

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS ULTRABAIXO CARBONO REVESTIDOS COM ZINCO E LIGAS FERRO/ZINCO FOSFATIZADOS E PINTADOS NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA¹

Evandro de Azevedo Alvarenga²
Vanessa Cunhas Freitas Lins³

Resumo

A resistência à corrosão de aços ultrabaixo carbono, eletrogalvanizado e galvanizados por imersão a quente com zinco e com ligas de ferro-zinco, fosfatizados e pintados na indústria automobilística, foi avaliada neste trabalho mediante testes acelerados cíclicos de corrosão e de campo com aspersão de solução salina. Os resultados do estudo mostraram que o aço revestido com ligas de zinco-ferro apresentou melhor resistência à corrosão do que os revestidos apenas com zinco. Atribuiu-se esse melhor desempenho à morfologia do revestimento do aço revestido com ligas de zinco-ferro.

Palavras-chave: Aços ultrabaixo carbono; Eletrogalvanizado; Galvanizado a quente; Teste acelerado cíclico; Teste de campo.

CORROSION RESISTANCE OF PHOSPHATIZED AND PAINTED ULTRA-LOW CARBON STEEL COATED WITH ZINC AND IRON-ZINC ALLOYS IN AUTOMOTIVE INDUSTRY

Abstract

The corrosion resistance of ultra-low carbon steel, electrogalvanized, hot dip galvanized and galvanized, phosphatized and painted in the automobile industry, was evaluated in this work by cyclic accelerated corrosion tests and outdoor corrosion test with saline solution spraying. The results of the study showed the steel coated with zinc-iron alloy had presented better corrosion resistance than that of the steels coated only with pure zinc. The better performance of the zinc-iron alloyed material was attributed to its morphological characteristics

Key words: Ultra-low carbon steel; Electrogalvanized; Hot dip galvanized; Cyclic accelerated test; Field test.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Dr., Engenheiro Químico, Chemical Quality Engineer, American Society for Quality, Consultor, Ipatinga, Brasil; evazal@hotmail.com.

³ Membro da ABM, Dr.^a Prof.^a Associada do Depto. de Eng. Química, UFMG, Belo Horizonte, Brasil, vlins@deq.ufmg.br.

1 INTRODUÇÃO

As avaliações da resistência à corrosão de aços utilizados em diversos setores da economia devem ser tratadas como um processo, pois novos tipos de substratos, de revestimentos metálicos e de esquemas de pintura estão sempre sendo desenvolvidos. Além disso, os testes de corrosão também estão sendo aprimorados, de modo a representar cada vez melhor as condições de exposição ao intemperismo natural.

No setor automobilístico, em particular, garantia de resistência à corrosão de 12 anos contra corrosão perfurante somente é alcançada empregando-se aços revestidos e esquemas de pintura de alto desempenho.^(1,2) Atualmente, os materiais mais utilizados por esse setor são os aços eletro galvanizados e galvanizados por imersão a quente; esses últimos estão disponíveis nas condições com e sem tratamento térmico de camada de zinco, nas quais há ou não formação de fases intermetálicas intermediárias de ferro-zinco.

Em escala mundial, observa-se que a escolha do melhor aço por parte do setor automobilístico é influenciada por determinadas regiões geográficas. Por exemplo, na Europa predominam os aços galvanizados a quente ou simplesmente aços GI, sem tratamento térmico de camada de zinco. No Japão a tendência é pela maior utilização de aços galvanizados a quente com tratamento térmico da camada de zinco, conhecidos como aços *galvannealed* ou aços GA. Nos Estados Unidos utilizam-se os dois tipos anteriores e também os aços eletro galvanizados (aços EG). Nesse caso, constata-se que a presença de empresas automobilísticas européias e japonesas também é grande nos Estados Unidos.

Neste trabalho, avaliou-se a resistência à corrosão de três aços revestidos com zinco e ligas de ferro-zinco, aos quais foi aplicado um sistema de pintura automobilístico. Os testes de corrosão selecionados foram o SAE J2334,⁽³⁾ o GM 9540P⁽⁴⁾ e o ISO 11474⁽⁵⁾ (campo com aspersão de solução salina). Como referência de resistência à corrosão testou-se um aço ultrabaixo carbono sem revestimento metálico, com o mesmo sistema de pintura dos demais aços.

