

# SIMULAÇÃO DE FORMAÇÃO DE BOLHAS NA INTERFACE AÇO/CAMADA DE ZINCO DE AÇOS ELETROGALVANIZADOS<sup>1</sup>

Juliana Porto Guimarães<sup>2</sup>  
Evandro de Azevedo Alvarenga<sup>3</sup>  
Márcio Lana Bicalho<sup>4</sup>

## Resumo

A qualidade superficial é característica indispensável para a aplicação de aços eletrogalvanizados em diversos setores da indústria. Com o objetivo de simular defeitos em aços eletrogalvanizados, foram realizadas experiências em escala piloto para identificar o mecanismo e as variáveis de processo que governam a formação de bolhas na interface substrato metálico/camada de zinco desses produtos. Constatou-se que as bolhas ocorrem quando o hidrogênio difundido para o aço durante o processo de eletrogalvanização é liberado durante a cura da película de tinta. Dentre os parâmetros de processo avaliados, os mais significativos foram a presença de oxidação na superfície do aço e elevados valores de densidade de corrente durante o processo de eletrogalvanização.

**Palavras-chave:** Eletrogalvanização; Bolhas; Hidrogênio; Pintura.

## SIMULATION OF BLISTER FORMATION IN ELECTROGALVANIZED STEEL

### Abstract

The surface quality feature is an essential characteristic for the electrogalvanized steel application in various industries. In order to simulate defects in electrogalvanized steel was made pilot scale experiments to identify the mechanism and the variables of process that govern the formation of blisters in the substrate metal and zinc layer interface of this products. It was found that blisters occur when the hydrogen diffused to steel during electrogalvanizing process is released during the curing of the paint film. Among the process parameters evaluated, the most significant were the presence of oxidation on the surface of the steel and high values of current density during the electrogalvanizing process.

**Key words:** Electrogalvanizing; Blister; Hydrogen; Painting.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 46º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 27 a 30 de outubro de 2009, Santos, SP.

<sup>2</sup> Engenheira Química; Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga/MG.

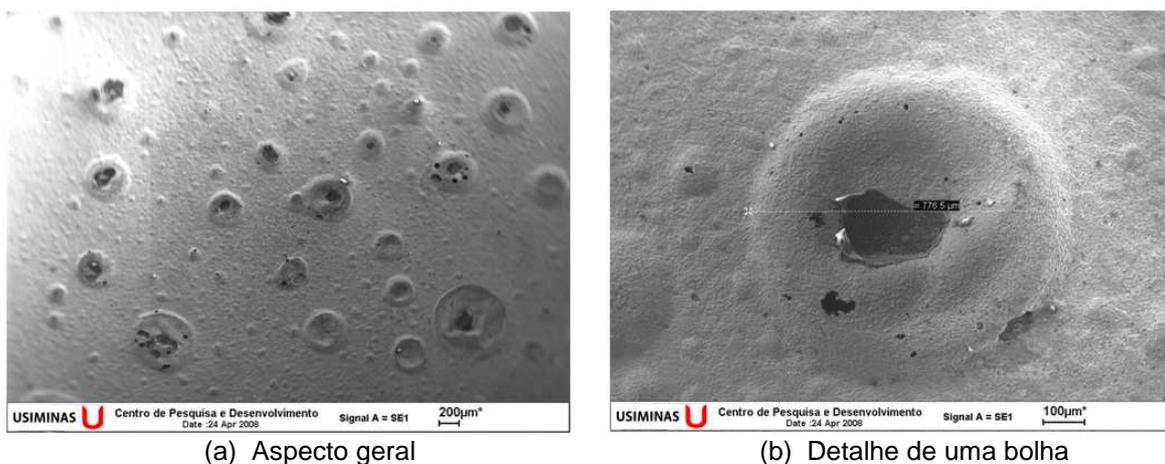
<sup>3</sup> Engenheiro Químico, Dr.; Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga/MG.

<sup>4</sup> Técnico Químico; Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga/MG.

