

CENTRO UNIVERSITÁRIO DO SUL DE MINAS
ENGENHARIA MECÂNICA
GUILHERME DE ALMEIDA NOVAIS

N. CLASS.	M620.11223
GUTTER	N936 m
ANO/EDIÇÃO	2013

O MÉTODO DE ZINCAGEM POR IMERSÃO A QUENTE NÃO-CONTÍNUO

Varginha
2013

FEPESMIG

GUILHERME DE ALMEIDA NOVAIS

O MÉTODO DE ZINCAGEM POR IMERSÃO A QUENTE NÃO-CONTÍNUO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Mecânica do centro Universitário do Sul de Minas – UNIS/MG como requisito para obtenção de graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Me. Luis Carlos Vieira Guedes

**Varginha
2013**

GUILHERME DE ALMEIDA NOVAIS

O MÉTODO DE ZINCAGEM POR IMERSÃO A QUENTE NÃO-CONTÍNUO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de engenharia mecânica do Centro Universitário do Sul de Minas – UNIS/MG, como pré-requisito para obtenção de grau de bacharel pela Banca Examinadora composta pelos membros:

Aprovado em / /

Prof. Me. Luis Carlos Vieira Guedes

OBS:

Dedico o presente trabalho de conclusão de curso aos meus pais e familiares, aos professores do Grupo Unis, aos colegas de curso, e a todos que contribuíram de alguma forma para realização do mesmo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração esquemática do mecanismo de proteção por barreira de revestimento de zinco.....	17
Figura 2 - Ilustração esquemática do mecanismo de proteção catódica de revestimento de zinco.....	18
Figura 3 – Etapas do Processo de Zincagem por imersão a quente.....	21
Figura 4 - Espessura da camada de zinco em função da temperatura do banho para diferentes tempos de imersão	24
Figura 5 - Microestrutura da camada de zincagem em função da temperatura, tempo de imersão de 5 minutos.....	25
Figura 6 – Espessura da camada liga ferro/zinco em função do tempo de imersão	26
Figura 7 - Espessura da camada de zinco em função do tempo de imersão, em temperatura Não conhecida. Amostra a) tamanho de grão do substrato de 15 μ m; amostra b) tamanho de grão do substrato de 85 μ m.....	27

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Taxa de corrosão média do zinco em diferentes tipos de atmosfera, obtidas em ensaios de dois anos de duração 16
- Tabela 2** - Camadas de zinco formadas de acordo com a variação de temperatura 25

RESUMO

A corrosão deteriora e modifica as propriedades e características dos materiais metálicos, portanto há a necessidade de proteção para estes materiais. Este trabalho apresenta o Método de zincagem por imersão a quente não-contínuo e tem como objetivo identificar quais as possíveis causas de não-conformidades de revestimentos de zinco, obtidos pela zincagem por imersão a quente não-contínuo. A zincagem por imersão a quente é o método mais eficiente em termos de custos e de meio ambiente como proteção de materiais ferrosos contra corrosão. Ajuda a poupar recursos naturais como: minério de ferro e energia, prolongando a vida útil dos produtos que utilizam esta proteção, contribuindo economicamente sobre o investimento do capital no material. O estudo conclui que testes de corrosão devem ser empregados para a detecção precoce das não-conformidades dos materiais afim de que seja possível verificar a existência dos recobrimentos metálicos.

Palavras-chave: Corrosão. Revestimento. Zincagem por imersão a quente.

ABSTRACT

The corrosion deteriorates and modifies the properties and characteristics of metal material, so there is the need to protect these materials. This paper presents the method of hot dip galvanizing non-continuous and aims to identify the possible causes of nonconformities of zinc coatings, obtained by hot-dip galvanizing non-continuous. The hot dip galvanizing is the most efficient in terms of cost and the environment as protection against corrosion of ferrous materials. Helps to save natural resources such as iron ore and energy, extending the life of products using this protection, economic support for capital investment in the material. The study concludes that corrosion tests should be used for early detection of non-compliance of the materials in order that you can verify the existence of metallic coatings.

Keywords: Corrosion. Coating. Hot dip galvanizing .

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	09
2 CORROSÃO	11
3 REVESTIMENTOS METÁLICOS.....	15
3.1 Revestimentos para proteção contra a corrosão.....	15
3.2 Zinco e revestimentos a base de zinco.....	15
3.3 Zinco como revestimento anódico	17
3.4 Tipos de processos para aplicação de zinco	18
3.4.1 Eletrodeposição	18
3.4.2 Aspersão térmica	19
3.4.3 Imersão a quente.....	19
4 ZINCAGEM POR IMERSÃO A QUENTE NÃO-CONTÍNUO	21
4.1 Limpeza	21
4.2 Zincagem	23
4.3 Acabamento e inspeção	23
4.4 Variáveis que influenciam na formação da camada de zinco.....	23
4.4.1 Temperatura do banho	23
4.4.2 Tempo de imersão	25
4.4.3 Tempo de resfriamento.....	27
4.4.4 Composição química do banho de zinco	27
4.4.4.1 Adição de alumínio.....	28
4.4.4.2 Adição de chumbo.....	29
4.4.4.3 Adição de bismuto e níquel	29
5 CONCLUSÃO.....	30
REFERÊNCIAS	31

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é a deterioração por ação química ou eletroquímica, em que o material se oxida através da perda de elétrons. Ela é um desafio ao homem, e por isso existe a necessidade da realização de pesquisas constantes de técnicas anticorrosivas à medida que a tecnologia avança e os revestimentos com zinco estão sendo muito utilizados, principalmente nas indústrias automotivas.

O interesse e utilização por estes revestimentos e ligas de zinco como proteção anticorrosiva para o aço teve um crescimento considerável principalmente a partir da década de 80. Tal fato ocorreu pela necessidade de se encontrar revestimentos mais resistentes à corrosão e também como alternativa para os revestimentos de cádmio eletrodepositados, nocivo à saúde humana e com restrições cada vez maiores na legislação ambiental.

Em relação aos tipos de processos para aplicação de zinco, encontramos os seguintes: eletrodeposição, aspersão térmica e por imersão a quente (contínuo ou não-contínuo), sendo este último o tema central do presente estudo.

O processo de zincagem por imersão a quente não-contínuo consiste em: limpeza, zincagem, acabamento e inspeção. Com relação ao tempo de resfriamento, quanto mais rápido for o enfraquecimento da liga entre o ferro e o zinco aumenta, podendo causar descamação do revestimento. Lembrando que este método é apropriado para espessuras acima de 35 μm , sendo ele manual ou semi-automático. Como os outros revestimentos de zinco, este também apresenta ótima resistência à corrosão atmosférica e também um baixo custo.

A pesquisa busca esclarecer sobre quais as possíveis causas de não-conformidades de revestimentos de zinco, obtidos por zincagem por imersão a quente não-contínuo em materiais metálicos, tendo como objetivo as causas das mesmas e a forma de evitá-las.

O estudo se justifica, pois a zincagem por imersão a quente é o método mais eficiente em termos de custos e de meio ambiente como proteção de materiais ferrosos contra corrosão. Ajuda a poupar recursos naturais como: minério de ferro e energia, prolongando a vida útil dos produtos que utilizam esta proteção, contribuindo economicamente sobre o investimento do capital no material.

Para a realização deste estudo optou-se pela revisão de literatura em materiais bibliográficos pertinentes à temática abordada.

Este trabalho está estruturado em quatro capítulos. Além deste capítulo introdutório, no segundo pretende-se conceituar corrosão e explicar os processos corrosivos. O terceiro

capítulo versa sobre os revestimentos metálicos, com ênfase nos tipos de processos para aplicação do zinco. No quarto será abordado o método de zincagem por imersão a quente não-contínuo, seus procedimentos e as possíveis causas de não-conformidades. E o quinto no qual as conclusões são apresentadas e discutidas em relação ao objetivo proposto para o trabalho.