2 METODOLOGIA

Os corpos-de-prova deste estudo com dimensões de 100 mm x 150 mm foram obtidos a partir de bobinas industriais de aços ultrabaixo carbono (UBC), eletro galvanizado (EG) e galvanizados a quente sem e com tratamento térmico da camada de zinco (GI e GA). O desengraxamento, fosfatização e pintura destes corpos-de-prova foram feitos em uma indústria automobilística. O fosfato utilizado foi o tricatiônico e a pintura consistiu das seguintes etapas: pintura eletroforética com resina epóxi modificada, tintas de fundo e de acabamento de resina poliéster e verniz acrílico alto sólido.

A morfologia dos cristais de zinco dos aços revestidos foi avaliada usando-se microscopia eletrônica de varredura, empregando-se microscópio eletrônico de varredura modelo EVO 50 da Zeiss, com tensão de aceleração de 20 kV acoplado a espectrômetro por dispersão de energia (EDS), modelo INCA 350 e espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDS), modelo INCA 500i, ambos da Oxford.

A espessura de película seca de tinta foi medida de acordo com a norma NBR 10443.⁽⁶⁾

2.1 Testes de Corrosão

Antes dos testes de corrosão, os corpos-de-prova fosfatizados e pintados tiveram suas bordas protegidas com resina epóxi e uma de suas faces riscadas com ferramenta de usinagem de modo a atingir o metal base.⁽⁷⁾

2.1.1 Teste acelerado cíclico de corrosão conforme norma SAE J2334

O teste SAE J2334⁽³⁾ tem duração de 1.440 horas, equivalendo a 60 ciclos de 24 horas. Os corpos-de-prova foram submetidos a três testes completos, ou seja, 180 ciclos. O procedimento de execução deste teste está descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Procedimento para execução do teste SAE J2334⁽³⁾

ETAPAS DO TESTE	CONDIÇÕES DE TESTE ^(a)	PERÍODO DE EXPOSIÇÃO (dia da semana)						
		SEG	TER	QUA	QUI	SEX	SAB	DOM
1ª Etapa Câmara Úmida	<ul style="list-style-type: none"> umidade relativa: > 95% temperatura do teste: 50°C ± 2°C 	6 horas	6 horas	6 horas	6 horas	6 horas	x	x
2ª Etapa Câmara Névoa Salina	<ul style="list-style-type: none"> solução salina: 0,5% p/v de NaCl + 0,1% p/v de CaCl₂ + 0,075% p/v de NaHCO₃, temperatura do teste: ambiente 	15 minutos	15 minutos	15 minutos	15 minutos	15 minutos	x	x
3ª Etapa Câmara Seca	<ul style="list-style-type: none"> umidade relativa: 50% ± 5% temperatura do teste: 60°C ± 2°C 	17 horas e 45 minutos	17 horas e 45 minutos	17 horas e 45 minutos	17 horas e 45 minutos	17 horas e 45 minutos	x	x
4ª Etapa Câmara Seca	<ul style="list-style-type: none"> umidade relativa: < 50% ± 5% temperatura do teste: 60°C ± 2°C 	x	x	x	x	x	24 horas	24 horas

OBS.: a) O período de superfície úmida desse teste é de 18% e a taxa de corrosão prevista é de 3 kg Fe/m².ano

2.1.2 Teste acelerado cíclico de corrosão conforme norma GM 9540P

O teste GM 9540P⁽⁴⁾ completo tem a duração de 1920 horas, correspondendo a 80 ciclos de 24 horas. Os corpos-de-prova foram submetidos a dois testes completos, equivalendo a 160 ciclos. Na Tabela 2 tem-se a descrição do presente teste.

