

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA CAMADA DE CONVERSÃO A BASE DE ZRO₂ EM AÇO LAMINADO A FRIO E RECOBERTO COM ZINCO

S. L. Favero¹; T. M. Moreira², L. A. Genova²

1- Helkel Brasil

2- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN / CNEN-SP
Av. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, 05.508-000, São Paulo SP
lgenova@ipen.br

Resumo

Camadas de conversão a base de fosfatos de zinco, níquel e manganês são atualmente as mais utilizadas no processo de pintura pela indústria automobilística e de eletrodomésticos. No entanto, crescentes exigências ambientais e de redução de custos incentivam o surgimento de novas tecnologias. Assim, camadas de conversão a base de óxido de zircônio têm se destacado. Neste trabalho foram utilizados dois diferentes aços: o laminado a frio e o recoberto, galvanizado a quente. Variou-se o tempo de formação da camada, avaliando sua influência nas características físicas e químicas da camada obtida, e no desempenho dos substratos metálicos pré-tratados e pintados. A caracterização da camada foi realizada por MEV, espectroscopia por fluorescência de raios X, espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente, e a avaliação do desempenho, com os testes de corrosão acelerada, aderência e dobramento. Constatou-se uma relação direta entre o tempo de tratamento no banho conversor com a massa de zircônia depositada e espessura da camada formada. Os diferentes tempos de tratamento empregados, resultando em diferentes relações massa/área e espessuras não interferiram, para ambos os substratos, no desempenho de resistência à corrosão, aderência e flexibilidade, indicando um desempenho compatível com as exigências atuais, o que a credenciam como substituta ao processo de conversão atualmente empregado.

Palavras-Chave: camada de conversão, corrosão, zircônia

INTRODUÇÃO

Os custos anuais relacionados aos danos causados pela corrosão (danificações, reparos, descarte, etc.) são estimados em 3% da soma do produto interno bruto de todos os países, estimado para 2014 em US\$ 76 trilhões^[1,2]. Os sistemas de água e esgoto, o setor automotivo e o de defesa são os mais afetados por estes custos nos EUA^[3].

Para minimizar a corrosão, artigos metálicos como automóveis, refrigeradores, bicicletas, aeronaves, etc., passam por alguma forma de pré tratamento antes de receber a primeira camada de tinta. Este pré tratamento consiste na formação de uma camada protetora diretamente sobre a superfície metálica, denominada *camada de conversão*, cuja função é aumentar a durabilidade dos substratos metálicos, atuando na ancoragem do filme de pintura, além de retardar os processos de corrosão por ser uma barreira física à penetração do oxigênio^[4]. O processo conhecido como fosfatização, vem sendo amplamente empregado, e evoluindo desde o início do século XX, consistindo na formação de uma camada de fosfatos insolúveis (de Fe, Zn, Ni, Mn...) na superfície do metal^[4].

Recentes exigências ambientais, necessidades de redução de custos de processo e utilização de matérias primas mais acessíveis têm incentivado a busca de alternativas a esta tecnologia de pré tratamento convencional. Uma das alternativas que têm se mostrado mais viáveis é a tecnologia da formação da camada de conversão a base de nano-partículas de óxido de zircônio, que apresenta menor custo total, se adapta às instalações da fosfatização, e praticamente não gera resíduos^[5].

Um dos desafios encontrados para a expansão desta nova tecnologia é a dificuldade de caracterização, com as técnicas de controle de processo até então empregadas com a fosfatização, diretamente na linha de produção, como é a fluorescência de raios X, por meio de um espectrômetro portátil, manual, que possibilita fácil acesso às diferentes regiões das peças ou carrocerias. Esta técnica, a partir de calibrações, possibilita que se avalie a massa da camada de fosfato convertida por unidade de área (mg/m^2). A dificuldade está relacionada principalmente com a diferença de espessura das camadas, já que a camada de conversão de zircônia é da ordem de 50 nm, 100 vezes menor que a camada de fosfato^[6].

