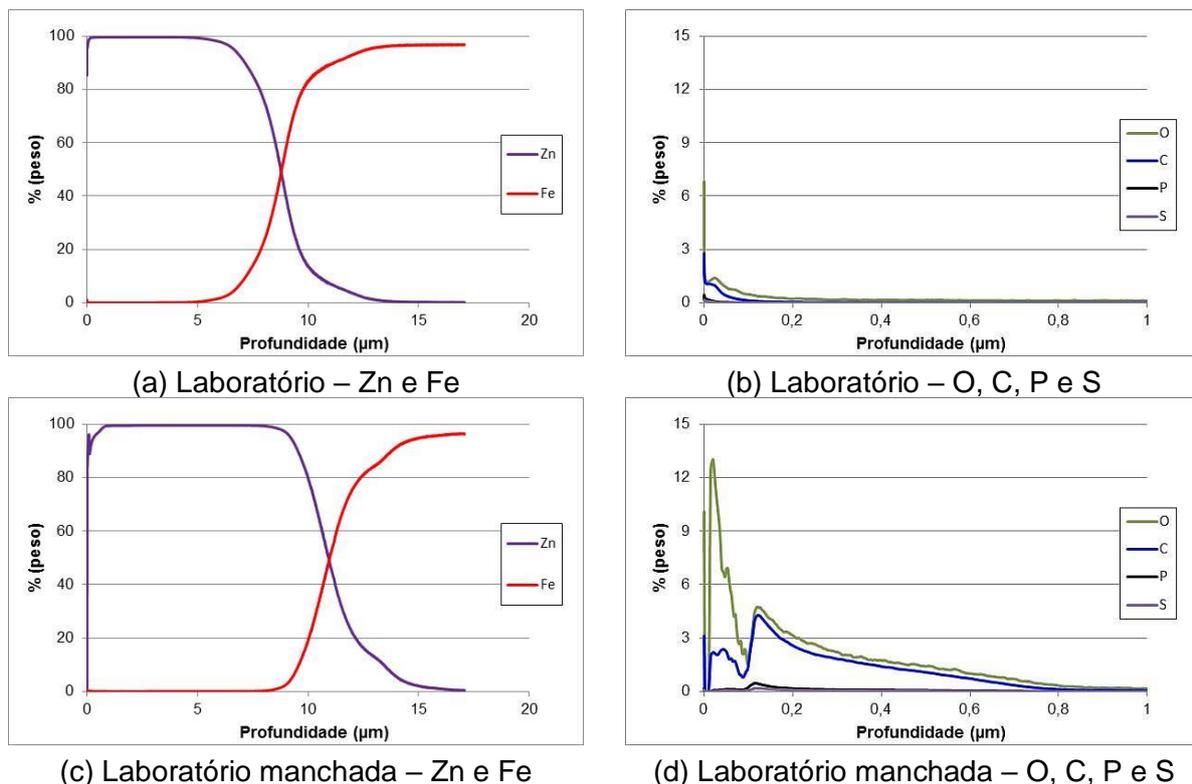


Figura 4. Perfis de composição química, via GDOES, dos revestimentos das amostras produzidas no laboratório.

