



DESENVOLVIMENTO DE AÇO GALVANIZADO A QUENTE (GI) COM PÓS-TRATAMENTO PARA AUMENTO DE LUBRICIDADE*

Juliana Porto Guimarães¹
 Egnalda Pereira da Silva Pimenta²
 Jetson Lemos Ferreira³
 Ronaldo Rodrigues Vieira⁴
 Amauri Norbiato⁵

Resumo

A crescente demanda por aços galvanizados com alta lubricidade tem impulsionado o desenvolvimento de pós-tratamentos que, aplicados sobre a superfície dos revestimentos, reduzem o atrito entre o ferramental e a chapa durante o processo de estampagem de peças críticas na indústria automotiva. Diante disso, a Usiminas desenvolveu, em parceria com a Quaker, a aplicação do pós-tratamento tipo microfosfato denominado Primecoat Z Auto, com a função de melhorar a estampabilidade de aços galvanizados a quente do tipo GI (Zn puro). Nesse estudo foi avaliada a Razão Limite de Estampagem (RLE) de um aço GI destinado a produção de peças críticas, após aplicação desse pós-tratamento em escala de laboratório. Adicionalmente, foram caracterizadas a morfologia e a constituição química do microfosfato, e o desempenho do aço quanto à fosfatização, à pintura automotiva e à resistência a corrosão. Concluiu-se que o filme de pós-tratamento é amorfo, constituído por Zn, P, Al e Mg, promovendo um excelente ganho de lubricidade ao aço GI, sem interferir nos processos subsequentes de fosfatização e de pintura nas montadoras. Além disso, o material apresentou excelente desempenho quanto à resistência à corrosão.

Palavras-chave: Aço galvanizado; Estampabilidade; Pós-tratamento; Lubricidade.

DEVELOPMENT OF HOT DIP GALVANIZED STEEL (GI) WITH APPLICATION OF POST-TREATMENT TO INCREASE LUBRICITY

Abstract

The growing demand for galvanized steels with high lubricity has driven the development of post-treatments for reducing the friction between the stamping tools and the steel during the processing of critical parts in the automotive industry. Therefore, Usiminas has developed, in partnership with Quaker, the application of a micro-phosphate post-treatment called Primecoat Z Auto for improving the formability of hot dip galvanized steel GI (pure Zn). In this study the Limit Draw Ratio (LDR) of a GI steel for the production of critical parts, with application of this post-treatment in laboratory scale, was evaluated. It were also characterized the morphology and chemical composition of the micro-phosphate, and the performance of the steel as regards of phosphating, automotive paint and corrosion resistance. It was concluded the film of post-treatment is amorphous, consisted of Zn, P, Mg and Al, providing an excellent gain of lubricity for GI steel, without interfering in automaker's subsequent process of phosphating and painting. In addition, the material showed excellent performance in terms of corrosion resistance.

Keywords: Galvanized steel; Formability; Post-treatment; Lubricity.

- ¹ Engenheira Química, MSc; Pesquisadora Sênior, Centro de Tecnologia, Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.
- ² Engenheira Química, MSc; Pesquisadora Especialista, Centro de Tecnologia, Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.
- ³ Engenheiro Metalurgista, MSc.; Pesquisador Sênior, Centro de Tecnologia, Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.
- ⁴ Engenheiro Mecânico, MSc.; Analista de Processos Sênior, Gerência Técnica de Revestidos, Unigal Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.
- ⁵ Químico Industrial; Gerente Técnico, Quaker Chemical Corporation, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

A conformação de peças críticas na indústria automobilística tem demandado o emprego de pós-tratamentos que facilitem a estampagem de aços galvanizados a quente. Basicamente, o filme obtido com estes pós-tratamentos deve ser capaz de reduzir o atrito entre o ferramental de estampagem e a chapa a ser conformada sem, contudo, interferir nas etapas de soldagem, fosfatização e pintura dos automóveis.

O Primecoat Z Auto é um pós-tratamento a base de P, isento de Cr e de metais pesados. Esse microfosfato tem a finalidade de diminuir o coeficiente de atrito, aumentando a conformabilidade de aços galvanizados por imersão a quente. Durante o tratamento do aço GI com esse produto, uma película amorfa é depositada sobre o revestimento, não sendo necessário o enxágue após a aplicação. Ele é normalmente aplicado em *roll-coaters*, mas também pode ser aplicado por spray ou por imersão, seguido por secagem. Para a obtenção de um filme uniforme é necessária uma secagem rápida, por convecção com ar quente ou radiação infravermelha. Normalmente um pico de temperatura do metal (PMT - *Peak Metal Temperature*) entre 65°C a 80°C é suficiente para a secagem do filme, que é incolor, transparente e não pegajoso ao tato [1].