Tabela 2. Procedimento para execução do teste GM 9540P⁽⁴⁾

ETAPA DO TESTE	CONDIÇÕES DE TESTE ^(a)					
1ª	<table border="1"> <tr> <td>aplicação de névoa salina mista durante 15 minutos</td> <td>0,9% p/v de NaCl + 0,1% p/v de CaCl₂ + 0,25% p/v de NaHCO₃, pH = 6,0 a 8,0</td> <td rowspan="2">repetir 4 vezes antes da próxima etapa</td> </tr> <tr> <td>intervalo de 75 minutos</td> <td>câmara úmida a 25°C ± 2°C, sem aplicação de névoa</td> </tr> </table>	aplicação de névoa salina mista durante 15 minutos	0,9% p/v de NaCl + 0,1% p/v de CaCl ₂ + 0,25% p/v de NaHCO ₃ , pH = 6,0 a 8,0	repetir 4 vezes antes da próxima etapa	intervalo de 75 minutos	câmara úmida a 25°C ± 2°C, sem aplicação de névoa
aplicação de névoa salina mista durante 15 minutos	0,9% p/v de NaCl + 0,1% p/v de CaCl ₂ + 0,25% p/v de NaHCO ₃ , pH = 6,0 a 8,0	repetir 4 vezes antes da próxima etapa				
intervalo de 75 minutos	câmara úmida a 25°C ± 2°C, sem aplicação de névoa					
2ª Etapa - 2 horas em câmara úmida	25°C ± 2°C e umidade relativa menor 30%					
3ª Etapa - 8 horas em câmara úmida	49°C ± 2°C e umidade relativa entre 95% e 100%					
4ª Etapa - 7 horas em câmara seca	60°C ± 2°C e umidade relativa menor que 30%					
5ª Etapa - 1 horas em câmara seca	25°C ± 2°C e umidade relativa menor que 30%					

OBS.: a) Período de superfície úmida desse teste é de 48% e a taxa de corrosão prevista é de 12,0 kg/m².ano

2.1.3 Teste de campo com aspersão de solução salina conforme norma ISO 11474

O teste de campo com aspersão de solução salina⁽⁵⁾ teve duração de três anos. Nesse teste, os corpos-de-prova são expostos ao intemperismo natural e recebem aspersão de solução salina a 3% p/v de cloreto de sódio (NaCl) duas vezes por semana (terça e sexta).

A estação na qual o teste foi realizado é considerada como sendo de baixa a média agressividade (C2 a C3);⁽⁸⁾ mas em virtude da aspersão de solução salina sua corrosividade é em média de 2,6 kg Fe/m².ano, acima daquela em ambiente marinho (em média 0,6 kg Fe/m².ano)⁽⁹⁾ de alta corrosividade (C5).⁽⁸⁾ O período de superfície úmida do presente teste é em torno de 50%.⁽⁸⁾

2.2 Avaliação de Corpos-de-prova após Testes de Corrosão

Os corpos-de-prova foram avaliados após três testes SAE J2334 (4.320 horas) e dois testes GM 9540P (3.840 horas) e três anos de teste de campo com aspersão de solução salina. O parâmetro utilizado para avaliar a resistência à corrosão foi o avanço médio e a penetração máxima de corrosão, medidos ao longo e na seção da danificação mecânica feita na película seca de tinta de cada corpo-de-prova, respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Massa de Revestimento Metálico e Espessura de Película Seca de Tinta

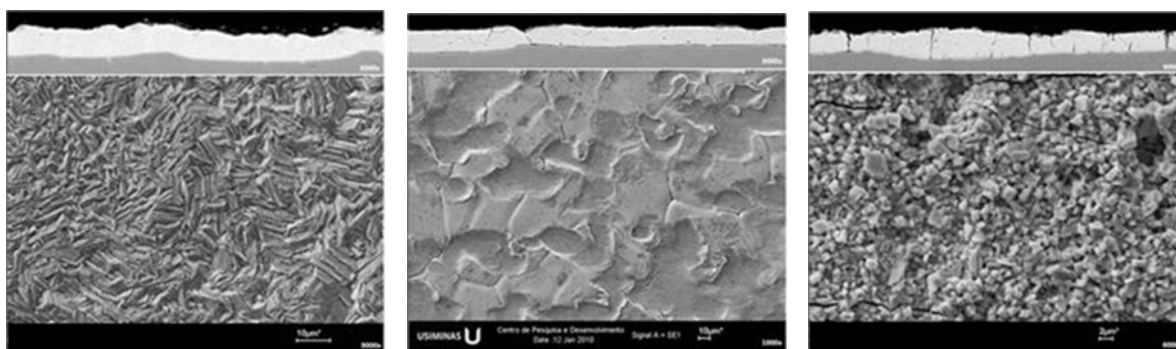
Conforme mostrado na Tabela 3, a massa de revestimento metálico e a espessura de película seca de tinta dos aços EG, GI e GA, foram, ao nível de confiança de 95%, semelhantes. Quanto à aderência da película seca de tinta, não se observou destacamento em nenhum dos aços estudados.