Neste trabalho foram utilizados dois diferentes substratos metálicos, usualmente empregados na indústria automotiva, o aço laminado a frio e o aço galvanizado a quente de uso industrial (GI-Usiminas), variando-se o tempo de formação da camada de ZrO_2 , de

modo a se poder avaliar o efeito deste parâmetro na performance dos substratos (resistência à corrosão, aderência da tinta e resistência ao dobramento), além de se poder caracterizar química e fisicamente a camada formada por diferentes técnicas como microscopia eletrônica (MEV – FEG / EDS), fluorescência de raios-X (XRF - X ray fluorescence) e espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES - glow discharge optical emission spectroscopy), comparando-se os resultados e avaliando-se a validade da utilização da técnica de fluorescência de raios-X para a caracterização desta camada.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para realização dos estudos foram utilizados painéis metálicos, com dimensões 100 mm x 300 mm x 0,8 mm, do aço laminado a frio (ACT Test Panels APR101160) e do galvanizado a quente (GI Usiminas). O procedimento realizado com os painéis, descritos a seguir, são idêntico aos utilizados nos laboratórios das indústria para simular o tratamento por que passam as carrocerias de automóveis nas linhas de produção.

Inicialmente os painéis foram submetidos a uma etapa de limpeza superficial, para eliminação de poeira, resíduos e oleosidade, com a imersão dos painéis em uma solução aquosa, a 60 °C, contendo um agente alcalino, Ridoline G 1552 L BR (concentração 3,0%), e um agente detergente, Ridosol 1270 (concentração 0,3%), ambos produzidos pela Henkel Ltda.. A seguir passaram por etapas de enxague com água potável e água deionizada.

Após esta etapa de limpeza os painéis passaram para a etapa de formação da camada de conversão a base de ZrO_2 . Os mesmos foram imersos em uma solução aquosa contendo o ácido hexafluorzircônico, Bonderite NT-1, com o tempo de imersão no banho variando de 60 a 1200 segundos. Para esta etapa foi utilizada uma linha de pré-tratamento em escala laboratorial, disponível no Centro de Desenvolvimento e Aplicações da Henkel Brasil, que possibilita o estreito controle das diferentes variáveis de processo.

A seguir os painéis foram submetidos a dois enxagues sequenciais, imersos por 60 segundos em água deionizada com condutividade de 30 μS e pH 5,0e em seguida, em água deionizada mais pura, com condutividade 10 μS e pH 5,0.

Após enxague, 96 painéis foram submetidos ao processo de pintura por deposição eletroforética. Os parâmetros para a pintura, assim como a tinta utilizada são os

comumente utilizados pela indústria. Estes foram submetidos aos ensaios de corrosão acelerados, aderência e dobramento/flexibilidade.

Foram realizados dois diferentes ensaios de corrosão acelerados com os corpos de prova pintados: a) o teste cíclico, conforme descrito na norma automotiva GM 9511P^[7] (10 ciclos) que simula uma atmosfera corrosiva mista, intempéries com elevadas taxas de umidade relativa, variações de temperatura, além de aspensão de solução salina, e b) ensaio de corrosão acelerada (salt spray), conforme ASTM B 117-11^[8] (500 horas), que simula uma atmosfera corrosiva salina, típica dos ambientes de intempéries de litoral marinho.

Como a camada de conversão tem como principal função promover aderência entre o substrato metálico e a camada eletro-depositada, os testes que avaliam a aderência da pintura são fundamentais para caracterizar a eficiência da camada de conversão. Neste trabalho a aderência do conjunto foi avaliada de acordo com a norma ASTM D 3359-09^[9], utilizando a técnica de corte quadriculado.

Os testes de flexibilidade ou dobramento sobre mandril cônico, conforme norma ABNT 14615^[10] avaliam a adesão e flexibilidade do conjunto camada de conversão e tinta, sendo o corpo de prova submetido à deformação analisado quanto à ocorrência de trincas, fissuras ou descolamento da camada de tinta.

Os demais 64 painéis, não pintados, foram utilizados para a caracterização física e química da camada de conversão por fluorescência de raios X, microscopia eletrônica e espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente.

A análises por fluorescência de raio X relaciona a massa de camada de ZrO₂ convertida, por unidade de área, em função dos tempos de tratamento. Pretende-se comparar os resultados obtidos com esta análise, que é relativamente consolidada para o controle do processo de fosfatização, com os de técnicas de caracterização mais acuradas, de forma a se poder relacionar e validar estes resultados. Para a análise por fluorescência de raio X; devido as dimensões dos painéis (100 X 300 mm), foram realizadas medidas em 9 diferentes pontos, conforme pode-se observar na figura 1.

