

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas
Mestrado Profissional

Dissertação de Mestrado

EFEITO DA ESPESSURA DE CAMADA DO REVESTIMENTO *GALVANNEALED*
(GA) SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM AÇO AO BORO
CONFORMADO A QUENTE

Autor:

Renata da Costa Moreira

Orientador: Dr. Leandro de Arruda Santos

Coorientadora: M.Sc. Egnalda Pereira da Silva Pimenta

Novembro de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas
Mestrado Profissional

Renata da Costa Moreira

EFEITO DA ESPESSURA DE CAMADA DO REVESTIMENTO *GALVANNEALED*
(GA) SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM AÇO AO BORO
CONFORMADO A QUENTE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas – Mestrado Profissional, da Universidade Federal de
Minas Gerais como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

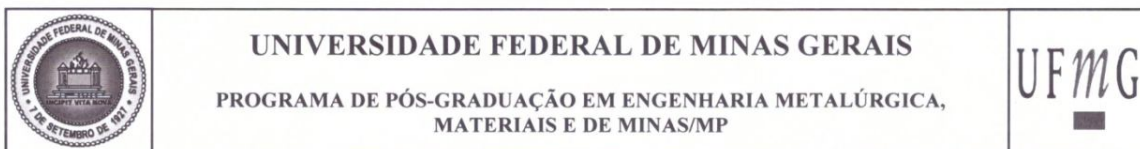
Área de concentração: Metalurgia Física

Orientador: Dr. Leandro de Arruda Santos
Coorientadora: M.Sc. Egnalda Pereira da Silva Pimenta

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2019

M838e	<p>Moreira, Renata da Costa. Efeito da espessura de camada do revestimento <i>galvannealed</i> (GA) sobre a resistência à corrosão de um aço ao boro conformado a quente [recurso eletrônico] / Renata da Costa Moreira. - 2019. 1 recurso online (vii, 22 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Leandro de Arruda Santos. Coorientadora: Egnalda Pereira da Silva Pimenta.</p> <p>Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Apêndices: f. 13-22.</p> <p>Inclui bibliografia. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses. 3. Aço - Corrosão - Teses. 4. Estampagem (Trabalhos em metal) - Teses. I. Santos, Leandro de Arruda. II. Pimenta, Egnalda Pereira da Silva. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p>CDU: 620(043)</p>
-------	---



ATA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DA ALUNA RENATA DA COSTA MOREIRA

Realizou-se, no dia 01 de novembro de 2019, às 14:00 horas, 2138, da Universidade Federal de Minas Gerais, a defesa de dissertação, intitulada *EFEITO DA ESPESSURA DE CAMADA DO REVESTIMENTO GALVANNEALED (GA) SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM AÇO AO BORO ESTAMPADO A QUENTE*, apresentada por RENATA DA COSTA MOREIRA, número de registro 2017755952, graduada no curso de ENGENHARIA METALÚRGICA, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS, à seguinte Comissão Examinadora: Prof(a). Leandro de Arruda Santos - Orientador (UFMG), Prof(a). Witor Wolf (UFMG), Prof(a). Egnalda Pereira da Silva Pimenta (Usiminas), Prof(a). Vicente Tadeu Lopes Buono (Demet/EE.UFMG).

A Comissão considerou a dissertação:

Aprovada

Reprovada

Finalizados os trabalhos, lavrei a presente ata que, lida e aprovada, vai assinada por mim e pelos membros da Comissão.

Belo Horizonte, 01 de novembro de 2019.



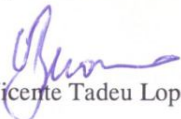
Prof(a). Leandro de Arruda Santos (Doutor)



Prof(a). Witor Wolf (Doutor)



Prof(a). Egnalda Pereira da Silva Pimenta (Mestre)



Prof(a). Vicente Tadeu Lopes Buono (Doutor)

SUMÁRIO

ATA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO	iv
LISTA DE APÊNDICES	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	9
3. CONCLUSÕES	10
4. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	11
APÊNDICES	12

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE I – Artigo “EFEITO DA ESPESSURA DE CAMADA DO REVESTIMENTO *GALVANNEALED* (GA) SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM AÇO AO BORO CONFORMADO A QUENTE”, submetido para publicação no periódico Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração da Associação Brasileira de Metalurgia (ABM).

RESUMO

A demanda pela redução de peso dos automóveis tem levado ao uso intensivo de aços de alta resistência, pela necessidade de redução no consumo de combustíveis e melhoria das condições de segurança. Para permitir a obtenção de peças de geometrias complexas, foi desenvolvido o processo no qual a estampagem ocorre a altas temperaturas, chamado de estampagem a quente (EQ). Os aços ao boro com revestimento Zn-Fe (GA), desenvolvido pela Usiminas vem apresentando bons resultados nos testes realizados. Neste estudo foi avaliada a resistência à corrosão de três espessuras de revestimento GA (6 μm , 8 μm e 11 μm por face) após o processo de estampagem a quente. Independente do tipo de ensaio de corrosão realizado, quanto maior a camada de revestimento inicial (antes da estampagem a quente), menor o avanço da corrosão e/ou do deslocamento de tinta. O zinco atuou como anodo no sistema criado, sendo corroído, preferencialmente ao ferro. Quanto maior a quantidade de zinco, maior a capacidade de proteção e maior o tempo demandado para que a corrosão do substrato seja iniciada.

Palavras-chave: Aço ao boro; *Galvannealed*; Estampagem a quente; Corrosão.

