

# CARACTERIZAÇÃO DE AÇOS GALVANIZADOS COM APLICAÇÃO DE SOLUÇÃO PÓS-TRATAMENTO PARA MELHORIA DE PROPRIEDADES DE CONFORMAÇÃO<sup>1</sup>

Ana Paula Domingos Cardoso<sup>2</sup>

César Edil da Costa<sup>3</sup>

Júlio César Giubilei Milan<sup>4</sup>

Fabício Brandão Pereira de Souza<sup>5</sup>

## Resumo

A indústria automobilística é um dos maiores mercados para aços destinados a aplicações de conformação e uma importante força motriz para o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias. O uso de chapas de aço revestidas foi intensificado nos últimos anos, com a necessidade de melhoria de propriedades de resistência à corrosão dos aços com aplicações automotivas aumentando a sua durabilidade. O principal problema dos revestimentos à base de zinco está relacionado com a sua sensibilidade ao processo de desgaste por abrasão durante processos de conformação, podendo danificar tanto a peça revestida, como as ferramentas das prensas de estampagem. Diante destas dificuldades, o grupo ArcelorMittal tem desenvolvido a aplicação de soluções de pós-tratamento químico do tipo NIT (New Inorganic Treatment) e Pré-Fosfato, com a função de promover ao aço galvanizado, melhoria das propriedades de conformação durante processos de estampagem de peças de alta criticidade. As soluções propostas foram aplicadas respectivamente sobre o revestimento GI e GA. Os ganhos de conformação são avaliados por ensaios de tribologia via fricção planar, a fim de avaliar o comportamento do coeficiente de atrito destes materiais diante da aplicação de determinadas pressões de contato (MPa). O estudo será complementado com a apresentação de análises microestruturais via MEV e FEG-EDS.

**Palavras-chave:** Conformação; Desgaste; Galvanização; Pós-tratamento.

## CHARACTERIZATION OF GALVANIZED STEEL WITH POST-TREATMENT APPLICATION FOR IMPROVEMENT OF FORMING PROPERTIES

### Abstract

The automotive industry is one of the largest market for forming steel applications and an important driving force for the development of new materials and technologies. The use of galvanized steel has been intensified in recent years because of the need to improve the corrosion properties. The main problem with zinc coatings is related to their sensitivity to the abrasion wear during forming process. In view of these difficulties, related with coating steel forming, the Arcelormittal group has developed Pos-Treatment solutions known as NIT (New Treatment Inorganic) and Pre-phosphate with the main function to promote the improvement of forming properties in deep stamping process. The post treatments solutions were applied on (GI) and GA coatings. The improvement of forming will be evaluated by plane friction tribological tests to study the friction behavior of these materials. The study will be completed with the presentation of microstructural analysis via FEG-SEM and EDS.

**Keywords:** Forming; Wear; Galvanized steel; Posttreatment.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 50º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 18 a 21 de novembro de 2013, Ouro Preto, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Mestranda Eng., Engenheiro(a) da ArcelorMittal VEGA.*

<sup>3</sup> *Membro da ABM, Prof. Associado, Dr. – Departamento de Engenharia Mecânica – UDESC*

<sup>4</sup> *Prof., Dr. – Departamento de Engenharia Mecânica – UDESC*

<sup>5</sup> *Mestre Eng., Engenheiro da ArcelorMittal VEGA.*

## 1 INTRODUÇÃO

O papel dominante do aço como um material estrutural para o automóvel pode ser atribuído a sua boa resposta à maioria das necessidades de aplicação e sua boa adaptabilidade. Com a crescente demanda de redução de peso de veículos com o objetivo de reduzir a emissão de gases poluentes na atmosfera e aumento da segurança veicular, os aços de alta resistência são muito adequados, porém a dificuldade de se utilizar esses materiais reside principalmente no custo dos mesmos, portanto para determinadas aplicações utiliza-se aços mais convencionais e com boas características de conformabilidade.<sup>(1)</sup> Como exemplo destes materiais, cita-se os aços denominados "Interstitial Free" (IF), apresentando elevados valores de anisotropia (R), baixo limite de escoamento e elevado alongamento total, sendo estas propriedades adequadas para aplicações de estampagens de peças críticas. Além disto, devido a sua baixa reatividade, são materiais muito utilizados como substrato para revestimentos, em especial os revestimento à base de zinco.<sup>(2)</sup>

O uso de chapas de aço galvanizado foi intensificado nos últimos anos, devido a necessidade de elevar a durabilidade destes materiais, tornando-as ainda mais resistentes à corrosão. Por outro lado, o principal problema dos revestimentos de zinco está na sua sensibilidade ao processo de desgaste por abrasão durante processos de conformação, danificando tanto a peça revestida, como as ferramentas das prensas de estampagem.

