

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

AVALIAÇÃO DO MECANISMO DE  
TRANSFORMAÇÃO DO  
REVESTIMENTO GALVANIZADO GA  
NO AÇO 22MnB5 DURANTE O  
PROCESSO DE ESTAMPAGEM A  
QUENTE

Autor: Henrique Lacerda Eleutério  
Orientador: Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono

Abril/2019

Henrique Lacerda Eleutério

Avaliação do Mecanismo de Transformação  
do Revestimento Galvanizado GA no Aço  
22MnB5 Durante o Processo de Estampagem  
a Quente

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Física.

Orientador: Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia  
2019

E39a

Eleutério, Henrique Lacerda.

Avaliação do mecanismo de transformação do revestimento galvanizado GA no aço 22MnB5 durante o processo de estampagem a quente [manuscrito] / Henrique Lacerda Eleutério. - 2019.  
xiii, 162 f., enc.: il.

Orientador: Vicente Tadeu Lopes Buono.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: 127-162.

Bibliografia: f. 123-126.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses.  
3. Aço galvanizado - Teses. 4. Estampagem (Trabalhos em metal) - Teses. 5. Revestimento de metal - Teses. I. Buono, Vicente Tadeu Lopes. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)

Dedico este trabalho às minhas  
amadas esposa Lailla e filha  
Marina, aos meus pais e aos  
meus irmãos.

## AGRADECIMENTOS

Ao orientador Professor Vicente Tadeu Lopes Bueno, pela orientação, disponibilidade e dedicação na realização da dissertação de mestrado.

À Usiminas pela oportunidade de crescimento intelectual e pessoal, além do incentivo na realização dessa dissertação.

Ao amigo Dr. Aldo Henrique de Almeida Barbosa e à amiga Juliana Porto Guimarães, pelos momentos de discussões, aprendizado, apoio e incentivo na realização desse trabalho.

À equipe de Processos de Revestimento e do Laboratório de Galvanização, em especial aos técnicos Webert Sérgio Oliveira Nascimento, Juliana Cristina de Paula e José Januário Zacarias pela importância e apoio na realização dos testes de estampagem a quente.

À minha família, em especial à minha esposa Laila Maria Monteiro de Oliveira, pelos momentos de carinho, incentivo e compreensão durante a consecução desse trabalho, e à minha filha Marina Oliveira Eleutério, por estar presente e ser a minha grande motivação de vida.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	iii
SUMÁRIO .....	iv
LISTA DE FIGURAS .....	vi
LISTA DE TABELAS .....	xiv
LISTA DE NOTAÇÕES .....	xv
LETRAS GREGAS.....	xv
RESUMO .....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1. Objetivo Geral.....	2
2.2. Objetivos Específicos .....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
3.1. Processo de Galvanização por Imersão a Quente.....	3
3.2. Processo de Conformação a Quente .....	7
3.3. Aços para Conformação a Quente .....	13
3.4. Revestimentos para o Processo de Conformação a Quente .....	15
3.4.1. Filmes híbridos (orgânicos e inorgânicos).....	16
3.4.2. Revestimento Al-Si.....	18
3.4.3. Revestimentos Zn-Ni.....	21
3.4.4. Revestimentos galvanizados.....	22
3.5. Trincas no Substrato Induzidas por Metal Líquido (LME) .....	25
4. METODOLOGIA .....	34
4.1. Material Utilizado.....	34
4.2. Mecanismo de Transformação do Revestimento GA ao Longo do Processo de Estampagem a Quente.....	35
4.2.1. Avaliação do mecanismo de transformação do revestimento GA no tratamento térmico de austenitização.....	35
4.2.2. Avaliação da influência da temperatura de <i>induction heater</i> (IH) durante o processo de estampagem a quente .....	38
4.2.3. Análises realizadas.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44

5.1. Transformação do Revestimento Durante o Tratamento de Austenitização ..	44
5.1.1. Caracterização do aço 22MnB5-GA antes do processo de estampagem a quente .....	44
5.1.2. Caracterização do revestimento processado com o ciclo de baixo aporte térmico (BAT).....	49
5.1.3. Caracterização do revestimento processado com o ciclo de aporte térmico intermediário (ATI).....	69
5.1.4. Caracterização do revestimento processado com o ciclo de aporte térmico elevado (ATE) .....	84
5.1.5. Caracterização das propriedades mecânicas do aço 22MnB5 durante o ciclo de austenitização.....	97
5.1.6. Avaliação da presença de trincas formadas durante os ciclos térmicos de austenitização.....	100
5.2. Caracterização do Revestimento Após o Processo de Estampagem a Quente .....	104
5.3. Influência do Induction Heater (IH) na Estampagem a Quente .....	109
5.3.1. Caracterização das amostras antes do processo de estampagem a quente .....	110
5.3.1. Caracterização das amostras após o processo de estampagem a quente .....	114
6. CONCLUSÕES .....	120
7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	122
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	124
BIBLIOGRAFIA.....	127
APÊNDICE .....	128

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Esquema de uma linha de galvanização por imersão a quente contínua	03
Figura 3.2	Morfologia da superfície e seção de um revestimento GI típico	04
Figura 3.3	Morfologia da superfície e seção de um revestimento GA típico	05
Figura 3.4	Diagrama binário Fe-Zn para o canto rico em Zn	06
Figura 3.5	Esquema de um ciclo de tratamento térmico de <i>galvannealing</i>	06
Figura 3.6	Necessidades da indústria automobilística para as próximas gerações de veículos	07
Figura 3.7	Variação do limite de resistência e alongamento em função de classes de aços	08
Figura 3.8	Evolução da demanda de aços estampados a quente no mundo e no Brasil	09
Figura 3.9	Exemplo de aplicação em veículos de materiais estampados a quente	09
Figura 3.10	Esquema do processo de estampagem a quente direto	10
Figura 3.11	Esquema do processo de estampagem a quente indireto	11
Figura 3.12	Tipos de aquecimento para o tratamento térmico de austenitização de estampagem a quente	12
Figura 3.13	Esquema de prensa utilizada no processo de estampagem a quente	12
Figura 3.14	Propriedade mecânica de aços 22MnB5 com microestruturas ferrítica e martensítica	15