Tabela 3. Massa de revestimento metálico e espessura de película seca de tinta de aços ultrabaixo carbono (UBC), EG, GI e GA

Tipo de Aço	Massa de Revestimento Metálico (g/m ²)	Espessura de Película Seca de Tinta (mm)
UBC	não tem	118,5 ± 12,0
EG	59,8 ± 1,7	118,5 ± 11,6
GI	60,7 ± 1,3	121,9 ± 10,2
GA	61,4 ± 1,0	119,9 ± 10,7

3.2 Morfologia de Camada de Zinco de Aços Revestidos

As morfologias dos revestimentos metálicos dos aços estão mostradas na Figura 1. De acordo com a Figura 1a, a camada de zinco do aço EG é formada por cristais de zinco relativamente pequenos, hexagonais e orientados aleatoriamente. Análises de difração de raios X realizadas na camada de zinco desse aço identificaram apenas a fase η-eta (zinco hexagonal) e cristais de zinco com textura cristalográfica preferencial segundo planos piramidais de baixo ângulo. Essa característica é peculiar ao processo empregado na produção do aço EG.⁽¹⁰⁾



(a) aço EG (b) aço GI (c) aço GA
Figura 1. Morfologia da camada de zinco dos aços revestidos utilizados no estudo.

Na Figura 1b observa-se que os cristais da camada de zinco do aço GI são do tipo minimizado. Análises por difratometria de raios X identificaram a fase η -eta como única fase presente na camada de zinco e que seus cristais apresentam textura cristalográfica exclusiva dos planos basais. Essas características resultam do processo de galvanização a quente utilizado na produção do aço GI.⁽¹¹⁾

O revestimento metálico do aço GA apresentou superfície áspera (Figura 1c). De acordo com os resultados de difratometria de raios X, esse revestimento metálico é constituído pelas seguintes fases intermetálicas intermediárias de zinco-ferro: ζ (FeZn_{13}), δ (FeZn_7) e Γ ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$). As presenças de bastonetes típicos da fase zeta (ζ) e de cristais colunares da fase delta (δ) foram confirmadas pela análise por microscopia eletrônica de varredura (Figura 1c). A aspereza do revestimento metálico do aço GA, devido às fases citadas, criam boa superfície de ancoragem para esquemas de pintura.

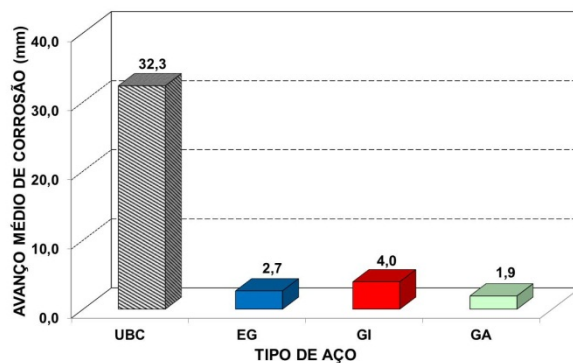
3.3 Testes Acelerados Cíclicos de Corrosão e de Campo com Aspersão de Solução Salina

De acordo com os dados apresentados nas Figuras 2 e 3, o desempenho de resistência à corrosão do aço ultrabaixo carbono, em termos de avanço médio e penetração máxima de corrosão, foi inferior ao dos demais aços revestidos com zinco e ligas de ferro-zinco. Isso comprova que os testes SAE J2334, GM 9540P e de campo com aspersão de solução salina são capazes de discernir claramente o desempenho de aços fosfatizados e pintados, podendo ser utilizados na classificação de resistência à corrosão de aços fosfatizados e pintados.

