

2. Processos de Revestimento e Tratamentos de Superfície**GalvInfoNote****Flor de Zinco em Chapa de Aço Galvanizado por imersão a quente****2.6**

Rev 1.3 ago 2011

Introdução

Por muitos anos, artigos galvanizados produzidos através de técnicas de revestimento por imersão a quente foram identificados pela aparência brilhosa característica. Em alguns casos, isso ainda é verdade. Entretanto, devido a mudanças nos processos de refinamento de zinco, no processo de galvanização e na demanda do mercado, nem todas as chapas de aço galvanizadas por imersão a quente possuem flores de zinco visíveis. A explicação para isso é dada posteriormente nesta GalvInfoNote.

O que é uma Flor de zinco?

O dicionário define “flor de zinco” como um objeto brilhante. Quando a palavra flor de zinco é utilizada para descrever a aparência de uma superfície de chapa de aço galvanizada, isso significa o padrão em forma de flocos de neve ou de estrela que é visível a olho nu. A Figura 1, aumentada em 10 vezes, mostra os detalhes de um típico padrão de flor de zinco em um revestimento galvanizado.

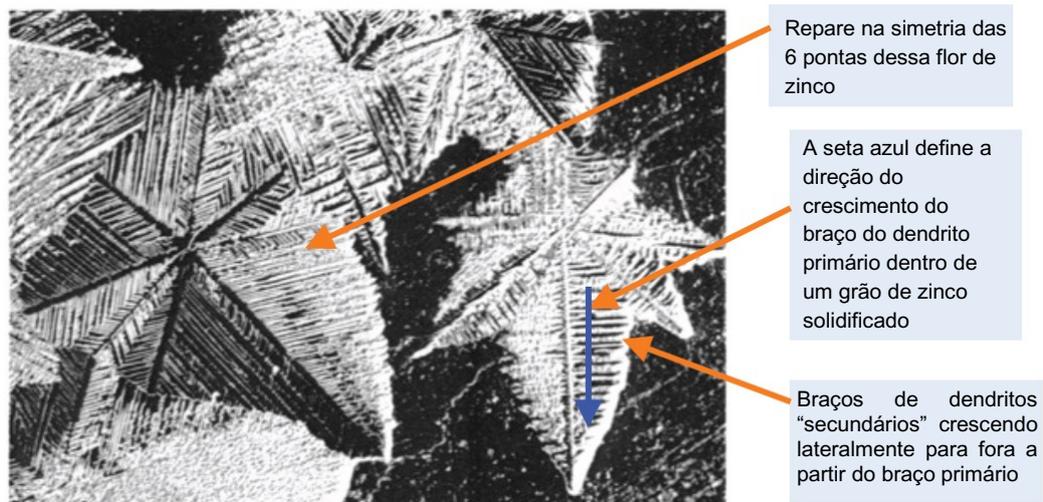


Fig. 1 A estrutura de flor de zinco em um revestimento galvanizado por imersão a quente.

As características mostradas aqui englobam um número de fenômenos metalurgicamente complexos. Esta GalvInfoNote explica por que essas características estão presentes.

O Processo de Solidificação

As flores de zinco se desenvolvem quando o zinco fundido aderente à chapa de aço é resfriado abaixo do ponto de fusão do zinco, que é aproximadamente 787°F [419°C]. A essa temperatura, os átomos aleatoriamente organizados no zinco líquido começam a se posicionar em um alinhamento muito organizado. Isso acontece em muitos locais aleatórios no revestimento de zinco fundido. A transformação de um alinhamento desordenado de átomos (estado líquido) em um alinhamento ordenado é o processo de solidificação ou cristalização. As pequenas regiões solidificantes do zinco fundido são definidas como “grãos” (consulte barra lateral). À medida que átomos individuais no zinco fundido se ligam a um grão de solidificação (causando o crescimento do grão), eles o fazem de maneira organizada e formam uma ordem distinta, ou cristal. No caso do zinco, os cristais se formam com simetria hexagonal (seis pontas). À medida que os grãos de zinco sólidos aumentam, os átomos individuais de zinco se organizam em uma simetria hexagonal da flor de zinco final, muitas vezes visível. Quando o revestimento está completamente solidificado, as flores de zinco individuais definem grãos de zinco individuais.