Figura 3.15	Camada de filme híbrido na superfície de um aço 22MnB5	18
Figura 3.16	Diagrama de equilíbrio da liga binária Al-Si	19
Figura 3.17	Aço 22MnB5 com revestimento Al-Si	20
Figura 3.18	Camada de fases presente no revestimento Al-Si após o processo de estampagem a quente	21
Figura 3.19	Camada de fases presente no revestimento Zn-Ni após o processo de estampagem a quente	22
Figura 3.20	Camada de fases presente após o processo de estampagem a quente de material com revestimento GI	24
Figura 3.21	Mapeamento dos elementos Fe, Al, Zn e O em revestimento GI tratado termicamente a 900°C	24
Figura 3.22	Micrografias de um revestimento GA após o processo de estampagem a quente	25
Figura 3.23	Composição química ao longo da seção de um revestimento GA, obtidas via MEV/ <i>Line Scan</i> , após o processo de austenitização	26
Figura 3.24	Penetração de Zn em contornos de grãos e a formação das trincas em aço estampado a quente	27
Figura 3.25	Diagrama binário Fe-Zn mostrando a região susceptível à ocorrência de LME	28
Figura 3.26	Esquema da penetração de Zn líquido nos contornos de grãos durante o tratamento de austenitização	28
Figura 3.27	Comparativo do comportamento mecânico de aços 22MnB5, com e sem revestimento, tratados com diferentes tratamentos de austenitização	31
Figura 3.28	Comparativo do comportamento mecânico de aços 22MnB5 tratados com diferentes tempos de austenitização	31

Figura 3.29	Microtrinca se propagando através da camada de microestrutura ferrítica	32
Figura 3.30	Regiões de formação de macro e microtrincas em aços 22MnB5 estampados a quente	33
Figura 3.31	Microtrinca se propagando a partir da superfície com presença de ferrita e de bainita	34
Figura 3.32	Efeito de diferentes pós tratamentos na propagação das microtrincas	35
Figura 4.1	Forno tipo mufla utilizado para os tratamentos térmicos de austenitização do estudo	37
Figura 4.2	Curvas de temperatura durante tratamento térmico no forno de austenitização.	38
Figura 4.3	Prensa refrigerada utilizada para o processo de estampagem a quente piloto.	39
Figura 4.4	Aspecto macroscópico de amostras após o processo de estampagem a quente na prensa piloto.	40
Figura 4.5	Macrografia de aspecto das amostras após o processo de estampagem a quente na prensa piloto.	40
Figura 4.6	Curvas de temperatura durante tratamento térmico no forno de austenitização em escala piloto em relação as temperaturas de formação das fases $\zeta$ , $\delta$ , $\Gamma_1$ e $\Gamma$	42
Figura 5.1	Micrografia da superfície e seção transversal do revestimento GA, produzido com encharque máximo de 35 s, via MEV/EDS.	46
Figura 5.2	Morfologia e composição química da seção transversal do revestimento GA, via MEV/EDS/Line Scan.	47
Figura 5.3	Composição química ao longo da seção do revestimento GA, produzido com encharque máximo de 35 s, via GDOES.	48
Figura 5.4	Difratograma do revestimento GA, produzido com encharque máximo de 35 s, via DRX.	49

Figura 5.5	Micrografia do aspecto metalográfico da seção transversal do substrato 22MnB5-GA, utilizado para os testes, via MO.	49
Figura 5.6	Micrografia da seção transversal das amostras, retiradas em diferentes tempos, durante o processamento do ciclo BAT, via MEV.	54
Figura 5.7	Perfil de concentração média de Fe e Zn ao longo da espessura do revestimento transformado obtido via MEV/EDS/ <i>Line scan</i> .	55
Figura 5.8	Variação do teor de Fe ao longo do tratamento térmico de austenitização, no ciclo BAT, via MEV/EDS/ <i>Line Scan</i> .	57
Figura 5.9	Evolução das fases transformadas no revestimento exposto ao ciclo BAT, via analisador de imagem.	58
Figura 5.10	Formação da solução sólida $\alpha$ -Fe(Zn) no revestimento tratado termicamente com o ciclo BAT, via analisador de imagem	58
Figura 5.11	Micrografia da superfície do revestimento das amostras, durante o processamento do ciclo BAT, via MEV/EDS.	61
Figura 5.12	Composição química ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo BAT, via GDOES.	65
Figura 5.13	Proporção de fases formadas, estratificadas em camadas, ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo BAT.	68
Figura 5.14	Gráfico de área da proporção de fases formadas no revestimento processado com o ciclo BAT.	70
Figura 5.15	Diagrama binário Fe-Zn obtido via Thermocalc.	72
Figura 5.16	Micrografia da seção transversal à direção de laminação das amostras, durante o processamento do ciclo ATI.	74

Figura 5.17 Perfil de concentração média de Fe e Zn ao longo da espessura do revestimento transformado, obtido via MEV/EDS/ <i>Line scan</i> .	75
.....	
Figura 5.18 Variação do teor de Fe ao longo do ciclo ATI, via MEV/EDS/ <i>Line Scan</i> .	77
.....	
Figura 5.19 Evolução das fases transformadas no revestimento exposto ao ciclo ATI, via analisador de imagem.	78
.....	
Figura 5.20 Formação da solução sólida $\alpha$ -Fe(Zn) no revestimento tratado termicamente com o ciclo ATI, via MEV/EDS/ <i>Line Scan</i> .	78
.....	
Figura 5.21 Micrografia da superfície do revestimento das amostras durante o processamento do ciclo ATI, via MEV/EDS.	80
.....	
Figura 5.22 Composição química ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo ATI, via GDOES.	83
.....	
Figura 5.23 Proporção de fases formadas, estratificadas em forma de camadas do revestimento processado com o ciclo ATI.	85
.....	
Figura 5.24 Gráfico de superfície da proporção de fases formadas no revestimento processado com o ciclo ATI.	87
.....	
Figura 5.25 Micrografia da seção transversal das amostras durante o processamento do ciclo ATE, via MEV.	90
.....	
Figura 5.26 Perfil de concentração média de Fe e Zn ao longo da espessura do revestimento obtido via MEV/EDS/ <i>Line scan</i> .	91
.....	
Figura 5.27 Evolução das fases transformadas no revestimento exposto ao ciclo ATE, via analisador de imagem.	93
.....	

