

Análise da resistência à corrosão em aços de aços para estampagem a quente revestidos com camada protetiva de alumínio-silício

Marília F. Bolsanello^a, Marco A. Colosio^b, Isolda Costa^c, Jesualdo L. Rossi^d

Resumo

De modo a agregar conhecimento ao programa Inovar Auto, que visa a fabricação de veículos mais leves e resistentes, deseja-se entender o comportamento do aço PHS 22MnB5 revestido com uma liga de Al-Si, que visa protegê-lo da corrosão atmosférica que ocorre durante o processo de estampagem a quente. Focado na resistência à corrosão da superfície convexa obtida após a estampagem, o primeiro passo foi submeter o aço revestido ao tratamento térmico sofrido durante o processo de estampagem, e analisar a diferença no material quando exposto a um meio corrosivo. Escolheu-se a chuva ácida, e foram obtidas imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura, Macrografias, curvas de polarização e diagrama de Nyquist para cada uma das amostras, nas diferentes condições citadas. Contatou-se, a priori, que a corrosão do material, tanto com ou sem tratamento térmico, se dá de maneira agressiva, por pites distribuídos por toda a área exposta ao ensaio. Porém, verificou-se que o tratamento térmico diminuiu significativamente a resistência à corrosão, indicando que o revestimento pode se tornar pouco útil após o processo de estampagem. Esses ensaios serão continuados para dar luz ao processo de corrosão do 22MnB5 revestido com AlSi após a estampagem a quente.

Palavras-chave: Estampagem a quente, revestimento metálico, Al-Si, PHS, 22MnB5.

Introdução

O grande impasse na produção de carrocerias mais leves e resistentes está no processo de fabricação, feito por estampagem a quente. Ao mesmo tempo em que a indústria automobilística busca o aumento na resistência mecânica dos materiais, essa propriedade é inversamente proporcional à estampabilidade. Nesse âmbito, o 22MnB5 se destaca como um aço avançado de alta resistência (AHSS, advanced high strength steels), que busca conciliar elevada resistência com perdas mínimas de conformabilidade (GORNÍ, 2008). O PHS mais utilizado é o 22MnB5, constituído por: 0,03 % Al, 0,002 % B, 0,23 % C, 0,16 % Cr, 1,18 % Mn, 0,005 % N, 0,12 % Ni, 0,22 % Si e 0,04 % Ti (KARBASIAN, Tekkaya 2010).

O processo de estampagem a quente compreende, basicamente, o aquecimento das chapas em um forno contínuo até a temperatura de austenitização do aço (entre 850 °C e 900 °C), a subsequente estampagem e o posterior tratamento térmico de têmpera em água, que ocorre ainda dentro da matriz de conformação (NICOLAS, 2006).

Contudo, apesar das características favoráveis supracitadas, o 22MnB5 requer cuidados especiais durante esse processo. É necessária sua proteção superficial, feita pela adição de uma camada de Al-Si, contendo de 7 % a 11% de silício, capaz não só de resistir à oxidação como também confere proteção à escamação do aço. Porém, estudos laboratoriais mostraram que, além das características desejáveis, o revestimento de Al-Si afeta algumas propriedades

^a Mestre, Engenheira Mecânica - IPEN - CNEN/SP

^b Doutor, Engenheiro Metalurgista - General Motors do Brasil

^c Doutor, Engenheiro de Materiais - IPEN - CNEN/SP

^d Doutora, Engenheira Química - IPEN - CNEN/SP

mecânicas do aço, requerendo cuidados especiais em sua conformação. O limite de resistência à tração é inferior quando comparado aos aços sem revestimento, bem como fissuras extensas podem ocorrer na camada de revestimento quando submetida à deformação elástica. Tais fissuras se iniciariam perpendicularmente à interface cobertura/substrato, e depois se tornariam paralelas a ela devido às forças interfaciais de aderência serem menores que o limite de elasticidade do substrato, levando à fratura (Gui et al., 2014).

