

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO L NOS PRÉ-TRATAMENTOS, PINTURA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS GALVANIZADOS A QUENTE GA*

Egnalda Pereira da Silva Pimenta¹
José Geraldo Moreira²

Resumo

Os aços revestidos com zinco e suas ligas são muito utilizados em automóveis, em razão de sua excelente resistência à corrosão. Dependendo da severidade da conformação durante o processo de estampagem, pode ocorrer dano à camada de revestimento. Para contornar esse problema, vários métodos de tratamento da superfície do revestimento para lubrificação têm sido desenvolvidos, como, por exemplo, o Tratamento L, que é um filme a base de P-Mn patenteado pela Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation e disponibilizado no Brasil pela Unigal Usiminas. Como, após a estampagem, o aço é submetido a vários processos até a obtenção do produto final, além de apresentar uma boa lubricidade é essencial que o Tratamento L não interfira nessas etapas seqüentes. Nesse trabalho, foi avaliada a sua influência nos pré-tratamentos, na pintura e resistência à corrosão de um aço galvanizado a quente, com as ligas Zn-Fe (GA), cujas amostras foram pintadas em uma montadora após os pré-tratamentos de fosfatização e a base de óxido de zircônio e, em seguida, avaliadas por meio de testes acelerados cíclicos e não acelerados de corrosão. Foi verificado que o Tratamento L não interfere nas etapas de pré-tratamentos, pintura e nem na resistência à corrosão do aço, o que o habilita como um possível tratamento a ser utilizado com o intuito de melhorar a estampabilidade do aço.

Palavras-chave: Tratamento L; Óxido de zircônio; Fosfatização; Galvanizado.

PRE-TREATMENTS, PAINTING AND STEEL CORROSION RESISTANCE OF HOT DIPPING GALVANIZED STEEL WITH L TREATMENT*

Abstract

The steel coated with zinc and its alloys are widely used in automobiles, due to their excellent corrosion resistance. Depending on the severity of forming during the stamping process, damage may occur to the coating layer. To avoid this problem, several lubricating treatment methods have been developed, for example, L Treatment, which is a film P-Mn based patented by Nippon Steel Corporation and Sumitomo Metal and available in Brazil by Unigal Usiminas. After stamping the steel is subjected to various processes to obtain the final product, besides having a good lubricity is essential that such treatments does not interfere in the next steps. In this work, samples of the hot dip galvanized steel, with Zn-Fe alloys (GA), with and without L Treatment were painted in an industrial line after pre-treatments phosphating and zirconium base, and then evaluated by cyclic accelerated and non-accelerated corrosion tests. It has been found that the L Treatment did not interfere of pre-treatments, paint and corrosion resistance of the steel, therefore it can be used to improve the stamping of steel.

Keywords: L Treatment; Zirconium oxide; Phosphating; Galvanized.

¹ Engenheira Química, M.Sc, Gerência Geral de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

² Técnico em Química, Gerência Geral de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O zinco é o material mais utilizado na proteção dos aços contra a corrosão. O sucesso de sua aplicação está relacionado ao seu relativo baixo custo, à facilidade de sua aplicação e ao seu potencial de corrosão mais alto em relação ao substrato de aço, o que faz com que, na maioria das situações, corra preferencialmente protegendo o aço. Essa proteção ao ataque de agentes corrosivos presentes no meio ambiente é proporcional à massa da camada de zinco. No entanto, de um modo geral, revestimentos de zinco, principalmente aqueles de massas de camada mais elevada, podem dificultar a soldabilidade, a estampagem e a obtenção de acabamento especular após pintura. Por isso, surgiu a necessidade do desenvolvimento de revestimentos de menores camadas e com melhores propriedades de dureza, ductilidade e resistência à corrosão. Nesse contexto, siderúrgicas japonesas passaram a fornecer o aço com revestimento metálico, do tipo galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco, denominado *galvannealed* (GA). Com o propósito de melhorar ainda mais a lubricidade desse material, a Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation (NSSMC) desenvolveu um tratamento à base de P e Mn, denominado Tratamento L, com 7nm de espessura, aplicado como pós-tratamento à etapa de *galvannealing* do aço GA [1].

O excelente desempenho do Tratamento L durante a estampagem das peças é atribuído à existência de uma fina camada de óleo e desse tratamento entre o ferramental de estampagem e a chapa de aço, minimizando o atrito e aumentando a capacidade de estampagem do material, Figura 1b.