ABSTRACT

The demand for car weight reduction has increased the use of high-strength steels, due to the need to reduce fuel consumption and improvement of the safety conditions. In order to obtain parts of complex geometries, a process was developed in which the stamping occurs in high temperature, called hot stamping (HS). The Zn-Fe (GA) coated boron steels developed by Usiminas have been showing good results in the tests performed. In this study the corrosion resistance of three GA coating thicknesses (6 μm , 8 μm and 11 μm per side) after the hot stamping process was evaluated. Independent of the type of corrosion test performed, as much larger the initial coating layer (before hot stamping), the lower will be the corrosion advance and/or paint peeling. The Zinc acted as an anode in the system created and was corroded rather than iron. The greater the amount of zinc, the greater the protective capacity and the longer it will take for substrate corrosion to begin.

Keywords: Boron steel; Galvannealed; Hot stamping; Corrosion.

1. INTRODUÇÃO

A demanda pela redução de peso dos automóveis tem levado ao uso intensivo de aços de alta resistência, pela necessidade de redução no consumo de combustíveis e melhoria das condições de segurança. Para permitir a obtenção de peças de geometrias complexas, foi desenvolvido o processo no qual a estampagem ocorre a altas temperaturas, chamado de estampagem a quente.

O objetivo deste estudo é avaliar a influência de diferentes espessuras do revestimento *galvannealed* (GA) sobre a resistência à corrosão de um aço ao boro submetido à estampagem a quente. Uma menor espessura pode contribuir para a melhoria do aspecto estético do revestimento, porém é necessário avaliar o seu impacto na resistência à corrosão. Além disso, camadas de revestimento com espessuras menores podem contribuir para a redução do custo de processo, através da redução da necessidade de ajustes e utilização de uma menor quantidade de insumos.

2. OBJETIVOS

2.1 – Geral

Avaliar a influência de diferentes espessuras de camada de revestimento GA sobre a resistência à corrosão de um aço ao boro conformado a quente.

2.2 – Específicos

Caracterizar o revestimento GA com diferentes espessuras, após o processo de conformação a quente do material e aplicação da fosfatização.

Avaliar a resistência à corrosão do material conformado a quente através de teste em câmara de névoa salina.

Avaliar a resistência à corrosão do material conformado a quente através de testes cíclicos de corrosão.

3. CONCLUSÕES

As propriedades mecânicas obtidas após a estampagem a quente foram satisfatórias para aplicação na indústria automotiva.

As fases encontradas na camada de fosfato e as massas de camada aplicada foram condizentes com os valores praticados pela indústria automotiva. Nenhuma das amostras apresentou problemas com relação à aderência da camada de tinta

Independente do tipo de ensaio analisado, quanto maior a camada de revestimento inicial (antes da estampagem a quente), menor o avanço da corrosão e/ou do deslocamento de tinta. A maior quantidade de zinco disponível para corrosão, na forma das fases $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ e Fe_3Zn , na amostra com espessura de revestimento de $11\mu\text{m}$ protegeu mais o substrato, quando comparado às amostras com espessuras de 6 e $8\mu\text{m}$.

Os valores do avanço da corrosão e/ou do deslocamento de tinta obtidos nas amostras das três espessuras de revestimento são inferiores aos normalmente exigidos pela indústria automotiva para aços pintados apenas com *e-coat*. A partir desses resultados, é possível inferir que as três espessuras de revestimento avaliadas atenderiam às aplicações da indústria automotiva.

4. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realização de testes acelerados de corrosão utilizando amostras estampadas a quente e com a pintura completa aplicada pela indústria automotiva.

Realização de testes de campo que, embora proporcionem dados reais de corrosão, demandam muito tempo.

APÊNDICES

APÊNDICE I – Artigo “EFEITO DA ESPESSURA DE CAMADA DO REVESTIMENTO *GALVANNEALED* (GA) SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM AÇO AO BORO CONFORMADO A QUENTE”, a ser submetido para publicação no periódico Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração da Associação Brasileira de Metalurgia (ABM).

EFEITO DA ESPESSURA DE CAMADA DO REVESTIMENTO GALVANNEALED (GA) SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM AÇO AO BORO ESTAMPADO A QUENTE

Renata da Costa Moreira¹
Leandro de Arruda Santos²
Egnalda Pereira da Silva Pimenta³
Ronaldo Rodrigues Vieira⁴

Resumo

A demanda pela redução de peso dos automóveis, obtida pela redução da espessura dos aços utilizados, tem levado ao uso intensivo de aços de alta resistência. Para permitir a obtenção de peças de geometrias complexas a partir desses aços, foi desenvolvido o processo no qual a estampagem ocorre a altas temperaturas, chamado de estampagem a quente (EQ). Os aços ao boro com revestimento Zn-Fe (GA), desenvolvidos pela Usiminas, vêm apresentando bons resultados em testes realizados pela indústria automotiva. Neste estudo, foi avaliada a resistência à corrosão de três espessuras de camada de revestimento GA (6 μm , 8 μm e 11 μm) após os processos de EQ, fosfatização e pintura. Independente do tipo de ensaio de corrosão realizado, quanto maior a espessura inicial do revestimento, menor o avanço da corrosão e/ou do deslocamento de tinta. Os valores obtidos são inferiores aos normalmente exigidos pela indústria automotiva para aços pintados apenas com e-coat. A partir desses resultados, é possível inferir que as três condições avaliadas atenderiam às aplicações desse segmento.

Palavras chave: Aço ao boro; Galvannealed; Estampagem a quente; Corrosão.