Nesse estudo, o produto Primecoat Z Auto foi aplicado em escala de laboratório na superfície de corpos de prova de um aço GI destinado a produção de peças críticas, sendo o filme obtido caracterizado quanto a sua morfologia e composição química. Além disso, avaliou-se a sua engenharia de aplicação pela análise do efeito desse pós-tratamento na etapa de fosfatização tricatiônica, na aderência do sistema de pintura e na resistência a corrosão do aço pintado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado um aço laminado a frio *interstitial free* com revestimento GI, qualidade USIGAL-GI-ST02 [2], destinado à fabricação de peças críticas de automóveis, com massa de revestimento de 58 g/m² por face.

A aplicação do pós-tratamento foi por imersão, com posterior retirada do excesso de produto por rolos espremedores, empregando solução a 50% v/v, em temperatura ambiente e cura do filme em estufa (PMT = 75°C±5°C). A faixa de concentração de P utilizada foi de 100 mg/m² a 120 mg/m², sendo medida por espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GDOES) durante o processo de aplicação em laboratório no Centro de Tecnologia Usiminas.

Após a obtenção do filme, corpos de prova com e sem pós-tratamento foram lubrificados por imersão no óleo Tirroil 847US, durante 15 segundos, com posterior escorrimento durante 24 horas. Em seguida, foram realizados testes de estampagem *Swift* nos corpos de prova, para determinar a RLE do aço sob o modo de deformação de embutimento.

A massa total do filme foi determinada por perda de massa após sua remoção com solução de CrO₃ a 0,5% p/v a 70°C, sendo sua composição química avaliada via espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP/AES).

A morfologia do filme foi avaliada via microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por efeito de campo com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (FEG-MEV/EDS). A determinação de possíveis fases cristalinas presentes foi por meio de difratometria de raios X (DRX) com ângulo rasante de 1°. Por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram identificados os possíveis compostos que constituem o filme seco.

* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.



Os corpos de prova oleados foram conformados com punção de cabeça chata (*hat channel*), cuja área útil para os testes posteriores está demarcada na figura 1. Posteriormente, foram desdobrados e encaminhados para o desengraxe, fosfatização e pintura em uma linha automotiva, para avaliação da engenharia de aplicação, comparativamente ao mesmo aço sem pós-tratamento, quanto à:

- (i) massa, composição química (via ICP/AES), fases cristalinas presentes (via DRX) e morfologia (via MEV) da camada de fosfato tricatiônico;
- (ii) aderência do sistema de pintura pelo método de tração, que consiste em colar sobre a película de tinta um carretel, utilizando um adesivo estrutural. Após a cura do adesivo os carretéis foram destacados empregando-se máquina de tração e medidor pneumático, conforme a norma ISO 4624 [3]; e
- (iii) avanço médio da corrosão em corpos de prova riscados, expostos durante 1000 horas em câmara de névoa salina, conforme a norma NBR 8094 [4]. Após a exposição, utilizando uma espátula, a película seca de tinta não aderente na região riscada foi removida. Em seguida, o avanço médio da corrosão foi medido empregando-se técnica de análise de imagem.

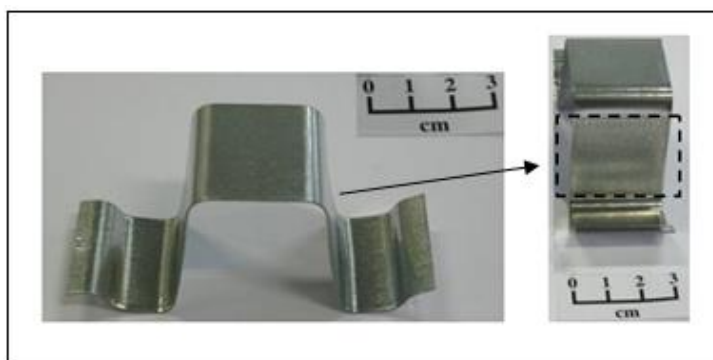


Figura 1. Aspecto de corpos de prova após conformação com punção de cabeça chata (*hat channel*), destacando a área útil de avaliação do corpo de prova que foi utilizado nos testes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Testes de Estampagem *Swift*

Os resultados do Teste *Swift* estão mostrados na tabela 1. As células com o símbolo “√” indicam que o corpo de prova foi estampado com sucesso e as com a letra “X” indicam que esse fraturou. Observou-se que o aço com pós-tratamento apresentou capacidade de embutimento superior à do aço sem pós-tratamento. Isso pode ser afirmado devido aos corpos de prova tratados terem estampado com sucesso *blanks* de até 115 mm de diâmetro (RLE = 2,3), enquanto aqueles sem pós-tratamento conformaram com sucesso *blanks* de até 105 mm de diâmetro (RLE = 2,1).

Tabela 1. Resultados do Teste *Swift*

Diâmetro do <i>blank</i> (mm)	RLE	Aço USIGAL-GI-ST02	
		Com pós-tratamento	Sem pós-tratamento
90	1,8	√	√
95	1,9	√	√
100	2,0	√	√
105	2,1	√	√
110	2,2	√	X
115	2,3	√	
120	2,4	X	

* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.



3.2 Massa Total e Composição Química Elementar

Conforme mostrado na tabela 2, o filme seco de Primecoat Z Auto apresentou massa total de aproximadamente $0,57 \text{ g/m}^2$, sendo constituído principalmente por Zn, P, Al e Mg. Verificou-se, também, que a massa de P ficou dentro da faixa especificada (100 mg/m^2 a 120 mg/m^2).