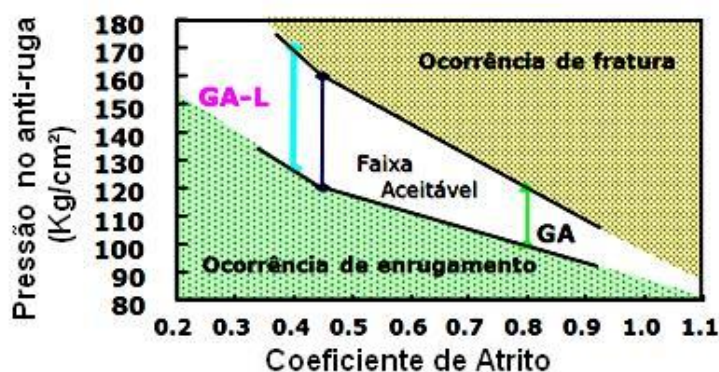


Figura 1. Diagramas esquemáticos do comportamento (a) e desempenho (b) do aço GA, com e sem Tratamento L, na etapa de estampagem [1].

Os aços utilizados pela indústria automobilística, sejam revestidos ou não com zinco e suas ligas, precisam ter a sua superfície condicionada para receber e fixar as películas de tinta que dão proteção e acabamento externo aos produtos finais. Existem vários processos com essa finalidade, sendo a fosfatização o mais utilizado pelos fabricantes de veículos automotivos, por se tratar de um processo relativamente barato, de fácil controle operacional e eficiente na ancoragem dos filmes de tinta. No entanto, além de demandar certo tempo de operação (de 20 a 40 minutos), apresenta o inconveniente de trazer problemas ambientais devido ao descarte de soluções ácidas e à geração de lamas. Por esse motivo, as montadoras passaram a estudar processos alternativos baseados na nanotecnologia, como os nanocerâmicos e os silanos. Na maioria destas tecnologias emergentes o processo é realizado à temperatura ambiente, gera poucos resíduos e produz um acabamento com boa ancoragem para as pinturas resistentes à corrosão. Como ainda não se

tem conhecimento das interações entre tratamentos, como o Tratamento L, e os pré-tratamentos de fosfatização e à base de óxido de zircônio, foi desenvolvido o presente estudo que, além de avaliar a compatibilidade entre eles, avaliou a resistência à corrosão dos aços após sua pintura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de um aço não revestido com qualidade apropriada para estampagem (doravante denominado NR), utilizado como referência nos testes de corrosão, e com o revestimento GA com massa de 60 g/m²/face, sem e com o Tratamento L (denominados GA e GAL, respectivamente) foram utilizadas para confecção dos corpos de prova utilizados. Após o desengraxamento desses corpos de prova, metade foi fosfatizada em uma linha de pintura industrial de uma montadora (NRF, GAF e GALF, respectivamente) e a outra metade recebeu o óxido de zircônio (NRZr, GAZr e GALZr, respectivamente), fluxos Fosfato e ZrO na Figura 2. Ao final todos os corpos de prova foram pintados na linha industrial.



Figura 2. Diagrama esquemático do processo de pré-tratamento e pintura dos aços.

Foram recolhidos corpos de prova após as etapas de desengraxe, fosfatização e aplicação do ZrO para avaliação dos respectivos revestimentos. As morfologias de todos foram avaliadas via microscopia eletrônica de varredura de efeito de campo (MEV-FEG) e por espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Também foram feitas análises via GDOES (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) ao longo das suas espessuras, conforme a norma ISO 16962 [2].

As fases presentes na camada de fosfato foram determinadas por difração de raios-X. A massa dessa camada de cada condição dos aços foi determinada em três corpos de prova (100 mm x 100 mm) que foram pesadas e imersos em uma solução de CrO₃ 0,5% p/v a 70°C, durante cinco minutos. Em seguida, foram lavados com água destilada, secos com nitrogênio e pesadas novamente. As massas das camadas de fosfato foram calculadas pela diferença de peso inicial e final dos corpos de prova.

Após a pintura final, foram determinadas a espessura e a aderência da película seca de tinta, conforme as normas NBR 11003 [3] e ISO 4624 [4], respectivamente.

Antes dos testes de corrosão, a película seca de tinta da face que foi exposta foi danificada mecanicamente com uma ferramenta de usinagem com ponta de carbeto de tungstênio até atingir o metal base, conforme norma NBR 8754 [5], e as bordas dos corpos de prova foram protegidas com uma camada de tinta adicional.

Os corpos de prova foram submetidos aos testes de corrosão em câmara de névoa salina, conforme a norma ASTM B117 [6], ao ciclado GM 14872 [7] e aos de campo

com aspersão de solução salina segundo a norma ISO 11474 [8], e em atmosfera marinha em uma estação de corrosão situada em uma ilha pertencente à Marinha Brasileira, em Arraial do Cabo-RJ, de acordo com a norma NBR 7011 [9]. Após os testes, foi determinado o avanço total (somatório dos dois lados do risco) da corrosão e/ou do deslocamento da tinta, com base na norma NBR 8754 [5]. Para tanto, a película seca de tinta não aderente na região riscada foi removida com espátula. Em seguida, as medições foram realizadas empregando-se técnica de análise de imagem desenvolvida na Usiminas [10].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Corpos de Prova de Referência

As morfologias das camadas de revestimento metálico dos aços, analisadas via MEV-FEG/EDS, são apresentadas na Figura 3. Observa-se que essas camadas são compactas e possuem morfologia e composição características de cada um dos tipos de aços analisados. Conforme pode ser visto e destacado na Figura 3c, o emprego do MEV-FEG possibilitou a visualização do Tratamento L, o que não ocorre se utilizando um microscópio sem esse efeito. Nas análises por EDS foi possível detectar os picos dos elementos químicos P e Mn, característicos do tratamento, Figura 3d.