As camadas de ZrO₂ obtidas com a variação do tempo de formação foram observadas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (FEI Quanta 600 – Field Emission Gun) equipado com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax 400 (tecnologia SDD – Silicon Drift Detector) e software Sprit. Além das

superfícies, também foram analisadas as secções transversais das camadas, permitindo mensurar a variação da espessura das mesmas. Para produzir o corte em secção transversal da camada, sem deformação ou rebarbas, primeiramente se fez um corte transversal no corpo de prova utilizando uma fina lamina de diamante; após isso utilizou-se a técnica de corte por triplo feixe iônico (Triple Ion Beam Cutter, Leica TIC020), com três feixes de argônio ionizado convergindo de forma direta para a borda da secção transversal da amostra, promovendo um corte com acabamento iônico e polido da sua superfície.

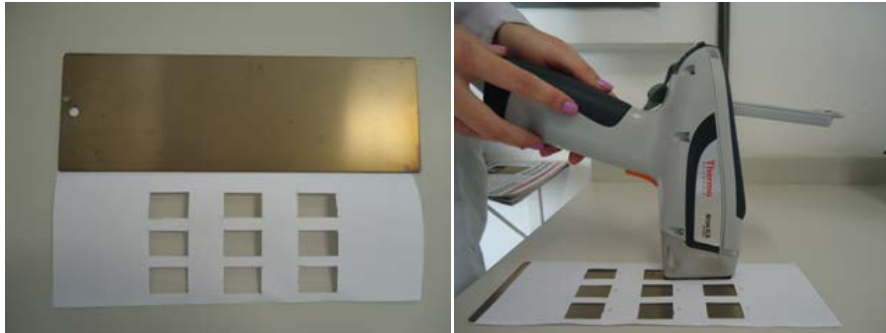


Figura 1 - Análise por fluorescência de raio X utilizando um equipamento portátil e uma máscara de papel para padronização das diferentes áreas a serem mensuradas.

A Espectroscopia de Emissão Óptica de Descarga Luminescente (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy - GDOES) é uma técnica de análise química que permite a determinação do perfil de composição elementar ao longo da profundidade de uma camada: a partir de um bombardeamento iônico os átomos vão sendo retirados da superfície (num processo de corrosão controlada), sendo imediatamente analisados por espectroscopia. As análises por GDOES foram executadas utilizando um equipamento marca Leco, modelo GDS 850a, sendo realizadas 3 análises por corpo de prova; conforme a norma ISO 16.962^[11], sendo as amostras de 30 x 30 mm e a área de análise, que é corroída pelo bombardeamento, de 4 mm de diâmetro. Para a determinação da espessura da camada, a partir do perfil de profundidade e composição química, considera-se aquela na qual o elemento proveniente do substrato metálico (Fe para o aço carbono e Zn para o galvanizado a quente) atinge 50% da massa^[120].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados resistência à corrosão, aderência e dobramento, apresentados a seguir, indicam que a tecnologia da camada de conversão a base de ZrO_2 apresenta desempenho muito bom para os dois tipos de materiais estudados, independente do tempo

de formação da camada, para faixa entre 60 e 1200 segundos, comprovando a sua eficiência, e que pode substituir com vantagens a tecnologia de fosfatização.

Quanto aos testes de corrosão, foram ensaiados, conforme a norma, dois painéis para cada condição estudada. Para os dois materiais não se observa diferenças significativas de avanço de corrosão nos corpos de prova para os diferentes tempos de formação da camada de ZrO_2 , podendo-se considerar que para estas condições os painéis praticamente não sofreram corrosão. Na figura 2 são apresentados, como exemplos, fotografias de painéis de aço carbono e de galvanizado a quente, com diferentes tempos de formação de camada de conversão, submetidos ao ensaio de corrosão acelerada por teste cíclico, conforme GM 9511P (10 ciclos).