Figura 5.28	Varição do teor de Fe ao longo do tratamento térmico de austenitização, no ciclo ATE, via MEV/EDS/ <i>Line Scan</i> .	93
Figura 5.29	Formação da solução sólida $\alpha$ -Fe(Zn) no revestimento tratado termicamente com o ciclo ATE, via analisador de imagem.	94
Figura 5.30	Micrografia da superfície do revestimento das amostras, durante o processamento do ciclo ATE, via MEV/EDS.	95
Figura 5.31	Composição química ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo ATE, via GDOES.	98
Figura 5.32	Composição química ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo ATE, via GDOES.	100
Figura 5.33	Gráfico de área da proporção de fases formadas no revestimento processado com o ciclo ATE.	102
Figura 5.34	Evolução de propriedade mecânica (LE e LR) da amostra tratada termicamente com o ciclo BAT.	105
Figura 5.35	Evolução de propriedade mecânica (LE e LR) da amostra tratada termicamente com o ciclo ATI.	105
Figura 5.36	Evolução de propriedade mecânica (LE e LR) da amostra tratada termicamente com o ciclo ATE.	105
Figura 5.37	Comparativo entre os limites de escoamento (LE) das amostras tratadas termicamente com os três ciclos (BAT, ATI e ATE).	106
Figura 5.38	Comparativo entre os limites de resistência (LR) das amostras tratadas termicamente com os três ciclos (BAT, ATI e ATE).	106

Figura 5.39	Micrografia de aspecto metalográfico da seção transversal do substrato das amostras, retiradas durante o ciclo térmico BAT, via MO.	
.....		108
Figura 5.40	Micrografia de aspecto metalográfico da seção transversal do substrato das amostras, retiradas durante o ciclo térmico ATI, via MO.	
.....		109
Figura 5.41	Micrografia de aspecto metalográfico da seção transversal do substrato das amostras, retiradas durante o ciclo térmico ATE, via MO.	
.....		110
Figura 5.42	Micrografia de áreas com e sem trincas observadas na microestrutura da região de dobramento de amostras tratadas termicamente com os ciclos térmicos BAT, ATI e ATE, e estampadas a quente, via MO.	
.....		113
Figura 5.43	Micrografia de áreas com e sem trincas observadas na microestrutura da região de estiramento de amostras tratadas termicamente com os ciclos térmicos BAT, ATI e ATE, e estampadas a quente, via MO.	
.....		114
Figura 5.44	Mapeamento elemental de Zn e Fe nas seções das áreas com trincas da região de dobramento de amostras estampadas a quente, com os ciclos BAT, ATI e ATE.	
.....		115
Figura 5.45	Mapeamento elemental de Zn e Fe nas seções das áreas com trincas da região de estiramento de amostras estampadas a quente, com os ciclos BAT, ATI e ATE.	
.....		116
Figura 5.46	Micrografia da seção transversal do revestimento GA, produzido com diferentes temperatura de IH, via MEV.	
.....		111
Figura 5.47	Morfologia e composição química da seção transversal a direção de laminação do revestimento GA, via MEV/EDS/ <i>Line Scan</i> , produzido com diferentes temperaturas de IH.	
.....		114

Figura 5.48	Difratograma das camadas de revestimentos GA produzidos com diferentes temperaturas de IH, via DRX	112
Figura 5.49	Regiões de dobramento e estiramento, com e sem trincas, das amostras produzidas com IH de 560°C e estampadas a quente, via MO	114
Figura 5.50	Mapeamento elementar de Zn e Fe nas seções das áreas com trincas da região de estiramento e dobramento de amostras estampadas a quente, tratadas termicamente com o ciclo ATE, via MEV/EDS.	114
Figura 5.51	Mapeamento elementar de Zn e Fe nas seções das áreas com trincas da região de estiramento e dobramento de amostras estampadas a quente, tratadas termicamente com o ciclo ATE, via MEV/EDS.	116
Figura 5.52	Mapeamento elementar de Zn e Fe nas seções das áreas com trincas da região de estiramento e dobramento de amostras estampadas a quente, tratadas termicamente com o ciclo ATE, via MEV/EDS.	116
Figura 5.53	Micrografia de áreas com e sem trincas observadas na microestrutura das regiões de dobramento e estiramento das amostras tratadas com o ciclo térmico ATE e estampadas a quente, via MO.	117
Figura 5.54	Mapeamento elementar de Zn e Fe nas seções das áreas com trincas da região de estiramento e dobramento de amostras estampadas a quente, tratadas termicamente com o ciclo ATE, via MEV/EDS.	118

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Fases Fe-Zn formadas durante o processo <i>galvannealing</i>	05
Tabela 3.2	Principais parâmetros que alteram as propriedades de materiais estampados a quente	13
Tabela 3.3	Composição química típica do aço 22MnB5	14
Tabela 3.4	Composição química típica dos aços das qualidades 27MnCrB5 e 37MnB4	15
Tabela 3.5	Características de revestimentos utilizados no processo de estampagem a quente	16
Tabela 4.1	Composição química básica do aço 22MnB5 utilizado no estudo	36
Tabela 4.2	Técnicas para as análises do revestimento e substrato em função do ciclo de austenitização e processo de têmpera	44
Tabela 5.1	Composição química, via ICP-OES (% em massa), da camada de revestimento GA produzido com encharque.	46
Tabela 5.2	Contagem das fases na camada de revestimento GA, produzido com encharque máximo de 35 s, via DRX.	49
Tabela 5.3	Propriedades mecânicas do material 22MnB5 recozido, com revestimento GA, obtidos por ensaio de tração uniaxial.	50
Tabela 5.4	Composição química, via ICP-OES (% em massa), da camada de revestimento GA produzido com diferentes temperaturas de IH.	110

## LISTA DE NOTAÇÕES

AHSS	Aços avançados de alta resistência ( <i>Advanced High Strength Steel</i> )
CCC	Cúbico de corpo centrado
CFC	Cúbico de face Centrada
DIN	DeutschesInstitutfurNormung
CMn	Aço carbono com adição de Mn
DRX	Difração de raios X
GDOES	Espectrometria de emissão ótica por descarga luminescente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
MPa	Megapascal
GA	Revestimento galvannealed
GI	Revestimento galvanized
GMW	GM Worldwide Engineering Standards
HV	Dureza Vickers
IH	Forno de indução ( <i>Induction Heater</i> )
LE	Limite de escoamento
LR	Limite de resistência
22MnB5	Aço ao boro com teor de Mn entre 1,00% e 1,50%
27MnCrB5	Aço ao boro com elevado teor de Mn e adição de Cr
37MnB4	Aço ao boro com elevado teor de Mn

## LETRAS GREGAS

$\delta$	Fase delta
$\Gamma$	Fase gama
$\Gamma_1$	Fase gama 1
$\zeta$	Fase zeta
$\gamma$	Fase Ni-Fe
$\alpha$ -Fe(Zn)	Solução sólida de Zn em Fe( $\alpha$ )
$\mu$ m	Micrometro
$\Delta$ H	Entalpia
$\Delta$ G	Energia livre de Gibbs

## RESUMO

O aço galvanizado a quente galvanized (GA) vem sendo aplicado no processo de estampagem a quente com sucesso e com perspectiva de aumento de consumo nos próximos anos, principalmente pela boa qualidade superficial e elevada resistência galvânica em relação a outros tipos de revestimento. Os principais desafios para o seu processamento são o de garantir a integridade estrutural da camada de revestimento, fazendo com que não haja perda de massa durante o tratamento térmico, o de evitar o surgimento de trincas induzidas por metal líquido (LME) durante o processo de conformação a quente e o de garantir a homogeneidade microestrutural do aço nas peças estampadas.