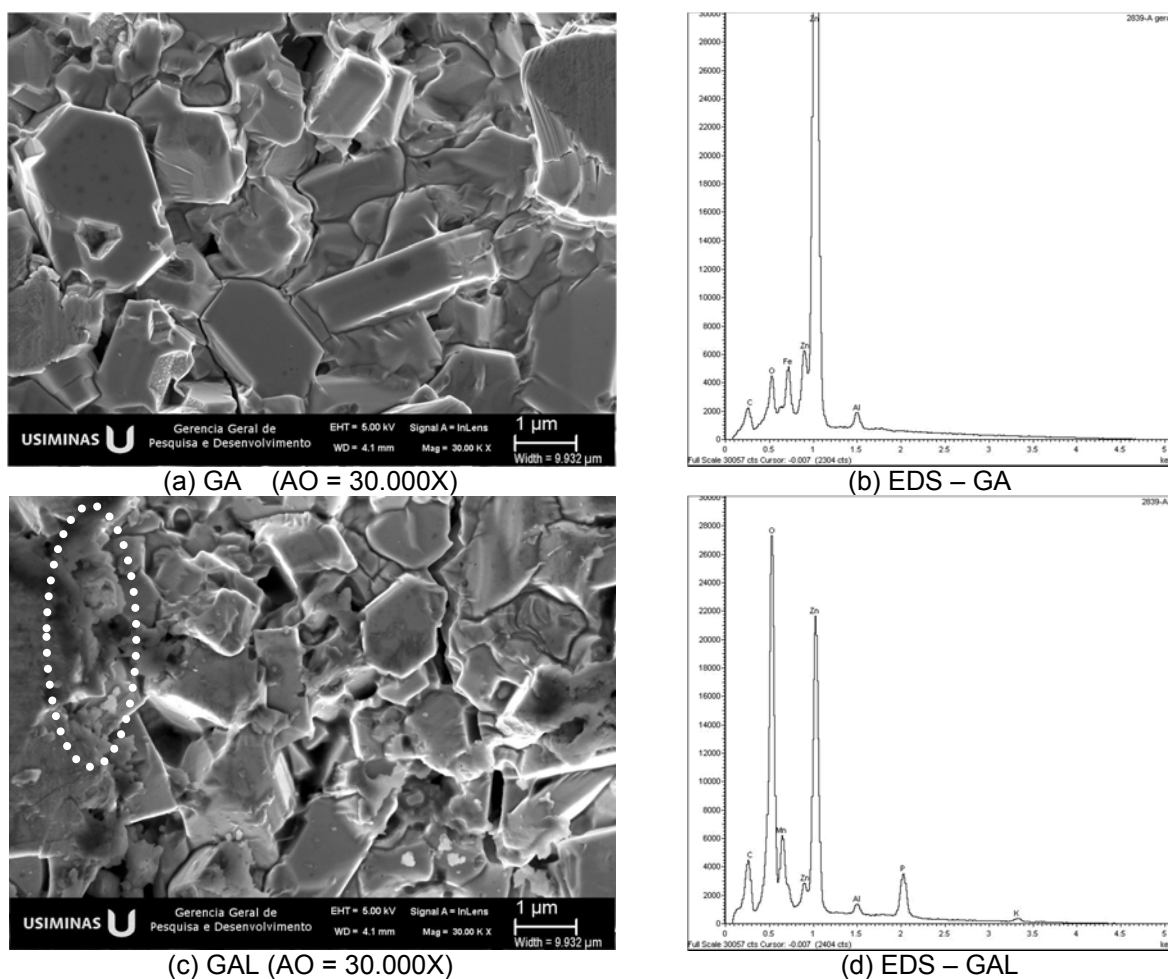
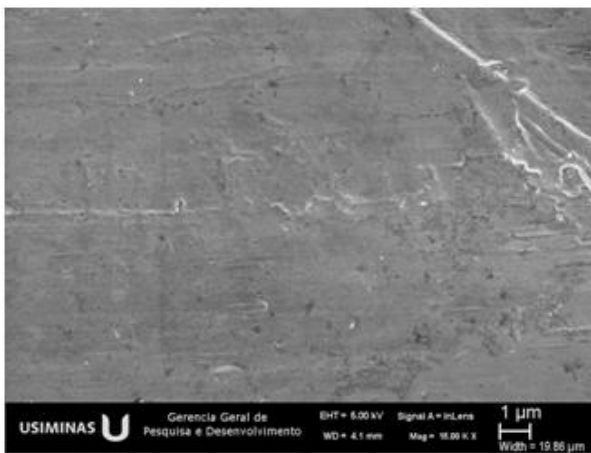
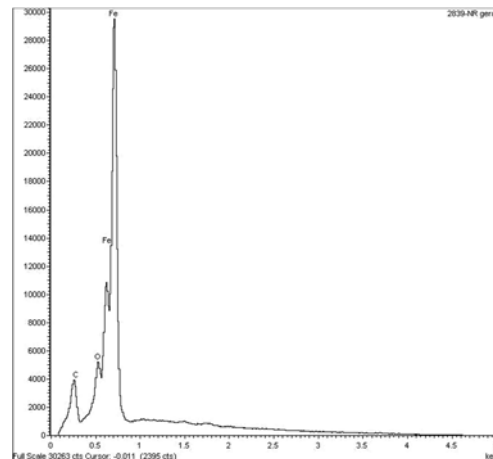