# 1 INTRODUÇÃO

Os aços eletro galvanizados são amplamente utilizados pela indústria automobilística e de eletroeletrônicos por apresentarem excelente resistência à corrosão e bom aspecto superficial após pintura. A aderência da camada de zinco ao substrato metálico é propriedade essencial desses aços, assim como em qualquer sistema de revestimento.

Nos aços eletro galvanizados podem ocorrer falhas localizadas na interface aço/camada de zinco, perceptíveis somente após aplicação e cura do sistema de pintura. A integridade dessa interface é muito importante para a qualidade final do produto. A falta de adesão localizada da camada de zinco pode favorecer a ocorrência de bolhas, cujo diâmetro pode variar entre 5  $\mu\text{m}$  e 800  $\mu\text{m}$ , conforme mostrado na Figura 1.



(a) Aspecto geral (b) Detalhe de uma bolha  
**Figura 1** – Aspecto de bolhas em material eletro galvanizado/pintado, observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).<sup>(1)</sup>

O processo de formação de bolhas requer inicialmente uma nucleação em determinadas regiões termodinamicamente favoráveis à sua ocorrência. Posteriormente, ocorre o crescimento das bolhas pela deformação da camada de zinco e/ou seu desligamento da superfície do substrato metálico ou, ainda, em regiões internas da própria camada de zinco. Normalmente, as bolhas são reveladas na película seca de tinta, após sua cura.<sup>(2)</sup>

Diversos fatores interferem na aderência da camada de zinco como, por exemplo, a limpeza e a topografia da superfície do substrato metálico.<sup>(1,2)</sup>

A limpeza superficial do aço depende de seu processamento em linhas anteriores à de eletro galvanização, podendo a sua contaminação ser por resíduos carbonosos ou não. Os contaminantes carbonosos são provenientes do craqueamento incompleto de óleos de laminação durante o tratamento térmico do aço ou de impregnações de graxas e óleos hidráulicos de processo. Durante o recozimento em caixa, o carbono do aço também pode formar resíduos carbonosos superficiais de difícil remoção. Os contaminantes não carbonosos resultam de segregação superficial de elementos de liga durante o processo de recozimento ou de aplicações de soluções químicas na laminação de encruamento. A remoção dessas contaminações deve ocorrer nas etapas de limpeza mecânica/eletrolítica e decapagem química/eletrolítica antes do processo de eletro deposição.<sup>(1,3)</sup>

Uma vez nucleada a bolha, a força motriz responsável pelo seu crescimento é o gradiente de hidrogênio atômico absorvido pelo aço durante as etapas de limpeza

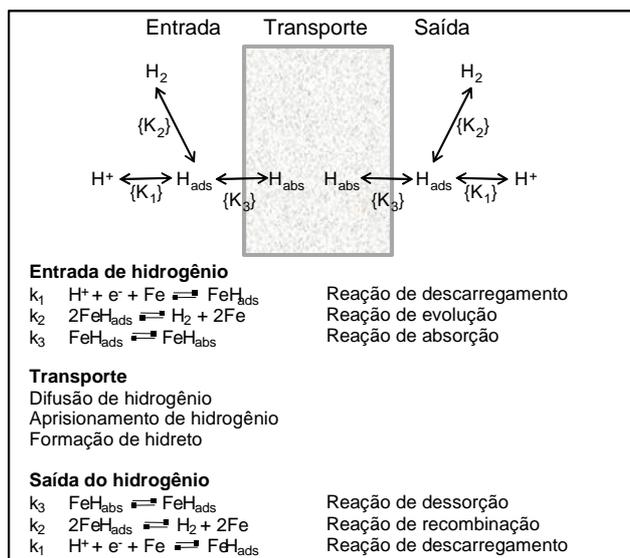
e decapagem eletrolíticas e de eletrodeposição. Na interface aço/camada de zinco, o hidrogênio atômico se recombina formando moléculas de hidrogênio gasoso ou reage com resíduos carbonosos originando gás metano, que exercem a pressão responsável pela deformação da camada de zinco e, conseqüentemente, o crescimento de bolhas,<sup>(2)</sup> conforme será visto adiante.