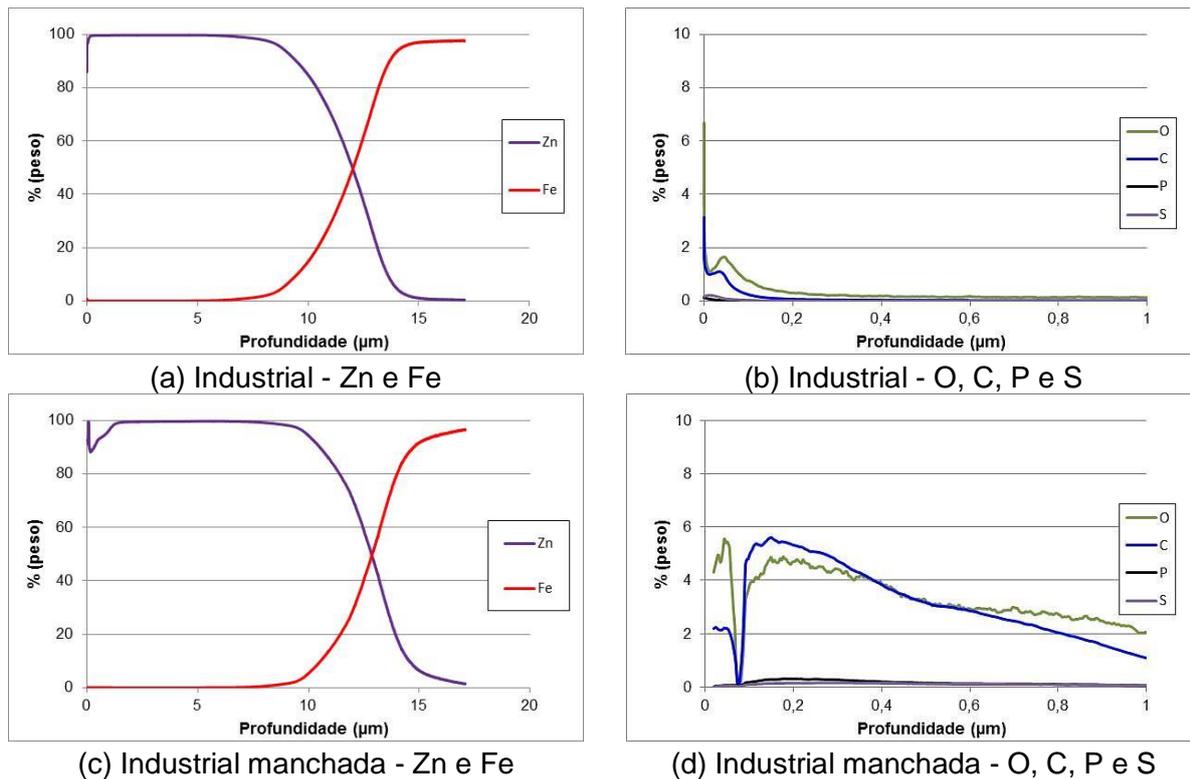


Figura 5. Perfis de composição química, via GDOES, dos revestimentos das amostras industriais.

3.1.3 Avaliações via perfilometria

Na tabela 2 são apresentados os valores para os parâmetros de amplitude de rugosidade obtidos via perfilometria. Os valores médios e os desvios padrões obtidos encontram-se nas figuras 6 e 7 e, na tabela 3, estão os valores de “p” para as comparações estatísticas entre pares das amostras ($p > 0,05$ significa que as médias são iguais). Nenhum dos parâmetros era estatisticamente diferente quando as amostra tinham ou não manchas. Esse resultado, provavelmente, está relacionado com a rugosidade do substrato, que era muito maior do que aquela devido ao “ataque” dos cristais de zinco, como será mostrado nas análises via microscopia de força atômica.

Tabela 2. Parâmetros de amplitude de rugosidade obtidos via perfilometria.

Amostras	Parâmetros de amplitude (nm)		
	Ra (μm)	Rq (μm)	Rz (μm)
Industrial	$1,40 \pm 0,21$	$1,69 \pm 0,23$	$4,79 \pm 0,63$
Industrial manchada	$1,33 \pm 0,25$	$1,60 \pm 0,27$	$4,93 \pm 0,67$
Laboratório	$0,17 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,03$	$1,76 \pm 0,11$
Laboratório manchada	$0,18 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,02$	$1,75 \pm 0,14$

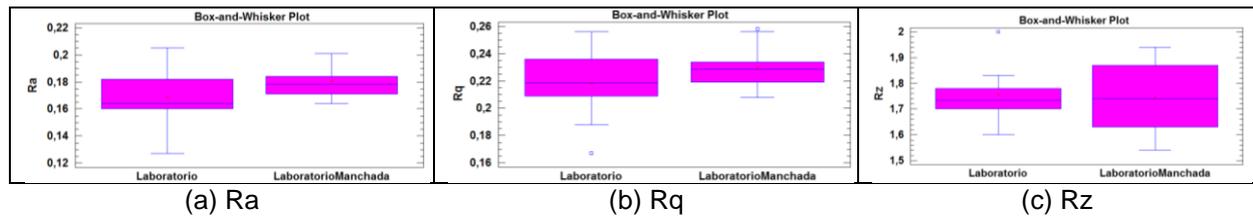


Figura 6 – Gráficos *Box-and-Whisker-Plot* para os parâmetros de rugosidade obtidos via perfilometria para as amostras do laboratório sem e com manchas.