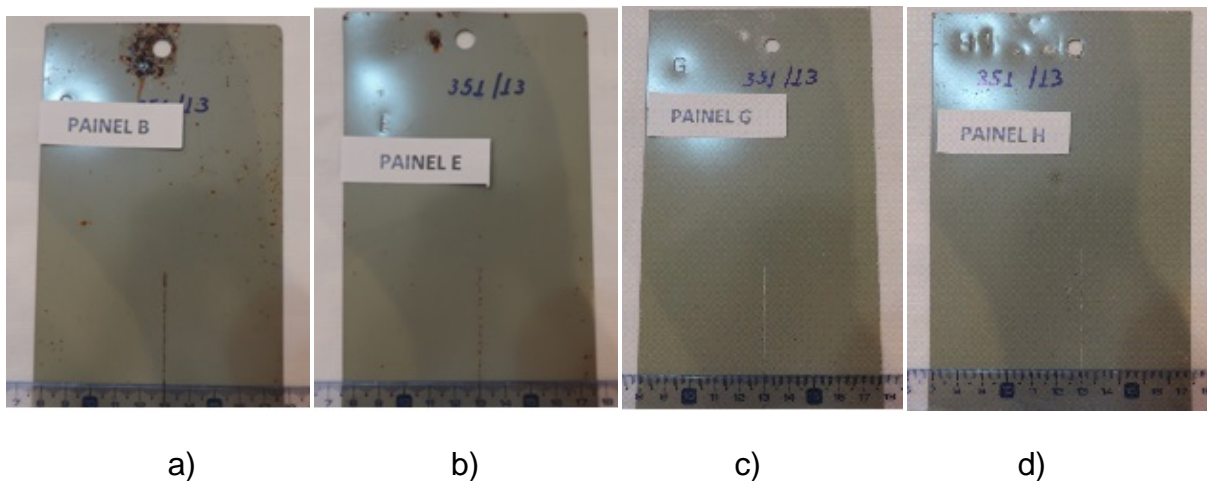


Figura 2 – Painéis com diferentes tempos de formação da camada de conversão: aço carbono com a) 60 segundos e b) 1200 segundos, e aço galvanizado a quente com c) 180 segundos e d) 1200 segundos, todos submetidos ao ensaio de corrosão acelerada GM 9511P.

Os resultados dos ensaio de corrosão acelerada (Salt spray), conforme ASTM B 117-11, para o aço carbono, com 500 horas de exposição na câmara de aspersão salina, e avaliados segundo a norma ASTM D-1654-8, procedimento A, resultaram em nota 8 para todas as condições, demonstrando que, também com este ensaio, não há diferença significativa de avanço de corrosão nos corpos de prova tratados com diferentes tempos de formação da camada de ZrO_2 , e que para todos os ensaios o material apresentou excelente resistência à corrosão. Na figura 4 são apresentadas fotografias de painéis de aço carbono com 60 e 1200 segundos de formação de camada de conversão, submetidos a estes ensaios.

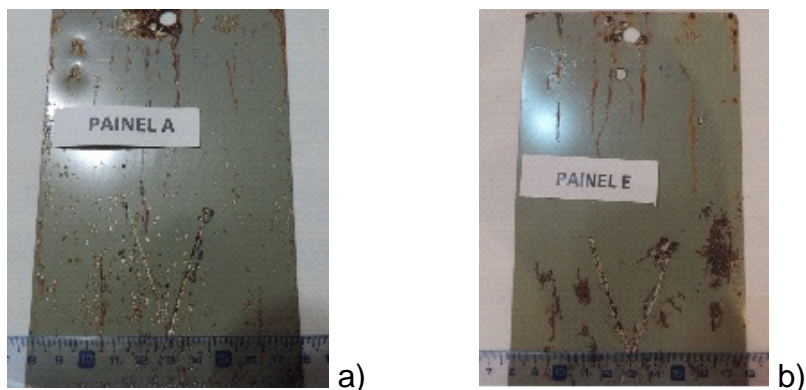


Figura 4 – Painéis de aço carbono com diferentes tempos de formação da camada de conversão (a = 60 segundos e b = 1200 segundos) submetidos ao ensaio de corrosão acelerada (Salt spray), conforme ASTM B 117-11.