Figura 3. Aspecto, via MEV-FEG, das superfícies dos aços e as respectivas microanálises por EDS. AO = Ampliação original. Os EDS foram obtidos com tensão de 5kV.



(e) NR (AO = 15.000X)

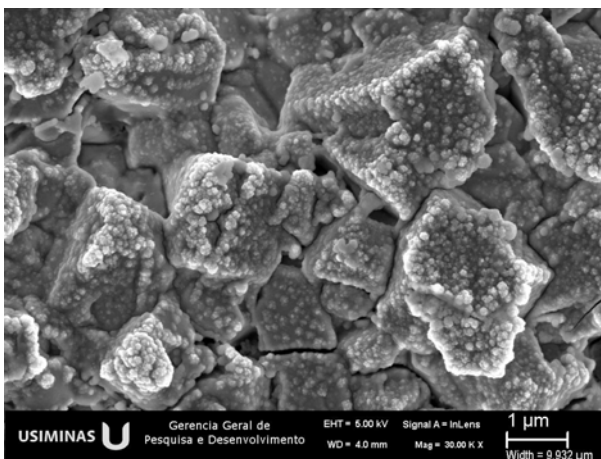


(f) EDS – NR

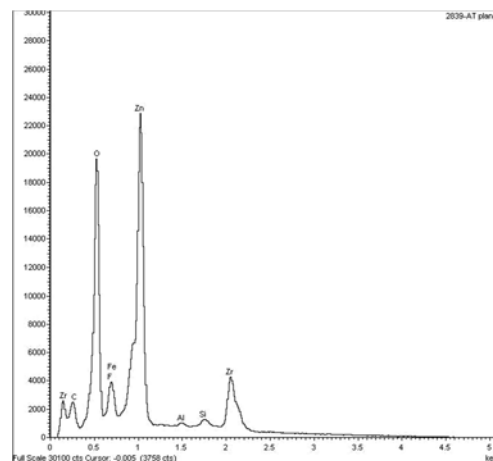
Figura 3. Continuação.

3.2 Análises da Camada de Óxido de Zircônio

Na Figura 4 são apresentados os aspectos das superfícies dos corpos de prova após receberem o pré-tratamento a base de óxido de zircônio. É possível visualizar as partículas constituintes do filme resultante desse pré-tratamento, com o ZrO aparecendo como pequenos aglomerados de partículas redondas e de tamanho uniforme, Figura 4a, 4c e 4e. Nas análises por EDS foi possível detectar os elementos químicos zinco e oxigênio, Figuras 4b, 4d e 4f. Como os aglomerados de partículas de ZrO são muito pequenos, cerca de 100 nm, é pouco provável que a aderência de filmes de tinta nesse tipo de camada seja por meio físico, semelhantemente ao que ocorre com a camada de fosfato.

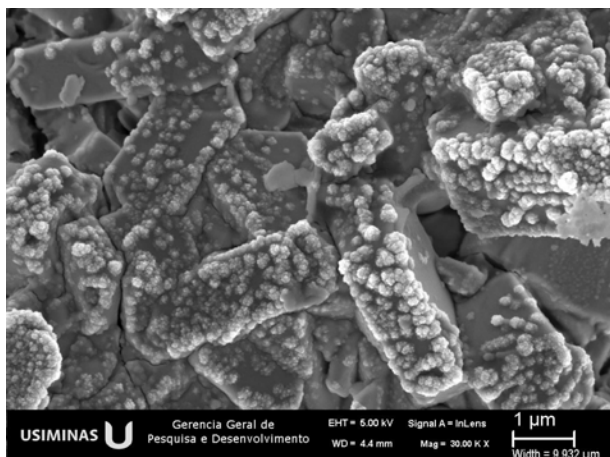


(a) GA (AO = 30.000X)