A “Nucleação” é o termo utilizado para definir o processo de transformação de átomos de metal fundido arranjados aleatoriamente numa pequena e organizada formação de átomos nos cristais de “semente” durante o estágio inicial de solidificação. Um alto índice de nucleação durante o processo de congelamento tende a causar a formação de um grande número de pequenos grãos na estrutura solidificada final, enquanto um baixo índice tende a favorecer o crescimento em grãos maiores.

Crescimento Dendrítico

Há outro aspecto do processo de solidificação que leva ao padrão de flocos de neve no revestimento galvanizado, que é o crescimento “dendrítico” (no sentido de “em forma de árvore”). O crescimento dendrítico faz com que os grãos individuais em crescimento (solidificantes) passem a crescer no material fundido (o revestimento de zinco) com uma borda arredondada distinta. Um braço “primário” do dendrito está identificado na Figura 1. Há braços de dendritos secundários que crescem lateralmente, se afastando dos braços de dendritos “primários”.

O crescimento dendrítico dos grãos durante a solidificação de metais é muito comum. A razão pela qual esses dendritos são prontamente visíveis em um revestimento galvanizado é que vemos, basicamente, uma versão bidimensional de uma estrutura de grão solidificada e dendrítica, conforme ela foi fundida. Lembre-se que o revestimento tem menos de 0,001 pol. (25 nm) de espessura, consideravelmente menor que o diâmetro de uma flor de zinco. Em outros metais (substrato de aço, por exemplo), a estrutura de grãos dendrítica tridimensional original é subsequentemente quebrada em grãos muito menores, mais equiaxiais. Isto ocorre devido aos efeitos de laminação a quente (por exemplo, uma laminação de placa de aço com 9 polegadas [230mm] de espessura foi reduzida para uma chapa de aço com menos de 0,050 polegadas [1.3 mm] de espessura), laminação a frio e recristalização durante o processo de recozimento da chapa.

O índice de crescimento de braços de dendritos durante a solidificação de um revestimento galvanizado compete com o índice de nucleação de novos grãos no zinco fundido. Este processo determina o tamanho final da estrutura completamente solidificada. No caso da Figura 1, que é um revestimento galvanizado com um padrão de flor de zinco grande e definido, o índice de crescimento de dendritos dominou o processo de solidificação, levando a um pequeno número de grandes flores de zinco. Uma característica de tais flores de zinco é que elas são mais espessas no centro e mais finas nas bordas, ou no limite dos grãos. Os limites dos grãos podem ser considerados “deprimidos” e são difíceis de alisar em sessão de laminação de acabamento e encruamento superficial subsequente. Revestimentos galvanizados com pequenas flores de zinco geralmente possuem menos bordas de grãos deprimidas e podem ser alisadas mais facilmente pelo processo de laminação de acabamento e encruamento superficial.

O Efeito da Química do Banho de Zinco

Granulações

Metais, assim como muitos sólidos na natureza, possuem uma estrutura de “grão” ou cristal. Por exemplo, a chapa de aço por baixo do revestimento galvanizado consiste de muitos pequenos grãos de liga de ferro-carbono (aço). Os grãos individuais de aço são muito pequenos comparados aos de zinco no revestimento de zinco e são “colados” uns aos outros por forças de ligação atômicas.

Pense nisso como “grãos de areia” numa pedra de arenito. O tamanho dos grãos individuais de areia podem ser maiores do que os grãos na chapa de aço, mas esta analogia permite que o conceito da estrutura de grão seja visualizado.