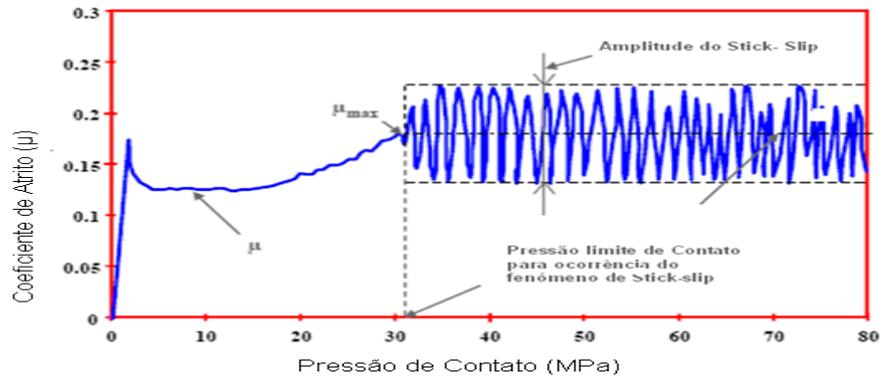
O comportamento do revestimento galvanizado durante fenômenos de deformação e fratura podem alterar a performance dos aços durante operações de estampagem, levando a um aumento das condições de fricção entre peça e ferramentas de estampagem, que por sua vez podem acarretar em modificações de formabilidade do material.<sup>(3)</sup>

Os principais defeitos encontrados em peças estampadas originam-se, em muitas das vezes, de defeitos preexistentes na chapa, falhas de projeto ou erros de dimensionamento e especificação de materiais para as matrizes, além de falhas de parâmetros de conformação e má conservação do ferramental.<sup>(4)</sup>

A lubrificação é geralmente aplicada para reduzir os esforços de atrito entre a chapa e a matriz, o punção e o sujeitador, garantindo a qualidade da operação de estampagem, minimizando a ocorrência de defeitos. A natureza do lubrificante é determinada em função do nível do esforço de conformação e da necessidade de remover a peça da prensa, após estampada, com relativa facilidade.<sup>(5)</sup>

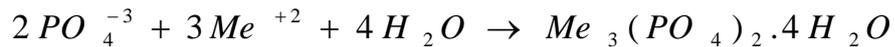
Diante destes problemas relacionados à estampabilidade, atualmente muitos produtores de aço tem acoplado às linhas de galvanização equipamentos com a habilidade de aplicar ao revestimento tratamentos de superfícies conhecidos como processos de pós-tratamento, com a função de fornecer, através das propriedades de lubrificação, ganhos de conformação ao aço galvanizado, reduzindo o comportamento friccional da peça diante da aplicação de forças de prensagem.

Outro fator desejável com a aplicação das soluções de pós-tratamento é a não ocorrência do fenômeno denominado "*stick slip*", ilustrado na Figura 1, sendo conceituado como a resistência ao fenômeno de deslizamento diante da aplicação de determinados valores de forças de prensagem, podendo representar a ocorrência de início do fenômeno de desgaste por abrasão entre a peça e a ferramenta de estampagem.



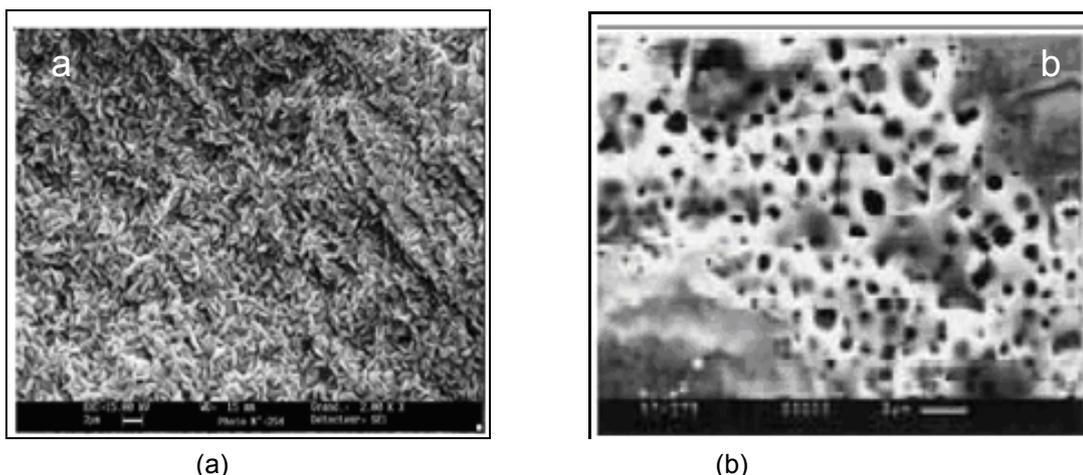
**Figura 1.** Resultado de ensaio tribológico obtido via teste de fricção planar com a indicação da ocorrência de stick slip a partir da pressão de contato de 30 Mpa.

Estudos recentes tem mostrado que há um aumento da aplicação de processos de pós-tratamento de pré-fosfatização sobre o eletrogalvanizado e galvanizados comuns, com a função de otimizar o comportamento destes materiais em processos de estampagem profunda.<sup>(6)</sup> Os produtos de pré-fosfatização são geralmente aplicados sobre o revestimento galvanizado do tipo *Galvannealed* (GA), seguindo a equação (1) ilustrada a seguir, onde o Me representa um cátion metálico divalente, como o  $Zn^{+2}$  e  $Mn^{+3}$ :



**Equação 1..** Reação de formação do filme de pré-fosfatização sobre o aço galvanizado<sup>(6)</sup>

Com relação às características microestruturais, os filmes de pré-fosfato podem se apresentar com formações cristalinas ou amorfas, conforme ilustrado na Figura 2. As formações cristalinas estão associadas a processos de aplicação por imersão ou spray, onde o tempo de contato entre a chapa e a solução de fosfato é mais elevado. Enquanto as microestruturas amorfas estão associadas a aplicações via Roll Coater, reduzindo o tempo de reação de fosfatização sobre a chapa.<sup>(5)</sup>



**Figura 2.** Formações de camadas de pré-fosfatização com formação microestrutural do tipo: a) cristalina; b) amorfa.<sup>(6)</sup>

Dentro desta mesma linha de pós-tratamento o NIT (New Inorganic Treatment), produto patentado pelo grupo ArcelorMittal, foi desenvolvido como

uma solução para a melhoria de propriedades de conformação sobre o galvanizado do tipo *Galvanized* ou GI.