Nesse estudo foi avaliado, em escala de laboratório, o efeito do tratamento térmico durante a conformação a quente na transformação do revestimento GA e, conseqüentemente, na sua qualidade superficial, integridade microestrutural e formação de trincas, visando obter um produto isento de defeitos. Foi avaliada, também, a influência da temperatura de tratamento térmico indutivo, realizado no equipamento *induction heater* (IH), durante o ciclo de galvannealing na qualidade superficial e integridades do revestimento e do substrato após o processo de conformação, visando obter as melhores condições operacionais, tanto de produção do revestimento, quanto de estampagem a quente, que minimizem a ocorrência de defeitos na superfície do revestimento e trincas no substrato, principalmente induzidas por LME.

Para a consecução desse estudo, amostras industriais foram processadas utilizando uma mufla e uma prensa de estampagem a quente piloto, sendo em seguida analisadas utilizando os recursos laboratoriais de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia acoplada (MEV/EDS), difração de raios X (DRX), espectrometria de emissão óptica de descarga luminescente (GDOES) e espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Os resultados mostraram que os materiais com revestimento GA produzidos com temperatura de IH com 585°C e encharque máximo de 35 s, logo após o IH, apresentaram boa qualidade superficial e sem a presença de trincas induzidas por LME no substrato após estampagem a quente com os ciclos térmicos de

austenitização com aportes de calor classificados como médio e elevado, temperaturas finais de tratamento térmico de 910°C e 930°C, respectivamente.

Além disso, os resultados mostraram que para os materiais processados nessas condições, as características do revestimento e substrato tornam-se constantes em 210 s de tratamento térmico, indicando condições para a melhoria de processo desses materiais na indústria.

Palavras-chave: aços 22MnB5, estampagem a quente, trincas no substrato, trincas induzidas por metal líquido, revestimento galvaneado

## ABSTRACT

Galvannealed steel (GA) has been successfully applied in the hot stamping process and their consumption is expected to increase in the coming years, mainly due to their excellent surface quality and galvanic resistance in relation to other types of coating. The main challenge for the galvanized steels consumption increase is to ensure the structural integrity of the coating layer containing Zn, without loss of Zn mass and to avoid the appearance of cracks induced by liquid metal (LME) during the hot forming process.

In this study, the effect of the austenitizing heat treatment and hot stamping on the microstructure of the coating and its surface quality, microstructural integrity and crack formation of the steel were assessed in laboratory scale in order to obtain a product without defects. It was also evaluated the influence of the induction heater (IH) temperature on the surface quality and integrity of the coating and substrate after the forming process, in order to obtain the best operating conditions and to minimize the occurrence of defects in the coating surface and cracks mainly induced by LME.

In this study, industrial samples will be processed using a muffle and a hot stamping press manufactured at Usiminas Research and Development Center (R&D). The samples will be analyzed using laboratory resources as scanning electron microscopy with coupled energy dispersive X-ray spectrometer (SEM / EDS), X-ray diffraction (XRD), glow discharge optical emission spectrometry (GDOES) and spectrometry of inductively coupled plasma (ICP-OES).

The results showed that GA steels produced with IH temperature with 585°C and isothermal soaking less than 35 s presented good surface quality, without LME cracks in the substrate, after hot stamping with austenitizing treatment with medium and high heat parameters and final process temperatures 910°C and 930°C.

Keywords: 22MnB5 steels, hot stamping, substrate embrittlement, liquid metal induced embrittlement, LME, galvannealed coating

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços 22MnB5 estampados a quente vem ganhando espaço a cada ano na indústria automobilística por possuírem uma elevada resistência mecânica no produto final, conjugada com uma boa ductilidade durante a conformação. Antes do processo de estampagem a quente, esses aços apresentam uma microestrutura ferrita-perlita recozida, com o limite de resistência (LR) em torno de 600 MPa, e com boa ductilidade. Após o processo de estampagem a quente, a microestrutura desses aços passa a ser completamente martensítica, com um aumento considerável em seu LR, obtendo-se valores acima de 1500 MPa.

Os materiais galvanizados a quente galvanized (GA) são aplicados atualmente no processo de estampagem a quente e há grande perspectiva de aumento de seu consumo nos próximos anos, principalmente pela qualidade superficial e elevada resistência galvânica contra a corrosão oferecida em relação a outros tipos de revestimento. Contudo, um dos grandes desafios para viabilizar esse aumento de utilização é garantir a integridade estrutural da camada de revestimento contendo Zn, fazendo com que não haja perda de massa durante o tratamento de austenitização, e evitar o surgimento de trincas induzidas por penetração de metal líquido (LME), após o processo de conformação a quente. Essas trincas são características de processos que envolvem a interação entre metais líquidos, com baixas temperaturas de fusão, e sólidos, com elevadas temperaturas de fusão, e que apresentam baixa solubilidade entre si, resultando em fragilização dos contornos de grãos.

Portanto, torna-se necessário entender e determinar o mecanismo de transformação do revestimento GA no processo de estampagem a quente do aço 22MnB5. Para tal, nesse estudo foi avaliada, em escala de laboratório, a transformação do revestimento GA e as propriedades mecânicas após o tratamento térmico de austenitização e estampagem a quente, além da análise de presença e origem das trincas no substrato após a conformação. A partir desses resultados, foram estabelecidas as melhores condições operacionais de tratamento térmico de austenitização e conformação, que minimizem a ocorrência de defeitos superficiais nos revestimentos e trincas no substrato, principalmente as por LME, nos materiais estampados a quente.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Determinar o modelo de tratamento térmico do revestimento galvaneado (GA) no processo de estampagem a quente do aço 22MnB5 revestido, a partir dos fenômenos envolvidos nas transformações de fases, e propor ações para melhoria de qualidade superficial e minimização das causas da formação de trincas no substrato.

### 2.2. Objetivos Específicos

- a) Estudar as influências do processo de estampagem a quente na qualidade do revestimento GA formado em aços da qualidade 22MnB5
- b) Estudar o mecanismo de formação do revestimento GA em aços 22MnB5
- c) Avaliar as condições de tratamento térmico de austenitização para aços 22MnB5 com revestimento GA
- d) Avaliar o mecanismo de formação de trincas em aços 22MnB5 após o processo de estampagem a quente

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Processo de Galvanização por Imersão a Quente

O processo de galvanização por imersão a quente é comercialmente um dos mais importantes processos utilizados para a obtenção do aumento de resistência a corrosão. O processo consiste em depositar uma camada de metal puro ou liga metálica em uma chapa de aço, por meio da imersão em um banho metálico, para que se oxide preferencialmente em relação ao metal base.