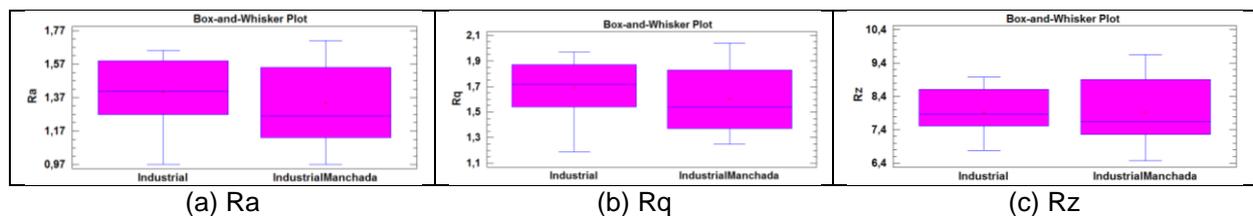


Figura 7 – Gráficos *Box-and-Whisker-Plot* para os parâmetros de rugosidade obtidos via perfilometria para as amostras industriais sem e com manchas.

Tabela 3. Valores de p para as amostras cujos parâmetros de rugosidade (nm) foram comparados.

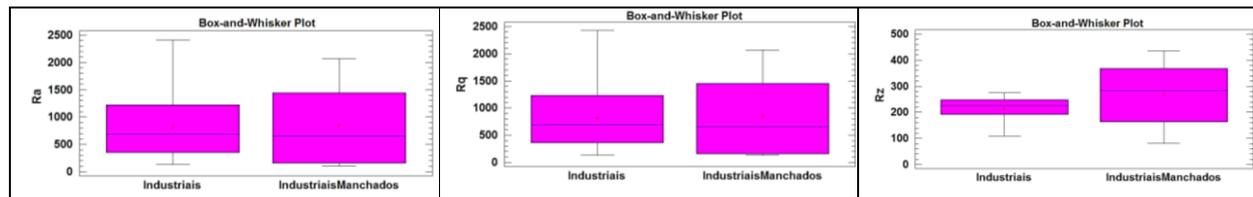
Amostras	Ra	Rq	Rz
Laboratório x Laboratório manchada	0,17	0,23	0,87
Industrial x Industrial manchada	0,54	0,45	0,96

3.1.4 Avaliações via MFA

Na tabela 4 são apresentados os valores para os parâmetros de amplitude de rugosidade obtidos via MFA. Os valores médios e os desvios padrões obtidos encontram-se nas figuras 8 e 9 e, na tabela 5, estão os valores de “p” para as comparações estatísticas entre pares das amostras. Nesse caso, foi observada uma diferença significativa entre esses parâmetros para as amostras sem e com manchas que foram galvanizadas no laboratório. Boa parte das médias foram estatisticamente maiores nas regiões com manchas, enquanto para as amostras eletro galvanizadas industrialmente as médias são estatisticamente iguais, tabela 5. Na figura 10 são apresentadas imagens gerais e representativas das superfícies das amostras sem e com manchas, obtidas via MFA. Observa-se que as características superficiais dos cristais nas amostras manchadas são diferentes, conforme também foi visto nas imagens obtidas via MEV-FEG.

Tabela 4. Parâmetros de amplitude de rugosidade (nm) obtidos via MFA.