Estudos recentes voltados para aplicação do produto NIT demonstram que o coeficiente de atrito para amostras de aço galvanizado do tipo GI, que receberam aplicação de NIT, reduz significativamente, mantendo-se estável com o aumento da pressão de contato.<sup>(7)</sup>

Dentro deste contexto, este artigo apresenta uma avaliação do comportamento do coeficiente de atrito para amostras de revestimentos GA e GI com aplicação de filmes de pré-fosfato e NIT respectivamente, com diferentes espessuras de camada ( $\text{g/m}^2$ ). Além de apresentar resultados referentes ao tipo de microestrutura obtida para amostras de GA com aplicação de filmes de pré-fosfato em diferentes espessuras de camada.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Amostras Caracterizadas

As amostras avaliadas foram obtidas durante testes em escala industrial na linha de Galvanização contínua da ArcelorMittal Vega. A aplicação dos filmes de pós- tratamento sobre o aço revestido ocorreu via Roll Coater. Com relação aos produtos utilizados, foram selecionados uma solução de pré-fosfatização de nome comercial CHEMFOS® 2007, com formulação à base de  $\text{ZnPO}_4$  e para o caso do NIT uma solução à base de  $\text{ZnSO}_4$  de fórmula patenteada pelo grupo ArcelorMittal.

#### 2.1.1. Revestimentos à base de zinco

Os revestimentos à base de zinco envolvidos neste estudo são do tipo GI, com teor de alumínio no banho de zinco da ordem de 0,18 á 0,22% e GA da ordem de 0,1 á 0,15%.<sup>(8)</sup> No caso dos revestimentos GA, optou-se por assumir um revestimento tido como convencional com a presença das fases zeta ( $\xi$ ), delta ( $\delta$ ) e gama ( $\Gamma$ ), com microestrutura conforme ilustração da Figura 3.<sup>(9)</sup>

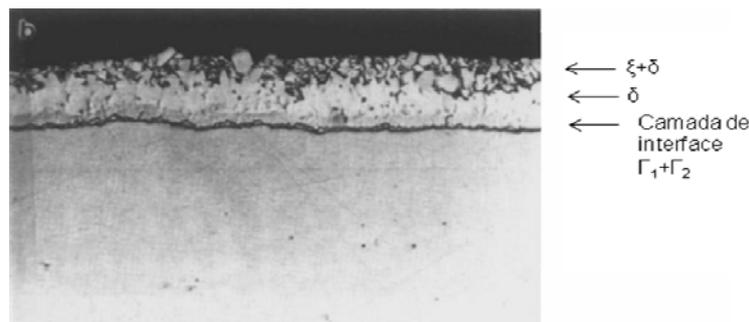


Figura 3. Revestimento tipo GA convencional.<sup>(7)</sup>

#### 2.1.2 Configuração das amostras

As amostras envolvidas neste estudo foram selecionadas segundo a variação de peso de camada de filme de pós-tratamento depositado sobre o revestimento galvanizado, conforme descrição contida nas Tabelas 1 e 2, para aplicação de pré-fosfato e NIT respectivamente. É importante ressaltar que todas as amostras foram processadas tendo como substrato o aço do tipo IF.

**Tabela 1.** Configuração de amostras com aplicação de pré-fosfato

Amostras PrePO4		
	Tipo de Revestimento Zn (g/m <sup>2</sup> )	Peso de Camada de PO4 (g/m <sup>2</sup> )
Amostra 1	GA- (50-60)	1,15
Amostra 2		0,37
Amostra 3		0 (Sem PrePO <sub>4</sub> )

**Tabela 2.** Configuração de amostras com aplicação de pré-fosfato

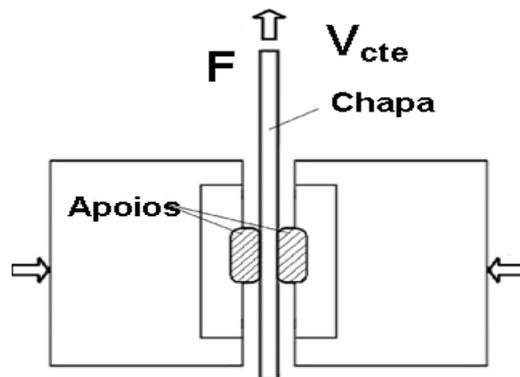
Amostras NIT		
	Tipo de Revestimento Zn (g/m <sup>2</sup> )	Peso de Camada de NIT (mg/m <sup>2</sup> )
Amostra 1	GI – (50-60)	20,2
Amostra 2		17,1
Amostra 3		12,8
Amostra 4		6,5
Amostra 5		0 (Sem NIT)

## 2.2 Avaliação do Comportamento Friccional

Para avaliação do comportamento do coeficiente de atrito, são realizados ensaios via tribômetro de fricção planar, equipamento com possibilidade de avaliar a variação friccional diante da aplicação de determinada pressão de contato (MPa).