Tabela 2. Massa total e composição química do filme seco de Primecoat Z Auto

Massa total (g/m^2)	Composição química (mg/m^2)									
	Zn	P	Al	Fe	Mn	Mg	Ni	Ti	Si	Pb
$0,57 \pm 0,06$	414,2	109,4	42,4	0,05	0,31	3,18	0,33	0,05	0,05	0,05

3.3 Caracterização Morfológica

Os resultados mostrados na figura 2, obtidos via FEG-MEV/EDS, sugerem que o filme de Primecoat Z Auto seja amorfo e insuficiente para cobrir totalmente a superfície do revestimento. Apresenta regiões escuras (R1), com presença de Zn, P, Al, Mg e O, característicos do pós-tratamento, figuras 2(a) a 2(c) e 2(e), assim como regiões claras (R2), caracterizadas pela ausência do pós-tratamento, figuras 2(b), 2(d) e 2(f). A análise de seção confirma essa heterogeneidade na distribuição do filme (R3), figura 2(g), que se forma preferencialmente nas regiões de baixo relevo do revestimento GI, com espessura de aproximadamente $0,6 \mu\text{m}$.

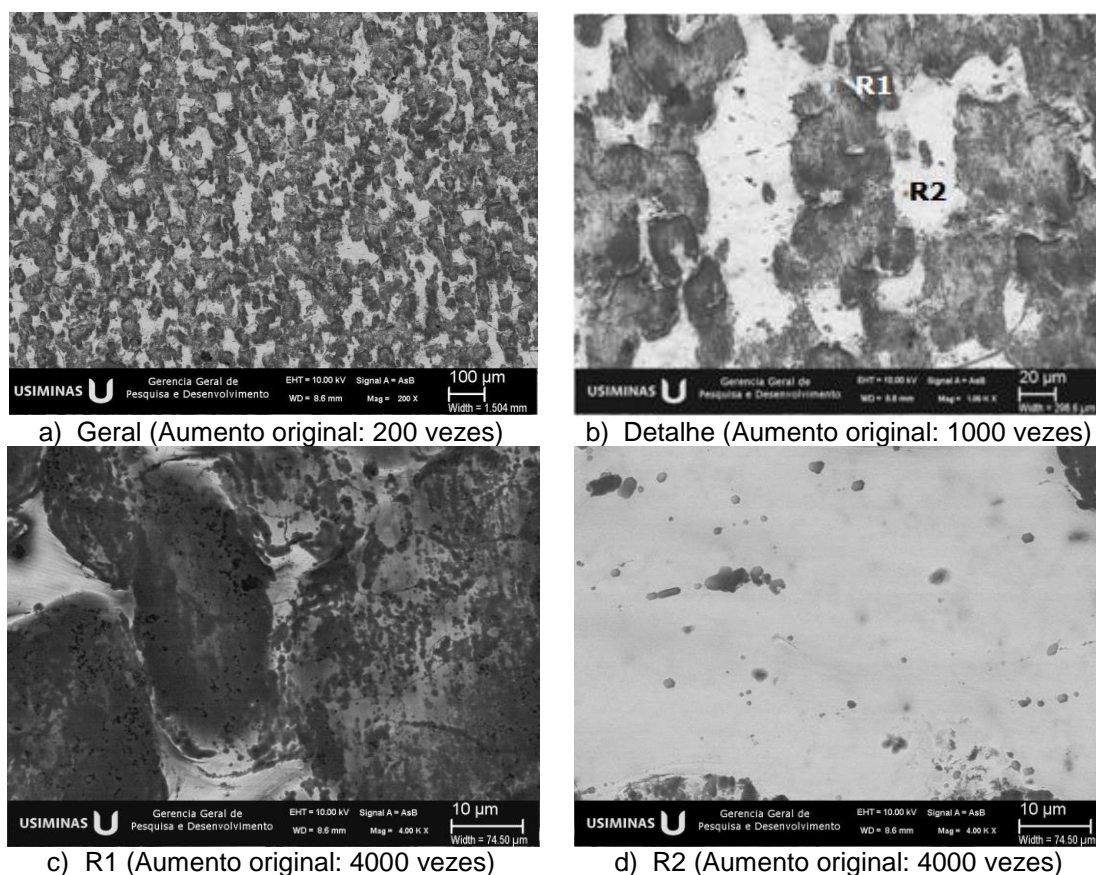
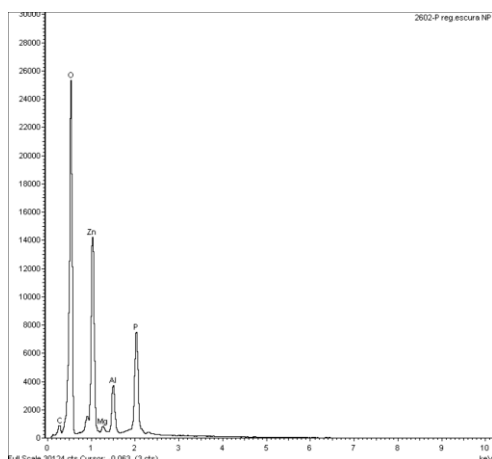
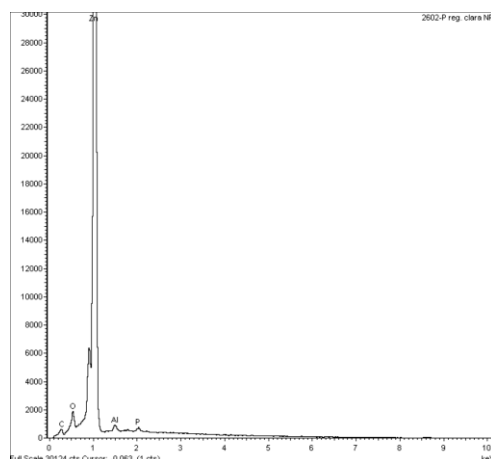