Amostras	Parâmetros de amplitude (nm)		
	Ra	Rq	Rz
Industrial	810 ± 605	814 ± 607	214 ± 51
Industrial manchada	846 ± 742	852 ± 740	269 ± 116
Laboratório	533 ± 186	345 ± 183	225 ± 132
Laboratório manchada	1154 ± 692	1157 ± 691	280 ± 98

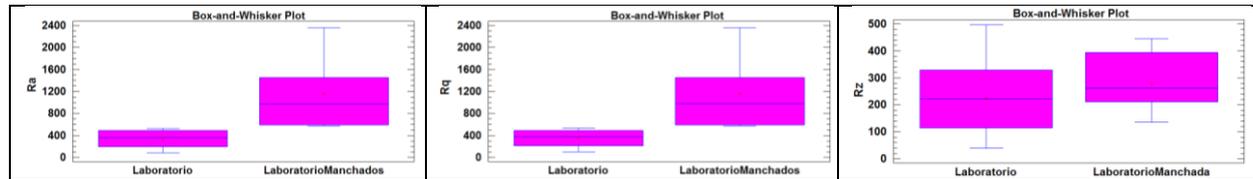


(a) Ra

(b) Rq

(c) Rz

Figura 8 – Gráficos *Box-and-Whisker-Plot* para os parâmetros de rugosidade obtidos via MFA para as amostras industriais sem e com manchas.



(a) Ra

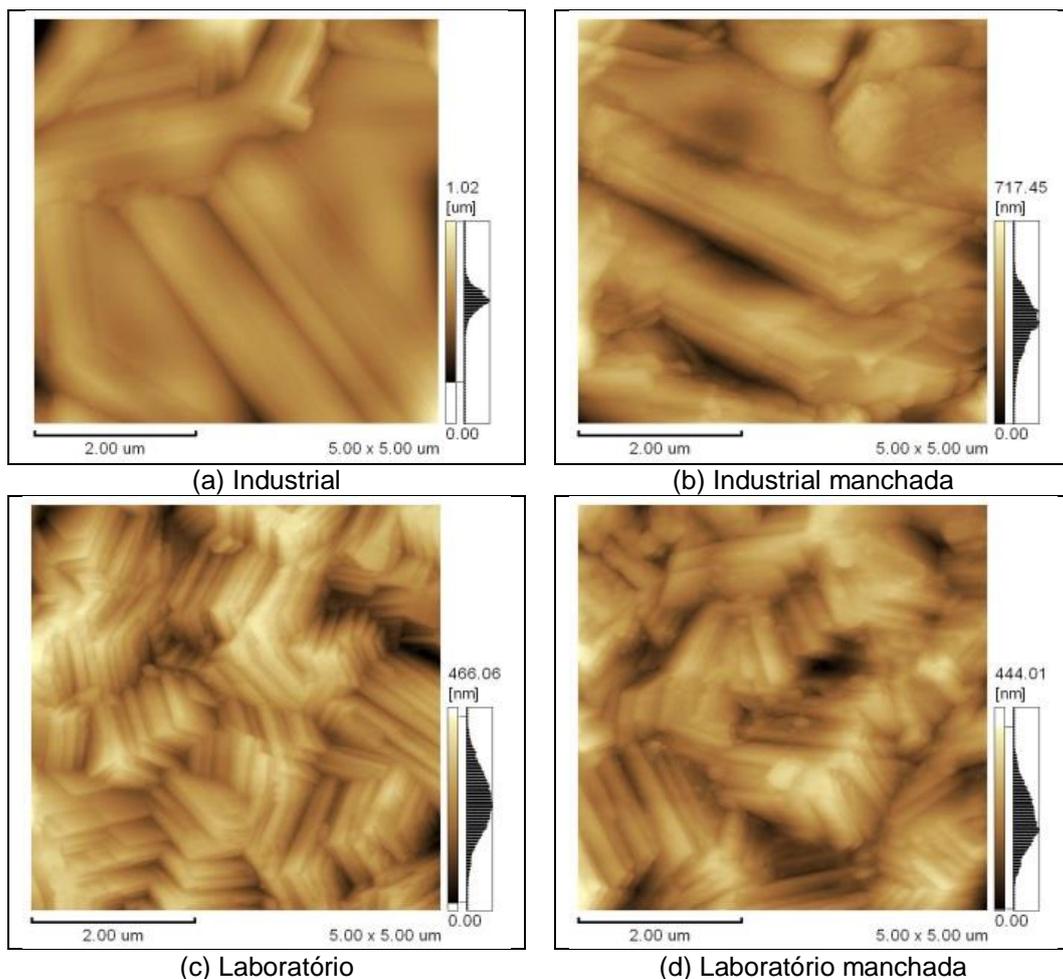
(b) Rq

(c) Rz

Figura 9 – Gráficos *Box-and-Whisker-Plot* para os parâmetros de rugosidade obtidos via MFA para as amostras do laboratório sem e com manchas.