A natureza e índice de crescimento dendrítico durante o processo de solidificação é afetado pela presença de outros elementos metálicos no metal fundido. Eles podem ser elementos de liga adicionados intencionalmente ou impurezas. No caso de revestimentos de galvanização em chapas de aço, a razão mais comum para o padrão de crescimento dendrítico bem definido é a presença de chumbo no revestimento. Há muito se acreditou que a razão pela qual o chumbo causava flores de zinco grandes era que ele reduzia o número de locais de nucleação. Em pesquisa realizada no final dos anos 90ⁱ, foi proposto que a presença de chumbo diminuía a energia interfacial sólida/líquida em revestimentos solidificantes. Isso leva a um aumento na velocidade do crescimento de dendritos, resultando em flores de zinco grandes. Os precipitados de chumbo na superfície do revestimento e a distribuição variada de partículas de chumbo pela superfície definem a aparência ótica (flores de zinco opacas vs. brilhantes).

O chumbo é uma impureza comum no zinco. Anteriormente, o método mais comum para a produção de zinco envolvia fundição, destilação e condensação. O chumbo é um metal comum, encontrado em minérios contendo zinco e esse processo de refinamento considerava o chumbo como uma impureza do zinco. Nos princípios da galvanização, o chumbo esteve quase sempre presente no zinco e era comum ver o padrão de flor de zinco. Revestimentos galvanizados em aços se tornaram identificáveis pelas flores de zinco. Basicamente, todos os revestimentos galvanizados por imersão a quente possuíam uma aparência de flor de zinco. *Se a flor de zinco não fosse visível, os usuários "saberiam" que o aço não tinha sido galvanizado.*

Os primeiros revestimentos galvanizados continham 1% de chumbo. Durante os últimos 40 anos, a presença de níveis tão altos não era comum em revestimentos galvanizados em chapas de aço, pelo menos não na América do Norte, Europa e Japão. Concentrações normais de chumbo (onde eram utilizados intencionalmente) na maioria das chapas galvanizadas feitas durante esta época eram menos de 0,15%, geralmente mais baixos, entre 0,03 e 0,05%. Mesmo essa baixa quantidade de chumbo, ainda é suficiente para desenvolver comportamento de crescimento dendrítico durante o processo de solidificação. Atualmente, um nível comum de chumbo no banho de revestimento em linhas onde o produto requer bom desenvolvimento de padrões de flor de zinco se encontra na faixa entre 0,05 e 0,10% de chumbo.

Como agora há preocupações ambientais sobre a utilização do chumbo, alguns fabricantes de chapas galvanizadas estabeleceram, em suas linhas antigas ou de baixa velocidade, práticas que utilizam zinco livre de chumbo, onde uma pequena quantidade de antimônio é adicionada ao banho do revestimento de zinco. O antimônio influencia a formação de flores de zinco, de modo semelhante ao chumbo. O resultado final é um revestimento liso e visivelmente com flores de zinco. Comumente, a quantidade de antimônio no banho de revestimento é entre 0,03 e 0,10%.

Para obter revestimentos mais lisos com zinco contendo chumbo, é possível suprimir o crescimento de flores de zinco na chapa através do rápido resfriamento do revestimento. Isso é feito através de um dispositivo minimizador de flor de zinco acima do banho de zinco. Estes dispositivos direcionam o vapor ou pó de zinco até a superfície para congelamento rápido do zinco e manter as flores de zinco pequenas. Tal tecnologia não é necessária em caso de zinco livre de chumbo, pelas razões explicadas na próxima seção.

Revestimentos sem Flor de Zinco

Recentemente, a produção de zinco a partir de minérios contendo zinco mudou para um método de recuperação eletrolítica. Neste método de produção de zinco, o zinco refinado é muito puro, com a exclusão do chumbo. Essa mudança ocorreu quando muitos usuários de chapas galvanizadas, especialmente os que desejavam um acabamento de alta qualidade após a pintura, tais como as indústrias automotivas e de eletrodomésticos, precisavam de um revestimento sem flor de zinco. Remover o chumbo deu a eles o produto que eles desejavam. A quantidade de chumbo no revestimento para *revestimentos livres de chumbo* é menor do que 0,01%, e normalmente menos que 0,005%.