É sabido que trincas e descamação dos revestimentos durante a conformação reduzem a resistência à corrosão expondo o substrato ao ambiente corrosivo (Gui et al., 2014). Porém, até o momento não foram encontrados estudos relatando a influência direta dos efeitos da deformação e o aquecimento ocorridos durante o processo de estampagem a quente diretamente na resistência à corrosão do aço 22MnB5 revestido com Al-Si.

Dado o aumento da incidência de chuva ácida em ambientes urbanos, aliado ao aumento nas exigências dos fabricantes quanto à eficácia dos materiais utilizados, o estudo subsequente avalia a resistência à corrosão do aço 22MnB5 revestido com AlSi em solução que simula a chuva ácida. As amostras passaram por um processo que simula o aquecimento ocorrido durante o processo produtivo, e faz parte de uma série de estudos que pretende mapear o comportamento em corrosão das superfícies convexas das chapas 22MnB5 revestido com Al-Si.

Metodologia

O material estudado foi o 22MnB5, revestido de AlSi. As amostras foram retiradas de uma chapa de aço 22MnB5, com 1mm de espessura produzida e revestida com AlSi por imersão a quente (hot dip) pela companhia ArcelorMittal.

Metade das amostras foi submetida ao tratamento térmico similar ao que ocorre durante o processo de estampagem a quente. As amostras foram aquecidas a 900°C durante 10 minutos e resfriadas bruscamente em água, a uma taxa de resfriamento correspondente a 50 K/s.

Todos os ensaios foram feitos utilizando como eletrólito uma solução que simula a chuva ácida. Foi feita em laboratório a solução listada na tabela 2, com concentração dez vezes maior. A cada ensaio realizado, a solução concentrada foi diluída em água desionizada e o pH corrigido para 4,5 utilizando hidróxido de sódio.

Tabela 1 - Concentração dos componentes na solução que simula chuva ácida (Fonte: LIU, 2009).

COMPONENTE	CONCENTRAÇÃO (MG.L-1)
Ácido sulfúrico (96%)	31,85
Ácido nítrico (70%)	15,75
Nitrato de sódio	21,25
Sulfato de amônia	46,2
Sulfato de sódio	31,95
Cloreto de sódio	84,85

Anteriormente aos ensaios, amostras foram submetidas ao ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para que houvesse maior conhecimento acerca da condição inicial do

revestimento. Macrografias foram realizadas antes e após os ensaios, para efeitos de comparação.

Para estudo de resistência a corrosão, fez-se o uso da técnica impedância eletroquímica. As amostras foram cortadas nas dimensões de 25 x 35 mm, a limpeza foi feita com álcool propílico e os ensaios foram feitos na solução que simula chuva ácida, conforme descrita, em um potenciostato / galvanostato modelo SP-200 da fabricante Bio Logic Science Instruments. A Figura 1 ilustra o aparato experimental. O eletrodo de referência utilizado foi de cloreto de prata saturado, contraeletrodo de platina e a solução eletrolítica esteve em contato com as amostras em uma área de aproximadamente 1 mm² durante 7 horas (período de imersão).

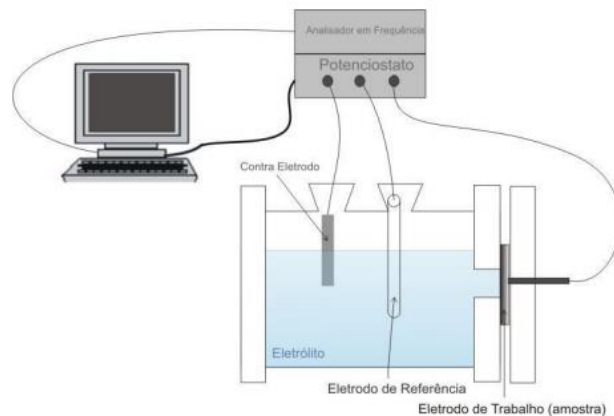


Figura 1- Ilustração do procedimento experimental (Fonte: PELICI, 2012).

Para cada uma das amostras, foram realizados cinco ensaios em sequência: um potencial de circuito aberto, uma impedância, outro potencial de circuito aberto, outra impedância e, finalmente, a curva de polarização anódica.