GALVANNEALED COATING (GA) LAYER THICKNESS EFFECT ON THE CORROSION RESISTANCE OF A HOT STAMPING STEEL

Abstract

The demand for car weight reduction obtained by reducing of the steels thickness used has led to the intensive use of high strength steels. In order to obtain parts of complex geometries from these steels, the process in which stamping occurs at high temperatures called hot stamping was developed. Zn-Fe (GA) coated boron steels developed by Usiminas have been showing good results in tests conducted by the automotive industry. In this study, the corrosion resistance of three GA coating layer thicknesses (6 μm , 8 μm and 11 μm) was evaluated after HS, phosphating and painting processes. Regardless of the type of corrosion test performed as much as the higher the initial coating thickness lower the advance of corrosion and/or peeling will be. The values obtained are lower than those normally required by the automotive industry for e-coat painted steels only. From these results, it is possible to infer that the three conditions evaluated would meet the applications of this segment.

Keywords: Boron steel; Galvannealed; Hot stamping; Corrosion.

¹ Engenheira Metalurgista, Controle Integrado de Qualidade da Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil, renata.moreira@usiminas.com

² Engenheiro de Materiais, Dr, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, leandro.arruda@demet.ufmg.br

³ Engenheira Química, M.Sc, Centro de Pesquisa da Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil, egnalda.pimenta@usiminas.com

⁴ Engenheiro Mecânico, M.Sc, Gerência Técnica da Unigal, Ipatinga, MG, Brasil, ronaldo.vieira@unigalusiminas.com

1. INTRODUÇÃO

A forte demanda pela redução de peso dos automóveis, obtida através da redução da espessura dos materiais utilizados, tem levado ao uso intensivo de aços de alta resistência, o que faz com que a indústria siderúrgica desenvolva aços alinhados a essa tendência. De forma geral, as operações de estampagem são mais complexas com o uso desses aços, em função dos menores valores de alongamento [1]. Com o objetivo de reduzir as dificuldades de estampagem, foram desenvolvidos processos nos quais essas operações ocorrem a altas temperaturas. São dois tipos: estampagem a quente direta, na qual o material é de fato estampado à temperaturas elevadas e estampagem a quente indireta, na qual o material é aquecido após as primeiras etapas da estampagem feitas a frio, para que o ajuste final na forma seja realizado à altas temperaturas. A estampagem a quente direta tem vantagens sobre a indireta, pois todas as etapas ocorrem a temperaturas elevadas, o que não exige uma microestrutura prévia específica e permite sua utilização na produção de peças com geometrias complexas. Além disso, ela é mais barata por demandar a utilização de apenas uma ferramenta, ao invés das duas (no mínimo) da estampagem a quente indireta. Essa estampagem começa com o aquecimento da chapa até a temperatura acima daquela na qual ocorre a austenitização completa do aço, obtendo-se uma microestrutura homogênea com o carbono completamente dissolvido. Em seguida, a chapa é transferida para a ferramenta onde ocorre a estampagem propriamente dita. Para evitar o resfriamento antes da estampagem, a transferência deve ocorrer da forma mais rápida possível. Pode-se afirmar que, tanto a agilidade com que a transferência para a ferramenta ocorre, quanto a agilidade da operação de estampagem, são determinantes para o sucesso do processo, uma vez que é necessário evitar a difusão do carbono, que será o responsável pela resistência mecânica da peça [2]. Após a estampagem, a peça é temperada na própria ferramenta, que é resfriada em água, até que toda a austenita se transforme em martensita [3,4].

A grande utilização de aços com adição de manganês e boro nos processos de EQ é decorrente da possibilidade de obtenção de microestrutura completamente martensítica após o processo de têmpera. Esses aços apresentam excelente temperabilidade sob baixas taxas de resfriamento [2,3,5]. A adição de manganês é essencial para melhorar a temperabilidade. Sua presença é o que torna o processo viável industrialmente. O boro tem maior influência na resistência, uma vez que retarda a transformação da austenita em microestruturas menos duras [3,4]. Antes do processo de EQ, a microestrutura do aço é composta de ferrita e perlita, além de carbonetos finamente dispersos na matriz, com valores de resistência em torno de 600 MPa. Após o processo, a microestrutura se torna completamente martensítica com valores de resistência da ordem de 1500 MPa.

Os aços para EQ podem ser aplicados com ou sem revestimento. A utilização de aços revestidos tem o objetivo de melhorar a resistência à corrosão [6]. Quando um metal é exposto aos agentes naturais presentes na atmosfera, está sujeito à ocorrência da corrosão. Trata-se de um processo eletroquímico, que na maioria das vezes envolve reações com o oxigênio do ar. A ocorrência de corrosão galvânica entre dois diferentes metais, como o ferro e o zinco, num dado meio pode ser prevista a partir dos respectivos potenciais de corrosão nesse meio. Num par galvânico, isto é, na situação em que os dois metais estão em contato elétrico, o metal com potencial de corrosão mais ativo (zinco) irá oxidar, enquanto o outro metal, o de potencial de corrosão mais nobre (ferro), terá a sua taxa de corrosão

reduzida ou até mesmo suprimida [7]. O revestimento Al-Si é o mais utilizado atualmente para aplicações em EQ, porém o revestimento Zn-Fe ou *galvannealed* (GA) vem apresentando bons resultados nos testes realizados pela indústria automotiva e também nos apresentados por Pimenta *et al.* [8] e Eleutério *et al.* [9]. Além da proteção contra corrosão, os revestimentos à base de zinco também apresentam vantagens como facilidade de soldagem e de aplicação de pintura [10,11].