Tabela 5. Valores de p para as amostras cujos parâmetros de rugosidade (nm) foram comparados.

Amostras	Ra	Rq	Rz
Laboratório x Laboratório manchada	0,03	0,03	0,62
Industrial x Industrial manchada	0,89	0,89	0,15



(a) Industrial

(b) Industrial manchada

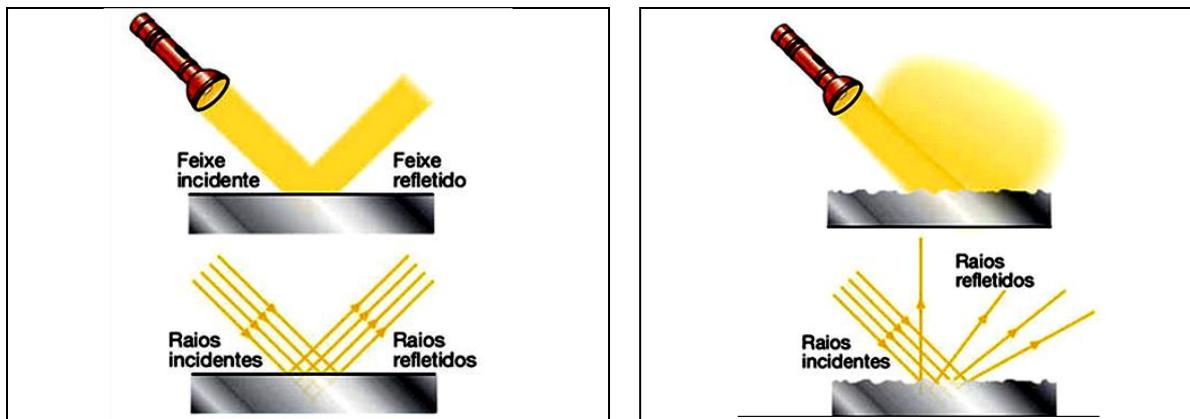
(c) Laboratório

(d) Laboratório manchada

Figura 10. Imagens representativas, obtidas via MFA, das amostras sem e com manchas.

Como as regiões com mancha tinham os parâmetros de rugosidade maiores do que as regiões sem mancha inferiu-se que nessas regiões a reflexão da luz era diferenciada, originando o forte impacto visual a olho desarmado. A reflexão da luz é um dos fenômenos mais comuns envolvendo a propagação da luz e ocorre quando a luz incide sobre a superfície de separação entre dois meios com propriedades distintas. A reflexibilidade é a tendência dos raios de voltarem para o mesmo meio de onde vieram.

Quando a luz incide sobre uma superfície separando dois meios, podem ocorrer dois fenômenos distintos: reflexão da luz e refração da luz. Parte da luz volta e se propaga no mesmo meio no qual a luz incide (a reflexão da luz). A outra parte da luz passa de um meio para o outro, se propagando nesse segundo. Esse último fenômeno (no qual a luz passa de um meio para o outro) recebe o nome de refração da luz. Os dois fenômenos ocorrem concomitantemente e pode haver predominância de um sobre o outro. Qual fenômeno predominará vai depender das condições da incidência e da natureza dos dois meios. Se a superfície de separação entre os dois meios for plana e polida (uma superfície regular) então um feixe incidente de raios luminosos paralelos corresponderá um feixe refletido de raios luminosos igualmente paralelos, figura 11a. A reflexão nesse caso será denominada de regular. Se a superfície de separação apresentar rugosidades a reflexão será difusa e a luz será espalhada em todas as direções, sendo o espalhamento tanto maior quanto maior a rugosidade. Materiais diferentes absorvem luz de maneiras distintas e por isso são vistos das mais variadas cores. Assim, as diferenças morfológicas dos cristais de zinco observadas nas regiões com mancha, mais rugosas, provavelmente produzem uma reflexão mais difusa da luz, dando a impressão do defeito quando observado com olho desarmado.