2 CORROSÃO

Quase todos os metais são encontrados na natureza na forma de óxidos, hidróxidos, sulfetos, cloretos, etc.. Para se extrair os metais puros desses compostos uma grande quantidade de energia, térmica ou elétrica, é despendida. Conseqüentemente, a instabilidade termodinâmica apresentada por quase todos os metais faz com que eles tenham uma tendência natural em sofrer degradação através de reações com o meio em que se encontram (MARQUES, 2008).

A corrosão de metais é definida como a deterioração por ação química ou eletroquímica, aliada ou não a esforços mecânicos, em que acontece a transformação do metal em uma espécie oxidada através da perda de elétrons. A consequência dessa deterioração é a modificação das propriedades e características dos materiais, tais como, propriedades mecânicas, desgaste, fragilização ou modificações estruturais tornando o material inadequado ao uso (GENTIL, 1996).

Os processos corrosivos são classificados, de forma geral, em corrosão química e corrosão eletroquímica, sendo a segunda a mais comum e ocorrendo em mais de 95% dos casos. Ocorrem em meios úmidos através da formação de uma pilha em que os elétrons são produzidos em uma região anódica e consumidos em uma região catódica, através de reações de oxirredução. Quando dois metais ou ligas metálicas entram em contato e, ao mesmo tempo, são expostos a um eletrólito, ocorrerá esse tipo de corrosão. O metal menos nobre oxida, enquanto sobre o metal mais nobre ocorre o processo de redução. A taxa de ataque galvânico vai depender da razão entre as áreas catódicas e anódicas. Um anodo pequeno, em relação ao catodo, será corroído mais rapidamente que um anodo grande. Isso ocorre, pois a taxa de corrosão depende da densidade de corrente. Conseqüentemente, em uma área pequena, haverá alta densidade de corrente (RAMANATHAN, 1995).

Quanto ao tipo, a corrosão é classificada como uniforme quando toda a superfície do metal é atacada uniforme e progressivamente diminuindo a espessura do material; localizada é quando a corrosão ocorre apenas em alguns locais da superfície metálica e, neste caso, recebe classificações específicas quanto à forma que se apresenta, tais como, corrosão por pite, corrosão alveolar, corrosão filiforme, etc. (GENTIL, 1996).

A falta de homogeneidade na microestrutura dos metais é a principal consequência do surgimento de regiões catódicas e anódicas nas superfícies metálicas. Ocorrem através do fluxo de elétrons entre essas áreas em consequência de deformação superficial, de gradientes

de temperatura ou de regiões mais ativas, tais como os contornos de grãos e inclusões. No caso de ligas metálicas, a heterogeneidade ocorre também devido a composições variadas, gradientes de concentração, inclusões e regiões mais ricas no elemento mais nobre (RAMANATHAN, 1995).

Segundo Ticianelli e Gonzáles (1998), existem diversas maneiras de proteger os metais para minimizar os efeitos da corrosão. Algumas delas estão citadas a seguir: revestimento do material metálico com tintas ou filmes de outros metais mais nobres (ou menos nobres), aplicados por eletrodeposição ou outros métodos; adição de inibidores de corrosão ao meio eletrolítico; proteção anódica/catódica; e passivação.

Proteger catodicamente um metal significa eliminar artificialmente as áreas anódicas da superfície metálica fazendo com que toda a superfície tenha comportamento catódico e, conseqüentemente, eliminando o fluxo de corrente elétrica entre o anodo e o catodo. Uma das maneiras de proteger catodicamente um metal é empregar um par galvânico em que o metal a ser protegido é conectado eletricamente a outro metal com maior potencial de oxidação no meio em questão. O metal mais suscetível à oxidação cede elétrons protegendo o primeiro metal contra a corrosão. O metal que oxida é chamado de metal de sacrifício. O zinco, o magnésio e o alumínio são comumente utilizados com este propósito (GENTIL, 1996).

Em revestimentos de zinco, além da proteção catódica, ocorre também a proteção por barreira através da passivação do zinco. Em meio aquoso, o produto inicial de corrosão formado é o $Zn(OH)_2$, que exerce a função de barreira e é um mau condutor. Quando o revestimento é de zinco puro ou de ligas com baixos teores de elementos de adição, a camada de hidróxido se desidrata rapidamente formando ZnO , que é volumoso, menos aderente e com baixa capacidade isolante. Em teores de elementos de adição mais elevados, ocorre um aumento da estabilidade da camada de hidróxido que evita a formação de ZnO e posteriormente, formação de $ZnOHCl$. A passivação do substrato pode ocorrer também através da dissolução seletiva do zinco, deixando sobre a superfície os elementos mais nobres (RAMANATHAN, 1995).

Na prática industrial, a proteção catódica é reforçada pela conversão química na superfície metálica. Hoje se estuda a aplicação de oxi-ânions como, por exemplo, tungstato, molibdato, vanadato e também o cromo III para substituir o cromo VI que é tóxico e está deixando de ser utilizado (DUTRA, 2010).

A corrosão é um permanente desafio ao homem, levando-o a desenvolver pesquisas constantes de técnicas anticorrosivas à medida que a tecnologia avança. Nos últimos anos, uma das mudanças mais significativas em relação ao aço como elemento estrutural foi a

utilização de revestimentos com zinco para situações que exigem uma resistência à corrosão mais pronunciada. A aplicação de ligas de zinco como revestimento protetor anticorrosivo do aço começou a ser utilizada, principalmente, na indústria automotiva (RAMANATHAN, 1995).

Este setor da indústria teve sua pior fase entre os anos 60 e 80, na América do Norte. Proprietários de veículos particulares apontaram a reduzida durabilidade dos componentes de veículos em termos de corrosão, especificamente, na carroceria. O crescimento constante da frota de veículos nos últimos anos acarretou, conseqüentemente, um aumento nas pesquisas em busca de materiais mais resistentes, mudanças nos processos de produção e especificações de produtos para que os veículos tivessem maior qualidade (MARQUES, 2008).

A indústria de revestimentos para ferro e aço consome cerca de 60% da produção mundial de zinco para a aplicação de revestimentos de zinco e ligas de zinco com finalidade anticorrosiva devido à singularidade deste metal ter aptidão em se tornar camada de sacrifício quando colocado junto ao aço. Em termos de corrosão, o zinco, apesar de ser mais eletronegativo do que o aço ($E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V/ENH$ e $E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V/ENH$), apresenta, na maioria dos meios naturais, taxas de corrosão inferiores ao aço. Dependendo da uniformidade, espessura, densidade e composição exigida, este revestimento pode ser aplicado sobre o substrato através de diferentes métodos. Os revestimentos obtidos por eletrodeposição não são uniformes, porém são mais finos e, em alguns casos, brilhantes, sendo, por isso, superiores aos processos de zincagem por imersão a quente em que a espessura da camada é irregular e pouco controlada (MARQUES, 2008).

Revestimentos mais resistentes à corrosão podem ser obtidos, adicionando-se aos depósitos de zinco, elementos de liga, tais como Co, Ni, Fe, Sn e Cr, resultando na formação de ligas sobre o substrato. Tais metais, utilizados como elementos de adição, alteram o potencial de redução do revestimento, aproximando-o do potencial do aço, retardando a sua dissolução, mantendo-o menos ativo que a camada de zinco puro, aumentando o seu tempo de vida e ainda mantendo as propriedades de metal de sacrifício (SILVA; COSTA; LIMA NETO, 2001).