Segundo a norma ASTM D 3359-09 para os ensaios de avaliação da aderência do conjunto 'camada de conversão + pintura eletroforética', os resultados são classificados de acordo com o arrancamento da camada provocado por uma fita adesiva, indo de 0B, quando há alto arrancamento (acima de 65% da área testada), e portanto baixa aderência, a 5B, quando não é detectado arrancamento, com excelente aderência da camada. Para ambos os substratos a aderência do conjunto foi avaliada como 5B, excelente aderência, independente do tempo de imersão para a formação da camada de conversão.

Os painéis estudados foram submetidos aos testes de flexibilidade ou dobramento sobre mandril cônico, conforme norma ABNT 14615. Constatou-se que para ambos os materiais testados, e nas diferentes condições de pré-tratamento, não foi observado nenhum dano, formação de trincas, fissuras ou descolamento na camada de tinta.

Na figura 5 é mostrado um exemplo de painel submetido ao ensaio de a) aderência, e b) após ensaio de dobramento.

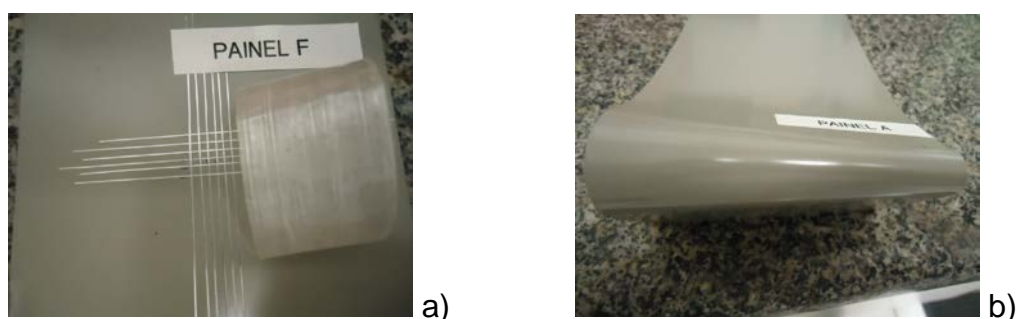


Figura 5 – Exemplo de painel submetido ao ensaio de aderência, conforme ASTM D 3359-09, mostrando que não ocorreu destacamento da camada.

As análises microestruturais das superfícies dos aços recobertos com a camada de ZrO_2 permitem a constatação da evolução da deposição da zircônia. Nas figuras 6 e 7 são apresentadas respectivamente as micrografias das superfícies do aço laminado a frio e do galvanizado a quente recobertos com camada de conversão formadas por diferentes tempos. Constata-se que o tempo de 180 segundos é suficiente para a completa cobertura do substrato, e que para o aço galvanizado a quente, em concordância como obtido pela análise por XRF, há maior quantidade de ZrO_2 na superfície. Para ambos os substratos, como pode ser visto na figura 7-b, com a camada de conversão formada com 1200 segundos de imersão no banho, a camada obtida apresenta trincamento típico do que ocorre na secagem, numa indicação da tensão excessiva provocada pela retração com a eliminação da água em camadas espessas. Esse trincamento só ocorreu nos painéis que foram totalmente secos e não submetidos à pintura; os painéis pintados não passaram por secagem. Em suma pode-se observar que quanto maior o tempo de tratamento, maior quantidade de ZrO_2 depositada por área.

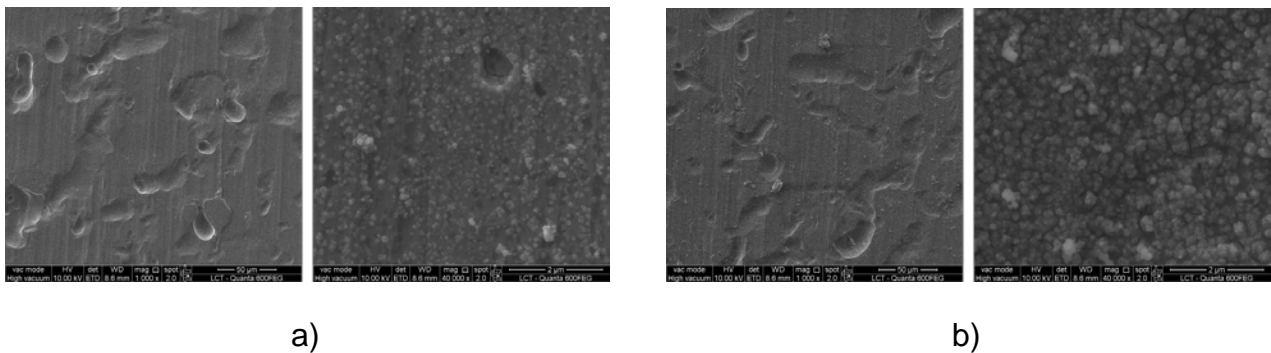


Figura 6 – Superfície do aço laminado a frio com tempo de formação da camada de conversão de a) 180 segundos e b) 720 segundos.