O revestimento GA é obtido através do processo de galvanização por imersão a quente, no qual a tira de aço passa por um banho de zinco líquido e em seguida por um tratamento térmico, que possibilita a difusão do ferro do substrato para revestimento de zinco [12]. O processo de EQ produz óxidos na superfície desse material durante o aquecimento. A presença desses óxidos durante o processo é interessante, uma vez que eles são capazes de preservar a camada de revestimento, evitando perda de massa por fusão ou evaporação do zinco durante a EQ [6,13], permitindo que haja tempo suficiente para que a difusão do ferro ocorra e a solução sólida Zn-Fe se forme. Essa camada de óxidos é fina e não constitui problemas para a aplicação final [8].

Neste trabalho, foi avaliado o efeito da espessura da camada de revestimento GA, estampado a quente e pintado, na resistência à corrosão de um aço ao boro, através da realização de testes de corrosão em câmara de névoa salina e de testes acelerados cíclicos, que simulam diferentes condições ambientais.

2. METODOLOGIA

Foi utilizado um aço ao boro, laminado a frio e galvanizado através do processo de galvanização por imersão a quente, com tratamento térmico para obtenção do revestimento GA. A bobina, de 1,00 mm de espessura de substrato, foi produzida na linha de galvanização da Unigal Usiminas. A atuação da navalha de nitrogênio, que fica na saída do banho de zinco líquido e é responsável por retirar o excesso de zinco da superfície do aço, foi alterada de forma a obter três diferentes valores de espessura de camada de revestimento: 6, 8 e 11 μm , em função das especificações atuais da indústria automotiva. A composição química da bobina é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Composição química da bobina na qual foram retiradas as amostras (% p/p).

C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	B
0,22 a 0,27	1,10 a 1,40	0,15 a 0,50	0,000 a 0,025	0,000 a 0,015	0,020 a 0,060	0,020 a 0,050	0,002 a 0,005

As amostras foram cortadas na dimensão 210 x 310 mm para realização da EQ com os ferramentais disponíveis no Centro de Pesquisas da Usiminas. A austenitização das amostras foi realizada em forno tipo mufla, onde foram aquecidas a uma taxa de 15°C/s até a temperatura final de 910°C. Essa taxa de aquecimento foi escolhida por se aproximar das condições utilizadas pela indústria automotiva para os testes de EQ com revestimento GA. Após a conclusão do tratamento de austenitização, as amostras foram conduzidas imediatamente para a têmpera piloto. Foi utilizada uma prensa hidráulica de 40 toneladas, com matriz e punção resfriados a água. O tempo de transferência da amostra para a prensa foi de cerca de 5 segundos. As amostras tinham formato U, que representam mais adequadamente as condições industriais. As amostras foram identificadas por códigos: GA6 μm , GA8 μm e GA11 μm para as análises realizadas antes da EQ e GAEQ6 μm ,

GAEQ8 μ m e GAEQ11 μ m para as análises realizadas após a EQ. Foram realizados ensaios de tração antes e após a EQ conforme norma ASTM A370 *subsize* [14].

Após o processo de EQ, as amostras foram desengraxadas por meio de imersão em solução alcalina, para a retirada de óleos e/ou partículas indesejadas. Após o desengraxe, foram submetidas ao processo de fosfatização disponível no Laboratório de Corrosão e Tratamentos de Superfícies (LCTS) do Centro de Pesquisas da Usiminas, similar aos utilizados pela indústria automotiva, que consiste nas seguintes etapas: refinamento, fosfatização, lavagem com água deionizada, passivação e novamente lavagem com água deionizada. A aplicação do fosfato é indispensável para obtenção de uma camada de pintura de boa qualidade. Todas as amostras foram pintadas com pintura cataforética (também chamada de pintura por eletrodeposição). Em seguida as amostras foram levadas para uma estufa com circulação forçada de ar, a temperatura aproximada de 200°C, onde foi feita a reação de cura da camada de tinta aplicada.

A película seca de tinta de uma das faces das amostras foi riscada mecanicamente, conforme a norma NBR 8754 [15]. Em seguida, essas amostras foram submetidas a ensaios acelerados de corrosão em câmara do tipo Q-Fog. O teste de corrosão em câmara de névoa salina foi realizado conforme normas ASTM B117 [16] e NBR 8094 [17]. A câmara foi mantida a temperatura constante de 35°C e a névoa foi gerada a partir de solução de NaCl a 5 %. As amostras foram avaliadas após 1000 horas. O teste acelerado cíclico de corrosão GMW 14872 [18] foi desenvolvido pela *General Motors* e cada ciclo tem duração de 24 horas. Ele combina aspersão de névoa salina com variações de umidade e temperatura. As amostras foram avaliadas após 1000 e 2000 horas. Para essa avaliação, foi medido o avanço médio da corrosão e/ou deslocamento da tinta, também com base na norma NBR 8754 [15]. A película seca de tinta não aderente na região riscada foi removida com espátula e o avanço foi medido através de técnica de análise de imagem. Essa técnica foi desenvolvida na Usiminas e consiste na utilização de câmara *couple charge device* monocromática, placa para aquisição de imagem modelo PCI1407 e software de aquisição e processamento, que fazem uso de linguagem de programação LabVIEW 6.1 da *National Instrument* [19].