A incorporação de elementos, principalmente, do grupo do ferro (Ni, Zn, Co) às ligas de zinco atribui boas características de ductibilidade, soldabilidade, maleabilidade, aderência à pintura e resistência à corrosão, propriedades essas, menos definidas no zinco puro eletrodepositado e galvanizado a quente (SILVA; COSTA; LIMA NETO, 2001).

Portanto, a eletrodeposição de ligas de zinco com metais do grupo do ferro está sendo bastante estudada como revestimento para o aço. Além da importância industrial, têm

despertado também grande interesse acadêmico, pois há uma escassez na literatura especializada no que se refere ao mecanismo de formação e comportamento eletroquímico dessas ligas.

3 REVESTIMENTOS METÁLICOS

Os metais utilizados para revestir substratos metálicos e não metálicos, com espessura menor que a do próprio substrato, são denominados revestimentos metálicos. Os propósitos da aplicação podem variar de acordo com as necessidades de cada produto conforme segue: proteção do substrato contra a corrosão; melhoria das propriedades físicas e mecânicas do substrato, como resistência à abrasão e/ou ao desgaste, condutividade elétrica, refletibilidade e soldabilidade; alteração dos dimensionais originais; recuperação de peças que já sofreram desgastes (PANOSSIAN, 1993).

Além destes propósitos, os revestimentos metálicos também proporcionam aos substratos um aspecto decorativo desejável. Neste trabalho será enfatizada apenas a proteção contra a corrosão.

3.1 Revestimentos para proteção contra a corrosão

Os revestimentos utilizados para proteção contra a corrosão de substratos ferrosos, podem ser classificados em anódicos e catódicos.

Os revestimentos anódicos, também conhecidos como de sacrifício, são capazes de proteger catodicamente o substrato, à custa da sua própria oxidação. Estão inclusos metais e ligas metálicas menos nobres que o substrato. Dentre os revestimentos anódicos, os de zinco têm grande aplicação industrial (PANOSSIAN, 1993).

Revestimentos catódicos são formados por metais mais nobres que o substrato.

3.2 Zinco e revestimentos a base de zinco

O zinco é um metal de baixo custo, com vasta reserva mundial. Por ser um metal pobre em propriedades mecânicas é pouco utilizado em aplicações de engenharia. Seu principal uso é na forma de revestimentos que podem ser aplicados sobre artefatos ferrosos. Cerca de metade da produção mundial deste metal é utilizada para este fim (LIMA, 2007).

A tendência à oxidação confirmada pelo valor negativo do seu potencial padrão de redução $-0,76V$, coloca o zinco entre os metais mais ativos. Em contato com o oxigênio do ar e umidade forma-se na sua superfície, uma camada composta por óxido de zinco e hidróxidos que funciona como uma barreira física entre o metal e o meio ambiente (GENTIL, 1996).

Estes produtos de corrosão não são protetores, assim depois de atingido um estado estacionário o processo corrosivo continua com baixa velocidade.

As substâncias que se formam e podem ser encontradas nos produtos de corrosão são hidróxidos, óxidos, carbonatos e sulfatos metálicos ou uma mistura complexa dos mesmos. A formação destes compostos depende de fatores climáticos e de poluição, como contaminação por dióxido de enxofre (SO₂), cloretos (Cl-) e gás carbônico (CO₂), além do Ph do meio (GENTIL, 1996).

Camadas espessas têm na sua composição principalmente óxido de zinco e carbonatos básicos. O zinco também pode formar camadas protetoras dependendo da contaminação atmosférica e dos elementos de liga presentes na sua composição. Em ambientes neutros, o zinco é relativamente resistente à corrosão, mas é muito sensível a variações de acidez da atmosfera. Apesar do zinco manufacturado estar disponível em muitas formas, tais como folhas, chapas e tiras suas principais aplicações estão no controle à corrosão na forma de revestimentos ou como anodos para a proteção catódica de aço em gasodutos, plataformas petrolíferas, estruturas *offshore* e pontes.

É importante acrescentar que a temperatura tem um papel fundamental na relação ferro-zinco, pois em tubulações de água, com temperaturas acima de 60°C pode ocorrer a corrosão do material ferroso nas regiões de descontinuidades do revestimento, causado pela inversão de polaridade do zinco. Nestas situações o ferro atua como anodo (CARBUCICCHIO et al, 2008). Não há praticamente diferença entre a taxa de corrosão dos revestimentos de zinco e do zinco puro assim sendo, a vida útil do zinco pode ser prevista em função de sua espessura e do ambiente ao qual está exposto.

Na Tabela 1 são apresentadas taxas de corrosão do zinco em diferentes ambientes. Verifica-se que em São Paulo, num ambiente industrial, uma peça zincada poderá perder em média 2,5µm ao ano. Assim se a espessura média de zinco for de 40µm, a camada será esgotada após cerca de 16 anos (PANOSSIAN, 1993).

Tabela 1 – Taxa de corrosão média do zinco em diferentes tipos de atmosfera, obtidas em ensaios de dois anos de duração

Atmosfera	Intervalo (µm/ano)	
	Países Temperados	São Paulo-Brasil
Rural	0,16 - 1,58	0,7 - 0,9
Urbana	1,11 - 2,37	1,1 - 1,3
Industrial	0,77 - 10,15	2,3 - 2,6
Marinha	0,63 - 15,57	1,6*

Nota:

(*) distante 1 km do mar

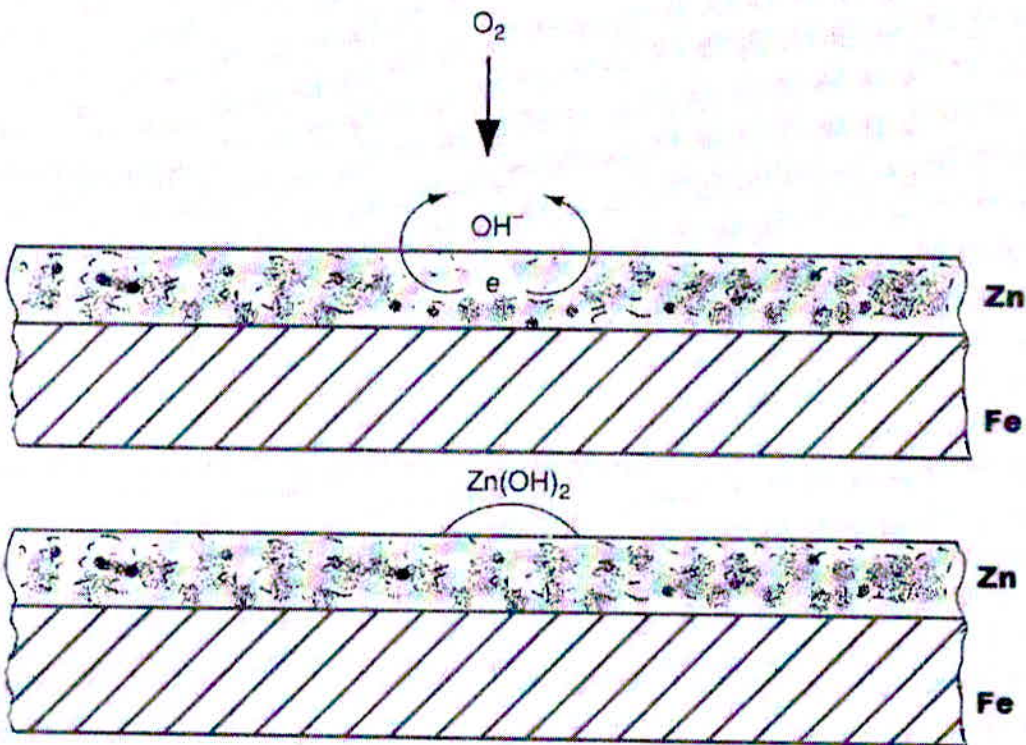
Fonte: Panossian (1993)

A corrosão branca formada pelo zinco é uma corrosão comum que não é protetiva, ocorre com a presença de água e é formada $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$ junto com ZnO , que resulta em pó, o qual é facilmente removido (PANOSSIAN, 1993).