### 2.2.1 Tribômetro de fricção planar

O equipamento (Figura 4) simula um estiramento da amostra com dimensão de 400 mm de comprimento por 35 mm de largura. Em ambos os lados da amostra são colocados simetricamente apoios ao longo do eixo central da amostra. Estes apoios são confeccionados em carbeto de tungstênio. Durante a realização do ensaio uma das matrizes é mantida fixa, enquanto sobre a outra ocorre o aumento linear da pressão de contato entre 1 á 85 MPa, de modo a reproduzir a variação de pressão existente durante um processo de estampagem profunda. A velocidade aplicada é da ordem de 10 cm/min e o deslocamento total é de até 135 mm. Todas as amostras avaliadas via fricção planar foram oleadas com óleo protetivo Quaker B6130 a fim de garantir a estabilidade das amostras com relação a problemas de heterogeneidades da superfície. A aplicação do óleo se deu através de uma esponja, na sequência a amostra foi mantida na posição vertical por 10 minutos até a remoção do excesso de óleo, mantendo um filme homogêneo estimado em 5 g/m<sup>2</sup>. O coeficiente de atrito é obtido pela lei de Coulomb dada por  $\mu = F/2H$ .<sup>(6)</sup>



**Figura 4.** Esquema do tribômetro de fricção planar.<sup>(6)</sup>

## 2.3 Avaliações Microestruturais

Os ensaios de metalografia serão realizados a fim de avaliar a microestrutura formada na deposição dos filmes de pré-fosfato sobre a chapa. Já para análise da superfície foram utilizadas as técnicas de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), EDS (Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva) e seção transversal Via FEG (Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo), a fim de visualizar a camada de pré-fosfato depositada. Para os ensaios de superfície optou-se por analisar a mesma seleção de amostras descritas na tabela 1 e para os ensaios de seção optou-se por analisar apenas a amostras com peso de camada de  $1,15 \text{ g/m}^2$ , visto que como o filme apresenta maior espessura há maior probabilidade de visualizar o filme aplicado sobre o aço revestido.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Comportamento do Coeficiente de Atrito para Amostras de GA com Aplicação de Pré-fosfato (PrePO4)

A Figura 5 apresenta os resultados de ensaios tribológicos realizados com amostras de chapa de revestimento GA com e sem aplicação de pré-fosfato. Observa-se uma redução significativa do coeficiente de atrito para as amostras que receberam aplicação do pós-tratamento, quando comparadas ao comportamento obtido para a amostra de GA sem PrePO4. O coeficiente de atrito é menor para a amostra com maior deposição de pré-fosfato, mas observa-se estabilidade para as amostras 1 e 2 (ver Tabela 1). A partir da pressão de contato de 58 MPa é possível observar a ocorrência do fenômeno de “stick slip”, mas é importante ressaltar que este fenômeno não foi verificado para as amostras 1 e 2, que receberam aplicação de pré-fosfato, sendo evidenciado apenas para a curva referente a amostra 3.

Com base nestes resultados, verifica-se que o ganho de conformação através da redução do coeficiente de atrito é verificado em amostras de aço revestido GA, com deposição de pré-fosfato em menores e maiores proporções, podendo assim estabelecer que uma boa deposição se daria na ordem de  $0,6 \text{ g/m}^2$ , promovendo garantia da propriedade desejada e redução de consumo de solução.

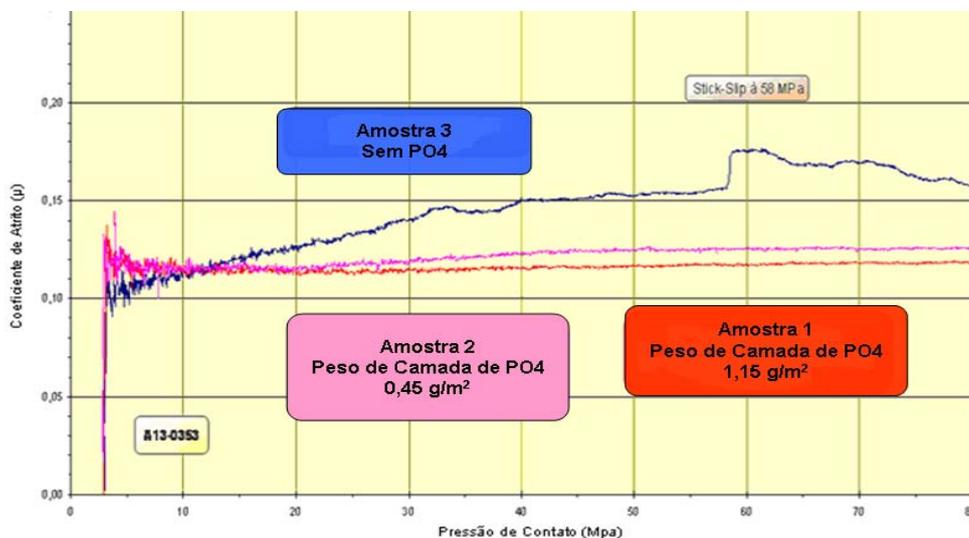


Figura 5 . Ensaio de Tribologia via fricção planar para amostras com aplicação de pré-fosfato.