Dentre os produtos obtidos pelo processo de galvanização por imersão a quente destacam-se o galvanizado (GI) e o galvaneado (GA), para os quais são utilizadas ligas de Zn com pequenas concentrações de Al para controle da reação Fe-Zn no revestimento. Uma linha de galvanização por imersão a quente contínua é mostrada esquematicamente na figura 3.1.

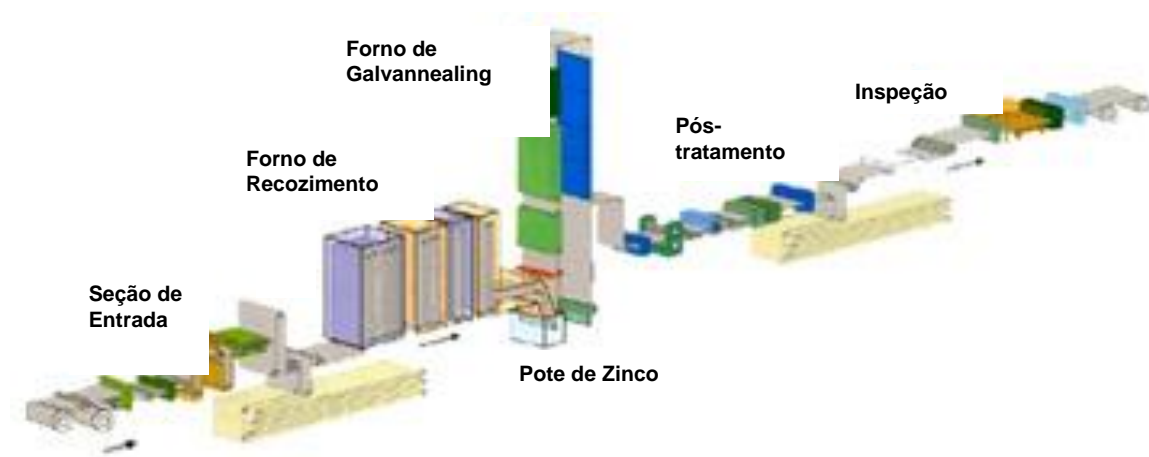


Figura 3.1 – Esquema de uma linha de galvanização por imersão a quente contínua.

O revestimento GI é produzido por meio da imersão da chapa de aço em um banho metálico de Zn, contendo de 0,16% a 0,25% de Al, durante alguns segundos. Devido ao teor de Al no banho metálico, o revestimento GI é formado por uma camada contendo aproximadamente Zn puro, fase  $\eta$ , e uma camada inibidora na interface com o substrato, contendo fases Fe-Al e Fe-Al-Zn. Esta formação da camada de revestimento se deve a uma maior afinidade do Al com o Fe do substrato, em relação ao Zn, formando assim a camada interfacial e evitando a

nucleação e crescimento das fases intermetálicas Fe-Zn. A morfologia do revestimento GI é mostrada esquematicamente na figura 3.2.

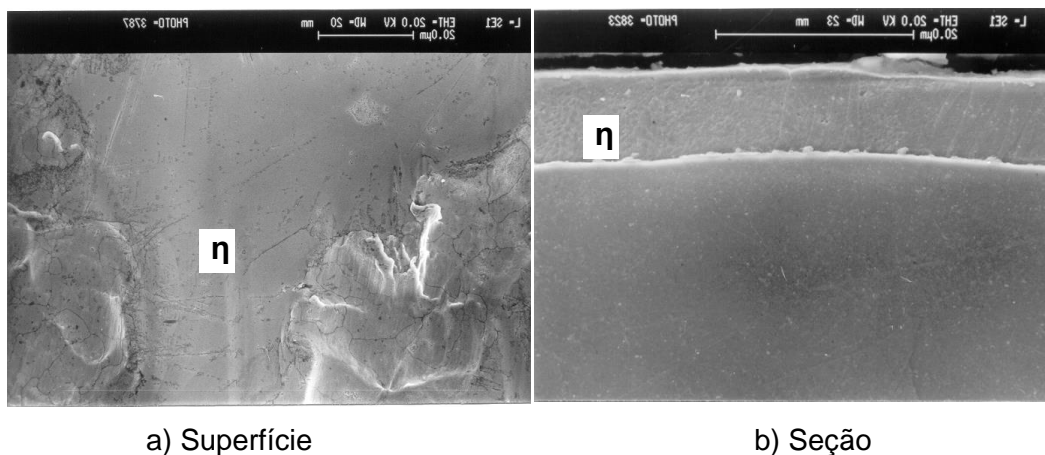


Figura 3.2 – Morfologia da superfície seção de um revestimento GI típico.

O material GA é produzido por meio da imersão da chapa de aço em um banho metálico de Zn, contendo de 0,10% a 0,12% de Al em sua composição. Posteriormente à imersão no pote, o material é submetido a um tratamento térmico, em um forno de indução (IH), para que haja a formação de fases metálicas Fe-Zn, contendo aproximadamente de 8% a 12% Fe na camada de revestimento.

Durante a sua passagem pelo IH, ocorre o rompimento da camada interfacial e a formação das fases Fe-Zn, figura 3.3. As fases Fe-Zn são formadas pela difusão do Fe do substrato para o Zn do revestimento, intensificada pelo aporte térmico do tratamento no forno de indução. Essas fases Fe-Zn formadas possuem características e propriedades diferentes entre si, conforme mostrado na tabela 3.1.

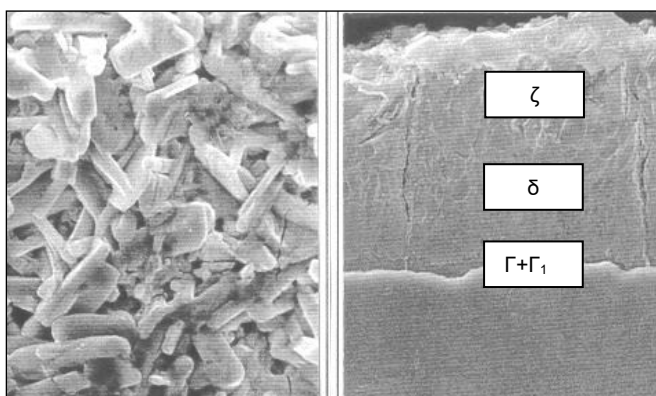


Figura 3.3 – Morfologia da superfície e seção de um revestimento GA típico contendo as fases gama ( $\Gamma$ ), gama 1 ( $\Gamma_1$ ), delta ( $\delta$ ) e zeta ( $\zeta$ ).