3.3 Zinco como revestimento anódico

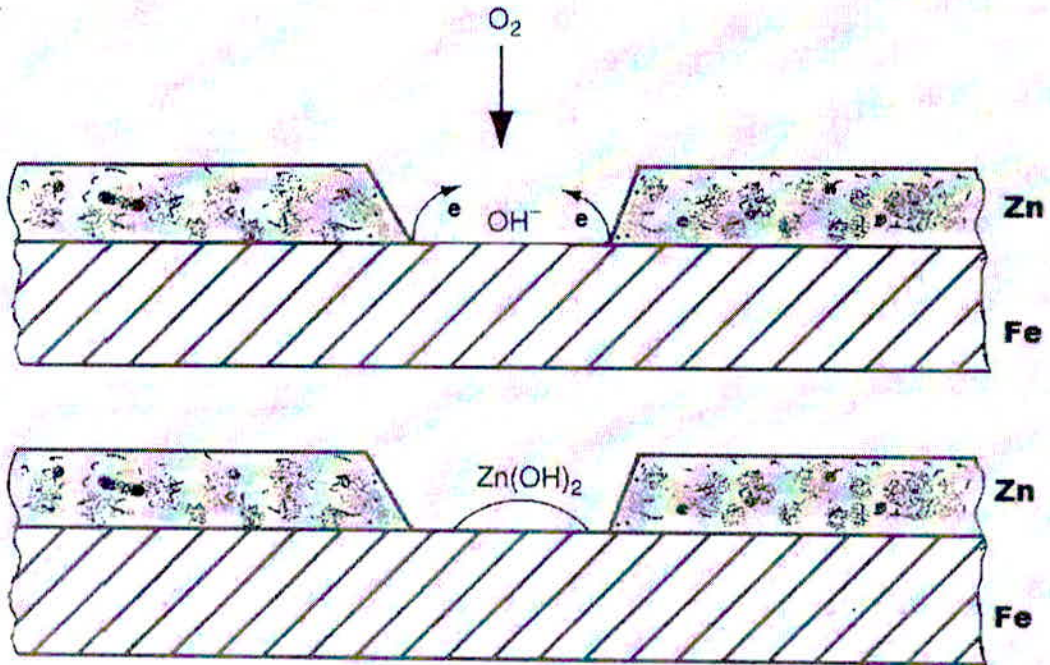
A proteção auferida por revestimentos de zinco sobre materiais ferrosos se dá através de dois mecanismos: proteção por barreira e proteção catódica. Quando a proteção é por barreira, o revestimento de zinco evita o contato do substrato com o meio ambiente agressivo, conforme ilustrado pela figura 1. Em discontinuidades do revestimento, ocorre proteção catódica, e o zinco atua como anodo de sacrifício (figura 2).

Figura 1 - Ilustração esquemática do mecanismo de proteção por barreira de revestimento de zinco



Fonte: Panossian (1993)

Figura 2 - Ilustração esquemática do mecanismo de proteção catódica de revestimento de zinco



Fonte: Panossian (1993)

3.4 Tipos de processos para aplicação de zinco

Revestimentos a base de zinco sobre materiais ferrosos podem ser obtidos pelos processos de zincagem por imersão a quente, eletrodeposição e aspensão térmica, sendo os dois primeiros citados os mais utilizados.

Comparando os processos de eletrodeposição e zincagem por imersão a quente, no primeiro a camada de zinco metálico é obtida por redução de sais de zinco em solução aquosa enquanto que na imersão a quente utiliza-se zinco metálico previamente fundido. A faixa de espessuras dos revestimentos obtidos é diferente para cada processo e em geral, a escolha de um desses tipos dependerá da finalidade do revestimento e da espessura desejada.

3.4.1 Eletrodeposição

O processo de eletrodeposição pode ser do tipo contínuo ou não-contínuo (batelada) e possui por princípio a redução, por meio de corrente elétrica contínua, do íon metálico a metal sobre o substrato. Após o término do processo, verifica-se a formação de uma camada do

elemento puro e ausência de qualquer reação entre este e o metal do substrato (GEMELLI, 2001).

A espessura dos revestimentos obtidos por eletrodeposição geralmente é baixa podendo chegar a valores da ordem de $0,05\mu\text{m}$. Quando a finalidade é proteção contra a corrosão, estes revestimentos são vantajosos para espessuras de até $40\mu\text{m}$ (GEMELLI, 2001).

A eletrodeposição permite um maior controle de espessura, sendo adequado para peças pequenas como parafusos e rebites e para chapas ou fios que serão expostos em ambientes internos e externos pouco poluídos.

Algumas desvantagens deste processo são: falta de uniformidade da espessura dos revestimentos (por ser um processo envolvendo correntes elétricas), espessura baixa; contaminação por hidrogênio e necessidade de pós-tratamento (GEMELLI, 2001).

3.4.2 Aspersão térmica

A aspersão térmica é a deposição por impacto do material metálico, no estado plástico ou fundido, sobre o substrato a ser protegido. Neste processo, utiliza-se uma pistola, similar à usada para pintura, porém com aquecimento. O material a ser aspergido é introduzido na pistola na forma de pó metálico, metal previamente fundido ou arame.

O revestimento obtido consiste em pequenas partículas achatadas (plaquetas) dispostas umas sobre as outras e paralelas à superfície do substrato. Este revestimento é áspero e apresenta um grau variável de porosidade sendo necessário proceder a um tratamento de selagem para o preenchimento dos poros. Os selantes devem ter boa penetração, não devem absorver água e nem reagir com o substrato, com o revestimento ou com o meio corrosivo. No caso do zinco, costuma-se usar resinas vinílicas, fenólicas, poliuretânicas e epoxídicas (PANOSSIAN, 1993).

A espessura das camadas quando se deseja proteção contra a corrosão geralmente varia entre $100\mu\text{m}$ e $250\mu\text{m}$. Este processo é adequado para peças de grande porte e pode ser aplicado *in loco*.

3.4.3 Imersão a quente

O processo de imersão a quente é um processo simples, um dos mais antigos e baratos entre os processos de revestimento metálico. É um processo que consiste na imersão do artefato metálico em banho fundido de zinco com aproximadamente 99% de pureza. O

revestimento formado é constituído por diferentes ligas do metal base com o zinco de revestimento. Cada fase possui pequenas quantidades de ferro que diminui gradualmente quando aumenta a distancia entre o artefato e a camada mais superficial de zinco, a qual é totalmente isenta de ferro (FUGIVARA; BENEDETTI, 2002).

As características de cada uma das camadas formadas por intermetálicos ferro-zinco, dependem da natureza do substrato, da composição do banho fundido, das condições de deposição, do tempo e da temperatura de cada uma das fases do processo. A espessura total do revestimento, de acordo com a norma ASTM A 123/A, pode variar de 35 μ m a 100 μ m, porém na prática verificam-se camadas de até 300 μ m (FUGIVARA; BENEDETTI, 2002).