Antes e após o processo de estampagem a quente e após o processo de fosfatização, as amostras foram analisadas através de microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por efeito de campo (MEV-FEG). A caracterização e quantificação das fases presentes nos revestimentos das amostras após a fosfatização foram feitas por difratometria de raios X (DRX), empregando-se o método Rietveld.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3.1 apresenta os resultados de propriedades mecânicas do material antes e após a EQ. Conforme Altan [2], esses valores são influenciados principalmente pelos parâmetros do processo de EQ, responsáveis pela difusão do ferro durante o processo de resfriamento. Os resultados obtidos após a EQ atendem aos requisitos das normas da indústria automotiva que, para este grau, em geral, especificam limite de resistência mínimo de 1500 MPa.

Nas Figuras 3.1 e 3.2 são apresentados os aspectos representativos das superfícies das amostras antes e após EQ, através de análises via MEV-FEG. Antes da EQ, o revestimento é tipicamente um GA produzido para esta aplicação, compacto e isento de falhas e crateras [11]. Após o processo, as amostras apresentam aspecto mais rugoso, característico da formação de óxidos.

Tabela 3.1: Propriedades mecânicas antes e após a EQ.

Amostra	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento total (%)
Antes da EQ	GA6 μm	439	24
	GA8 μm	426	25
	GA11 μm	416	26
Após a EQ	GAEQ6 μm	1254	8
	GAEQ8 μm	1255	7
	GAEQ11 μm	1255	8



Figura 3.1: Aspecto representativo da superfície das amostras antes da EQ. Aumento original 1000X: (a) GA6 μm ; (b) GA8 μm ; (c) GA11 μm .

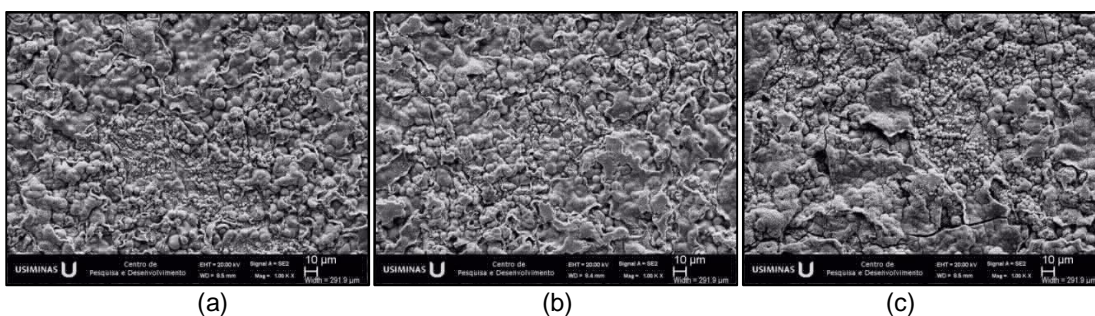


Figura 3.2: Aspecto representativo da superfície das amostras após a EQ. Aumento original 1000X: (a) GAEQ6 μm ; (b) GAEQ8 μm ; (c) GAEQ11 μm .

Na Figura 3.3 são apresentados os aspectos representativos das camadas de fosfato das amostras e os difratogramas obtidos nas análises de DRX. A camada de fosfato assumiu o aspecto rugoso dos óxidos. Nas Tabelas 3.2 e 3.3 são apresentados os resultados da quantificação das fases via DRX e as massas de camada de fosfato depositadas nas amostras. Os valores das massas de camada de fosfato obtidas foram condizentes com os valores praticados pela indústria automotiva. Nas três amostras foram obtidos óxido de zinco, oriundo da EQ [8], as fases das camadas de fosfato hopeíta e fosfilita, e a fase Fe_3Zn , rica em zinco e ferro. A fase $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ (gama) foi encontrada em quantidade significativa apenas na amostra GAEQ11 μm . Como o revestimento GA foi formado sob as mesmas condições (temperatura e percentuais de Fe e Zn), a quantidade de fase gama antes da EQ é aproximadamente a mesma para as três espessuras de camada de revestimento. Isso pode ser explicado pelo fato de que a fase gama se forma na interface entre o revestimento e o substrato e não depende da espessura da camada [12]. O processo de EQ, que permite a difusão do Fe para o revestimento, também foi realizado sob as mesmas condições para todas as espessuras. Sendo assim, nas camadas menores (6 e 8 μm), a fase gama foi quase completamente

transformada em solução sólida, enquanto na camada maior (11 μm), não houve tempo suficiente para a transformação completa. As espessuras das camadas de óxido existentes também são aproximadamente as mesmas para todas as amostras, uma vez que também foram formadas sob as mesmas condições. Seu percentual varia em função das espessuras totais das camadas de revestimento.