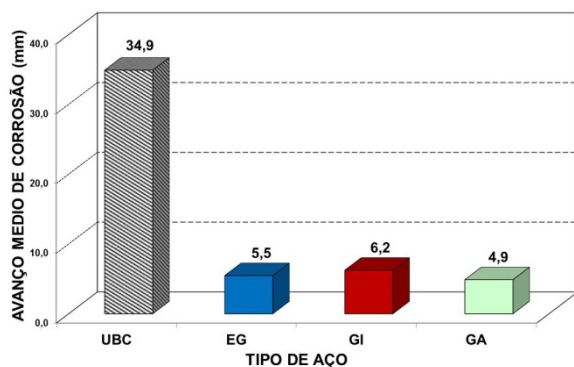
Conforme mostrado na Figura 2, dentre os aços eletro galvanizado e galvanizados a quente GI e GA, o melhor resultado de resistência à corrosão foi obtido com o aço GA, seguidos dos aços EG e GI.

Quanto aos aços EG e GI, o avanço médio de corrosão observado para esses aços (SAE J2334 EG = 2,7 mm, GI = 4 mm; GM 9540P EG = 5,5 mm, GI = 6,2 mm e Aspersão EG = 29,4 mm, GI = 29,3 mm) são praticamente semelhantes. As diferenças que ocorrem entre um teste e outro, e às vezes no mesmo teste, são atribuídas à morfologia do revestimento metálico. Nos aços EG (eletro galvanizado) os cristais de zinco são finos e uniformes formando um revestimento compacto, cuja proteção por barreira é muito eficiente (Figura 1a).

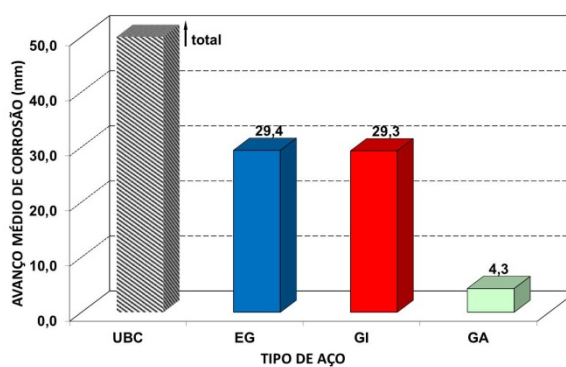
O aspecto dos corpos-de-prova após os testes SAE J2334, GM 9540P e de campo com aspersão intermitente de solução salina podem ser vistos nas Figuras 4 a 6.



(a) Teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334 – 4.320 horas



(b) Teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P
3.840 horas



(c) Teste de campo com aspersão de solução salina
3 anos

Figura 2. Resultados de avanço médio de corrosão de testes acelerados cíclicos de corrosão e de campo com aspersão de solução salina.