## 1.1 Reações de Hidrogênio

Em meio aquoso ácido o hidrogênio está presente na forma iônica  $H^+$ . A quantidade de íons  $H^+$  em solução é definida pelo pH da solução, conforme equação (1).

$$pH = -\log(H^+) \quad (1)$$

Quando um metal é imerso em solução ácida, os íons hidrogênio dessa solução interagem com a superfície metálica. A extensão dessa interação dependerá do pH da solução e das características do metal. Existem três reações do hidrogênio que podem ocorrer na superfície do metal: o seu descarregamento, a sua evolução e a sua absorção, que estão ilustradas na Figura 2.

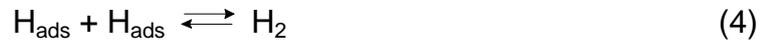


**Figura 2** – Reações de hidrogênio que ocorrem quando um metal é imerso em solução ácida.<sup>(3)</sup>

Para ocorrer descarregamento de hidrogênio é necessário que o íon  $H^+$  seja reduzido na superfície do metal. Em solução ácida o íon  $H^+$  ou a água protonada ( $H_3O^+$ ) são reduzidos conforme mostrado na equação (2), enquanto que em meio neutro ou básico a água é reduzida de acordo com a equação (3).<sup>(3)</sup>



Cada uma das equações (2) e (3) requer que a superfície do metal doe um elétron para o íon hidrogênio. A facilidade disto ocorrer dependerá das características específicas do metal. Após o descarregamento, o hidrogênio adsorvido na superfície pode se combinar formando hidrogênio molecular ou ser absorvido pelo metal. A formação de hidrogênio molecular (evolução de hidrogênio) ocorre via diferentes reações dependendo das condições da solução. Por exemplo, dois hidrogênios adsorvidos podem se combinar conforme a equação (4).<sup>(3)</sup>



Normalmente, as interações mostradas na equação (4) são lentas e o produto de um segundo descarregamento reage com outro hidrogênio adsorvido. Essa reação dependerá do pH da solução, conforme mostrado nas equações (5) e (6).<sup>(3)</sup>



A intensidade do processo de descarregamento de hidrogênio é medida pelos valores de densidade de corrente, ou seja, a quantidade de corrente transferida quando o metal é polarizado até o potencial no qual o hidrogênio irá evoluir. O valor de densidade de corrente irá variar para diferentes metais e para um mesmo metal sob condições diferentes, indicando o número de sítios de adsorção na superfície metálica.<sup>(3)</sup>

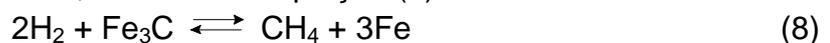
Alternativamente, o hidrogênio adsorvido pode ser absorvido pelo aço de acordo com a equação (7).



A reação de absorção é influenciada por diversos fatores, sendo a própria quantidade de hidrogênio adsorvido um fator decisivo para a ocorrência de absorção de hidrogênio. A evolução de hidrogênio também compete com a absorção de hidrogênio por átomos de hidrogênio adsorvidos. Finalmente, as ligações químicas do metal em sua rede cristalina também influenciam na reação de absorção de hidrogênio uma vez que esse átomo distorce a rede cristalina. Dessa forma, o hidrogênio será absorvido pelo metal até que sua solubilidade no aço seja alcançada.<sup>(3)</sup>

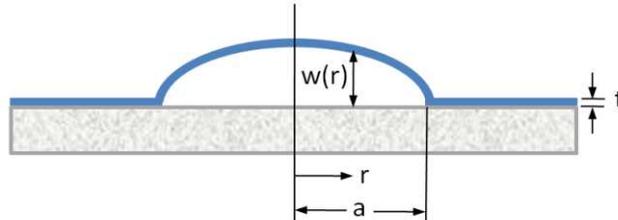
Uma vez absorvido, o hidrogênio pode se mover por determinada extensão do aço. A difusão de hidrogênio é controlada por gradientes de concentração ou de força dentro do aço. O coeficiente de difusão de hidrogênio, que caracteriza a facilidade do hidrogênio se locomover dentro do aço, varia exponencialmente com a temperatura. Além disso, a difusão de hidrogênio pode ser descrita pela primeira e segunda leis de Fick.<sup>(3)</sup>