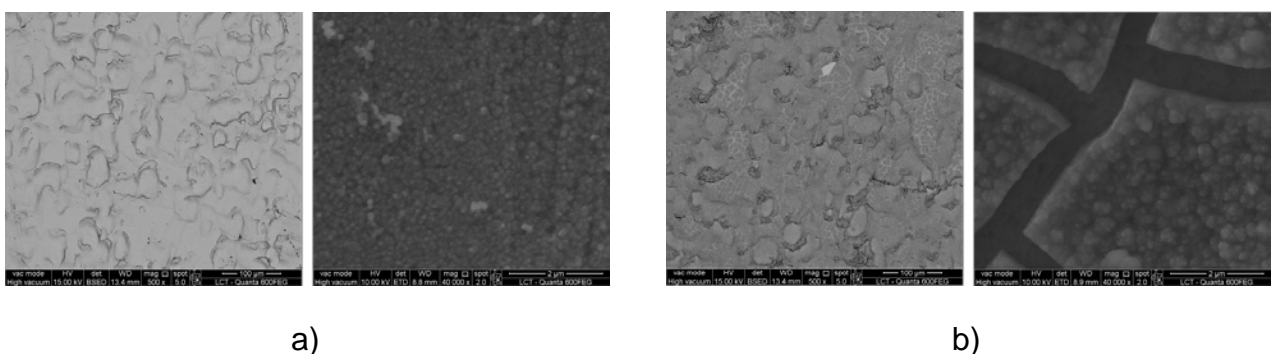


Figura 7 – Superfície do aço galvanizado a quente com tempo de formação da camada de conversão de a) 180 segundos e b) 1200 segundos.

Os resultados obtidos por fluorescência de raios X, da massa da camada de recobrimento por unidade de área, para os diferentes tempos de conversão, para o substrato de aço carbono e para o substrato galvanizado a quente são apresentados na figura 8. Comparando-se o comportamento de formação da camada para os dois substratos, observou-se que há uma maior deposição de ZrO_2 para o aço galvanizado a quente, para todos os tempos de imersão. Este mesmo comportamento é reportado para o processo de fosfatização, indicando uma maior reatividade do Zn em meio ácido.

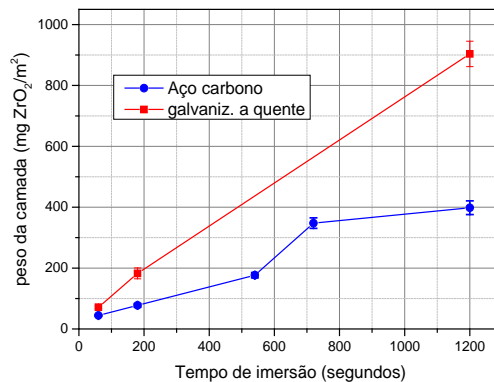


Figura 7 – Avaliação do peso de camada (mg de ZrO_2/m^2) dos aços carbono e galvanizado a quente por fluorescência de raios X.

Para as análises por GDOES foram realizadas 3 análises por corpo de prova, conforme a norma ISO 16.962^[12]. Na figura 8 são mostrados exemplos de perfis de distribuição de elementos ao longo da profundidade da camada. Estes dados podem melhor ser avaliados pela figura 9 que indica, para os dois substratos analisados, uma relação linear entre o tempo de imersão e a espessura da camada. Para a determinação da espessura da camada a partir do perfil de profundidade e composição química considera-se a espessura na qual o elemento proveniente do substrato metálico (Fe para o aço carbono e Zn para o galvanizado a quente) atinge 50% da massa^[13].