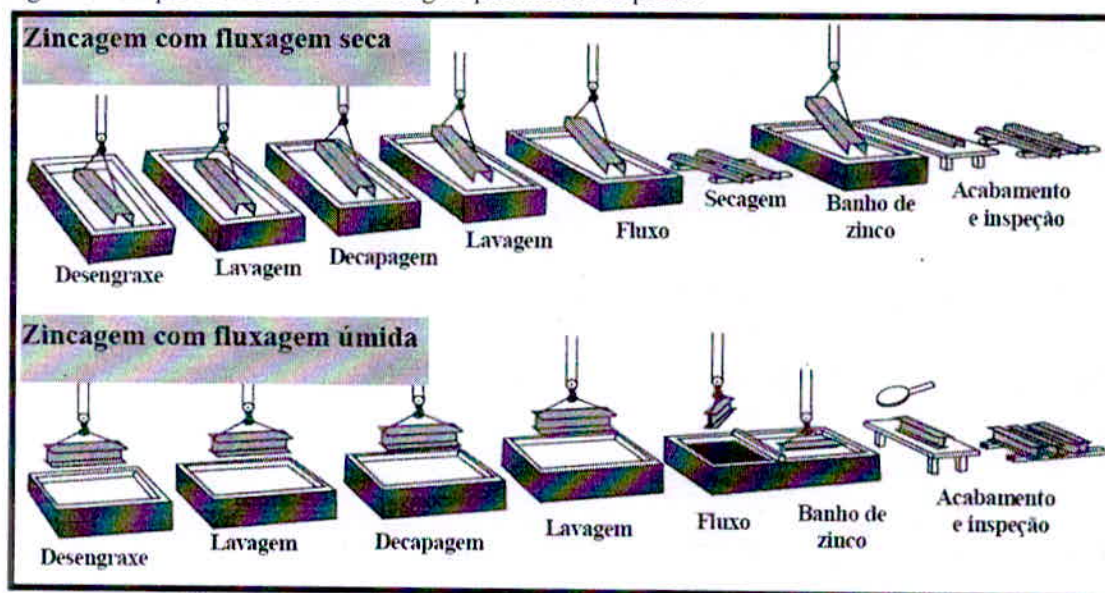
O processo pode ser contínuo ou não-contínuo de acordo com o material a ser processado. No caso de arames e chapas o processo precisa necessariamente ser contínuo e no caso de artefatos são processados por batelada. Os processos contínuos são normalmente automatizados e presentes em grandes indústrias e os processos não-contínuos são manuais ou semi-automático (PANOSSIAN, 1993).

A imersão a quente em processo não-contínuo é apropriada para espessuras acima de 35 μ m e para processo contínuo para espessuras na faixa de 4,2 μ m a 54,6 μ m sendo estes valores não-rígidos, podendo variar de acordo com o processo (PANOSSIAN, 1993).

4 ZINCAGEM POR IMERSÃO A QUENTE NÃO-CONTÍNUO

O processo de zincagem por imersão a quente não-contínuo consiste basicamente nas etapas demonstradas na figura 3, com variações que dependerão da zincagem com fluxagem seca ou fluxagem úmida. As etapas demonstradas podem ser divididas em 4 fases: a) limpeza (desengraxe, decapagem, fluxagem, lavagens e secagens); b) zincagem; c) acabamento; e d) inspeção.

Figura 3 – Etapas do Processo de Zincagem por imersão a quente.



Fonte: GALVINFO CENTER (2008)

4.1 Limpeza

A limpeza é a etapa do processo na qual são removidas todas as impurezas das peças, as quais se encontram sob formas diversas, originárias dos processos de fabricação, manuseio, transporte ou estocagem e possuem características físico-químicas variadas. Devido à diversidade das sujidades, que podem ser óleos minerais, vegetais e animais, resíduos secos de óleos emulsificados, óleos combustíveis e lubrificantes, óleos de proteção temporária, sabões e gorduras, óxidos e carepas, foram desenvolvidos diferentes processos com a finalidade de se conseguir peças isentas de impurezas, requisito essencial para um acabamento perfeito. Os processos de limpeza podem ser químico, mecânico ou térmico e em geral, consistem de: desengraxe, decapagem e fluxagem, capazes de remover e preparar as peças para imersão no banho de zinco. Cada um desses processos é apropriado para eliminar

sujidades distintas, sendo que variações devem ocorrer entre empresas, de acordo com as características dos resíduos encontrados sobre as peças (ABM, 1976).

No processo de desengraxe, pode ser utilizada uma solução aquosa alcalina, a quente. Este processo de limpeza é capaz de eliminar sujidades orgânicas, poeira, graxa e óleos. O desengraxe pode ser realizado a temperaturas entre 65°C e 82°C e a solução desengraxante controlada periodicamente para manter a concentração e não prejudicar a limpeza dos materiais (ABM, 1976).

O desengraxe é seguido do processo de decapagem, onde é utilizado ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, responsável pela remoção da camada superficial de oxidação e carepas presentes nos artefatos (GEMELLI, 2001).

Logo após os processos de desengraxe e decapagem, as peças são submetidas à lavagem com água para remoção dos resíduos.

O ácido quando sulfúrico é usado na faixa de concentração entre 3% e 4%, a temperatura variando de 60°C a 79°C. No caso de ácido clorídrico a concentração varia de 5% a 15%, com temperatura de 24°C a 38°C (CALLISTER, 2002).

Um processo cada vez mais utilizado é o processo de jateamento, o qual atua como uma limpeza mecânica na peça. Este processo pode substituir ou reduzir o tempo do processo de decapagem. É capaz de remover carepas, óxidos superficiais e melhorar a aderência do zinco ao material.

O jateamento, apesar de bastante funcional, é um processo que foi descoberto acidentalmente para este fim. O propósito principal do jateamento é aumentar a resistência à fadiga eliminando a tensão superficial do material. Entretanto quando as partículas individuais, em alta velocidade, movem-se na superfície do metal, produzem pequenas depressões arredondadas, causando deformações plásticas na superfície do metal no instante do contato, o que causa um aumento da área superficial e conseqüentemente da área de aderência. O efeito normalmente estende-se em profundidades entre 0,13mm e 0,25mm ou até 0,50mm abaixo da superfície (CALLISTER, 2002).

Devido a todos os processos de remoção de sujidades não serem suficientes para proporcionar uma superfície quimicamente pura, após o desengraxe é feita a fluxagem úmida ou seca para proporcionar uma superfície com altíssimo grau de limpeza e permitir uma perfeita reação entre o ferro e o zinco. A ação de um fluxante processasse sob duas formas: a) parte é consumida na dissolução e escorificação das sujidades remanescentes e b) o restante exerce a função de “mordente”, isto é proporciona um molhamento eficiente da peça pelo zinco fundido (metais fundidos têm tensão superficial elevada e baixo poder umectante). Na

“fluxagem seca”, as peças são imersas em uma solução aquosa e em seguida colocadas em uma estufa ou esteiras com temperatura entre 120°C e 150°C, formando assim uma película seca de sais sobre as peças. No processo por “fluxagem úmida” as peças são imersas no fluxo e imediatamente seguem para a zincagem, (ABM, 1976). Independentemente do processo, a solução utilizada é o cloreto de amônio e zinco ($ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$) (CALLISTER, 2002).

4.2 Zincagem

Na fase de imersão do material no zinco fundido, em temperatura superior a 427°C ocorre uma reação metalúrgica entre o zinco e o ferro, formando a camada de zinco (CALLISTER, 2002).

A camada obtida tem uma estrutura típica de difusão, constituída de camadas intermediárias de liga Zn-Fe e uma camada externa de zinco puro.

4.3 Acabamento e inspeção

Após imersão, o excesso de zinco é removido por processo de vibração, centrifugação ou até manualmente, variando de acordo com a geometria do produto (GENTIL, 1996).