Durante sua difusão no aço, o hidrogênio pode ser aprisionado em deslocamentos, lacunas, fissuras ou contornos de grão presentes no material. Uma vez aprisionado, o hidrogênio atômico pode se recombinar para formar hidrogênio gasoso, ficando assim efetivamente impossibilitado de se difundir, devido a sua maior dimensão. O hidrogênio gasoso pode ainda se combinar com o carbono da cementita e formar o gás metano, conforme a equação (8).<sup>(3)</sup>



## 1.2 Deformação da Camada de Zinco

A deformação elástica da camada de zinco por pressão uniforme pode ser descrita por três modelos mecânicos denominados modelos de ruptura, de lâmina e de membrana. A geometria da bolha utilizada nesses modelos mecânicos está ilustrada na Figura 3, na qual “t” é a espessura da camada de zinco ( $\mu\text{m}$ ), “r” é o raio da bolha em crescimento ( $\mu\text{m}$ ), “w(r)” é a deflexão da camada em função de “r” ( $\mu\text{m}$ ), e “a” é o raio final da bolha ( $\mu\text{m}$ ).



**Figura 3** – Geometria da bolha associada aos modelos mecânicos de ruptura, de lâmina e de membrana.<sup>(4)</sup>

O modelo de ruptura considera a camada despreendida com uma região semi-infinita. Logo, para a sua correta utilização o raio de ruptura deve ser muito menor do que a espessura da camada de zinco (t). Normalmente, em aços eletrolgalvanizados, a espessura da camada de zinco é menor do que 15  $\mu\text{m}$ . Conseqüentemente, o modelo de ruptura é aplicável somente durante o início da formação da bolha ( $a < 5 \mu\text{m}$ ). Segundo esse modelo,<sup>(4)</sup> a pressão crítica para o crescimento da bolha é dada pela equação (9).

$$P_{\text{crit}} = \left( \frac{\pi E}{2(1-\nu^2)} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{G_a}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Na qual:

$P_{\text{crit}}$  – pressão crítica (MPa);

E – módulo de elasticidade (50 GPa para o zinco);

$\nu$  – coeficiente de Poisson (0,3 para o zinco);

$G_a$  – força de adesão da interface (150  $\text{J/m}^2$  para a interface aço/zinco) e

a – raio do círculo ( $\mu\text{m}$ )

O modelo de lâmina é aplicável quando o raio da região sem adesão possui a mesma ordem de grandeza da espessura da camada. O material despreendido é considerado como uma lâmina sujeita a flexão. Supõe-se também que ocorre somente deformação elástica.<sup>(4)</sup> A pressão crítica para o crescimento da bolha de acordo com o modelo de lâmina é dada pela equação (10).

$$P_{\text{crit}} = \left( \frac{32G_a}{3(1-\nu^2)} \right)^{\frac{1}{2}} \left( a \left[ \left( \frac{a}{t} \right)^3 + \frac{4}{1-\nu} \left( \frac{a}{t} \right) \right] \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Na qual:

t – espessura da camada de zinco ( $\mu\text{m}$ ) e as demais variáveis possuem o mesmo significado daquelas da equação (9).