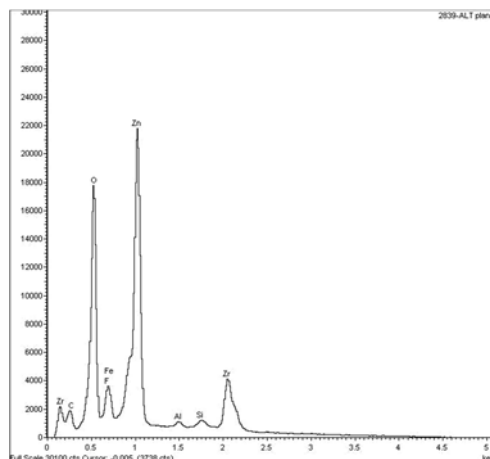


(b) EDS – GA

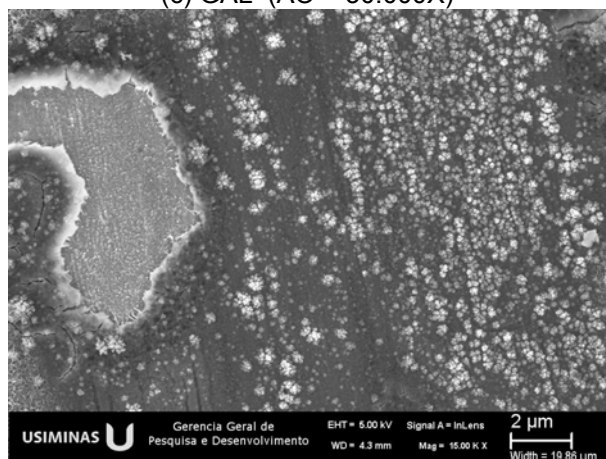
Figura 4. Aspecto, via MEV-FEG, das superfícies dos aços após receberem o ZrO e as respectivas microanálises por EDS. AO = Ampliação original. Os EDS foram obtidos com tensão de 5kV.



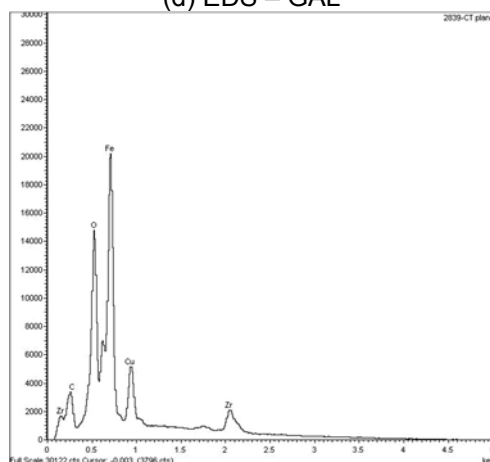
(c) GAL (AO = 30.000X)



(d) EDS – GAL



(e) NR (AO = 15.000X)



(f) EDS – NR

Figura 4. Continuação.

Na Tabela 1 e Figura 5 são apresentadas as massas de zircônio, que é o principal elemento químico característico do ZrO, obtidas via GDOES. O teor de zircônio na superfície do aço não revestido foi bem inferior ao obtido para os aços galvanizados, o que pode ser devido a área superficial disponível nos aços revestidos seja bem maior. No perfil de GDOES desse aço foi verificada a presença do elemento químico Zn na camada de ZrO, Figuras 5e e 5f, o que, a princípio, permite concluir que esse pré-tratamento contém esse elemento químico.