A inspeção do material deve ocorrer primeiramente visualmente, verificando se foram retirados todos os excessos de zinco que possam prejudicar a montagem com a contra-peça e se ocorreram falhas e deslocamentos. A verificação do material deve ser continuada seguindo as normas de inspeção específicas para zincagem por imersão a quente.

4.4 Variáveis que influenciam na formação da camada de zinco

Além da limpeza do material base, outros fatores como a temperatura do banho, o tempo de imersão no banho, a adição de outros elementos metálicos ao banho de zinco fundido, a composição química do substrato e a velocidade de resfriamento após zincagem, influenciam na adesão do revestimento de zinco (ABM, 1976).

4.4.1 Temperatura do banho

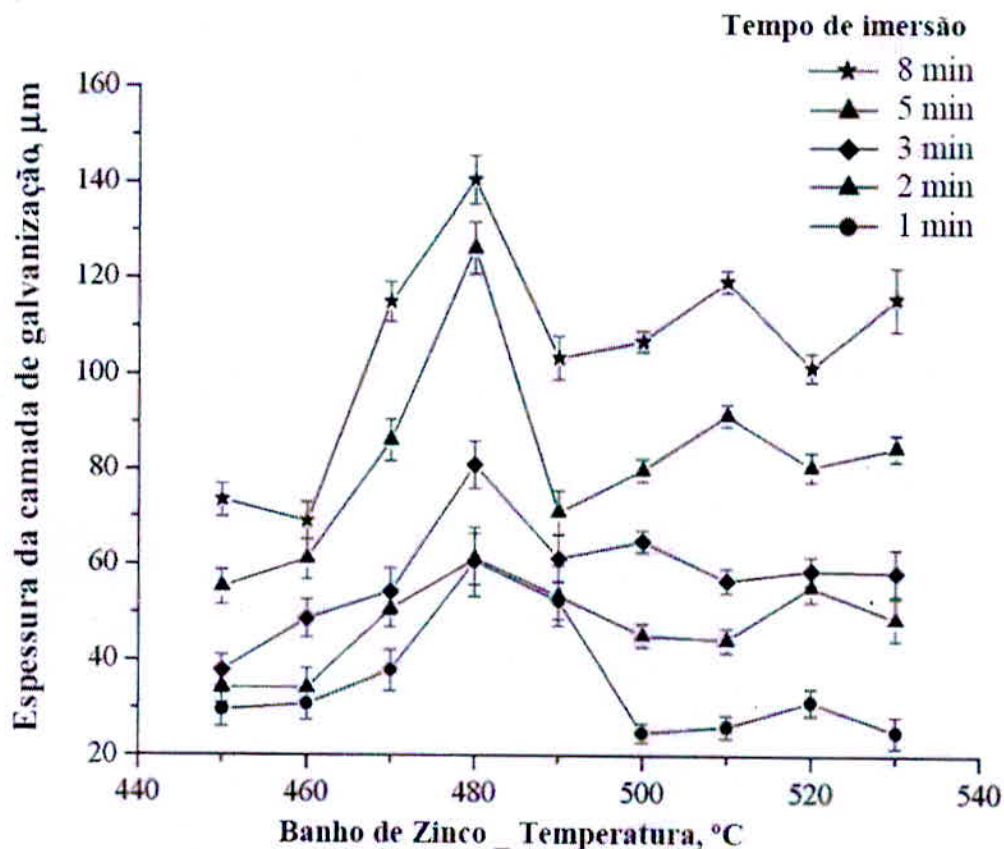
A temperatura de fusão do zinco puro é de aproximadamente 419,5°C. Os banhos de zinco líquido são operados normalmente em temperaturas entre 440°C e 470°C (ABM, 1976).

Acima de 480°C a velocidade de dissolução do ferro no zinco líquido é extremamente elevada, e os efeitos destas temperaturas, tanto nas peças a serem zincadas como no tanque de zincagem, são considerados prejudiciais (ABM, 1976).

Em estudo realizado, para verificar a relação entre a espessura da camada de zinco formada e a temperatura do banho, foi possível verificar que para um tempo fixo e temperaturas entre 450°C e 530°C, a espessura da camada aumenta gradativamente até 480°C, conforme figura 4; em 490°C, a espessura diminui bruscamente, e em temperaturas superiores permanece mais baixa, porém com pequenas variações (BICAO et al, 2008).

Diferentes microestruturas são apresentadas na figura 5, (a), (b), (c) e (d), mostrando o impacto da temperatura do banho de zinco na formação das camadas de zincagem. A temperatura alterou inclusive a composição química de cada fase formada, as quais estão relacionadas na Tabela 2.

Figura 4 - Espessura da camada de zinco em função da temperatura do banho para diferentes tempos de imersão



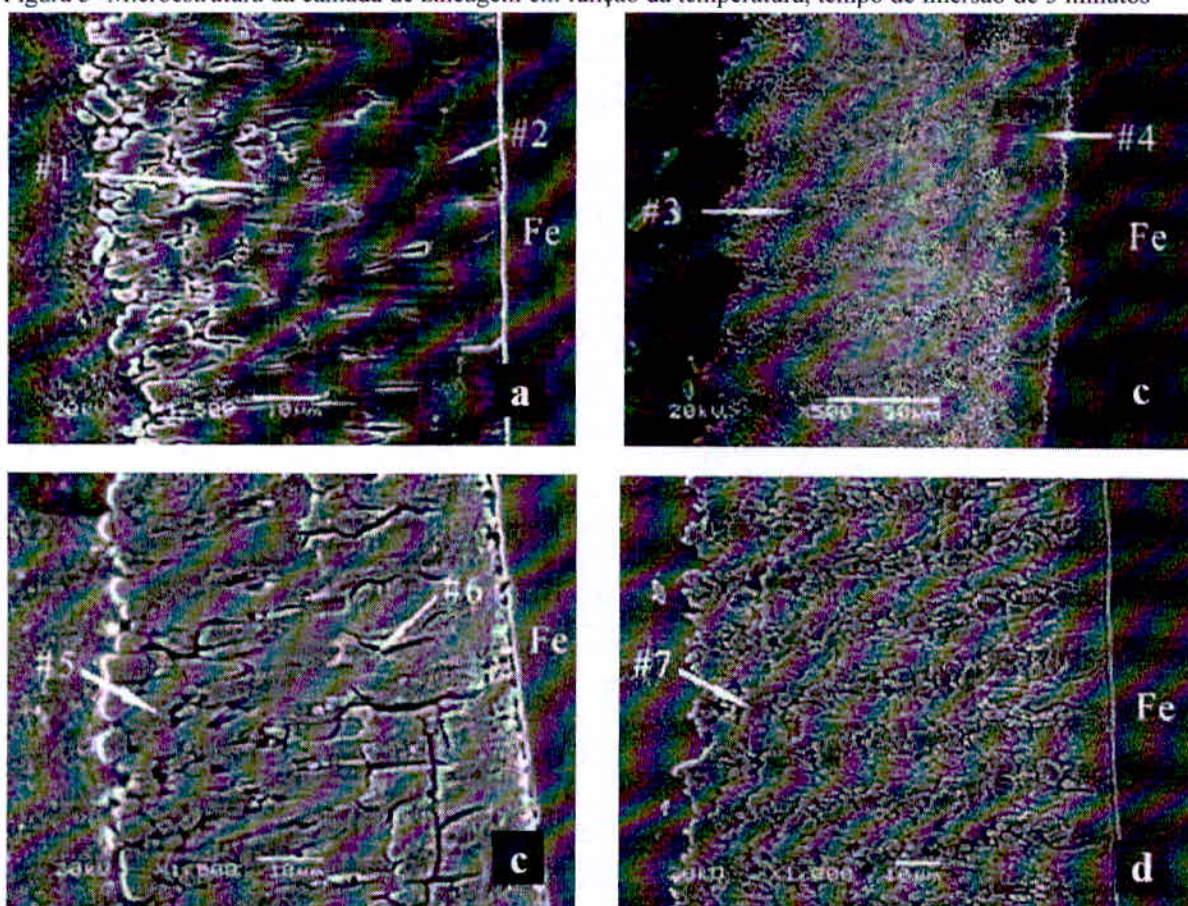
Fonte: Bicao et al (2008)

