

2. Processos de Revestimento e Tratamentos de Superfície	
GalvInfoNote	Transmitindo Resistência à Mancha de Estocagem
2.10	
Rev 1.2jan 2011	

Introdução

As superfícies de chapas de aço revestidas com zinco ou liga de zinco podem ser tratadas com a utilização de um ou vários outros métodos. **Esta GalvInfoNote fala sobre tratamentos de superfícies utilizados para transmitir resistência à mancha de estocagem.** Outros tratamentos são utilizados por outros motivos, a saber:

- Melhorar a uniformidade da aparência (consulte GalvInfoNote 2.8)
- Transmitir resistência à mancha de estocagem (consulte GalvInfoNote 2.10)
- Preparando o galvanizado para pintura externa (consulte GalvInfoNote 2.11)
- Pré-tratamento para chapa com revestimento metálico (consulte GalvInfoNote 2.12)
- Tratamentos para resistência contra marcas de manuseio e impressões digitais (consulte GalvInfoNote 2.13)

Embora os tratamentos contra mancha de estocagem sejam sempre realizados diretamente na linha de processo por imersão a quente após o revestimento metálico ter sido aplicado, alguns tratamentos listados acima podem também ser realizados em instalações/linhas de processo separadas, ou em campo.

Há vários tratamentos de superfície disponíveis para melhorar a resistência à mancha de estocagem. Primeiramente, a razão para a formação da mancha é explicada.

Mancha de Estocagem

A mancha de estocagem é um produto de corrosão que às vezes também pode se apresentar como um depósito de cor preta ou cinza na superfície. Já que a forma mais comum de descoloração é de cor branca, a mancha de estocagem é normalmente chamada de **ferrugem branca**. Ela pode ocorrer quando as chapas de aço galvanizado que estão em contato próximo (em uma bobina ou empilhados em lotes/feixes) são molhadas, tanto devida a invasão de água quanto pela condensação da umidade do ar preso entre as chapas. A descoloração se deve aos produtos de corrosão que se formam após o zinco reagir com a umidade na falta de circulação de ar livre. Consulte a GalvInfoNote 3.2 para mais informações sobre a mancha.

Inicialmente, a ferrugem branca em galvanizados é um hidróxido de zinco que depois se transforma em óxido de zinco quando deixado para secar em ambiente aberto. A ferrugem branca dentro de uma bobina ou pilha úmida ficará preta se não for cuidada. Quando a mancha de estocagem em galvanizados se torna preta, isso normalmente significa que o ferro se tornou parte do produto de corrosão. Quando há presença de ferro, isso significa que foi consumida uma quantidade de zinco suficiente para expor o substrato de aço, e o zinco remanescente tem pouco valor de proteção, se houver.

A mancha que se forma em *galvanneal* danificado pela água é de uma cor que varia entre o cinza e o preto, devido ao ferro no revestimento. Consulte a GalvInfoNote 3.3 para mais informações sobre manchas em *galvanneal*. Os produtos de corrosão que se formam nos revestimentos de zinco-alumínio danificados por água frequentemente apresentam uma cor que varia entre o cinza e o preto – resultado da formação de hidróxido de alumínio hidratado.

Tratamentos Químicos - Base de Cromato

Para reduzir a probabilidade de que chapas de aço com revestimento metálico venham a acumular manchas de estocagem, a prática por muitos anos tem sido tratá-las com uma solução aquosa de ácido crômico, sais de cromo e ácidos minerais para produzir um fino filme de revestimento na superfície. A solução dissolve uma quantidade muito pequena do metal de revestimento e forma um filme protetor contendo cromo complexo e compostos metálicos. Tratamentos a base de cromo contêm cromo em dois estados de valência, trivalentes (Cr^{+3}), e hexavalentes (Cr^{+6}). A presença de Cr^{+6} designa tais tratamentos como "cromatos" passivados. O mecanismo de formação de um revestimento a base de cromato é um processo de dissolução e precipitação semelhante ao que ocorre durante a fosfatização. A espessura e cor dos revestimentos a base de cromato dependem principalmente do tempo de imersão, do pH e da concentração de cromado. Eles são normalmente aplicados em camadas tão finas que eles são praticamente invisíveis. Revestimentos a base de cromato mais espessos podem ter uma aparência amarelada ou esverdeada e podem ter até 0.6 μm de espessura. O conteúdo total de cromo num revestimento normal e invisível é normalmente entre 1-2 mg/ft^2 , sendo menos da metade de cromo hexavalente, em um complexo de óxidos e sais metálicos.