Os ensaios de potencial de circuito aberto, realizados com o intuito de verificar o tempo de estabilização do revestimento, utilizou um tempo de estabilização de 3 h 30 min, com variação de potencial de -10 a 10 V. Na sequência, as impedâncias foram aferidas escaneando frequências de 100 kHz a 10 mHz, com precisão de dez pontos por década, de e amplitude de sinal de 14,2 mV. Já a polarização anódica foi realizada com velocidade de varredura de 1 mV/s e corrente de 10 mA.

Os ensaios decorreram sem qualquer interrupção, à temperatura ambiente fixada em 25 °C e ambiente aerado.

Resultados e discussão

A quantidade de amostras teve o intuito de assegurar a reprodutibilidade dos ensaios. Porém, serão apresentados, um resultado de uma amostra não tratada e uma tratada, respectivamente. Segue, na sequência, o resultado de microscopia eletrônica de varredura para as amostras não tratadas.

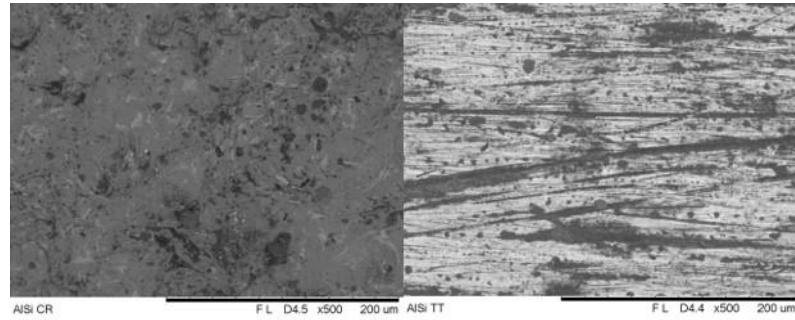


Figura 2 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras revestidas com Al-Si, sem tratamento e tratadas, respectivamente. Aumento de 500 x.

A priori, pode ser observado que há rachaduras e descontinuidades ao longo do revestimento de Al-Si.

Abaixo, podem ser vistas as macrografias das amostras de 22MnB5 revestidas com Al-Si sem tratamento térmico antes e após o ensaio, e tratadas termicamente antes e após de serem submetidas ao ensaio de corrosão. As macrografias das amostras tanto tratadas quanto sem tratamento mostraram corrosão em formas de pites, em densidade elevada e aparentemente uniforme ao longo da área exposta.

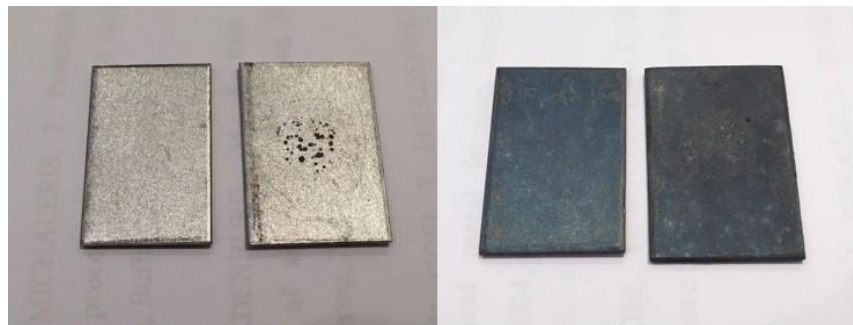


Figura 3 - Amostras de AlSi sem tratamento térmico, antes e após o ensaio; amostras de AlSi tratadas termicamente, antes e após o ensaio;

Já na Figura 4 são dadas as curvas de polarização e diagrama de Nyquist para a amostra não tratada.