Tabela 2 - Camadas de zinco formadas de acordo com a variação de temperatura

Número da fase	Fe (%)	Zn (%)	Fase	Temperatura(°C)
1	6,75	93,25	ζ	460
2	10,67	89,33	δ	460
3	6,24	93,76	ζ	480
4	10,89	89,11	δ	480
5	6,92	93,08	ζ	490
6	9,80	90,20	δ	490 </td
7	8,72	91,28	δ	520

Fonte: Bicao et al (2008)

Figura 5- Microestrutura da camada de zincagem em função da temperatura, tempo de imersão de 5 minutos

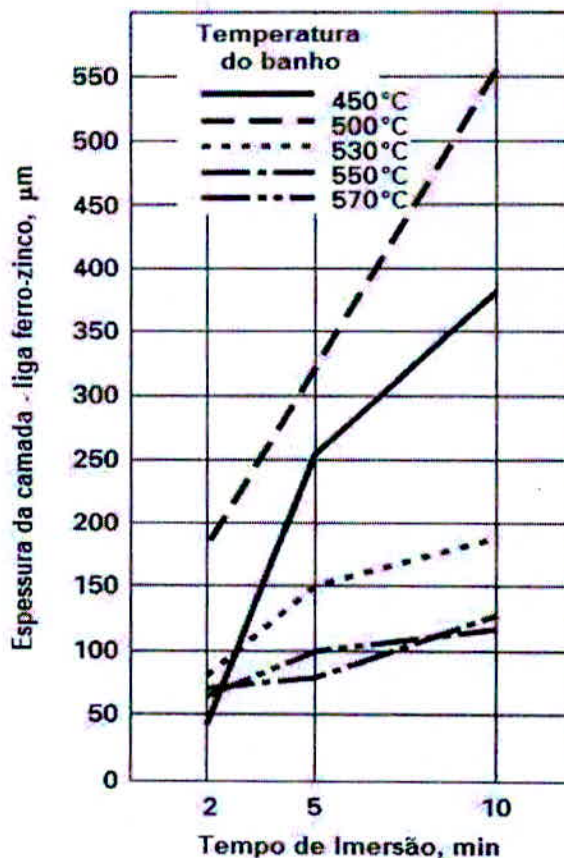


Fonte: Bicao et al (2008)

4.4.2 Tempo de imersão

O tempo de imersão no zinco fundido influencia diretamente a espessura da camada de zinco conforme demonstrado na figura 6 (WOLYNEC, 2003).

Figura 6 – Espessura da camada liga ferro/zinco em função do tempo de imersão

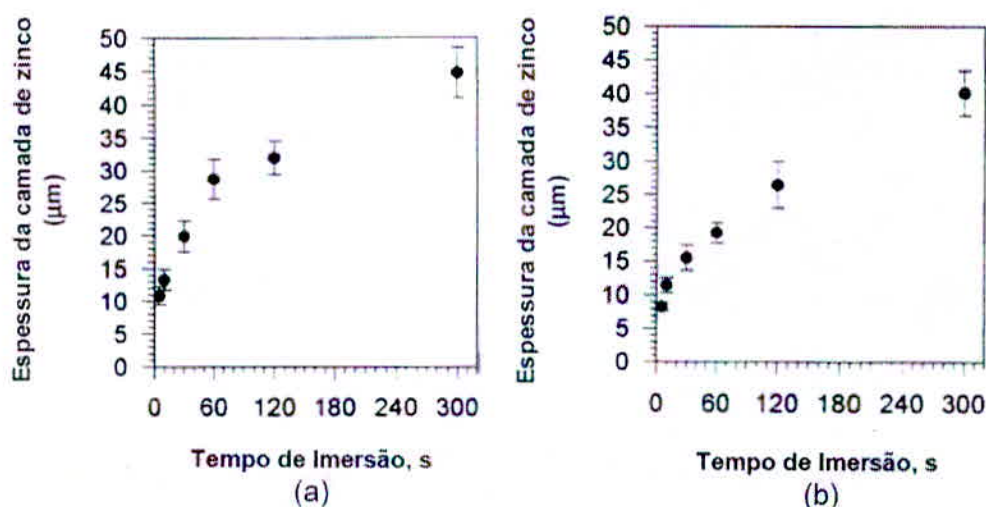


Fonte: Wolyneć (2003)

Em estudo realizado por Bicaio et al (2008), em uma mesma temperatura de banho, o crescimento da camada ocorre conforme figura 4, onde a maior espessura de camada obtida foi de 140μm com 480°C e 8 minutos de imersão, enquanto que na mesma temperatura, com 1 minuto e 2 minutos de imersão foram obtidas espessuras com aproximadamente 60μm (BICAIO et al, 2008).

As figuras 6 e 7 mostram a relação entre tempo de imersão e espessura da camada de zinco, em temperatura desconhecida.

Figura 7 - Espessura da camada de zinco em função do tempo de imersão, em temperatura não conhecida. Amostra a) tamanho de grão do substrato de $15\mu\text{m}$; amostra b) tamanho de grão do substrato de $85\mu\text{m}$



Fonte: Jordan e Marder (1997)

4.4.3 Tempo de resfriamento

A adesão do revestimento de zinco no substrato é também afetada pela velocidade de resfriamento logo após a zincagem, e isto ocorre devido ao coeficiente de dilatação térmica do zinco ser maior que o do ferro. Por meio de resfriamento rápido, a diferença de contração pode provocar um enfraquecimento da ligação entre o ferro e o zinco, podendo ocorrer uma descamação do revestimento (ABM, 1976).

Em peças com grande massa pode ocorrer o mesmo problema de adesão, porém causado por um outro fator. A peça por possuir grande massa e desta forma demorar para esfriar, permite que a reação Fe-Zn continue, podendo transformar a camada superficial de zinco puro em camadas de liga zinco-ferro, as quais são mais frágeis do que a camada de zinco puro (WOLYNEC, 2003).

4.4.4 Composição química do banho de zinco

A norma ABNT NBR 6323 define que o zinco utilizado para zincagem deve ser no mínimo do tipo "comum" onde a pureza mínima deve ser de 98% de zinco, com o máximo de 1,6% de chumbo, 0,05% de ferro e 0,5% de cádmio. Informação similar pode ser encontrada na norma ASTM A-123, a qual define categorias da norma ASTM B 6 que pode ser utilizada na zincagem. O aceitável é que o banho de zinco tenha 2% de impureza, pois

metalurgicamente não há grandes vantagens em ter um banho de alta pureza (GEMELLI, 2001).

Os elementos cádmio e ferro normalmente estão presentes no banho como contaminantes, sem serem colocados intencionalmente (GEMELLI, 2001).

4.4.4.1 Adição de alumínio

O alumínio é provavelmente o mais importante elemento de liga para ser adicionado no banho de zinco. Em concentrações mínimas, acima de 0,01%, o alumínio proporciona maior fluidez do zinco e maior brilho da camada de zinco, efeito relacionado com a formação de uma camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) sobre a camada superficial. A adição de alumínio em banho de zinco entre 0,1% a 0,3%, reduz o crescimento de camadas intermetálicas frágeis Fe-Zn, formando a camada Fe_2Al_5 (Zn), a qual é bastante dúctil (CALLISTER, 2002).