Figura 2. Caracterização morfológica via FEG-MEV/EDS, do aço USIGAL-GI-ST02 tratado com o Primecoat Z Auto.

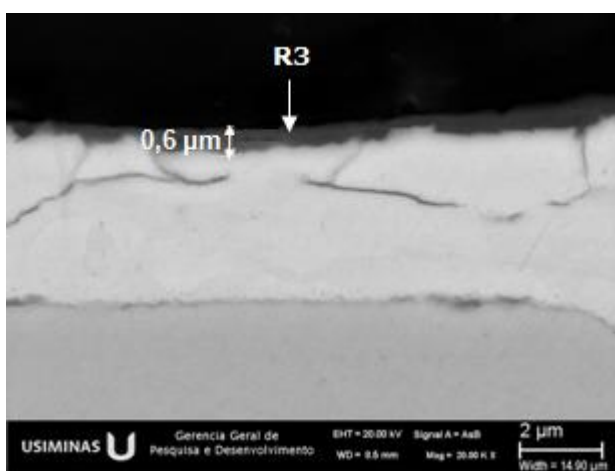
* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.



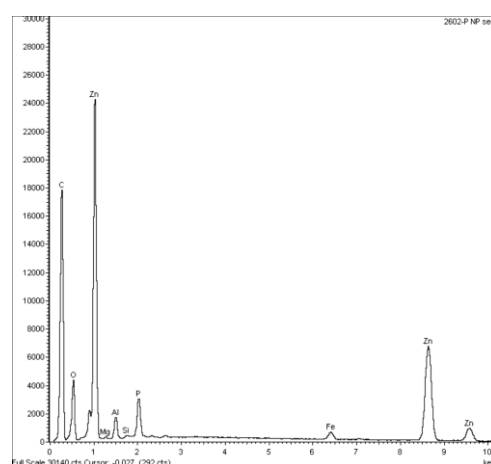
e) R1 – Espectro de EDS



f) R2 – Espectro de EDS



g) Seção (Aumento original: 20000 vezes)



h) R3 – Espectro de EDS

Figura 2. Continuação.

O difratograma obtido para o filme, figura 3, apresentou apenas uma curvatura, sem picos definidos, o que permite classificá-lo como um material amorfo, conforme o seu aspecto observado via FEG/MEV, figura 2.

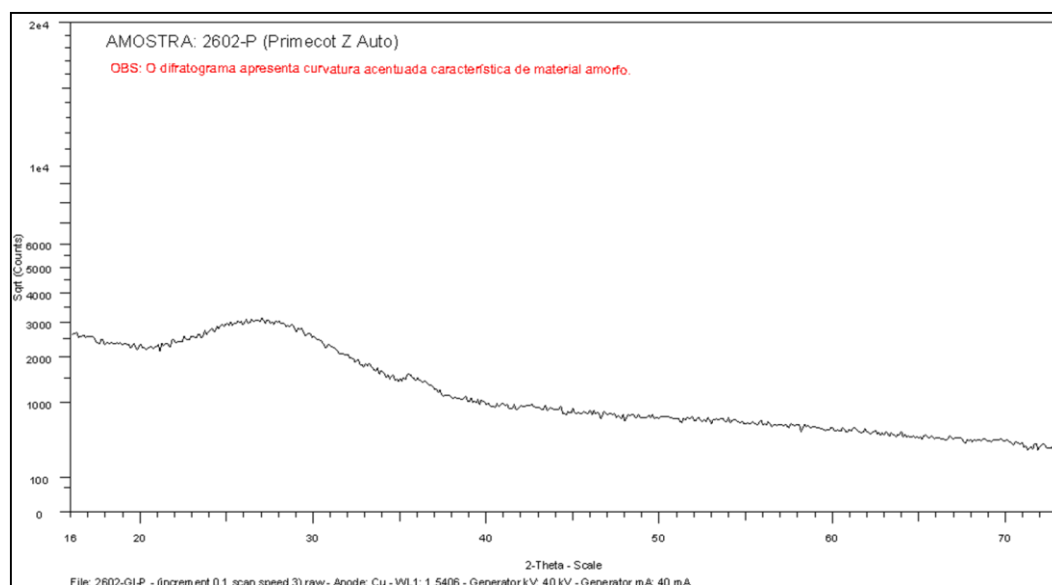


Figura 3. Difratograma, via DRX, obtido para o filme de Primecoat Z Auto.