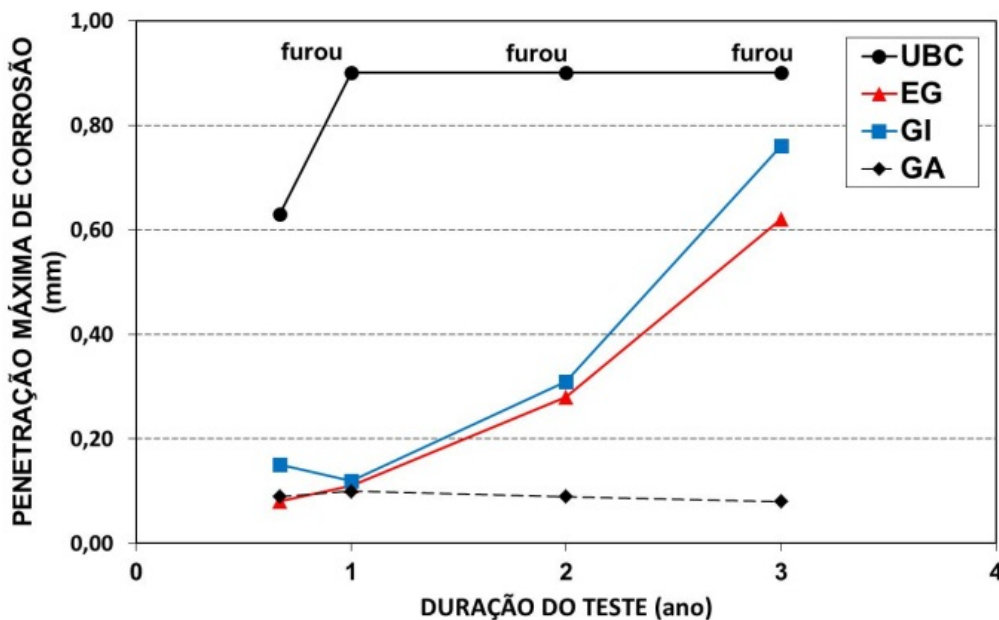
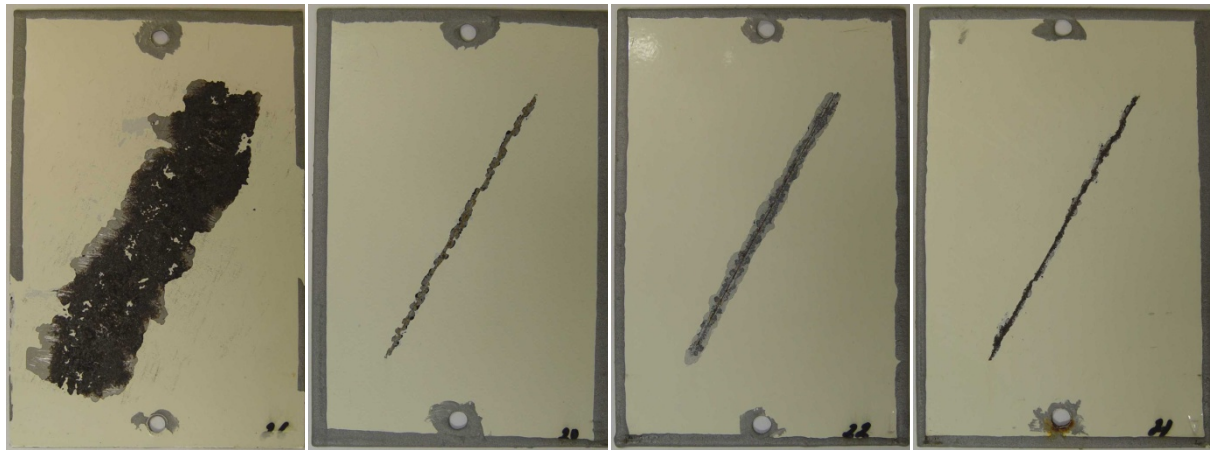


Figura 3. Resultados de penetração máxima de corrosão após três anos de testes de campo com aspersão de solução salina.



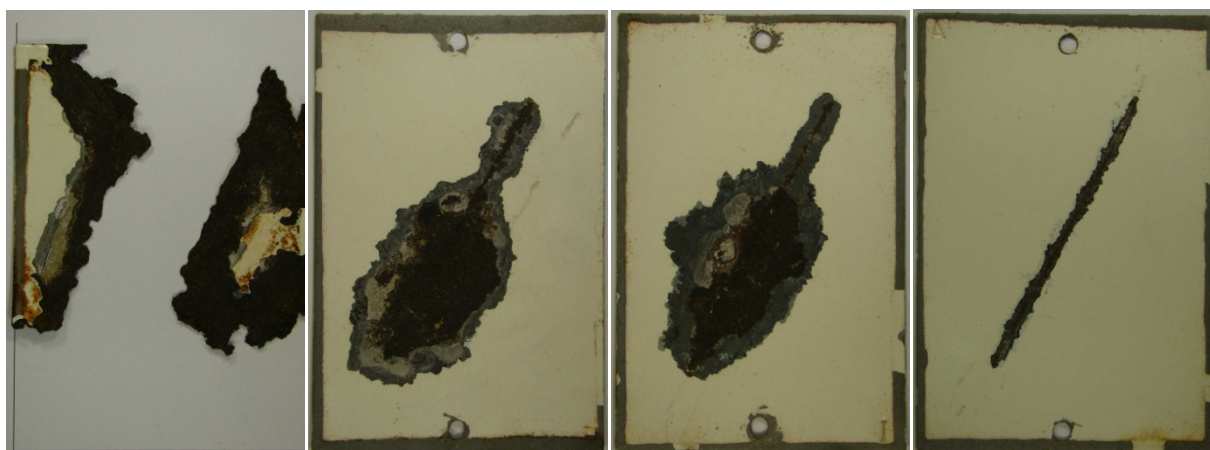
(a) Aço ultrabaixo carbono IF (b) Aço EG (c) Aço GI (d) Aço GA

Figura 4. Aspecto dos corpos-de-prova após 4.320 horas (180 ciclos) de teste acelerado cíclico de corrosão SAE J2334.