A adição do alumínio no banho de zinco possui influência direta na formação das camadas dos artefatos zincados, formando inclusive uma fina camada intermetálica rica em alumínio, com aproximadamente 2% de alumínio, entre as fase zeta e o substrato (CALLISTER, 2002).

Em estudo realizado por Lima (2007), comprovou-se a presença de quantidades de alumínio (1400 ppm ou 0,14%) no banho de zinco reduziu a espessura da camada de zinco e aumentou o brilho das peças analisadas. Teores mais elevados de alumínio, entre 0,7% a 1,0%, favoreceram a formação da corrosão branca e aumentaram a resistência à corrosão vermelha.

Quando se adiciona alumínio no banho, em teores entre 0,1% a 0,2%, obtém-se camadas constituídas quase que exclusivamente pela fase eta (zinco puro). Somente na interface substrato/revestimento é que se verifica a formação de uma liga zinco/ferro, contendo 6% de ferro. Isto ocorre devido à formação de um composto de ferro/alumínio na interface zinco/aço capaz de inibir o crescimento de intermetálicos de ferro/zinco. Esta inibição, no entanto, é temporária. Por esta razão, a peça deve permanecer no banho apenas por curtos períodos. Para tempos de imersão maiores, a fase inibidora é atacada, iniciando-se o crescimento das fases intermetálicas ferro-zinco. Este crescimento, inicialmente é localizado, porém depois de certo tempo torna-se generalizado (LIMA, 2007).

4.4.4.2 Adição de chumbo

A principal função da adição do chumbo no banho de zinco é o aumento da fluidez do zinco fundido, porém entre outras desvantagens menores, é considerado um contaminante ambiental, portanto busca-se continuamente sua substituição.

Na zincagem por imersão a quente a adição de chumbo em banhos de zinco, mesmo em pequena quantidade, entre 0,01% e 0,10%, pode influenciar a variação no brilho e na resistência a corrosão das peças zincadas. Em experimentos realizados por Asgari, Toroghinejad e Golozar (2007), foi relacionado que quantidades maiores de chumbo tornaram as camadas mais opacas, isto devido à modificação da estrutura do material. Quantidades mais elevadas de chumbo reduzem a resistência elétrica das camadas de zinco, conseqüentemente reduzem a resistência à corrosão.

4.4.4.3 Adição de bismuto e níquel

Bismuto e níquel em concentrações de 1000 ppm (0,1%) provavelmente reduzem a fluidez do banho, pois proporcionam camadas finas de zinco. Em concentrações de 1000 ppm (0,1%), o bismuto aumenta a resistência à corrosão branca e diminuiu a resistência à corrosão vermelha, independentemente da espessura da camada dos revestimentos (LIMA, 2007).

No Brasil, a Votorantim Metais, produz ligas de zinco, com adição de 0,5% de níquel, com a finalidade de neutralizar a ação indesejável do “silício reativo”, presente nos aços baixo carbono, que são utilizados na maioria das estruturas metálicas. Este elemento evita que o revestimento de zinco tenha camadas espessas e melhora o desempenho do processo, com o principal objetivo de evitar desperdícios de zinco. O zinco utilizado possui pureza de 99,995% (SIDERURGIA BRASIL, 2008).

5 CONCLUSÃO

Face ao exposto concluiu-se que as causas de não-conformidades de revestimentos de zinco, obtidos por zincagem por imersão a quente não-contínuo estão relacionadas às propriedades físicas dos materiais, tais como porosidade, rugosidade, resistência a esforços mecânicos, pureza e dureza, além da temperatura do banho e do tempo de imersão. Para se obter um material com as características desejadas, outros fatores também devem ser considerados, como por exemplo, a própria natureza do metal. Se a natureza do metal não puder ser modificada, modificam-se as condições de eletrólise: a densidade de corrente, a natureza e a concentração do eletrólito, a agitação, a temperatura, os aditivos (tais como niveladores complexantes e abrillantadores) e, com isso, a estrutura do revestimento poderá ser alterada. Assim constata-se que para que não-conformidades sejam detectadas, é necessário seguir os procedimentos de zincagem por imersão a quente não-contínuo corretamente.

REFERÊNCIAS

- ABM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. **Zincagem por imersão a quente**. São Paulo: ABM, 1976.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 6323, **Galvanização de produtos de aço ou ferro fundido- Especificação**. Rio de Janeiro, 2007.
- ASGARI, H; TOROGHINEJAD, M.R; GOLOZAR, M.A. On texture, corrosion resistance and morphology of hot-dip galvanized zinc coatings. **Science Direct, Applied Surface Science**, n. 253, p. 6769-6777, 2007.
- ASHIRU, A; SHIROKOFF, J. Electrodeposition and characterization of tin-zinc alloy coatings. **Applied Surface Science**, n. 103, p. 159-169, 1996.
- BICAO, P; JIANHUA, W; XUPING, S; ZHI, L; FUCHENG, Y; Effects of zinc bath temperature on the coatings of hot-dip galvanizing, **Science Direct, Surface & Casting Technology**, n. 202, p. 1785-1788, 2008.
- CALLISTER Jr, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.
- CARBUCICCHIO, M; CIPRIAN, R; OSPITALI, F; PALOMBARINI, G; Morphology and phase composition of corrosion products formed at the zinc-iron interface of a galvanized steel, **Corrosion Science** , n. 50, p. 2605-2613, 2008.
- DUTRA, C.A.M. **Estudo do comportamento eletroquímico e da resistência à corrosão de eletrodepósitos de zinco e ligas de zinco em solução de NaCl e na presença de oxi-ânions do grupo VIB. 2010**. 164f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.
- FUGIVARA, C.S; BENEDETTI, A.V. Ação de inibidores voláteis de corrosão (IVC) na proteção de chapas de aço com revestimento de zinco. In: CONFERÊNCIA DE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6; CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSAO, 22., 2002, Salvador. **Anais...** Salvador: Monferrer Produções Gráficas e Digitais, 2002.
- GALVINFO CENTER. **Hot-dip coated sheet products**. Disponível em: <<http://www.galvinfo.com>>. Acesso em 23 jul. 2013.
- GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
- JORDAN, C.E; MARDER, A.R. Effect of Substrate Grain Size on Iron-Zinc Reaction Kinetics during Hot-Dip Galvanizing, **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 28A, p.2683-2694, 1997.

LIMA, G. **Influência da adição de diferentes concentrações de bismuto, níquel, estanho e alumínio sobre a espessura de camada, resistência a corrosão e brilho nos revestimentos galvanizados**, 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville, 2007.

MARQUES, R.J.A. **Avaliação da resistência à corrosão de aços IF revestidos com zinco e ligas de zinco-ferro destinados à indústria automobilística**. 2008. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Faculdade de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. v.2.

RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. 1ed. São Paulo: Hemus, 1995.

SIDERURGIA BRASIL. **Galvanização por imersão a quente**. 2008. Disponível em: <<http://www.guiadasiderurgia.com.br/revistas/siderurgia-brasil/35/processos-eprodutos/galvanizacao-por-imersao-a-quente--1-parte>>. Acesso em 23 jul. 2013.

SILVA, P.S.G; COSTA, A.N.C; LIMA NETO, P. Estudo de corrosão de revestimentos Zn e Zn-Fe em meio de NaCl e Na₂SO₄. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Corrosão, 2001.

TICIANELLI, E; GONZÁLEZ, E. R. **Eletroquímica**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1998.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.