Na figura 4 está mostrado o *survey* obtido, via XPS, para o aço USIGAL-GI-ST02 com pós-tratamento.

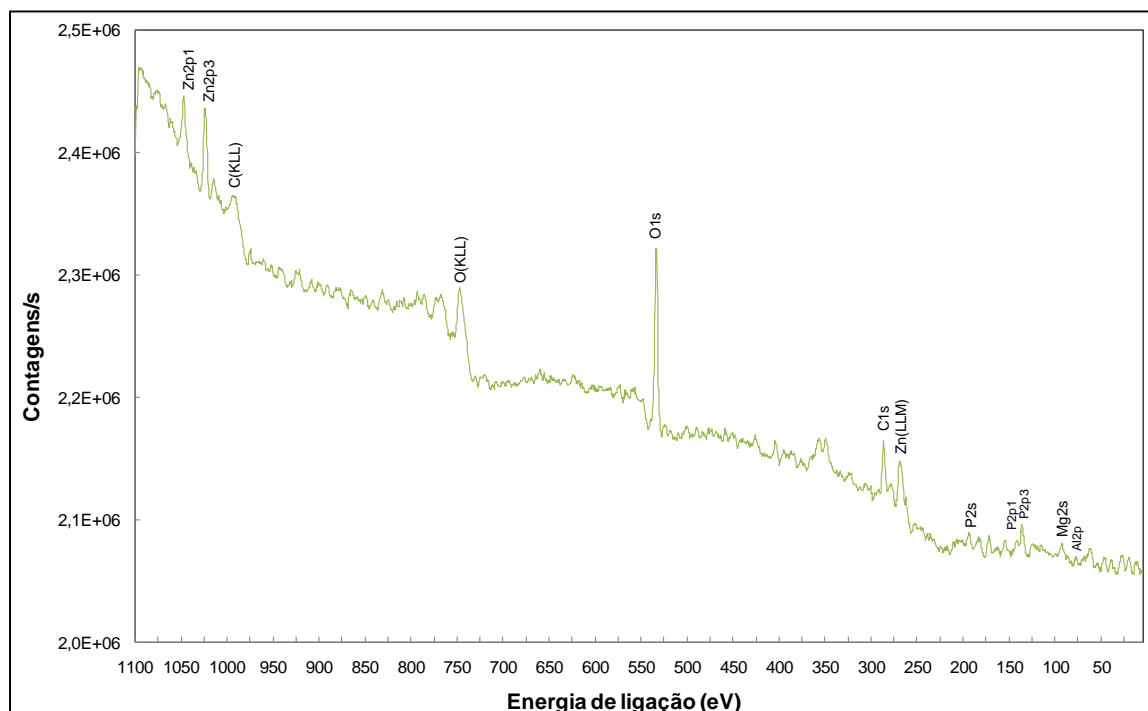


Figura 4. *Survey* obtido via XPS, para o aço USIGAL-GI-ST02 com aplicação do Primecoat Z Auto.

Após a indexação dos picos indicados na figura 4 e a deconvolução dos picos relativos aos níveis Zn2p3, O1s e P2p3, é possível sugerir que o filme de Primecoat Z Auto contém os compostos listados na tabela 3. Ressalta-se que durante essa análise houve carregamento de cargas positivas na superfície da amostra, resultando em um deslocamento dos picos para energias de ligação mais altas, o que é um indicativo de que o filme possui propriedades isolantes. Em virtude disso, a energia de ligação foi calibrada utilizando o pico do carbono 1s como referência, por ser esse um elemento normalmente abundante na superfície devido à contaminação residual, com energia de ligação de 284,6 eV.

Tabela 3. Compostos identificados, via XPS, no filme de Primecoat Z Auto

Nível	Energia de ligação	Indexação	Referência bibliográfica
Zn2p3	1020,80 eV	ZnP ₂	[5]
	1022,85 eV	ZnO/P ₂ O ₅ = 1,2 molar	[6]
O1s	531,63 eV	P ₂ O ₅	[7]
	533,50 eV	P ₂ O ₅	[7]
P2s	191,77 eV	P ₂ O ₅	[7]
P2p3	133,32 eV	ZnO/P ₂ O ₅ = 1,2 molar	[6]
	134,26 eV	ZnO/P ₂ O ₅ = 1 molar	[6]
Mg2s	90,38 eV	Não encontrado	
Al2p	75,36 eV	Al(PO ₃) ₃	[8]

Verificou-se pela tabela 3, que o pós-tratamento apresenta o sistema vítreo P₂O₅-ZnO em sua constituição. Esse resultado corrobora com os obtidos via FEG-MEV e DRX, os quais indicaram que o filme é amorfo. Além disso, por se tratar de um

* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.



composto vítreo, o P_2O_5 -ZnO possui baixa condutividade elétrica, o que pode justificar o carregamento observado nas análises via XPS. Por ser vítreo, o filme apresenta alta fragilidade, sendo facilmente quebrado durante a conformação do aço. Com a quebra, são geradas pequenas partículas sólidas que, em conjunto com o óleo protetivo, atuam como um lubrificante misto na superfície do aço, reduzindo o atrito com a ferramenta. Ainda foi possível identificar a presença de ZnP_2 e de $Al(PO_3)_3$ no filme de Primecoat Z Auto. Apesar do pico apresentado no nível $Mg2s$, não foram encontradas referências na literatura que permitissem indexá-lo.