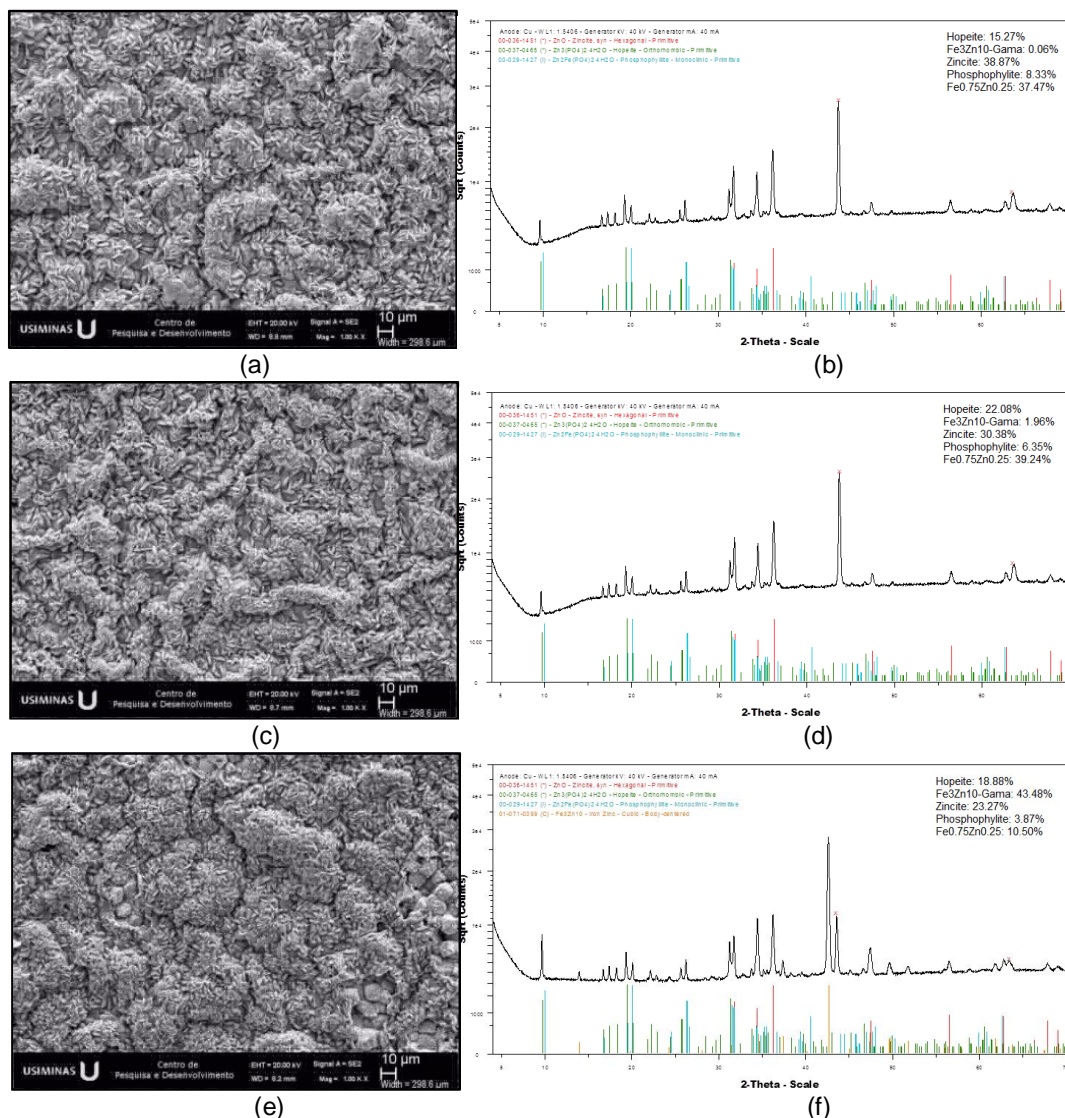


Figura 3.3: Aspecto representativo da superfície das amostras EQ, após fosfatização e respectivos difratogramas. Aumento original 1000X: (a e b) GAEQ6 μm ; (c e d) GAEQ8 μm ; (e e f) GAEQ11 μm .

Tabela 3.2: Quantificação das fases via DRX pelo método Rietveld (% p/p)

Fase	GAEQ6 μm	GAEQ8 μm	GAEQ11 μm
ZnO	39	30	23
M ₂ Zn(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O (hopeíta)	15	22	19
M ₂ Fe(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O (fosfofilita)	8	6	4
Fe ₃ Zn ₁₀ (gama)	0	2	44
Fe ₃ Zn	38	39	11

Amostra	GAEQ6 μm	GAEQ8 μm	GAEQ11 μm
Camada de fosfato	$2,4 \pm 0,6$	$2,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$

Quando a película de tinta e a camada de zinco de uma chapa revestida são danificadas, e ocorre a exposição do substrato de aço, uma célula galvânica é formada. O zinco atua como anodo e se oxida preferencialmente ao ferro presente no aço (catodo). Nesse sentido, quanto maior a massa de zinco, maior a capacidade de proteção, ou seja, maior tempo será demandado para que o zinco seja consumido e a corrosão do substrato seja iniciada [7]. Sendo assim, a maior quantidade de zinco disponível para corrosão, na forma das fases $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ e Fe_3Zn , na amostra GAEQ11 μm (55%), protegeu mais o substrato, quando comparado às amostras GAEQ6 μm e GAEQ8 μm (38 e 41%, respectivamente).

Os aspectos visuais das amostras, após a raspagem dos produtos de corrosão e tinta deslocadas, são apresentados nas Figuras 3.4 a 3.6. Nenhuma das amostras avaliadas apresentou problemas com relação à aderência da camada de tinta. O deslocamento se concentrou apenas nas regiões dos riscos intencionais.