O modelo de membrana se aplica quando o raio da região sem adesão é muito superior à espessura da camada.<sup>(4)</sup> Neste caso, o cálculo da pressão crítica para o crescimento da bolha é feito conforme equação (11).

$$P_{\text{crit}} = 4,8 \left( \frac{G_a^3 E_t}{a^4} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (11)$$

Na qual todas as variáveis possuem o mesmo significado daquelas das equações (9) e (10).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A simulação de formação de bolhas na camada de zinco de aços eletro galvanizados foi realizada utilizando-se cubas eletrolíticas, mostradas na Figura 4. Os corpos-de-prova foram obtidos a partir de um aço *intersticial free* (IF) ultrabaixo carbono para estampagem crítica. Em cada uma dessas cubas foram realizadas, separadamente, as etapas de desengraxamento eletrolítico, decapagem eletrolítica e eletrodeposição de zinco, inerentes ao processo de galvanização eletrolítica.<sup>(5)</sup>



**Figura 4** – Cubas eletrolíticas para simulação de processo de eletro galvanização em escala de laboratório.

As cubas eletrolíticas foram construídas com placas de polipropileno e com vidro temperado na parte frontal para facilitar a visualização de seu interior. Cada cuba com capacidade para armazenar 15 litros de solução, possui controles de temperatura e de agitação de solução, conforme Figura 5(a). O suporte com capacidade para seis pares de corpos-de-prova/eletrodos fica imerso no banho por meio de uma abertura na parte superior do conjunto, conforme Figura 5(b).



a) Painel de controle



b) Suporte para corpos-de-prova

**Figura 5** – Detalhamento da cuba eletrolítica.

As soluções utilizadas nas diversas etapas do processo de eletro galvanização em laboratório foram as seguintes:

- Desengraxamento alcalino e mecânico: solução a 20 g/L de desengraxante Parco Cleaner B653, temperatura de  $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ;

- Desengraxamento eletrolítico: solução a 60 g/L de desengraxante eletrolítico Parco Cleaner EC2005, temperatura  $75^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ;
- Decapagem eletrolítica: solução a 30 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , temperatura de  $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ;
- Eletro galvanização: soluções eletrolíticas a 90 g/L e 120 g/L de sulfato de zinco ( $\text{Zn}_2\text{SO}_4$ ) PA, com adições de 56 g/L sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e 1,5 g/L e 2,8 g/L de ferro. A temperatura da solução eletrolítica foi mantida em  $55^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Para avaliar a influência de alguns parâmetros do processo de eletro galvanização na formação de bolhas, variaram-se as concentrações de zinco e de ferro no eletrólito, a densidade de corrente, a concentração de eletrólito suporte, o emprego de limpeza eletrolítica, a condição do ânodo, a ocorrência de oxidação por paradas na linha e o resíduo oleoso na superfície do aço, conforme descrito a seguir.

**1º experimento** – A eletrodeposição foi realizada variando-se os níveis dos seguintes parâmetros de processo: concentração de zinco (90 g/L e 120 g/L), concentração de ferro (1,5 g/L e 2,8 g/L), densidade de corrente ( $60 \text{ A/dm}^2$  e  $120 \text{ A/dm}^2$ ), concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (sem adição e com 56 g/L), emprego ou não de limpeza eletrolítica, condição do ânodo (ânodo de aço carbono-manganes e ânodo de titânio revestido com óxido de irídio, fornecido pela Denora do Brasil) e resíduo oleoso na superfície do aço ( $0,55 \text{ mg/m}^2$  e  $16,82 \text{ mg/m}^2$ ).

**2º experimento** – Para os testes de eletro galvanização variou-se a densidade de corrente aplicada e a presença de oxidação na superfície dos corpos-de-prova, conforme mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1** – Variação dos parâmetros avaliados no 2º experimento de eletro galvanização

Teste	Tempo de parada (min)	Tempo de aplicação da corrente (s)		Densidade de corrente ( $\text{A/dm}^2$ )	
		Antes da parada	Após a parada	Antes da parada	Após a parada
1	1	10	15	60	60
2	3	10	15	60	60
3	5	10	15	60	60
4	1	10	15	60	100
5	3	10	15	60	100
6	5	10	15	60	100
7	1	10	15	60	140
8	3	10	15	60	140
9	5	10	15	60	140
10	1	10	15	60	180
11	3	10	15	60	180
12	5	10	15	60	180
13	1	10	15	60	220
14	3	10	15	60	220
15	5	10	15	60	220

A simulação de oxidação na superfície do aço por parada no processo de eletro galvanização foi feita mantendo-se os corpos-de-prova em contato com o eletrólito sem a aplicação de corrente durante 1 minuto, 3 minutos e 5 minutos, semelhantemente ao que ocorre em uma linha industrial.