Tabela 1. Massas do elemento químico zircônio obtidas via GDOES

| MASSA DE Zr OBTIDAS VIA GDOES (mg/m ²) | | |
|--|---------|--------|
| GA | GAL | NR |
| 134 ± 3 | 128 ± 1 | 37 ± 2 |

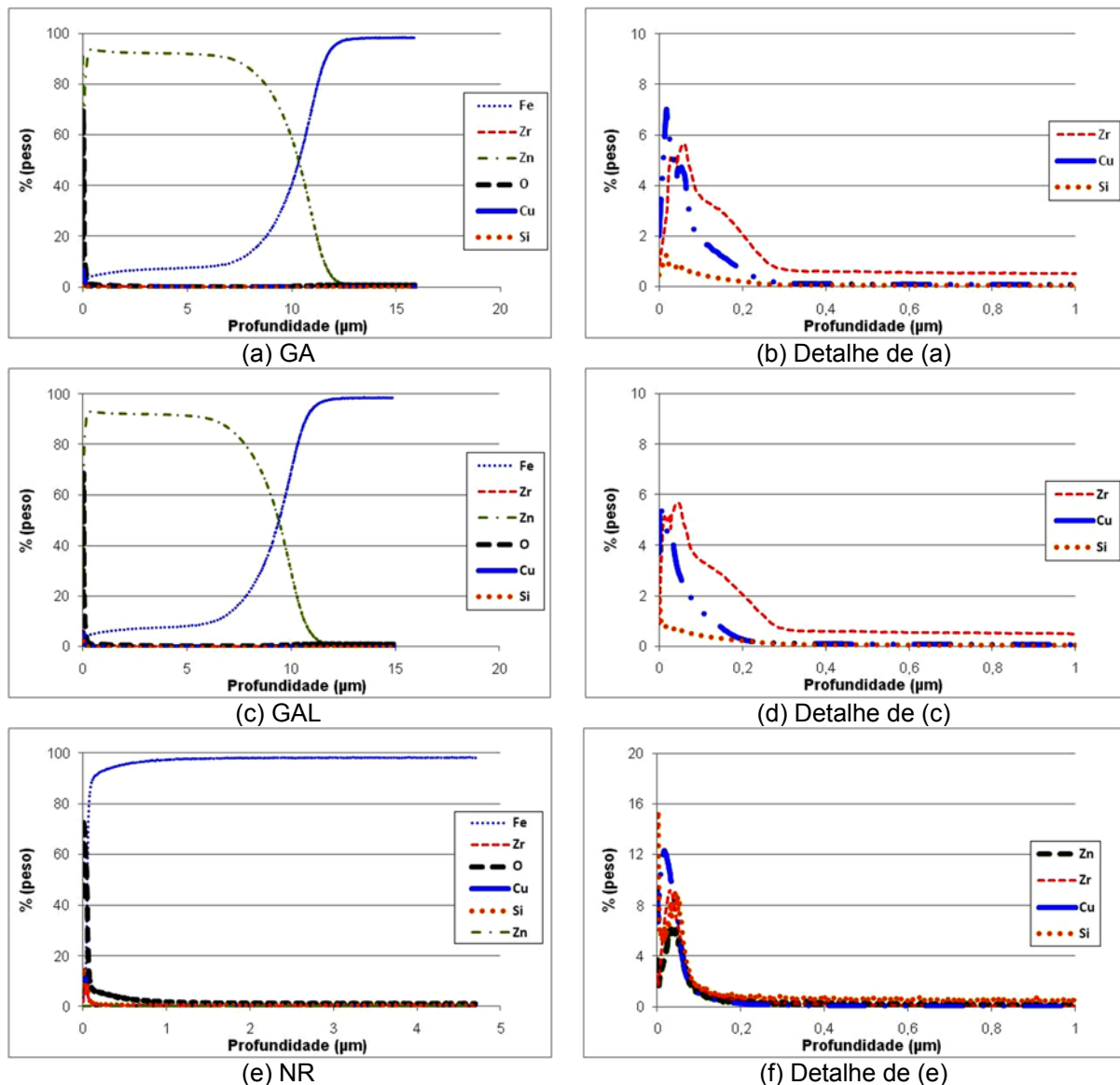


Figura 5. Perfis de concentração dos elementos químicos de interesse ao longo da espessura dos corpos de prova tratados com óxido de zircônio.

3.3 Análises da Camada de Fosfato

Na tabela 2 apresentam-se os resultados das determinações das massas das camadas de fosfato. Verifica-se que a do aço GA foi de 4,3 g/m² e a do GAL 4,1 g/m², valores estatisticamente iguais com 95% de grau de confiança.

Tabela 2. Resultados das determinações das massas das camadas de fosfato

| MASSAS DAS CAMADAS DE FOSFATO (g/m²) | | |
|--|-----------|-----------|
| GA | GAL | NR |
| 4,3 ± 0,3 | 4,1 ± 0,1 | 2,2 ± 0,2 |

Apresentam-se na Figura 6 os aspectos e espectros de EDS das camadas de fosfato. Pode ser visto que, independentemente da aplicação prévia ou não do Tratamento L, as camadas sobre os aços revestidos apresentam cristais de fosfato uniformes e com formato de pétalas, Figuras 6a e 6c. No caso do aço não revestido, também foram obtidos cristais uniformes e equiaxiais, conforme era esperado, Figura 6e. Essas diferenças estão relacionadas às fases formadas que no caso dos revestidos foi a hopeíta [Zn₃(PO₄)₂.4H₂O] e do não revestido a

fosfofilita $[\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Nas análises por EDS das camadas foi possível detectar os picos dos elementos químicos Ni e Mn, característicos de fosfatos tricatiónicos, conforme as Figuras 6b, 6d e 6f.