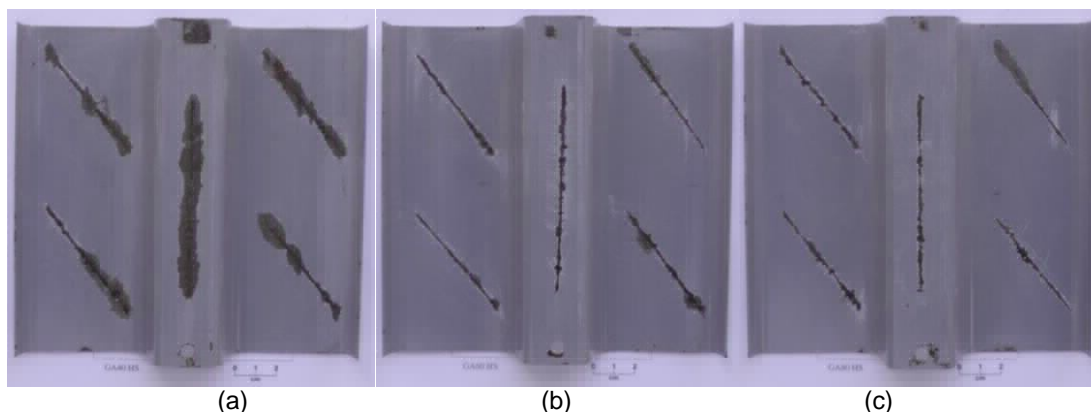


Figura 3.4: Aspecto das amostras após 1000 horas em câmara de névoa salina contínua: (a) GAEQ6 μm ; (b) GAEQ8 μm ; (c) GAEQ11 μm .

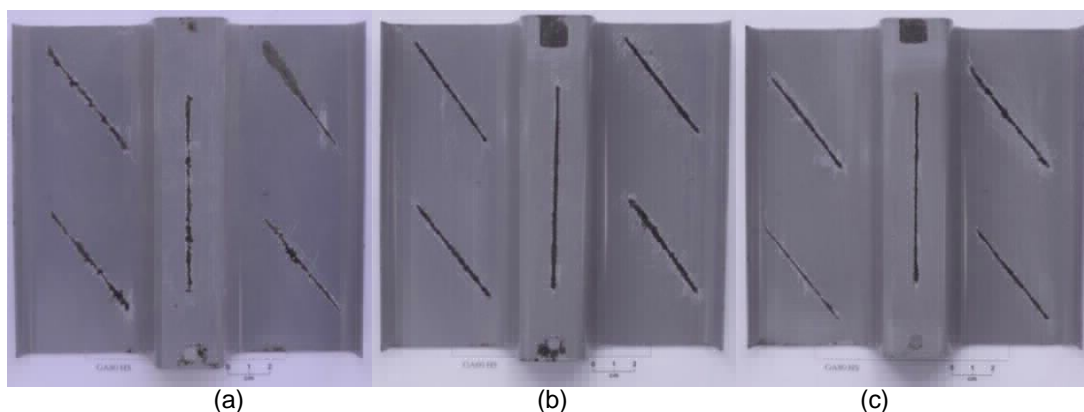


Figura 3.5: Aspecto das amostras após 1000 horas do teste GMW 14872: (a) GAEQ6 μm ; (b) GAEQ8 μm ; (c) GAEQ11 μm .

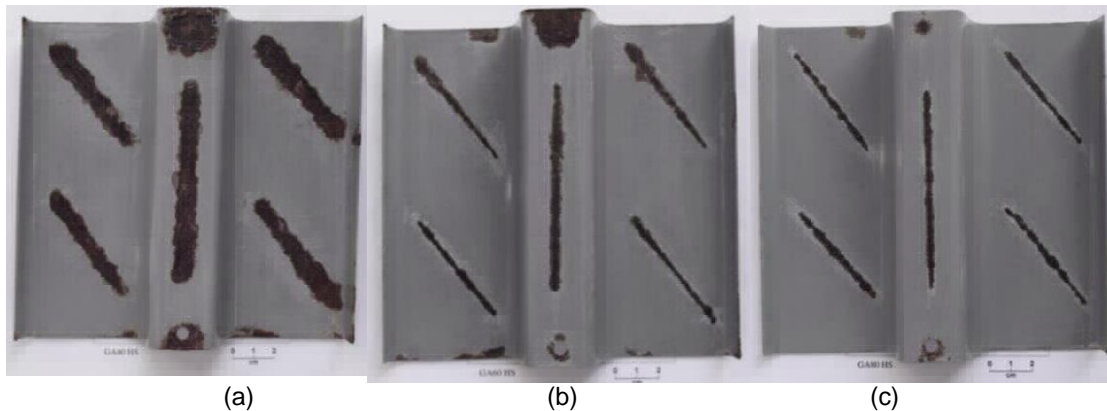


Figura 3.6: Aspecto das amostras após 2000 horas do teste GMW 14872:
(a) GAEQ6 μ m; (b) GAEQ8 μ m; (c) GAEQ11 μ m.

Na Tabela 3.4 são apresentados os resultados médios do avanço da corrosão e/ou do deslocamento da tinta (somatório dos dois lados do risco), após os testes de corrosão. Independente do tipo de ensaio realizado, quanto maior a camada de revestimento inicial (antes da EQ), menor o avanço da corrosão e/ou do deslocamento de tinta. Faderl *et al.* [6] já haviam identificado isso avaliando revestimentos GA estampados a quente de diferentes espessuras.

Tabela 3.4: Avanço médio da corrosão e/ou deslocamento de tinta (mm).