### 3.2. Comportamento do Coeficiente de Atrito em Amostras de GI com Aplicação de NIT

A Figura 6 apresenta os resultados dos ensaios realizados com amostras de chapa com revestimento GI com e sem aplicação de NIT. Observa-se uma redução significativa do coeficiente de atrito para as amostras 1, 2 e 3, conforme resultados apresentados na Tabela 2, sendo que nestes casos também é evidenciado uma elevada estabilidade com o aumento da pressão de contato. Para a amostra 4 (6,5 mg/m<sup>2</sup> de NIT), verifica-se redução do coeficiente de atrito, mas este comportamento não é tão expressivo como para as amostras com pesos de camada mais elevados. Além disto, verifica-se a ocorrência de stick slip a partir da pressão de 58MPa. Para a amostra sem aplicação de NIT, o coeficiente de atrito é mais elevado, sendo intensificado com o aumento da pressão de contato. Nesta amostra o fenômeno de *stick slip* pode ser evidenciado a partir da pressão de contato de 12 MPa, sendo que as oscilações friccionais são mais significativas a partir de 50MPa.

Com base nestes resultados, verifica-se que o ganho de conformação através da redução do coeficiente de atrito é verificado em amostras de aço revestido GI, com deposição de peso de camada de NIT na ordem de 13 á 22 mg /m<sup>2</sup>.

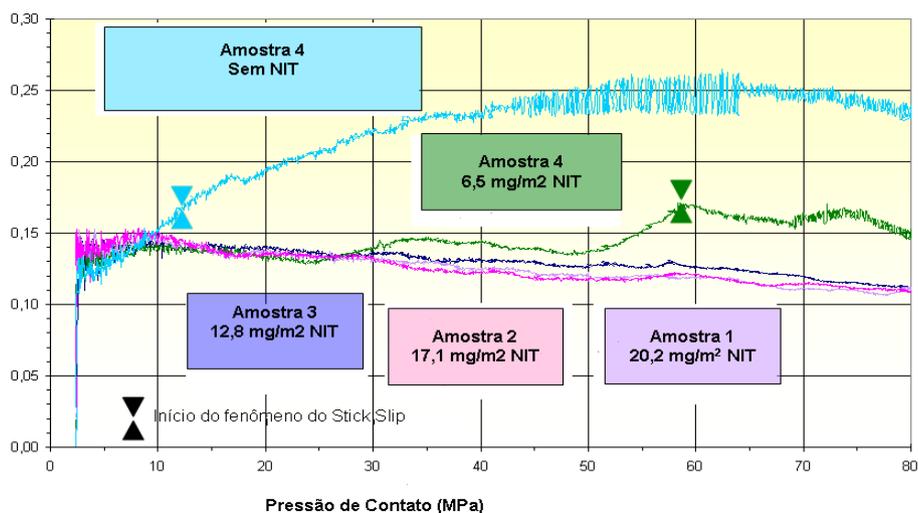
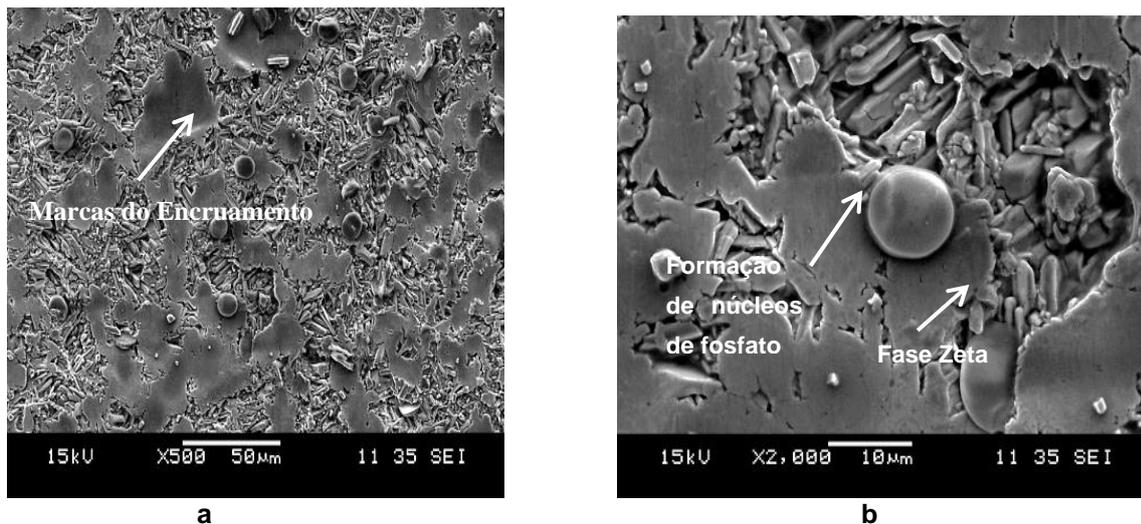


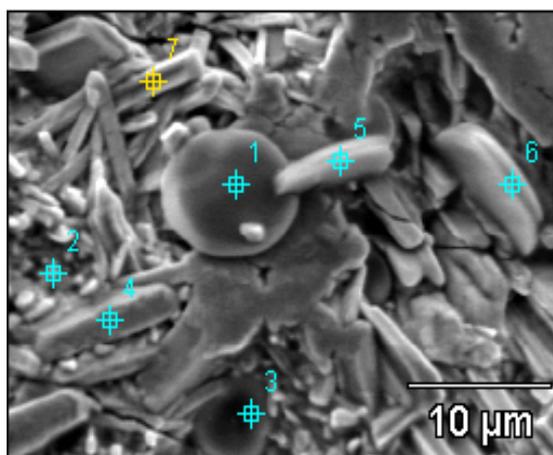
Figura 6. Ensaio de Tribologia via fricção planar para amostras com aplicação de NIT.