Tabela 3.1 – Características das fases Fe-Zn formadas durante o processo *galvannealing* (GUTTMANN, 1994).

Fases	Sistema Cristalino	Teor de Fe (%) a 450°C	Fórmula Química	Fe/Zn	$\Delta H$ (kJ, mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ, mol <sup>-1</sup> )	Dureza (HV)
Zeta- $\zeta$	Monoclínico	5-6	FeZn <sub>13</sub>	19	-11,7	-2,8	270
Delta- $\delta$	Hexagonal	7-12	FeZn <sub>7</sub>	8	-11,5	-3,5	450-470
Gama <sub>1</sub> - $\Gamma_1$	CFC	17-19	FeZn <sub>4</sub>	3	-11,7	-4,1	510-550
Gama- $\Gamma$	CCC	23-28	Fe <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub>	3	-10,9	-4,2	450

As fases  $\zeta$ ,  $\delta$  e  $\Gamma_1$  formam-se nos primeiros 3,0 s de imersão da tira de aço no banho de Zn com adição de 0,10% de Al (BARBOSA e BUONO, 2010). A fase  $\zeta$  surge em colônias de grãos, possuindo a mesma orientação dos grãos do substrato. A fase  $\Gamma_1$  surge simultaneamente à fase  $\zeta$  e, como não há equilíbrio termodinâmico entre a fase  $\Gamma_1$  e o líquido ou entre  $\Gamma_1$  e  $\zeta$ , haverá a formação da fase  $\delta$ . Como também não há equilíbrio termodinâmico entre  $\delta$  e o líquido, a formação de  $\delta$  se dará na base de  $\zeta$ , assumindo seu mesmo aspecto morfológico. Ao final do processo, a fase  $\zeta$  permanece na parte superior do revestimento e as fases  $\Gamma_1$  e  $\delta$  em camadas inferiores. O diagrama de equilíbrio binário que indica a formação das fases Fe-Zn presentes no revestimento GA é mostrado na figura 3.4.

Apesar da existência de camadas de revestimento, não há a presença de interfaces planas e bem definidas entre as fases, podendo haver cristais de todas as fases ao longo do revestimento (BARBOSA e BUONO, 2010).

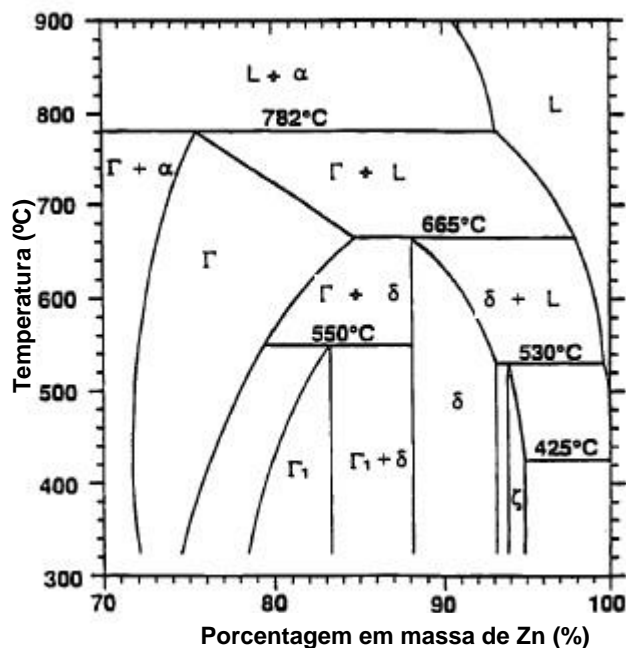


Figura 3.4 – Diagrama binário Fe-Zn para o canto rico em Zn (MARDER, 2000).

A proporção de cada fase formada na camada de revestimento depende do nível de aporte térmico fornecido ao revestimento durante sua passagem pelo forno IH, ou seja, o controle das temperaturas e das taxas de resfriamento envolvidas no tratamento térmico é importante para se determinar as características do revestimento GA formado. Um exemplo esquemático de tratamento térmico de *galvannealing* pode ser observado na figura 3.5.

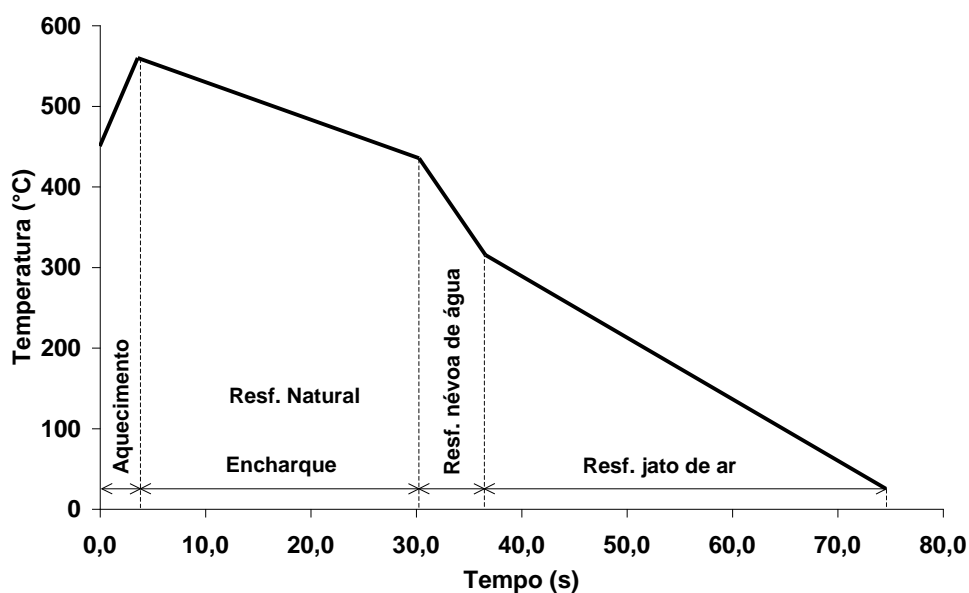


Figura 3.5 – Modelo esquemático do ciclo de tratamento térmico de *galvannealing* utilizado na Usiminas (BARBOSA e BUONO, 2010).