(a) Reflexão regular da luz (acontece em superfícies lisas e polidas)

(b) Difusão da luz (acontece em superfícies rugosas)

Figura 11 – Diagramas esquemáticos da reflexão regular e difusão da luz.

As manchas ocorrem nos locais onde o acúmulo do óleo é maior, um contra senso, visto que se pressupõe que a superfície galvanizada estaria protegida de contato com a atmosfera, o que não justificaria o processo corrosivo. Por outro lado, se um filme de óxido é formado na interface óleo/revestimento é porque condições termodinâmicas e cinéticas são favoráveis ao fenômeno. A hipótese mais provável para essa ocorrência é que existia um filme de água na interface óleo/zinco, gerando um processo corrosivo.

4 CONCLUSÃO

Foi possível simular e, com a utilização de técnicas e equipamentos adequados, caracterizar manchas na superfície de aços eletrolgalvanizados.

As análises via MEV-FEG permitiram verificar que o revestimento em regiões sem mancha apresentava cristais de zinco hexagonais, orientados aleatoriamente e com facetas com formato bem definido. Quando esse estava manchado, as facetas dos cristais de zinco estavam bastante irregulares, com o aspecto “serrilhado”, motivo pelo qual o relevo da superfície do revestimento ficou mais irregular do que nas amostras sem manchas. Em análises via EDS e GDOES das regiões com manchas foram observadas maiores concentrações dos elementos químicos C e O do que nas regiões sem manchas.

Análises dos parâmetros de rugosidade, via MFA, permitiram concluir que nas amostras eletrolgalvanizadas em laboratório, cuja superfície do substrato do aço foi previamente polida, as regiões com mancha apresentavam maior rugosidade do revestimento do que nas regiões sem mancha.

O emprego da microscopia de força atômica foi mais eficaz do que a perfilometria tradicional para evidenciar as diferenças entre as amostras. De um modo geral, foi verificado que quando as análises foram realizadas por perfilometria, foi possível diferenciar os parâmetros das amostras galvanizadas em laboratório (que tiveram o substrato metálico polido) com e sem manchas.

Esses resultados mostram que a formação de manchas em superfícies galvanizadas está associada a um processo de corrosão das bordas dos cristais de zinco eletrodepositados, o que faz com que nessas regiões a luz seja refletida de modo diferenciado das vizinhas, tornando as manchas perceptíveis a olho desarmado.

REFERÊNCIAS

- 1 HORSTMANN, D. - Faults in Hot Dip Galvanizing. Verlag Stahleisen GMBH. Düsseldorf, 1983.
- 2 BERGER, U. et alii. Surface Defects on Hot-Dip Metal Coated Steel Sheet. Verlag Stahleisen 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 PIMENTA, E. P. S.; CARNEIRO, R. A.; MOREIRA, J. G. Influência de Manchas no Revestimento de Zinco na Fosfatização, na Pintura e na Resistência à Corrosão do Aço Galvanizado Eletroliticamente. Conferência Sobre Tecnologia De Equipamentos - COTEQ. Salvador-BA, 2009.
- 6 PIMENTA, E. P. S.; ALVARENGA, E. A. Influência de Manchas na Superfície de Aços Galvanizados na Fosfatização, Pintura e Resistência à Corrosão. Contribuição Técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte-MG, 2009.
- 7 PIMENTA, E. P.; ALVARENGA, E. A. A. Influência de Manchas na Superfície da Camada de Zinco na Fosfatização, Pintura e Resistência à Corrosão de Aços Galvanizados. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração v.6, n.4, abr.-jun., 2010, p.245-251.

- 8 Norma ISO 16962 – Surface Chemical Analysis – Analysis of Zinc and/or Aluminum Metallic Coatings by Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, International Organization for Standardization, 2005.