Amostra	Névoa Salina (1000 horas)	GM 14872 (1000 horas)	GM 14872 (2000 horas)
GAEQ6 μ m	5,0 \pm 3,1	3,8 \pm 3,2	11,4 \pm 3,0
GAEQ8 μ m	3,0 \pm 1,9	1,9 \pm 0,7	5,9 \pm 4,2
GAEQ11 μ m	2,2 \pm 1,5	1,6 \pm 0,5	2,8 \pm 0,9

Os valores do avanço da corrosão e/ou do deslocamento de tinta obtidos nas amostras das três espessuras de revestimento são inferiores aos normalmente exigidos pela indústria automotiva para aços pintados apenas com *e-coat* (exemplos para ensaio de névoa salina: avanço máximo de 8 mm para exposição de 300 horas; avanço máximo de 12 mm para exposição de 480 horas). A partir desses resultados, é possível inferir que as três espessuras de revestimento avaliadas atenderiam às aplicações da indústria automotiva.

4. CONCLUSÕES

As propriedades mecânicas obtidas após a estampagem a quente foram consideradas satisfatórias para aplicação na indústria automotiva.

Os valores das massas de camada de fosfato obtidas foram condizentes com os valores praticados pela indústria automotiva. Nenhuma das amostras apresentou problemas com relação à aderência da camada de tinta.

Independente do tipo de ensaio de corrosão realizado, quanto maior a camada de revestimento inicial (antes da estampagem a quente), menor o avanço da corrosão e/ou do deslocamento de tinta. A maior quantidade de zinco disponível para corrosão, na forma das fases Fe₃Zn₁₀ e Fe₃Zn, na amostra com espessura de revestimento de 11 μ m protegeu mais o substrato, quando comparado às amostras com espessuras de 6 e 8 μ m.

Os valores do avanço da corrosão e/ou do deslocamento de tinta obtidos nas amostras das três espessuras de revestimento são inferiores aos normalmente exigidos pela indústria automotiva para aços pintados apenas com *e-coat*. A partir desses resultados, é possível inferir que as três espessuras de revestimento avaliadas atenderiam às aplicações desse segmento.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Autengruber R, Luckeneder G, Hassel AW. Corrosion of press-hardened galvanized steel. *Corrosion Science*. 2012;63:12-19.
- [2] Altan T. Hot-stamping boron-alloyed steels for automotive parts Part II: Microstructure, material strength changes during hot stamping. *Stamping Journal*. 2007;19,n.1:14-15.
- [3] Karbasian H, Tekkaya AE. A review on hot stamping. *Journal of Materials Processing Technology*. 2010;210,n.15:2103-2118.
- [4] Fan DW, Kim HS, Biroasca S, Cooman BC. Critical review of hot stamping technology for automotive steels. *Materials Science and Technology – Association for Iron and Steel Technology*. 2007;1:98.
- [5] Naderi M. Hot stamping of ultra high strength steels (tese de doutorado). Aachen: Faculdade de Georrecursos e Engenharia de Materiais da Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen; 2007.
- [6] Faderl J, Kolnberger S, Rosner M, Kurz T. Continuous galvanizing meets press-hardening. In: GALVATECH'11; 2011; Genova, Italy.
- [7] Lima G. Influência da adição de diferentes concentrações de bismuto, níquel, estanho e alumínio sobre a espessura de camada, resistência à corrosão e brilho nos revestimentos galvanizados (dissertação de mestrado). Joinville: Centro de Ciências Tecnológicas da UDESC; 2007.
- [8] Pimenta EPS, Barbosa AHA, Pereira JFB. Resistência à corrosão do aço 22MnB5 revestido com a liga Zn-Fe após estampagem a quente. In: 73º Congresso Anual da ABM; 2018; São Paulo, Brasil.
- [9] Eleutério HL, Barbosa AHA, Bueno VTL. Evolução microestrutural do revestimento galvanized (GA) durante o processo de estampagem a quente. In: 73º Congresso Anual da ABM; 2018; São Paulo, Brasil.
- [10] Santos AP, Rodrigues JS, Dick LFP. Estudo comparativo da resistência à corrosão de aços revestidos pelos processos de galvanização a fogo, galvannealing e galvalume. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2013;10,n.3:280.
- [11] Barbosa AHA, Eleuterio HL, Pereira JFB, Carvalho JLC. Desenvolvimento de metodologia para caracterização do aço 22MnB5 galvanized destinado a conformação a quente. In: 53º Seminário de Laminação, ABM Proceedings; 2016; Rio de Janeiro, Brasil. 72-81.
- [12] Barbosa AHA. Efeito do tratamento térmico na formação de revestimentos “GA” sobre aços com características de bake hardenability (tese de doutorado). Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG; 2010.
- [13] Chang WL, Dong WF, Seok JL, Il RS, Bruno CC. Galvanized coating evolution during hot stamping. Pohang University of Science and Technology and Posco Technical Research Laboratories. 2011.
- [14] ASTM A370. Test methods and definitions for mechanical testing of steel products. The American Society for Testing and Materials; 2017. p. 1-50.
- [15] NBR 8754. Corpos-de-prova revestidos e expostos a ambientes corrosivos – Método de avaliação. Associação Brasileira de Normas Técnicas; 1985. p. 1-5.

- [16] ASTM B117. Practice for operating salt spray (FOG) apparatus. The American Society for Testing and Materials; 2016. p. 1-12.
- [17] NBR 8094. Material metálico revestido e não-revestido – Corrosão por exposição à névoa salina. Associação Brasileira de Normas Técnicas; 1983. p. 1-6.
- [18] GMW 14872. Cyclic corrosion laboratory test. General Motors Company; 2018. p. 1-27.
- [19] Gonçalves MMF, Cruzat GR, Pinto JAQ. Valuation of corrosion damage in metals by laser technique. Technical Contribution to NACE - Brasil. In: CORROSION'99; 1999; São Paulo, Brasil.