A proteção do zinco é alcançada através de efeitos de passivação e barreiras. O óxido de cromo complexo atua como uma barreira enquanto o cromo hexavalente contido no filme serve para repassivar o metal exposto. A água que entra em contato com o filme dissolve o cromo hexavalente, formando a solução de cromato, que então forma um novo filme de passivação na superfície. Este é o motivo da habilidade de “autorrecuperação” dos filmes de passivação de cromato. Este atributo de autorregeneração é limitado em condições úmidas. O resultado é que os filmes de passivação de cromato não impedem formações eventuais de ferrugem branca se água é deixada entre as superfícies de contato. Porém, em todo caso, mesmo quando a chapa é mantida seca, Cr⁺⁶ eventualmente oxida para Cr⁺³.

Normalmente, os filmes de passivação de cromato não são considerados pintáveis sem a utilização de procedimentos de remoção extremos. Além disso, eles não podem ser tratados eficientemente com fosfato.

Qualquer tipo de passivação por cromo interfere negativamente na soldabilidade por ponto de chapas galvanizadas. O cromo “envenena” os eletrodos de cobre, amaciando-os e reduzindo o tempo vida útil de suas pontas. Por este motivo, quase todas as chapas galvanizadas a serem fabricadas que utilizam equipamento automático de solda por pontos são solicitadas e produzidas sem serem tratadas quimicamente (não passivadas).

Devido a preocupações com a saúde, segurança e meio ambiente, a utilização de cromo hexavalente está sendo descontinuadaⁱⁱ. Este movimento começou com a Diretiva RoHS da União Européia para eliminar o cromo hexavalente e outras substâncias de praticamente todos os novos equipamentos eletrônicos e elétricos a partir de 1 de julho de 2006. Esta regulamentação está sendo utilizada como modelo em muitos outros países. É importante observar que essas regulamentações não proíbem a utilização de cromo; em vez disso, elas proíbem a utilização de cromo no estado hexavalente². A utilização de cromo em outros estados de valência, como Cr⁺³, é aceitável. Como resultado, o desenvolvimento de passivadores para substituir o cromato está evoluindo em duas direções: produtos contendo cromo trivalente (Cr⁺³), ou produtos totalmente livres de cromo.

Tratamentos de Passivação com Cromo Trivalente

A utilização de produtos com cromo trivalente permite a retenção de algumas vantagens dos sistemas a base de cromo, mas evitando a utilização de tratamentos com cromo hexavalente². Estes produtos estão em uso há muitas décadas e são mais baratos do que passivadores que não são a base de cromo. É difícil obter todos os benefícios do cromato com o Cr trivalente, então ele precisa ser aplicado com um peso de revestimento maior para conseguir o mesmo nível de proteção contra corrosão do anterior. Tratamentos trivalentes podem ser aplicados com sucesso tanto em sistemas de aplicação *chemcoater* quanto de imersão/secagem. Muitos desses tratamentos são pintáveis.

Tratamentos de Passivação Livres de Cromo

Revestimentos livres de cromo são fabricados tanto a partir de materiais orgânicos quanto inorgânicos, que contêm espécies iônicas diferentes, incluindo molibdatos, tungstatos, vanadatos, titanatos e fluoretos. Embora eles possam ser aplicados utilizando unidades de imersão/secagem e *chemcoaters*, descobriu-se que seus parâmetros de aplicação são mais difíceis quando comparados com os dos sistemas Cr⁺⁶ e que o peso do revestimento precisa ser muito alto, em torno de 30mg/ft². Os ensaios de corrosão colocam os revestimentos livres de cromo em posição favorável quando comparados aos sistemas hexavalentes, com excelente conformabilidade. A pintabilidade, porém, é similar à passivação com cromato.