Revestimentos livres de chumbo ainda possuem um padrão granulado que é, na melhor das hipóteses, quase invisível a olho nu. Normalmente, as flores de zinco possuem cerca de 0,5 mm de diâmetro e são claramente visíveis quando aumentadas em 5 ou 10 vezes. No entanto, os grãos não crescem mais de maneira dendrítica, mas de maneira celular. Essencialmente, os grãos de zinco nucleiam na superfície do aço e crescem para fora, em direção à superfície livre. A falta de chumbo remove a força de direcionamento para o crescimento no plano da chapa, prevenindo a formação de grandes flores de zinco. O crescimento rápido de flor de zinco não ocorre e a falta de chumbo resulta num revestimento aparentemente uniforme e brilhante. As depressões de limite dos grãos, para todos os efeitos, não existe em revestimentos livres de chumbo.

Este revestimento sem flor de zinco, quando combinado com o processo de laminação de acabamento e encruamento superficial feito pelo fabricante da chapa galvanizada, pode ser feito de modo a ficar consideravelmente liso. As grandes depressões nos limites dos grãos e relevos na superfície de um revestimento com flores de zinco não estão presentes. O revestimento pode então ser pintado com um acabamento muito liso.

Uma vantagem adicional da produção de revestimento galvanizado livre de chumbo é que ele não é suscetível a um problema conhecido como falha de aderência retardada. Este é um mecanismo de falha do revestimento, ocorrendo principalmente em ambientes úmidos, relacionado ao fato de que o chumbo se concentra nos limites das flores de zinco e permite a formação de pequenas células corrosivas.

Outra característica das pequenas flores de zinco encontradas em revestimentos livres de chumbo é que a aparência metálica e brilhante do revestimento é muito uniforme, ao contrário da aparência dos revestimentos de zinco contendo chumbo, com flores de zinco grandes, onde o brilho é diferente em cada uma, dando à chapa uma aparência desuniforme.

Porque o Chumbo Ainda é Utilizado em Algumas Linhas de Galvanização?

A fabricação de revestimentos sem flor de zinco, livre de chumbo (ou antimônio), não é tão fácil. A razão está relacionada à influência desses materiais, mesmo que em pequenas quantidades, na viscosidade do zinco fundido. É difícil evitar pequenas curvaturas e ondulações no revestimento de zinco quando o chumbo/antimônio não está presente no zinco fundido, devido ao seu alto grau de viscosidade. Quanto mais espesso for o revestimento, maior será sua tendência de formar curvaturas e ondulações durante a solidificação. Felizmente, as indústrias automotivas e de eletrodomésticos precisam somente de revestimentos relativamente finos (normalmente entre 60 e 80 g/m²/lado) de zinco para obter o nível de resistência à corrosão que seus clientes demandam. Além disso, os produtos utilizados por essas indústrias são feitos em linhas de alta velocidade e relativamente novas, ou linhas antigas que foram reformadas para permitir uma produção em alta velocidade. A combinação de altas velocidades de processamento e baixo peso de revestimentos permite que os produtores utilizem banhos de revestimentos livres de chumbo, evitando o desenvolvimento de flores de zinco, e ainda realizando um revestimento livre de ondulações. A tecnologia e práticas mais modernas de secagem a gás também ajudaram na produção de revestimentos mais lisos.

Se o usuário final exige uma massa de revestimento mais pesada (100 g/m²/lado ou maior), há a tendência de que o revestimento, quando aplicado em banho livre de chumbo, venha a desenvolver curvaturas e ondulações muito visíveis. O resultado é que a superfície não fica lisa e o revestimento é composto por regiões espessas e finas em locais específicos. Esta tendência a ondulações aumenta em velocidades de linha baixas (<75 metros/minuto). Linhas mais antigas de revestimento de velocidade baixa projetadas para processar chapas de calibres pesados, além daquelas utilizadas para produtos de revestimento pesado (mais pesados que 275 g/m² ou G90), ainda apresentam alguma quantidade de chumbo no banho do revestimento para melhorias na uniformidade do revestimento final. Normalmente, a concentração de chumbo no banho de zinco é entre 0,05 e 0,10%. A adição de antimônio, entre 0,03 e 0,10%, proporciona o mesmo efeito.