Na análise por fluorescência por raios X (que fornece a relação massa por área), figura 7, observou-se que para o substrato galvanizado a quente a camada convertida foi maior para todos os tempos de imersão estudados. O mesmo comportamento não foi observado nos resultados de análise por GDOES, que determina a espessura das camadas de conversão, pois neste caso o comportamento para os dois substratos foi bastante semelhante.

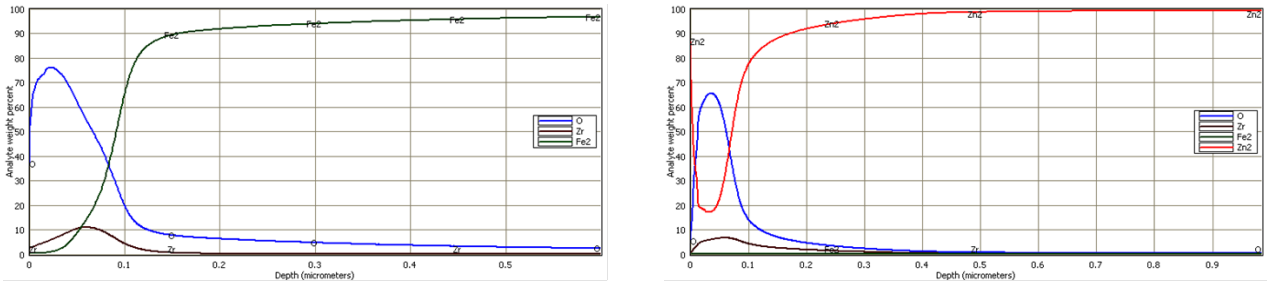


Figura 8 – Perfil de composição e espessura da camada de ZrO_2 em função do tempo de tratamento, aço galvanizado a quente 180 segundos de tratamento.

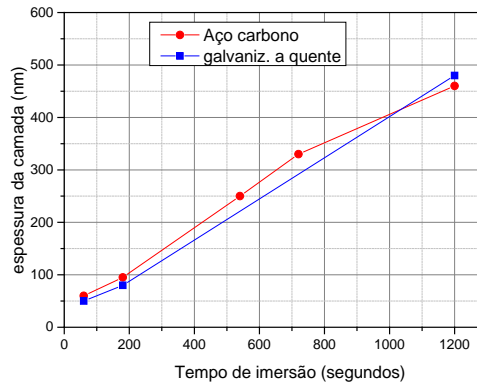


Figura 9 – Perfil de espessura da camada de ZrO_2 em função do tempo de tratamento, aço Carbono e galvanizado a quente – GDOES

Os substratos tratados em banho de conversão foram submetidos a corte em secção transversal utilizando-se a técnica de corte por feixe iônico triplo (TIC020 da Leica)^[11]. As imagens obtidas por elétrons retroespalhados vistas na figura 12, permitem observar a camada de ZrO_2 ao longo da superfície de aço, avaliado-se sua espessura na ordem de nanômetros; a composição química obtida pela análise de EDS confirma a presença preponderante do Zr nesta camada.

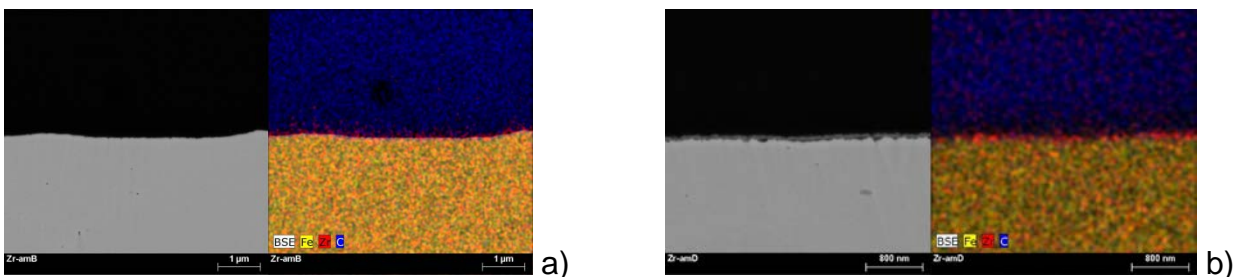


Figura 12 – Corte transversal do aço laminado a frio com tempo de tratamento de a) 60 segundos e b) 720 segundos; corte realizado por TIC. (esquerda elétrons retro espalhados e a direita análise de EDS).