### 3.2. Análise Microestrutural

Foram realizadas análises de superfície via MEV-EDS, em amostras com peso de camada de fosfato da ordem de 1,15, 0,37 e 0 g/m<sup>2</sup>, a fim de avaliar a microestrutura formada sobre o revestimento com a deposição de fosfato. As Figuras 7 e 8 e a Tabela 3 apresentam os resultados das análises de MEV-EDS para a amostra de peso de camada de 1,15 g/m<sup>2</sup>. Na Figura 9 e na Tabela 4, são apresentadas as análises de superfície para a amostra com 0,37 g/m<sup>2</sup> de fosfato.



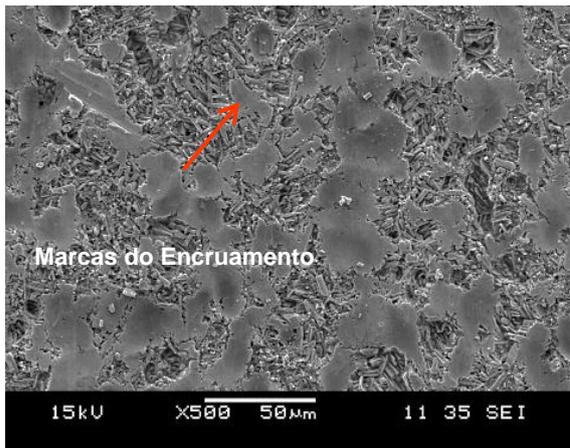
**Figura 7.** Análise de superfície da amostra de 1,15g/m<sup>2</sup>. a) 500x via MEV; b) 2000x via MEV.



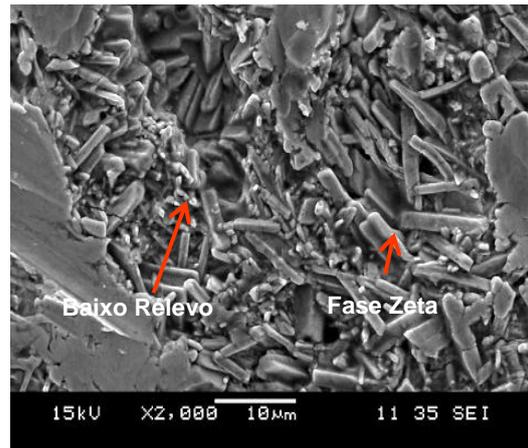
**Figura 8.** Análise de Superfície da amostra de 1,15 g/m<sup>2</sup>, via EDS.

**Tabela 3.** Composição Química – EDS

Região	O (%)	Al (%)	P (%)	Fe (%)	Zn (%)
1	4,65	-	19,35	2,81	73,19
2	0,70	0,60	0,94	8,00	89,76
3	1,06	-	4,81	7,42	86,71
4	-	-	-	6,82	93,18
5	4,13	-	18,14	3,08	74,65
6	6,04	-	20,34	3,11	70,51
7	-	0,3	0,55	6,91	92,24



(a)

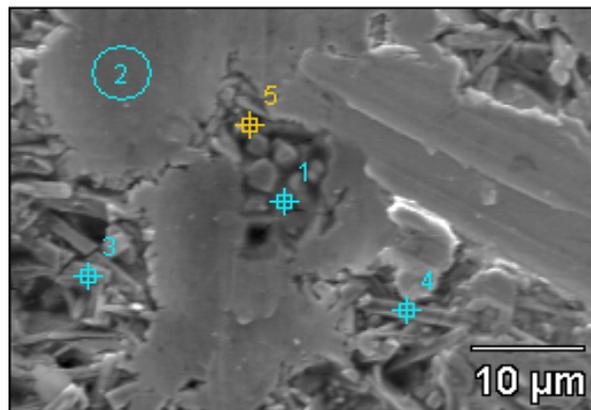


(b)



©

**Figura 9.** Análise de superfície da amostra de  $0,37 \text{ g/m}^2$ . a) 500 x via MEV; b) 2.000 x via MEV; c) 5.000 x via EDS.