### 3.2. Processo de Conformação a Quente

Nos últimos anos, a necessidade da indústria automobilística em produzir veículos com menor consumo de combustíveis, menor emissão de gases para a atmosfera e com níveis de segurança mais elevados, gerou o aumento da demanda por materiais com menores espessuras, mais leves e com alto desempenho de segurança em serviço, figura 3.6. Contudo, há também a crescente necessidade de se manter a boa característica de conformação dos aços durante a estampagem, apesar do aumento da complexidade das peças estampadas.

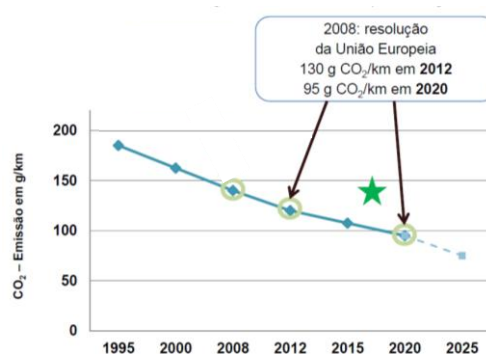


Figura 3.6 – Evolução da necessidade de menor emissão de fases da indústria automobilística para as próximas gerações de veículos (KEIM, 2014).

A classe dos aços avançados de alta resistência (AHSS) possui características conjugadas de boa resistência mecânica e de boa ductilidade, figura 3.7. Dentre as qualidades de aço pertencentes a essa classe, destacam-se os aços estampados a quente, cuja qualidade mais utilizada é a 22MnB5 (DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2007), devida sua boa relação entre ductilidade, após o tratamento de austenitização e durante a estampagem a quente, e seu limite de resistência, após ser estampado. Antes de ser submetido ao processo de conformação a quente, esse aço apresenta uma microestrutura ferrita-perlita, com limite de resistência (LR) em torno de 600 MPa e com boa ductilidade (NARDERI *et al.*, 2010). Após o processo de estampagem a quente, sua microestrutura se transforma completamente em martensita, apresentando um aumento considerável em seu LR, obtendo-se valores em torno de 1500 MPa, conforme observado na figura 3.7 (KARBASIAN e TEKKAYA, 2010).

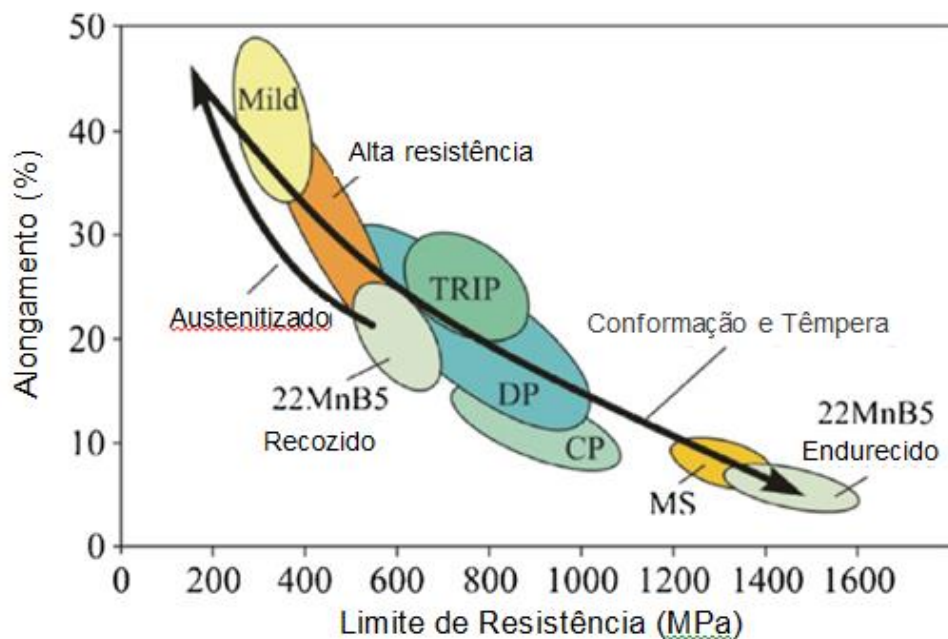


Figura 3.7 – Variação do limite de resistência e alongamento em função da classe dos aços avançados de alta resistência (AHSS) (KARBASIAN e TEKKAYA, 2010).

O processo de conformação a quente foi desenvolvido e patenteado em 1973, pela empresa Norrbottens Järnverk, atual SSAB (FAN e DE COOMAN, 2012). Os aços estampados a quente eram utilizados inicialmente para se produzir materiais com resistência elevada para equipamentos agrícolas. A primeira utilização desses aços na indústria automobilística foi em 1984, em peças de reforço para as portas do veículo SAAB 9000. A partir do ano 2000 a produção dos materiais estampados a quente aumentou rapidamente, chegando a uma produção anual no mundo de 107 milhões de partes de veículos em 2007, e uma previsão anual mundial de 600 milhões de partes em 2020, figura 3.8a. O aumento de produção dos materiais estampados a quente é, também, acompanhado pelo mercado brasileiro, com a previsão nacional de 19 milhões de partes para 2020, figura 3.8b (BENTELER GROUP, 2014). Atualmente, esses aços são utilizados em partes estruturais de reforço, como para-choques, pilares A e B, conforme observado na figura 3.9 (FAN e DE COOMAN, 2012).