O resultado líquido é que o produto final de muitas linhas ainda possui um padrão de flor de zinco visível. Isso atende às necessidades do mercado, já que várias indústrias, especialmente aquelas que utilizam chapas galvanizadas cruas (sem pintura), ainda querem o grande, brilhante e reflexivo padrão de flor de zinco.

Especificando o Tamanho da Flor de Zinco

Os usuários geralmente perguntam se há especificações que regulam o tamanho (diâmetro) das flores de zinco de galvanizados. Infelizmente, não há especificações quantitativas que regulem esta característica de chapas galvanizadas. O tamanho das flores de zinco pode ser afetado não só pela química do zinco e velocidade de resfriamento, mas também por outros fatores, tais como a rugosidade do substrato. Controlar a formação de flores de zinco de modo consistente até um tamanho específico, para então verificar sua conformidade, seria uma tarefa extremamente difícil. Por isso, a terminologia para tamanhos de flores de zinco é qualitativa. Ela é definida na ASTM A653/A653M, Especificação para Chapas de Aço, Revestidas com Zinco (Galvanizado), conforme o seguinte:

- Flores de zinco normais – chapas de aço zincadas com uma estrutura de cristal de zinco multifacetada visível. A velocidade de resfriamento não é controlada, o que produz um tamanho de grão variável.

- Flores de zinco minimizadas – chapas de aço zincadas cujo padrão de grãos é visível a olho nu e é geralmente menor e menos distinto do que os padrões visíveis em flores de zinco normais. O crescimento de cristal de zinco é contido por técnicas de produção especiais ou é inibido pela combinação de substâncias químicas no banho de revestimento, além do resfriamento.
- Livres de flor de zinco – chapas de aço zincadas com um acabamento uniforme, nas quais as irregularidades da superfície criadas pela formação de flores de zinco não são visíveis a olho nu. O acabamento é produzido por uma combinação de substâncias químicas no banho de revestimento, ou resfriamento, ou ambos.

Na falta de especificações para o tamanho de flores de zinco em chapas galvanizadas, as Figuras 2, 3, 4, e 5 são classificações de tamanhos sugeridas, fornecidas pelo GalvInfo Center. Enquanto produtos livres de flor de zinco são resultantes de exigências para zinco livre de chumbo, que são preferidos por muitos usuários finais, outros usuários ainda preferem chapas galvanizadas com flores de zinco visíveis. Tendo em mente que não é possível, de modo geral, fazer pedidos por tamanho de flor de zinco e que os produtos com flores de zinco não estão disponíveis em todas as regiões do mundo, as fotos nas Figuras 2 até 5 ilustram o que pode ainda ser obtido de produtores em algumas partes do mundo.