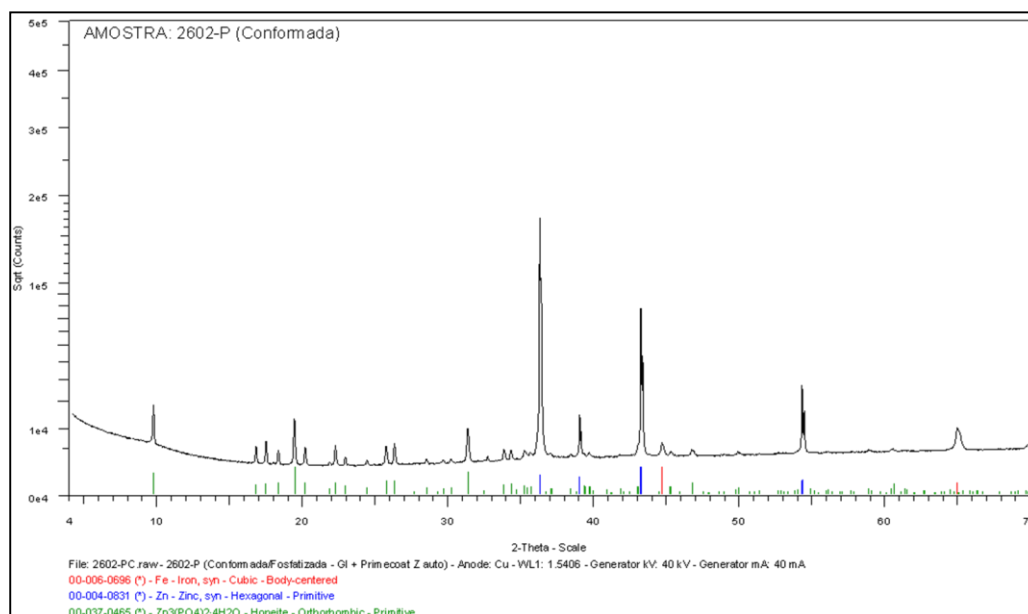
3.4 Efeito do Pós-tratamento na Fosfatização

Os resultados da massa e da composição química das camadas de fosfato obtidas após desengraxe e fosfatização de corpos de prova, com e sem pós-tratamento em uma linha automotiva, estão mostrados na tabela 4. Verificou-se que, para um nível de confiança de 95%, a massa de fosfato foi inferior no aço sem pós-tratamento, o que permite afirmar que a presença do microfosfato não impediu a formação do fosfato tricatiônico. Provavelmente, a massa de fosfato no aço tratado foi maior devido ao fato de que a solução de remoção não difere o microfosfato do fosfato tricatiônico e/ou o pós-tratamento pode ter atuado como sítios de nucleação para a fosfatização na linha automotiva.

Tabela 4. Massa e composição química das camadas de fosfato

Aço USIGAL-GI-ST02	Massa de fosfato (g/m^2)	Composição química (% p/p)				
		Zn	P	Fe	Mn	Ni
Com pós-tratamento	$6,5 \pm 0,2$	51,3	12,89	0,09	2,84	1,18
Sem pós-tratamento	$5,3 \pm 0,4$	51,4	10,94	0,09	2,52	0,98