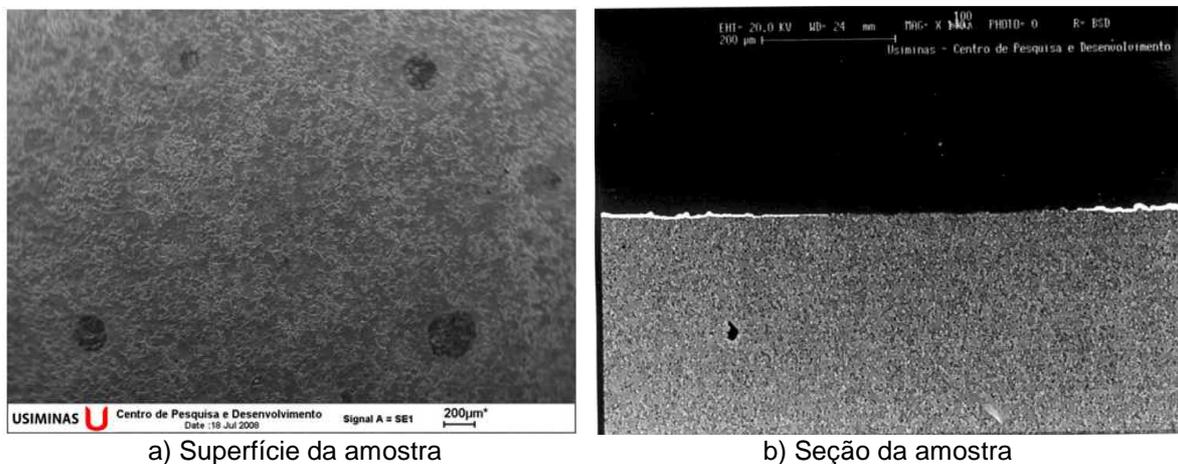
O tratamento térmico das amostras eletro galvanizadas para simular a cura do esquema de pintura foi realizado em forno elétrico tipo mufla, na temperatura de  $280^{\circ}\text{C}$ , durante 20 minutos.

A caracterização dos revestimentos obtidos nos testes de eletrogalvanização foi feita via microscopia eletrônica de varredura com microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia (MEV/EDS).

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Primeiro Experimento de Eletrodeposição

De acordo com os resultados do primeiro experimento, não houve influência significativa das concentrações de zinco, de ferro e de eletrólito suporte, da limpeza eletrolítica e das condições do ânodo na formação de bolhas. Contudo, esse teste indicou que a utilização de densidade de corrente mais elevada contribuiu para a ocorrência de pontos escuros na superfície do revestimento eletrogalvanizado, caracterizados pela falta de revestimento de zinco, conforme mostrado na Figura 6. Esses pontos escuros são visíveis até mesmo a olho nu.



**Figura 6** – Pontos escuros observados em amostras eletrogalvanizadas com densidade de corrente de  $120 \text{ A/dm}^2$ . Análise por MEV.

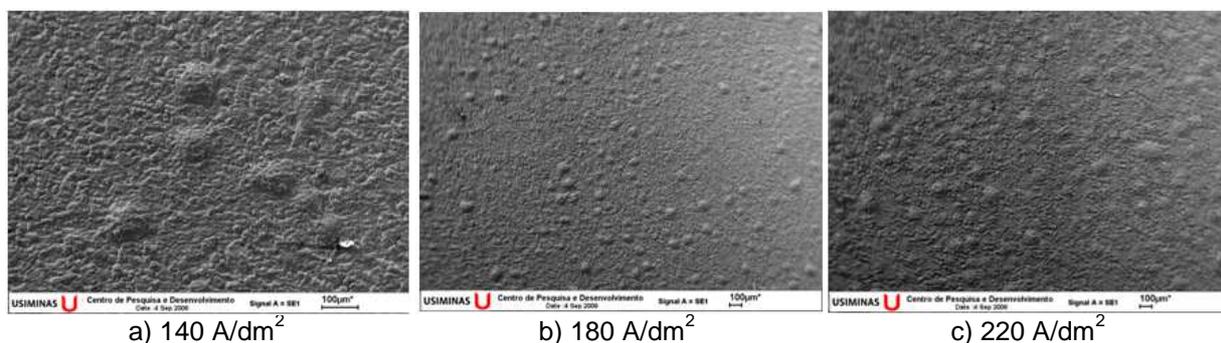
#### 3.2 Segundo Experimento de Eletrodeposição