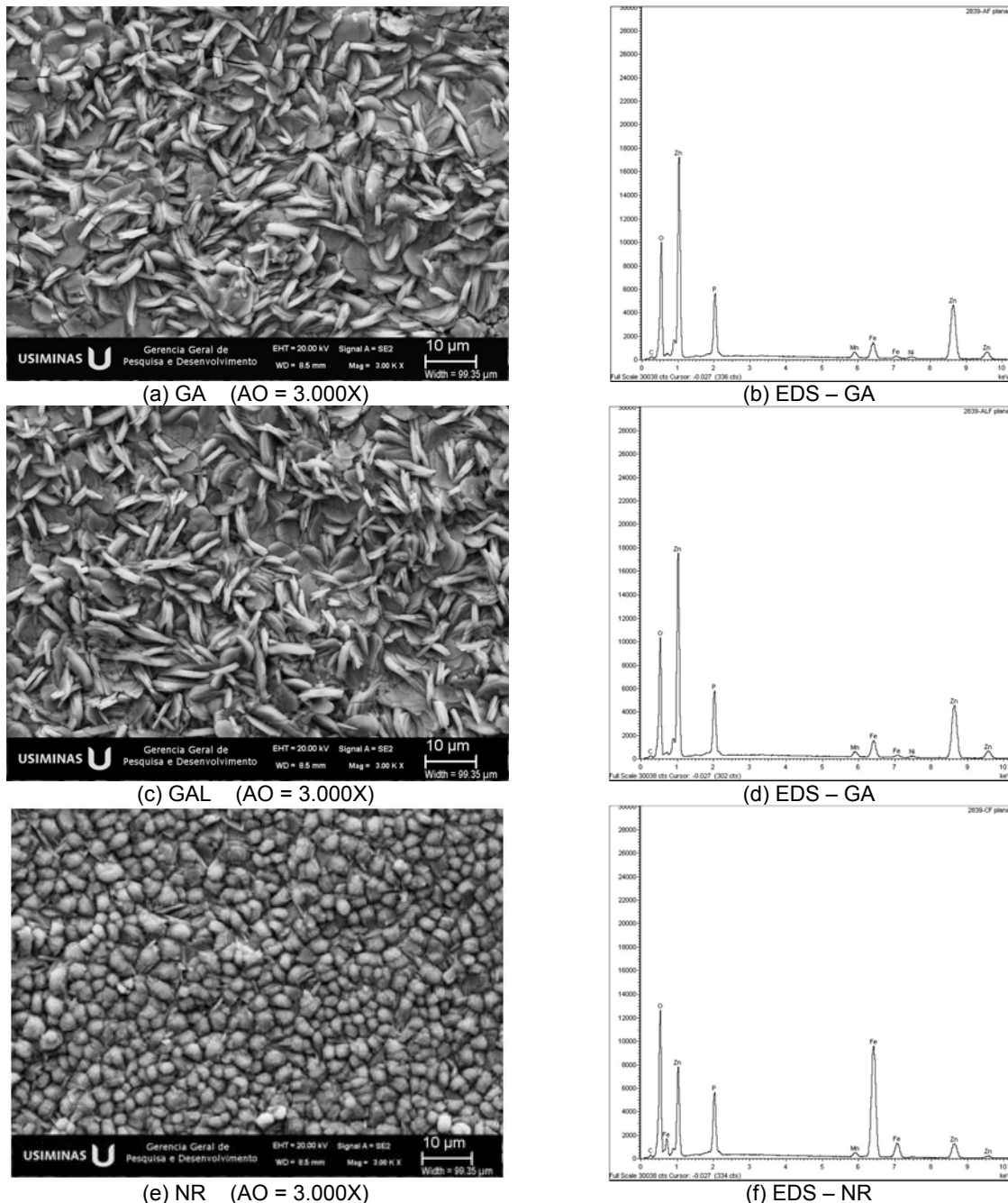


Figura 6. Aspecto representativo, via MEV-FEG, da camada de fosfato de corpos de prova do aço GA e os respectivos espectros de microanálises por EDS. AO = Ampliação original.

3.4 Análises das Películas Secas de Tinta

Os resultados das medições da espessura e da aderência da película seca de tinta estão apresentados na tabela 3. A espessura da tinta não variou significativamente entre os grupos de aços como, por exemplo, entre aqueles com ou sem o Tratamento L. Observa-se que, segundo a norma NBR 11003 [3], a aderência foi classificada como X_0 e Y_0 , o que significa que não houve nenhum destacamento ao longo dos riscos, respectivamente, feitos intencionalmente nas superfícies dos corpos de prova. No teste utilizando o equipamento

Patti, norma ISO 4624 [4], também não houve deslocamento da tinta. Assim, verificou-se que o pré-tratamento nanocerâmico apresentou resultado adequado de aderência, semelhante ao do fosfato tricatiônico.

Tabela 3. Espessura e aderência da película seca de tinta

| Aços | ESPESSURA | | | | ADERÊNCIA | |
|-------|--------------|-------------|--------------|-------------|---------------------------------|-------------|
| | ASTM B117 | GM 14872 | ISO 11474 | NBR 7011 | NBR 11003 | ISO 4624 |
| GAF | 105 ± 7 | 102 ± 2 | 100 ± 6 | 104 ± 9 | X ₀ e Y ₀ | 0 |
| GALF | 112 ± 9 | 95 ± 2 | 91 ± 1 | 96 ± 7 | X ₀ e Y ₀ | 0 |
| GAZr | 101 ± 8 | 91 ± 2 | 89 ± 4 | 84 ± 7 | X ₀ e Y ₀ | 0 |
| GALZr | 107 ± 17 | 82 ± 2 | 87 ± 1 | 90 ± 4 | X ₀ e Y ₀ | 0 |
| NRF | 103 ± 2 | 97 ± 1 | 94 ± 2 | 98 ± 10 | X ₀ e Y ₀ | 0 |
| NRZr | 89 ± 18 | 88 ± 7 | 90 ± 2 | 80 ± 4 | X ₀ e Y ₀ | 0 |