(a) Aço ultrabaixo carbono IF (b) Aço EG (c) Aço GI (d) Aço GA

Figura 5. Aspecto dos corpos-de-prova após 3.840 horas (160 ciclos) de teste acelerado cíclico de corrosão GM 9540P.



(a) Aço ultrabaixo carbono IF (b) Aço EG (c) Aço GI (d) Aço-GA

Figura 6. Aspecto dos corpos-de-prova após três anos de teste de campo com aspersão de solução salina.

O melhor desempenho do aço GA, para o sistema de pintura adotado neste trabalho, pode ser também atribuído às características de seu revestimento metálico. Como mostrado na Figura 1c, a formação de compostos intermetálicos de zinco-ferro devido ao tratamento térmico aplicado à camada de zinco, proporciona à superfície do aço GA irregularidades ou asperezas pelas quais o filme de tinta permeia e se fixa após a cura, auxiliando na ancoragem do esquema de pintura. Segundo as Figuras 4 a 6, o processo corrosivo ocorreu apenas na região de danificação mecânica da tinta e só o corpo-de-prova de aço ultrabaixo carbono apresentou perfuração.

4 CONCLUSÃO

Verificou-se neste estudo que para o esquema de pintura automobilístico adotado o aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico de camada de zinco para a formação de ligas intermetálicas intermediárias de ferro-zinco apresentou melhor resistência à corrosão do que os aços revestidos com zinco puro e sem esse tratamento térmico. Atribuiu-se o melhor desempenho de aços GA às características físico-químicas de seu revestimento metálico. A presença desses compostos intermetálicos contribui para a formação de irregularidades/asperezas que atuam como superfície de ancoragem, complementando a função da camada de fosfato.

REFERÊNCIAS

- 1 FUJITA, S.; KAJIYAMA, H. - Perforation of Coated Steel Panels on Automobiles and Its Corrosion Mechanism. *CORROSION ENGINEERING*, n. 50, pp. 177-194, 2001.
- 2 DAVIES, G. - *Materials for Automobile Bodies*. Elsevier Editor, 277 p. Oxford, 2003.
- 3 STANDARD SAE J2334 - Laboratory Cyclic Corrosion Test. *SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS*, Dec./2003.
- 4 STANDARD GM 9540P - Accelerated Corrosion Test. *GENERAL MOTORS ENGINEERING STANDARDS*, Dec./1997.
- 5 STANDARD ISO 11474 - Corrosion of metals and Alloys - Corrosion Tests in Artificial Atmosphere - Accelerated Outdoor Test by Intermittent Spraying of Salt Solution. *INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION*, 1993.
- 6 NORMA NBR 10443 - Tintas - Determinação da Espessura da Película Seca. *ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS*. Rio de Janeiro, agosto/1988.
- 7 NORMA NBR 8754 - Corpos-de-prova Revestidos e Expostos a Ambientes Corrosivos. Método de Avaliação. *ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS*, fevereiro/1985.
- 8 STANDARD ISO 9923 - Corrosion of Metals and Alloys - Corrosivity of Atmospheres - Classification. *INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION*, 1992.
- 9 ALVARENGA, E. A.; MOREIRA, J. G.; BUONO, V. T. L. - Influência da Massa da Camada de Zinco na Resistência à Corrosão de Aços Eletro galvanizados Fosfatizados e Pintados. IN: 61^o CONGRESSO ANUAL DA ABM. Rio de Janeiro, RJ, 24 a 27 de Julho de 2006.
- 10 ALVARENGA, E. A.; SOUSA, J. G.; OLIVEIRA, G. A.; MACHADO, G. O. - Implantação da Linha de Galvanização Eletrolítica da Usiminas. *CONTRIBUIÇÃO TÉCNICA N. 2359 ESPECIAL PARA A REVISTA METALURGIA & MATERIAIS*. São Paulo, jan./1994.
- 11 FERNANDES, J. N.; KOBAYASHI, M.; REIS, D. T. - Linha de Galvanização por Imersão a Quente da Unigal. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, Rio de Janeiro, RJ, 24 a 26 de julho de, 2000.