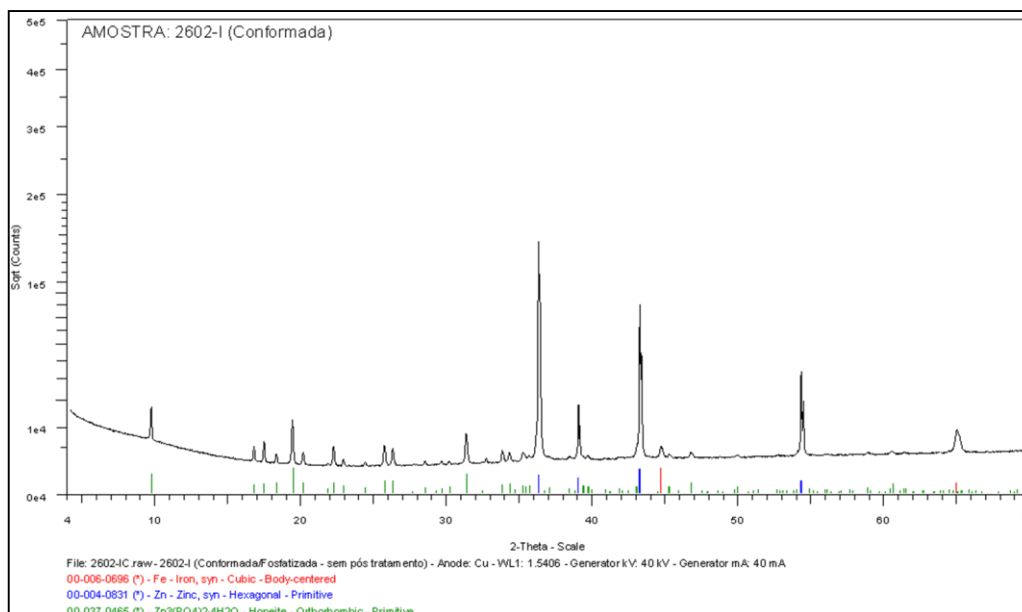
Os difratogramas obtidos para as camadas de fosfato tricatiônico estão mostrados na figura 5. Pôde-se observar que em ambos os materiais houve formação da fase hopeíta ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$), o que indica que a presença do pós-tratamento não interferiu na conversão da camada de fosfato aplicada na linha automotiva.



a) USIGAL-GI-ST02 com pós-tratamento

Figura 5. Difratogramas obtidos, via DRX, para as camadas de fosfato tricatiônico.

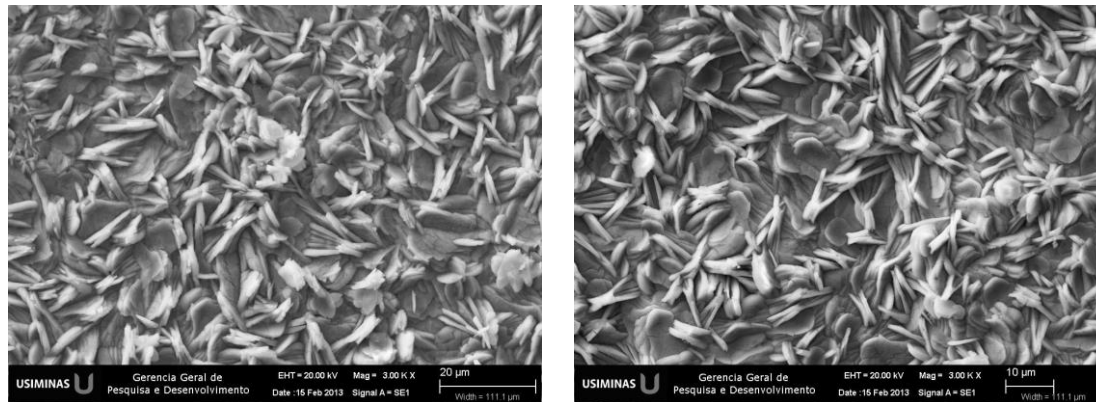
* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.



b) USIGAL-GI-ST02 sem pós-tratamento

Figura 5. Continuação.

Na figura 6 estão mostradas as morfologias, via MEV, das camadas de fosfato tricatiônico aplicadas nos aços USIGAL-GI-ST02 com e sem pós-tratamento. Observou-se que, para ambos os materiais, essas camadas são compostas por cristais no formato de agulhas e de pétalas, características da fase hopeíta, além de fornecerem uma boa cobertura superficial do revestimento.



a) USIGAL-GI-ST02 com pós-tratamento

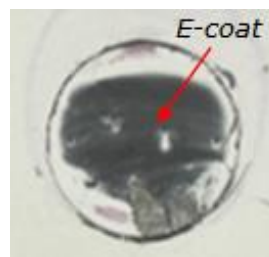
b) USIGAL-GI-ST02 sem pós-tratamento

Figura 6. Morfologia, via MEV, das camadas de fosfato tricatiônico (Aumento original: 3000 vezes).

3.4 Efeito do Pós-tratamento no Sistema de Pintura

Os resultados de aderência da película seca de tinta, medida pelo método de tração, estão mostrados na figura 7, pelos quais se pode afirmar que não houve interferência do pós-tratamento na aderência do sistema de pintura. Observou-se que, para ambos os materiais, a ruptura ocorreu entre a camada de *E-coat* e a subsequente, o que garante a proteção contra a corrosão do aço em caso de danificação do sistema de pintura.

* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.