**Figura 10.** Análise de superfície da amostra de  $0,37 \text{ g/m}^2$ , via EDS.

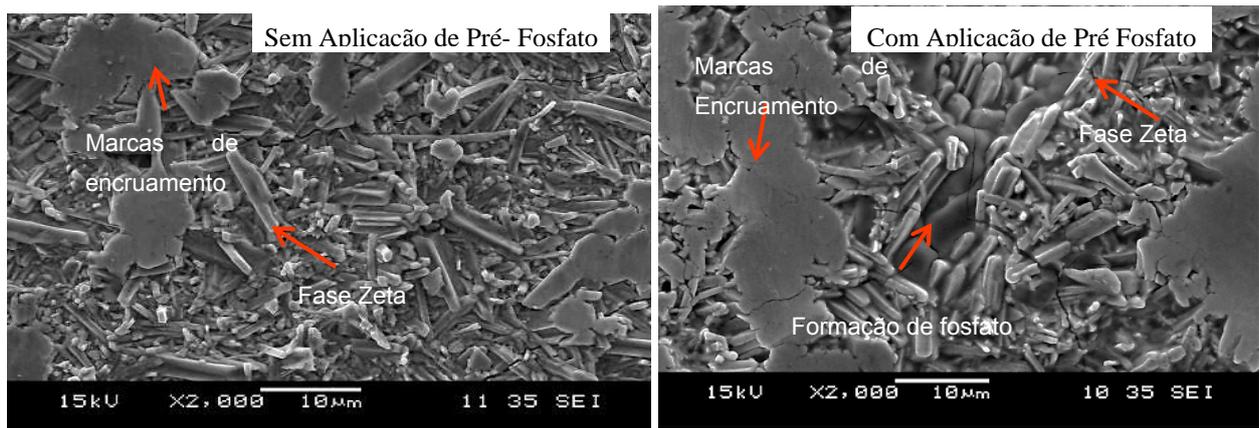
**Tabela 4.** Composição Química-EDS

Região	O (%)	Al (%)	P (%)	Fe (%)	Zn (%)
1	2,13	0,35	9,53	6,38	81,61
2	1,36	-	3,75	8,67	86,22
3	-	0,22	0,33	8,41	91,04
4	-	0,30	0,25	8,13	91,32
5	0,44	-	1,47	7,7	90,39

Observa-se que nas amostras com maior peso de camada há a presença de regiões amorfas e cristalinas, bem como a presença de núcleos de fosfato (Ponto 1- Figura 7a). Os cristais de fosfato são claramente identificados através da análise de EDS com a detecção de fósforo na microestrutura. Na amostra de peso de camada de  $0,37 \text{ g/m}^2$  ocorre a deposição de fosfato nas regiões de baixo relevo ou “vales”. Na Figura 9a verifica-se que estas regiões não apresentam microestrutura cristalina, mas sim amorfas. É importante ressaltar que em ambas as amostras a presença de fase zeta na superfície é referente a característica do revestimento GA.

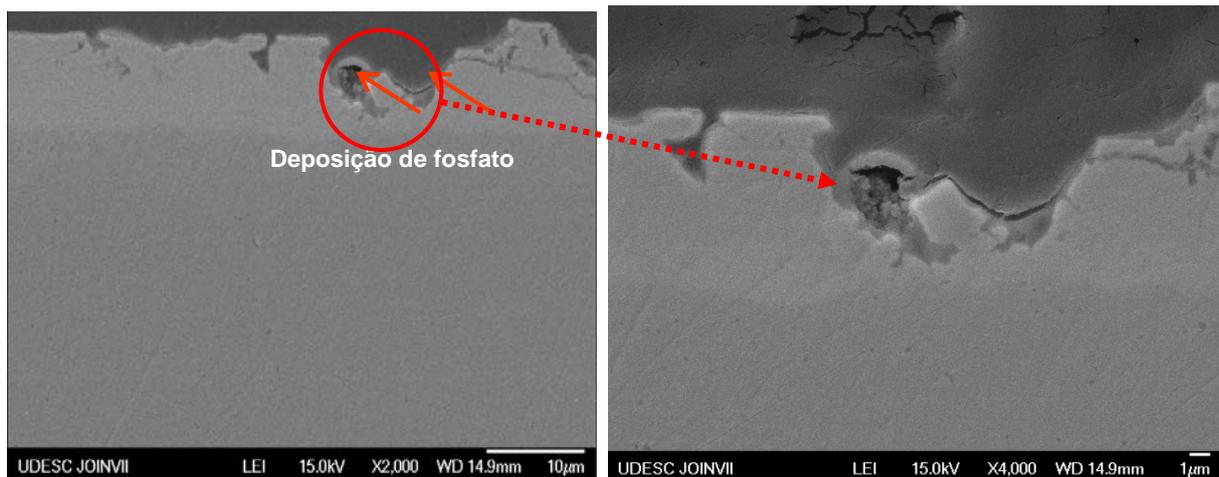
A partir da avaliação de superfície, pode-se verificar que a formação de cristais de fosfato nas aplicações de pós-tratamento de pré-fosfatização está associada aos pesos de camadas mais elevados, enquanto que para valores mais baixos a presença de fosfato na superfície está vinculada à formação de microestrutura do tipo amorfa.

Na Figura 11, segue comparativo da microestrutura obtida para amostras de GA com aplicação do filme de pré-fosfato de 0 e  $1,15 \text{ g/m}^2$ , onde observa-se que a deposição do filme de pós-tratamento altera parcialmente a microestrutura do revestimento, mantendo a presença de fases zeta e marcas de encruamento.