3.5 Resultados dos Testes de Corrosão

Os valores do avanço total da corrosão e/ou deslocamento da tinta após os testes de corrosão encontram-se na tabela 4 e, na Figura 7, são mostrados corpos de prova representativos após a remoção dos produtos de corrosão. Observa-se que, independentemente, do teste e do tempo de sua execução, não houve diferença significativa dos resultados quando os aços estavam ou não com o Tratamento L. Contudo, de um modo geral, todos os aços que receberam o ZrO tenderam a apresentar resistência à corrosão inferior aos que foram fosfatizados.

Tabela 4. Avanço total da corrosão e/ou do deslocamento da tinta (mm)

| AÇOS | NS [6] | GM [7] | ISO [8] |
|-------|-------------|-------------|------------|
| | 1.000 h | 1.000 h | 1 ano |
| GAF | 0,64 ± 0,15 | 0,66 ± 0,03 | 0,0 ± 0,0 |
| GALF | 0,62 ± 0,12 | 0,83 ± 0,29 | 0,0 ± 0,0 |
| GAZr | 2,48 ± 1,20 | 0,87 ± 0,10 | 0,0 ± 0,0 |
| GALZr | 2,43 ± 0,93 | 0,91 ± 0,08 | 0,0 ± 0,0 |
| NRF | 1,17 ± 0,10 | 1,41 ± 0,09 | 3,1 ± 1,1 |
| NRZr | 2,59 ± 0,42 | 3,66 ± 0,91 | 26,3 ± 3,0 |



Figura 7. Aspecto dos aços após exposição aos testes de corrosão.

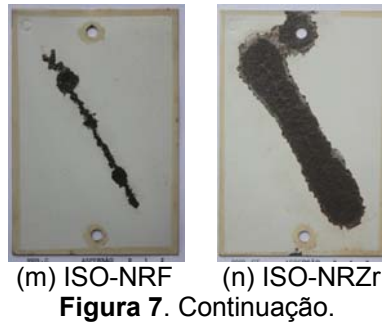


Figura 7. Continuação.

4 CONCLUSÃO

Não foi observada alteração significativa nas morfologias do óxido de zircônio e da camada de fosfato quando da aplicação em corpos de prova com e sem o Tratamento L. Não houve diferença significativa entre as massas de fosfato obtidas: 4,3 g/m² e 4,1 g/m², respectivamente.

Independentemente da presença do Tratamento L detectou-se após a fosfatização do aço fase cristalina hopeíta [Zn₃(PO₄)₂·4H₂O] que é típica de fosfatizações de aços revestidos e normalmente encontradas em fosfatizações praticadas pela indústria automotiva.

A aderência da película seca de tinta nos corpos de prova tratados com óxido de zircônio foi semelhante à obtida ao se empregar o fosfato tricatiônico.

Não foram observadas diferenças significativas na resistência à corrosão dos corpos de prova com ou sem o Tratamento L.

Assim, diante desses resultados, o Tratamento L é recomendado como um possível tratamento a ser utilizado com o intuito de melhorar a estampabilidade do aço.

REFERÊNCIAS

- 1 Ochiai T *et al.* Lubrificant coating film for zinc plated steel sheets - Nippon Steel Technical Report N° 88, July, 2003: 48-50.
- 2 Norma ISO 16962 – Surface Chemical Analysis – Analysis of Zinc and/or Aluminum Metallic Coatings by Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, International Organization for Standardization (ISO), 2005.
- 3 Norma NBR 11003 - Tintas – Determinação da Aderência. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, abril/1990.
- 4 Norma ISO 4624 - Paints and varnishes - Pull off test for adhesion. International Organization for Standardization. 2002.
- 5 Norma NBR 8754 – Corpos de prova Revestidos e Expostos a Ambientes Corrosivo – Método de Avaliação. Fevereiro/1985.
- 6 Norma ASTM B 117 - American Society for Testing and Materials – Standard Test Method of Salt spray (fog) testing, 1995;
- 7 Norma GM 14872 – General Motors Engineering Standards Materials and Processes Procedures Accelerated Corrosion Test - Method B. July 2010.
- 8 Norma ISO 11474 – Corrosion of Metals and Alloys - Corrosion Tests in Artificial Atmosphere - Accelerated Outdoor Test by Intermittent Spraying of Salt Solution, 1993.
- 9 Norma NBR 7011 – Materiais Metálicos Revestidos por Pintura - Ensaio Não-acelerado de Corrosão - Método de Ensaio. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, dezembro/1981.
- 10 Gonçalves Mmf; Cruzat Gr; Pinto Jaq. Valuation of Corrosion Damage in Metals by Laser Technique. Technical Contribution to NACE – Brasil (CORROSION'99), São Paulo, 1999.