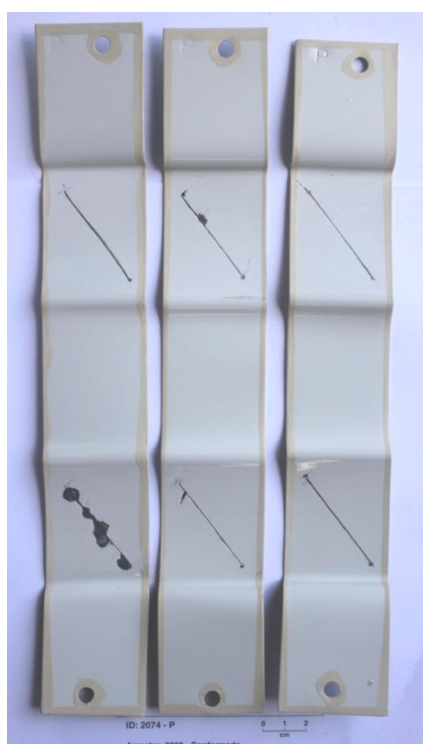
a) USIGAL-GI-ST02 com pós-tratamento b) USIGAL-GI-ST02 sem pós-tratamento

Figura 7. Aderência das películas secas de tinta aplicadas na linha automotiva.

Na tabela 5 e na figura 8 estão apresentados os avanços médios da corrosão e os aspectos de corpos de prova pintados e riscados, respectivamente, após 1000 horas de exposição à névoa salina. Pode-se afirmar que a presença do pós-tratamento na superfície do aço contribuiu para a sua resistência à corrosão, uma vez que no aço tratado o avanço médio da corrosão foi estatisticamente inferior, para um nível de confiança de 95%. Provavelmente, esse melhor desempenho contra a corrosão deveu-se à maior massa de fosfato tricatiônico apresentada pelo aço com o Primecoat Z Auto. Além disso, apesar de ser necessária uma avaliação específica, existe a possibilidade de o microfósforo ser menos solúvel que o fosfato tricatiônico no pH mais alto da frente de corrosão, o que pode ter atenuado a delaminação catódica durante a exposição à névoa salina.

Tabela 5. Avanço médio da corrosão após 1000 horas de exposição em câmara de névoa salina

USIGAL-GI-ST02	Avanço médio (mm)
Com pós-tratamento	1,46 ± 1,43
Sem pós-tratamento	4,48 ± 3,96



a) USIGAL-GI-ST02 com pós-tratamento b) USIGAL-GI-ST02 sem pós-tratamento

Figura 8. Aspecto de corpos de prova, desdobrados, pintados e riscados após 1000 horas de exposição à névoa salina, destacando o maior avanço da corrosão no aço sem pós-tratamento.

* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.



4 CONCLUSÃO

Com a aplicação em escala de laboratório do microfosfato Primecoat Z Auto no aço USIGAL-GI-ST02 foi obtido um filme com massa de P na faixa especificada pela Quaker Chemical Corporation.

O filme Primecoat Z Auto é constituído basicamente por Zn, P e Al, além de um pequeno teor de Mg. Apresentou-se amorfo e distribuído heterogeneamente na superfície do revestimento GI, com formação preferencial nas regiões de baixo relevo. As análises via XPS identificaram o sistema vítreo P_2O_5-ZnO como constituinte do filme, além de ZnP_2 e de $Al(PO_3)_3$. Logo, esse filme é frágil, sendo facilmente quebrado durante a conformação do aço. Com a quebra, são geradas pequenas partículas sólidas que, em conjunto com o óleo protetivo, atuam como um lubrificante misto, reduzindo consideravelmente o atrito do aço com a ferramenta de estampagem. Esse efeito foi comprovado pela maior Razão Limite de Estampagem apresentada pelo aço com o pós-tratamento, em relação ao mesmo aço sem o pós-tratamento.

Em relação à engenharia de aplicação do aço com o microfosfato, percebeu-se que: (i) o pós-tratamento não interferiu na conversão do fosfato tricatiônico na superfície do aço galvanizado, uma vez que em ambos os materiais houve formação da fase hopeíta; (ii) a presença do filme também não interferiu na aderência do sistema de pintura aplicado em uma linha automotiva; e (iii) após 1000 horas de exposição em câmara de névoa salina, o aço tratado com o Primecoat Z Auto apresentou menor avanço médio da corrosão, indicando que a aplicação do pós-tratamento contribuiu para a resistência à corrosão do material.

REFERÊNCIAS

- 1 Primecoat Z Auto. Boletim Técnico - Quaker Chemical Corporation. 2010.
- 2 Usiminas - Catálogo de Produtos Galvanizados por Imersão a Quente. [acesso em 25/06/2014]. Disponível em: www.usiminas.com.
- 3 ISO 4624 – Paints and Varnishes – Pull-off Test for Adhesion. 2002.
- 4 NBR 8094 – Material Metálico Revestido e Não Revestido – Corrosão por Exposição à Névoa Salina. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1983.
- 5 Briggs D, Seah MP. Practical Surface Analysis. John WILEY & SONS. 1993; 1.
- 6 Onyiriuka EC. Zinc phosphate glass surfaces studied by XPS. Journal of Non-Crystalline Solids. 1993; volume 163:268-273.
- 7 Al-Harhi AS, Thompson DJ, Khattak GD, Wenger LE, Salim MA. Structure of Molybdenum-phosphate Glasses by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Journal of Non-Crystalline Solids. 1997; volume 212:180-191.
- 8 Sherwood PMA. Introduction to Studies of Aluminum and its Compounds by XPS. Surface Science Spectra. 1998; volume 5:1-3.

* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.