CONCLUSÕES

O preenchimento da superfície metálica por núcleos de ZrO_2 é aumentado em função do tempo de tratamento no banho conversor de camada;

Os resultados obtidos pelas análises por fluorescência de raios X, demonstram que a quantidade de ZrO_2 convertido na superfície dos substratos metálicos, é proporcional ao tempo de tratamento no banho conversor de camada.

Os diferentes tempos de tratamento estudados neste trabalho, resultando em diferentes relações massa/área e espessuras de ZrO_2 convertido não interferiram, para ambos os substratos, no desempenho de resistência à corrosão, aderência e flexibilidade;

A análise por GDOES indicam que a camada formada no aço galvanizado a quente é mais espessa que a formada no laminado a frio, coincidindo com o observado por fluorescência por raios X que mostrou que o aço galvanizado a quente apresentou camadas de conversão com mais peso (mg/m^2) para todos os tempos de imersão.

A similaridade de comportamento observada com a utilização das duas técnicas de análise, XRF e GDOES, no que se refere à linearidade entre a formação da camada de conversão (mg/m^2 ou espessura) e o tempo de imersão, e a diferença de comportamento entre os dois aços empregados, demonstram uma equivalência entre estas técnicas, reforçando que a análise por XRF, realizada “in loco”, é uma alternativa adequada para o acompanhamento e controle do processo de formação da camada de conversão a base de ZrO_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Koch, G. H.; Varney, J. et all.; IMPACT—the International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies, NACE International, 2016, 206 p.
- 2- Koch, G. H. Koch, Brongers, M.P.H. et all; Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, Publication No. FHWARD-01 (Washington, D.C.: FHWA, 2002, 156 p.
- 3- <http://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf>
- 4- T.S.N. Sankara Narayanan; Surface pretreatment by phosphate conversion coatings, a review, Reviews on advanced materials science, 9 (2) 130-177, 2005.
- 5- B. Scheneider; A. Drews; M. Jagner; S. Simco; Characterization of zirconium oxide-based pretreatment coatings part 2, Challenges in coating Aluminum body panels, SAE, 2008.

- 6- H. E. Mohammadloo; A. A. Sarabi; A. A. S. Alvani; H. Sameie; R. Salimi; Surface & Coatings Technology; Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study; 206 (2012) 4132–4139.
- 7- Accelerated corrosion test GM 9511 P, General Motors Engineering Standarts, 1992.
- 8- ASTM B 117-11 Standard test method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments; 2002.
- 9- ASTM D3359-09 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test
- 10- ABNT 14615 – dobramento sobre mandril cônico; 2004.
- 11- ISO 16962:2005 Surface chemical analysis - Analysis of zinc- and/or aluminium-based metallic coatings by glow-discharge optical-emission spectrometr
- 12- J. Cerezo; L. Vandendael; R. Posner; K. Lill; J. deWit; B. Mol; H. Terryrna; Initiation and Growth of Modified Zr-based Conversion Coatings on Multi-Metal Surfaces; Surface and Coatings Technology, 236, 2013, 284-289

Abstract

Conversion layers based on zinc, nickel and manganese phosphates are currently the most used in the painting process by the automotive and home appliance industries. However, increasing environmental and cost-saving requirements encourage the emergence of new technologies. Thus, conversion layers based on zirconium oxide have been highlighted. In this work two different steels were used: cold rolled and coated, hot dip galvanized. The time of formation of the layer was varied, evaluating its influence on the physical and chemical characteristics of the layer obtained, and on the performance of the pretreated and painted metallic substrates. Layer characterization was performed by SEM, X-ray fluorescence spectroscopy, glow discharge optical emission spectroscopy, and performance evaluation with accelerated corrosion, adhesion and folding tests. A direct relationship between the treatment time in the converter bath and the deposited zirconia mass and thickness of the formed layer was found. The different treatment times employed, resulting in different mass / area and thickness relationships, did not interfere, for both substrates, in the performance of corrosion resistance, adhesion and flexibility, indicating a performance compatible with current requirements, which accredits it as a substitute to the currently used conversion process

Key words: conversion coating, corrosion, zirconia