Os resultados do segundo experimento de eletrogalvanização são mostrados na Tabela 2.

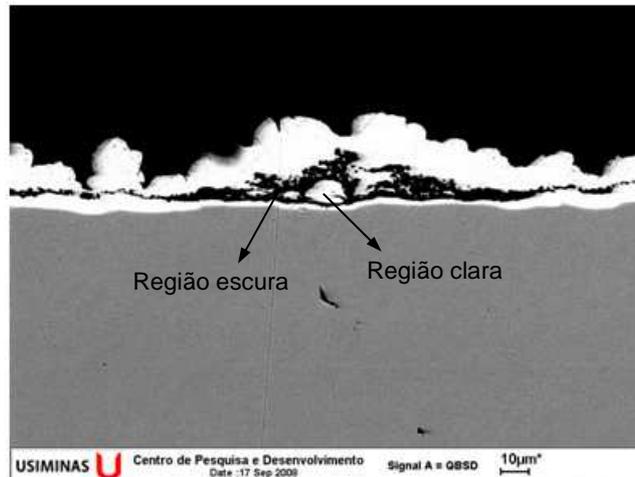
**Tabela 2** – Resultados do segundo experimento de eletro galvanização.

Teste	Tempo de parada (min)	Tempo de aplicação da corrente (s)		Densidade de corrente (A/dm <sup>2</sup> )		Formação de bolha:
		Antes da parada	Após a parada	Antes da parada	Após a parada	
1	1	10	15	60	60	Não
2	3	10	15	60	60	Não
3	5	10	15	60	60	Não
4	1	10	15	60	100	Não
5	3	10	15	60	100	Não
6	5	10	15	60	100	Não
7	1	10	15	60	140	Sim
8	3	10	15	60	140	Sim
9	5	10	15	60	140	Sim
10	1	10	15	60	180	Sim
11	3	10	15	60	180	Sim
12	5	10	15	60	180	Sim
13	1	10	15	60	220	Sim
14	3	10	15	60	220	Sim
15	5	10	15	60	220	Sim

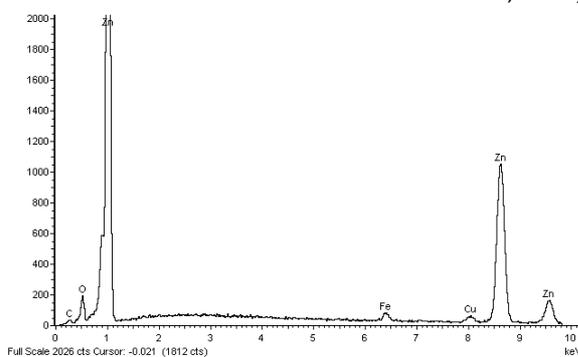
De acordo com os dados da Tabela 2, a utilização de valores de densidade de corrente de eletro galvanização superiores a 140 A/dm<sup>2</sup> em corpos-de-prova com oxidação na superfície favorece a formação de bolhas na camada de zinco. Além disso, para um mesmo tempo de parada, com o aumento da densidade de corrente utilizada houve um aumento da intensidade de bolhas formadas na camada de zinco, conforme mostrado na figura 7. Esses resultados estão de acordo com os propostos pela literatura,<sup>(1-3)</sup> segundo os quais a formação de bolhas é influenciada pela condição superficial do aço e que elevados valores de densidade de corrente contribuem para o crescimento da bolha, uma vez que interferem na intensidade do processo de descarregamento de hidrogênio, cuja evolução durante a etapa de cura da película de tinta promove o crescimento da bolha. Cabe ressaltar que a identificação e caracterização dessas bolhas somente foram possíveis após o tratamento térmico das amostras eletro galvanizadas que simula a etapa de pintura industrial.