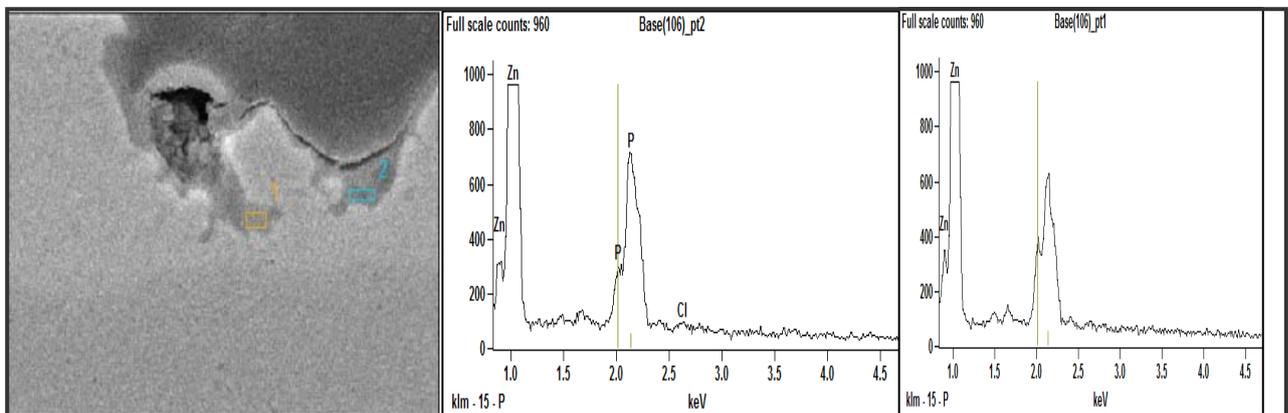


**Figura 11.** Comparativo entre as microestruturas de amostras com aplicação de pré-fosfato e sem a presença do pós-tratamento químico.

As análises de seção transversal foram realizadas via FEG-EDS para a amostra com peso de camada de fosfato de  $1,15 \text{ g/m}^2$  e seguem ilustradas nas Figuras 12. Na Figura 13 através da análise EDS, verifica-se que a deposição do filme de pré-fosfato se dá de forma irregular sobre o revestimento, concentrando-se nas regiões de “vales” ou baixo relevo do revestimento.



**Figura 12.** Análises de Seção Transversal via FEG para amostras com aplicação de pré-fosfato de  $1,15 \text{ g/m}^2$



**Figura 13.** Análise EDS da seção transversal da amostra de pré-fosfato  $1,15 \text{ g/m}^2$ .

#### 4 CONCLUSÃO

Os ensaios de tribologia via fricção planar vem a confirmar a eficiência dos produtos de pós-tratamento NIT e pré-fosfato com relação à redução e estabilidade do coeficiente de atrito e potenciais ganhos de conformação.

- Para a otimização da estampagem, recomenda-se a aplicação de um filme de pré-fosfato da ordem de  $0,37$  a  $1,15 \text{ g/m}^2$ , a fim de garantir as propriedades desejadas e minimizar os custos de processamento.
- Observou-se um comportamento friccional semelhante para amostras com  $12,1$  e  $20,2 \text{ mg/m}^2$ , sendo que as deposições estimadas em  $6 \text{ mg/m}^2$  apresentaram redução do coeficiente de atrito menos significativa.
- O fenômeno de Stick Slip foi observado nas amostras sem aplicação de pós-tratamento bem como na amostra de  $6 \text{ mg/m}^2$  de NIT, a partir da pressão de contato estimada entre  $50$  e  $58 \text{ Mpa}$ .
- Para deposições de maiores espessuras a microestrutura formada é do tipo amorfa e cristalina, enquanto nas amostras de menor espessura de camada a microestrutura do fosfato formada é do tipo amorfa, concentrando-se nas regiões de “vales” do revestimento.

- A deposição de fosfato se dá de forma heterogênea, alterando parcialmente a microestrutura do revestimento de zinco. Este fator é comprovado pela presença de fase zeta ( $\zeta$ ), característico do revestimento GA.
- As análises de seção transversal confirmam o fato de que o filme de fosfato é depositado de forma irregular sobre a superfície do revestimento de zinco, concentrando-se nas regiões de baixo relevo.

## REFERÊNCIAS

- 1 JAGANNATAHN. Emerging Technologies in the Hot-Dip Coating of Automotive Sheet Steel. Metallurgical Plant Technology, v. 1, n. 12, p.48-51. 1993.
- 2 MENEGAZ, J, G.B. Estampabilidade de Chapas de Aço com Recobrimento Superficial. Dissertação de Mestrado .UFMG.Belo Horizonte p. 1-107. 2003.
- 3 OPBROEK, J.B.; GRANZOW, W.G. A Deep Drawing hot-dipped galvanized steel for different forming applications. SAE. Paper 850275. 1985.
- 4 BRESCIANI, F. E. Conformação Plástica dos Metais, 5 ed. Editora da Unicamp. Campinas. 1997.
- 5 SKARPELOS, P.; MORRISS, J.W. The effect of surface morphology on friction during forming of electrogalvanized sheet steel. Wear, USA, p.165-172.1997.
- 6 KLAM, C. General Knowledge on Treatments of Prephosphatation in Term of Products File and Industrials File for Arcelor Group. ArcelorResearch.Automotive Products.Maizières.2006.
- 7 MATAIGNE, J. M. et al. Influence of contact pressure and boundary films on the frictional behaviour and on the roughness changes of galvanized steel sheets. Wear, v.276, p. 276-277. 2011.
- 8 MARDER, A. R. The Metallurgy of zinc-coated steel. Progress en Materials Science, p-191-271. 2000.
- 9 JORDAN, C.E., MARDER, A.R. Morphology development in hot-dip galvanneal coatings. Metallurgical Material Transformation, v. 25a, p.937.1994.