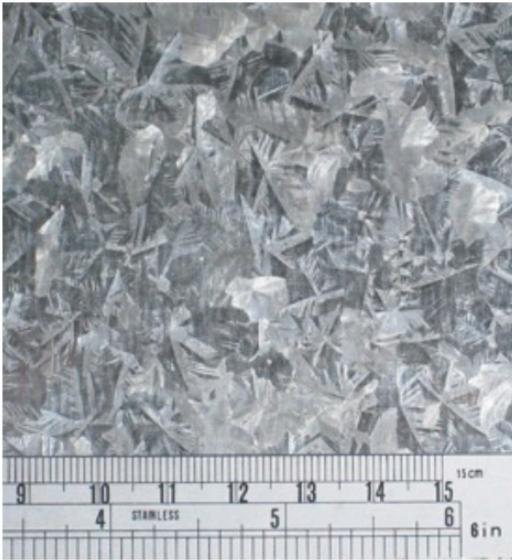


Fig. 2 Grande – Flor de zinco de ≥ 15 mm de lado a lado

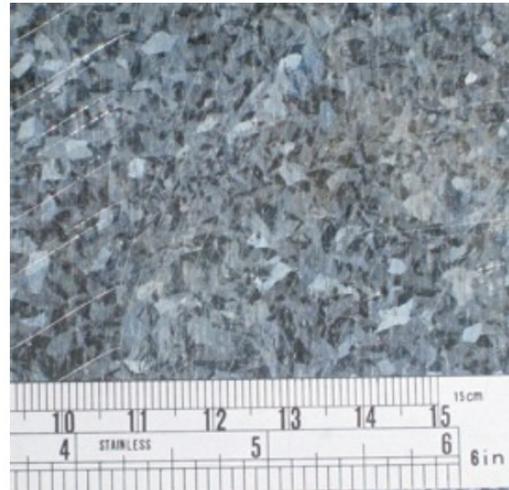


Fig. 3 Média – Flor de zinco de até 10 mm de lado a lado

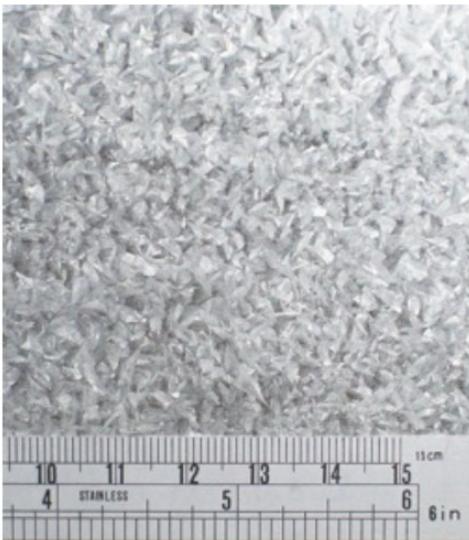


Fig. 4 Pequena – Flor de zinco de até 5 mm de lado a lado

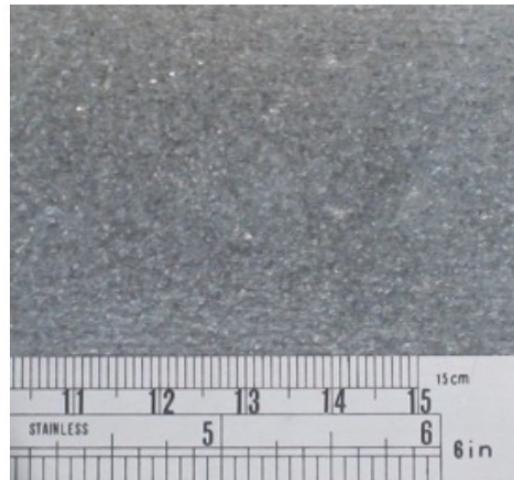


Fig. 5 Livres de Flor de zinco – Flor de zinco ≤ 0.5 mm de lado a lado

Resumo

A flor de zinco em chapas de aço galvanizadas por imersão a quente tem sido sua característica mais básica de identificação por muitos anos. A demanda por revestimentos livres de chumbo e produtos muito lisos resultou no tamanho da flor de zinco, que foi sendo diminuído por muitos produtores, até não ser mais visível a olho nu. Este foi e, para alguns segmentos de mercado, ainda é motivo de preocupação, mas gradativamente os usuários de chapas galvanizadas têm se habituado a um produto que não possui flores de zinco grandes e facilmente visíveis. Embora no futuro talvez não haja demandas por flores de zinco visíveis, ainda há consumidores atualmente que desejam utilizar galvanizados com flores de zinco em seus produtos.

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 de 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.

ⁱ J. Strutzenberger, J. Federl: *Metall. Trans. A*, 1998, vol. 29A' pp. 631-646