**Figura 7** – Aumento da intensidade das bolhas com o aumento da densidade de corrente aplicada, após 5 minutos de parada. Análise por MEV.

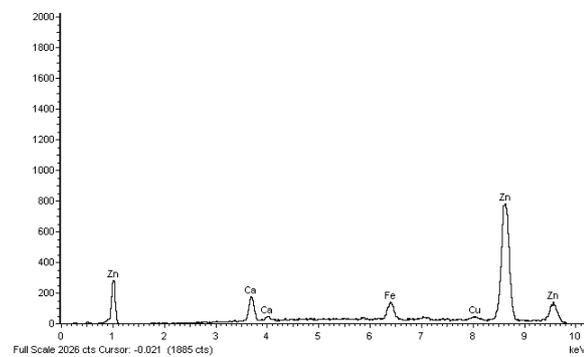
A Figura 8 mostra a análise de seção de uma bolha visualizada em amostra eletro galvanizada no teste 15, com aplicação de 220 A/dm<sup>2</sup>, após simulação de 5 minutos de parada da linha de eletro galvanização.



a) Seção da amostra



b) Espectro de EDS - Região clara



c) Espectro de EDS - Região escura

**Figura 8** – Bolhas identificadas em amostras eletrolgalvanizadas com densidade de corrente de  $220 \text{ A/dm}^2$ , após simulação de oxidação por parada da linha de eletrolgalvanização, durante 5 minutos. Análise por MEV/EDS.

A micrografia da seção da amostra mostrada na Figura 8(a) indica a presença de regiões claras e escuras no interior da bolha. A microanálise por EDS realizada na região clara detectou a presença significativa de zinco e de ferro, além de oxigênio decorrente do processo de oxidação provocado pelo contato do corpo-de-prova com o eletrólito (Figura 8b). Na região escura, a intensidade de zinco e ferro foi bastante inferior, sugerindo a presença de espaços vazios no interior da bolha, típicos de bolhas (Figura 8c).

#### 4 CONCLUSÃO

A eletrolgalvanização de aços com oxidação em sua superfície devido ao contato com o eletrólito sem a aplicação de corrente, semelhantemente ao que ocorre durante uma parada de linha industrial, com valores de densidade de corrente elevados é determinante na formação de bolhas na interface entre o substrato metálico e camada de zinco. Quanto maior a densidade de corrente empregada, maior a intensidade de ocorrência de bolhas no revestimento.

As bolhas foram identificadas somente após a simulação de cura da película de tinta, uma vez que na temperatura de cura empregada o crescimento da bolha é favorecido, devido à maior evolução de hidrogênio absorvido no aço durante a eletrolgalvanização.

## REFERÊNCIAS

1. ALVARENGA, E. A.; GUIMARÃES, J. P. Relatórios Internos de Pesquisas. Centro De Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas. Ipatinga-MG, 2005-2008.
2. PAYER, J. H.; MICHAL, G. M. Processes of Blister Formation in Electrodeposited Coatings on Steel. SAE -The Engineering Resource for Advancing Mobility - International Congress & Exposition, n. 912273, pp. 51-62, October 1991.
3. JANAVICIUS, P. The Process of Blister Formation on Electrogalvanized Sheet Steels. Doctor of Philosophy These. Department of Materials Science & Engineering Case Western Reserve University, January 1995.
4. JANAVICIUS, P. V.; MICHAL, G. M.; PAYER, J. H. Factors Controlling Localized Decohesion of Electrodeposited Zinc Coatings on Steel. 6<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON ZINC AND ZINC ALLOY COATED SHEET STEELS - GALVATECH'04, pp. 383-391. Chicago, Ill, USA, April 4–7, 2004.
5. 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, Janeiro de 1994.