Outros produtos sem cromo foram desenvolvidos para substituir revestimentos acrílicos contendo Cr⁺⁶. Revestimentos acrílicos espessos são utilizados em chapas revestidas com zinco e alumínio-zinco, não só como passivadores, mas também como filmes protetores transparentes, para evitar as marcas de manuseio e para manter as chapas mais brilhantes por um período mais longo. A espessura é muito grande, em torno de 250 mg/ft², e é aplicada através de um processo de aderência de carepa na superfície dos cilindros de laminação, em temperatura ambiente. A pintabilidade é melhor, quando comparada a tratamentos com base em cromo hexavalente.

É Passivado?

Às vezes, em campo, é necessário descobrir se a chapa revestida foi passivada. Na maioria dos casos, não é possível determinar isso visualmente. Há uma variedade de métodos para a detecção da passivação.

- A passivação da superfície pode ser rapidamente avaliada com 5% de ácido clorídrico. Uma gota irá “efervescer” nas superfícies de zinco não passivadas, mas mostra pequena reação em zinco passivado.
- A quantidade de cromo na superfície sempre pode ser testada por meio de decapagem química e análise laboratorial, mas o padrão da indústria é utilizar fluorescência de raio-x; por exemplo, o Cianflone PortSpec.

- A análise da presença de cromato pode também ser realizada colocando uma gota de solução difenilcarbohidrazida na superfície da chapa e observando se há uma mudança de cor ou não. Se a gota se mantiver limpa, não há cromo hexavalente presente. Este teste está descrito em ASTM D6492 – Detecção de Cromo Hexavalente em Aço Revestido com Zinco e Liga de Zinco/Alumínio, disponível em www.astm.org.
- Outro método rápido de descobrir se a chapa galvanizada foi passivada, com tratamento com cromo ou sem cromo, é utilizar um teste de condensação de umidade simples. Coloque um quadrado de 4" [100 mm] de chapa galvanizada como tampa de um béquer contendo água a 140°F [60°C] e o deixe por 15 minutos. Se o lado de baixo permanecer brilhante, a chapa foi passivada. Se ficar manchado em qualquer grau, a chapa não foi passivada.

Óleos

Uma alternativa ao uso de tratamentos de passivação é aplicar óleo em superfícies de chapa. Óleos especialmente formulados são utilizados, que contêm inibidores de ferrugem e que são normalmente produtos polares projetados para serem muito bem absorvidos por superfícies de metal. Eles são eficientes em fornecer proteção contra ferrugem por umidade devido à sua habilidade de evitar que a umidade condense entre as camadas de uma bobina ou chapas em feixes. Eles não são eficientes, contudo, na prevenção de penetração de água em grandes volumes, como chuvas entre camadas.

Os óleos ainda possuem o benefício de serem facilmente limpos em uma linha de pintura, então um pouco de proteção temporária pode ser oferecida à chapa com revestimento metálico sem o risco de contaminar as substâncias químicas de limpeza e pré-tratamento com cromo. Para proteção adicional e/ou para auxílio na lubrificação durante a formatação, chapas passivadas podem também ser lubrificadas.

Uma fonte para informações adicionais sobre tratamentos de proteção de superfície contra mancha de estocagem aplicados por laminadores pode ser encontrada no Anexo X2 da ASTM A924/A924M – Especificação sobre Requisitos Gerais para Chapas de Aço com Revestimento Metálico através de Processo por Imersão a Quente, disponível em www.astm.org.

ⁱZhang, Xiaoge Gregory: Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Plenum Press, New York, 1996, pp. 16-17.

ⁱⁱCape, Tom, et al: Non-Hexavalent Chromium Coating Technologies for Galvanized Steel, Galvanizers Association Conference, Montreal, QC, 2007

Copyright 2011 – IZA

Isenção de Responsabilidade:

Artigos, relatórios de pesquisas e dados técnicos são fornecidos apenas para fins informativos. Embora os editores esforcem-se para fornecer informações precisas e atuais, a Associação Internacional do Zinco não abona os resultados das pesquisas e informações relatadas neste comunicado e se isenta de toda e qualquer responsabilidade por danos resultantes da confiança nos resultados relatados ou outras informações contidas neste comunicado, incluindo, mas não limitando a, danos acidentais ou consequentes.