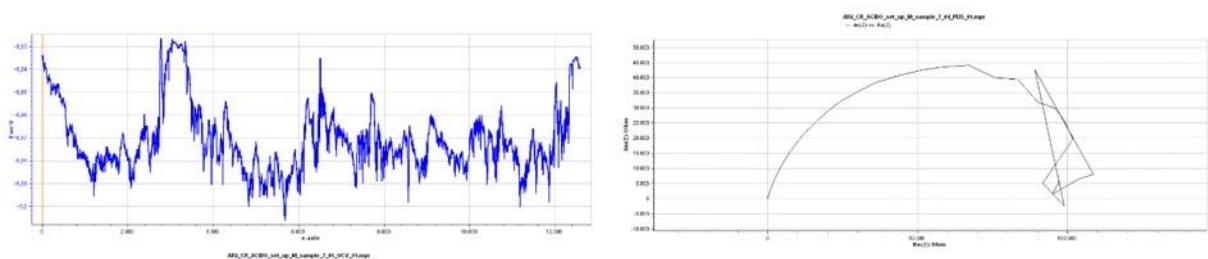


Figura 4 - Amostra revestida de AlSi sem tratamento térmico. Potencial de circuito aberto e diagrama de Nyquist, respectivamente.

Ao observar a curva de polarização, constata-se que, durante o período de realização do ensaio, a amostra revestida com AlSi muito distou de atingir o equilíbrio. Isso pode ser devido à variação da área anodicamente ativa. Sriraman et al (2013) atribuem este comportamento à presença de microtrincas no revestimento, o que levaria a uma diferença de potencial capaz de gerar áreas catódicas e anódicas na superfície.

Em uma análise macrográfica, fica clara a confirmação do fenômeno ocorrido: é nítida a formação de pites ao longo da superfície exposta ao eletrodo corrosivo. De acordo com Alvarez-Pampliega et al. (2011), revestimentos à base de alumínio são mais sensíveis a corrosão localizada. Isso se agrava pela presença de cloreto na solução de simulação de chuva ácida, levando à instabilidade refletida também do diagrama de Nyquist.

Deve-se ressaltar, contudo, que a baixas frequências o diagrama do Nyquist não apresentou resultados significativos, dados os ruídos e a alta resistência do sistema composto por simulação de chuva ácida.

Nas macrografias das amostras de AlSi tratadas termicamente, já mostradas na Figura 3, novamente foi observada corrosão localizada, com pites na superfície, porém menos profundos.

Após, na Figura 5, estão a curva de polarização e o diagrama de Nyquist para a amostra tratada.

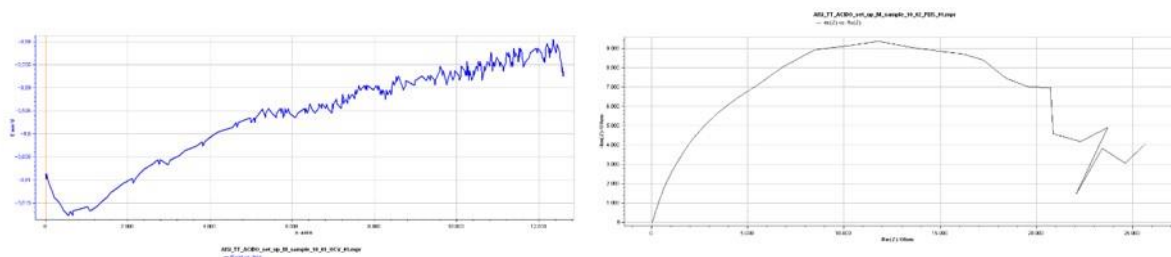


Figura 5 - Amostra revestida de AlSi e tratada termicamente. Potencial de circuito aberto e diagrama de Nyquist, respectivamente.

Já na amostra revestida com Al-Si e tratada termicamente observa-se que, além da instabilidade, a curva de polarização apresenta uma tendência crescente, que pode ser atribuída à formação de uma película de óxido por precipitação, passiva ou pseudopassiva. De fato, Lowe et al. reportaram em seus estudos que, quando disperso em solução, o íon Al^{3+} é capaz de gerar espécies passivadoras na superfície do aço. O efeito passivo seria decorrente da precipitação de hidróxidos de Al^{3+} nos sítios catódicos do aço.

Porém, por outro lado, o raio do diagrama de Nyquist apresentado é significativamente menor, com um ruído equivalente ao final. Isso indica então que novos ensaios devem ser realizados, para melhor entendimento do processo.

Conclusões

Como primeiro resultado desse estudo constata-se que, quando exposto a meios agressivos tais como a chuva ácida, o revestimento de Al-Si apresentou corrosão localizada agressiva, com a presença de pites visíveis a olho nu, com vizinhanças conservadas.

Tais fatos foram novamente observados ao se obter as curvas de potencial de corrosão. O potencial do revestimento AlSi apresentou grande instabilidade, possivelmente devido às microtrincas na superfície, observadas nas imagens do MEV, e à diferença entre as áreas anódica e catódica dada a formação dos pites.

Comparando-se os diagramas de Nyquist, observa-se que o raio daquele referente à amostra tratada é menor que o da amostra sem tratamento, indicando menor resistência à corrosão do primeiro. Porém, devido à alta resistência do meio, o resultado a baixas frequências não foi significativo. Como o objetivo do trabalho é comparativo, deveria ser repetido com um meio menos ácido.

Esse é o primeiro de uma série de estudos acerca da superfície convexa das chapas de 22MnB5 revestidas com liga de Alumínio-Silício submetidas ao processo de estampagem a quente. Serão então realizados mais estudos na área, que incluem análise da composição química da camada protetiva após o ensaio de corrosão, bem como após a submissão ao processo de estampagem e tratamento térmico, para que seja possível compreender os processos que ocorrem e os produtos formados.

Referências bibliográficas

- ArcelorMittal Usibor®-AS patent case to be reviewed in district court.** Chicago. ArcelorMittal. 22/04/2013. Disponível em: <<http://corporate.arcelormittal.com/news-and-media/news/2013/april/22-04-2013>>. Acesso em: 5 set. 2015.
- Brazil's Inovar-Auto Incentive Program.** Disponível em: <http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCTupdate_Brazil_InovarAuto_feb2013.pdf>. Acesso em: 15 set. 2015.
- CHO et al. Microstructure of liquid metal embrittlement cracks on Zn-coated 22MnB5 press-hardened steel. **Scripta Materialia**, v. 90-91, i. 1, p. 25-28, 2014.
- GUI et al. Formability of aluminum-silicon coated boron steel in hot stamping process. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 24, i. 6, p. 1750-1757, 2014.
- KARBASIAN, H.; TEKKAYA, E. A. A review on hot stamping. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, p. 2103-2118, 2010.
- KONDRATIUK et al. Zinc coatings for hot sheet metal forming: Comparison of phase evolution and microstructure during heat treatment. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, i. 17-18
- LIANG et al. A new high-strength and corrosion-resistant Al-Si based casting alloy. **Materials Letters**. v 97. p. 104 – 107. 2013
- McCALLION, R. **Manufacturing with UHSS.** 2012. Disponível em: <<http://www.automotivemanufacturingsolutions.com/process-materials/manufacturing-with-uhss>>. Acessado em: 04 out. 2015.
- PELICI, B. O. **Análise de simulantes para produtos ácidos acondicionados em embalagens metálicas.** Campinas, SP: [s.n.], 2012.
- SRIRAMAN et al. Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn-Ni Zn and Cd coatings. **Electrochimica Ata.** v. 105. p. 314 – 323. 2013.
- VAN TOL, R. T. **Microstructural Evolution in Deformed Austenitic TWinning Induced Plasticity steels.** PH.D. Thesis. Delft: Gildeprint Drukkeijen, 2014.
- WINDMANN et al. Formation of intermetallic phases in Al-coated hot-stamped 22MnB5 sheets in terms of coating thickness and Si content. **Surface & Coatings Technology**, v. 246, p. 17-25, 2014.
- WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** São Paulo: EDUSP, 2003. p. 166.
- WORLD AUTOSTEEL. **UltraLight Steel Auto Body - Advanced Vehicle Technology (ULSAB - AVC).** Disponível em: <<http://www.worldautosteel.org/projects/ulsab-avc-2/ulsab-avc/>>. Acesso em: 15 dez. 2015.