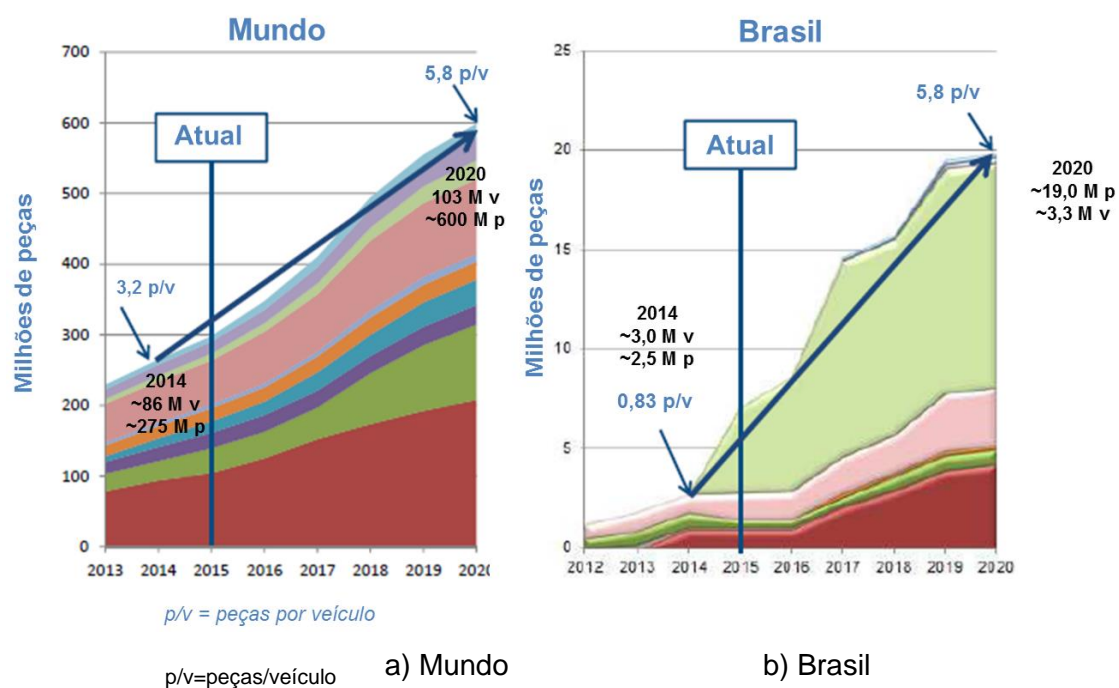


Figura 3.8 – Evolução da demanda de aços estampados a quente no a) mundo e b) Brasil (BENTELER GROUP, 2014).

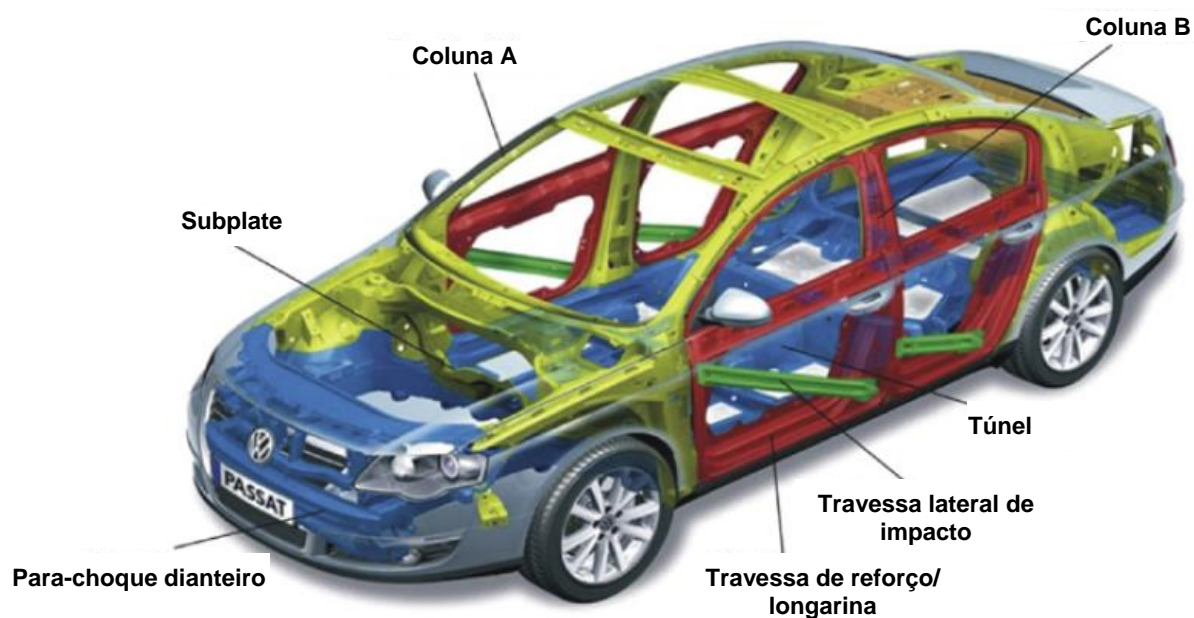


Figura 3.9 – Aplicação dos materiais estampados a quente utilizados em um veículo (KARBASIAN e TEKKAYA, 2010).

Existem dois métodos de processo de estampagem a quente; o direto e o indireto. O método direto consiste em aquecer o *blank*, inicialmente com microestrutura ferrita-perlita, a uma temperatura em torno de 900°C a 950°C, durante 3,0 min a 10 min. Após este período, o material com microestrutura completamente austenítica é transferido por um robô para uma prensa, onde é realizada a sua estampagem e têmpera simultâneas, a partir da refrigeração do molde de conformação. Após o tratamento térmico de austenitização, o material apresenta valores de LR em torno de 200 MPa e ductilidade em torno de 40%, devido a sua microestrutura austenítica. A perda de temperatura do material, durante o período de transferência do forno para a prensa, é em torno de 50°C. Logo após, o material é estampado e temperado, chegando à temperatura ambiente ao final de processo, através de uma taxa de resfriamento entre 25°C/s e 40°C/s. Após esse processo, o material apresenta uma microestrutura predominantemente martensítica e LR em torno de 1500 MPa, com alongamento total próximo de 6%. O processo direto é representado esquematicamente na figura 3.10 (KARBASIAN e TEKKAYA, 2010).

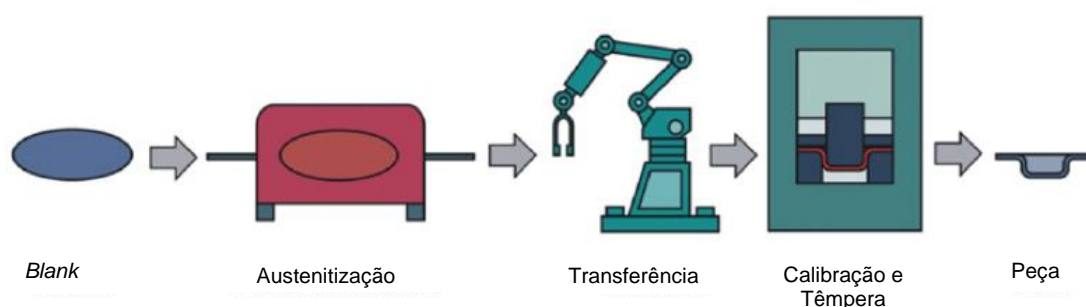


Figura 3.10 – Desenho esquemático do processo direto de estampagem a quente (KARBASIAN e TEKKAYA, 2010).

O processo indireto de estampagem a quente consiste em uma pré-estampagem do *blank* próxima a sua geometria final, antes da sua entrada no forno de aquecimento. Essa pré-estampagem proporciona o processamento de materiais de dimensões maiores e com geometrias mais complexas, além de se reduzir a heterogeneidade térmica dos materiais durante o aquecimento. Após a pré-estampagem, o material é conduzido a uma rota de processo semelhante ao direto, obtendo-se um produto final com as mesmas propriedades. O processo indireto é representado esquematicamente na figura 3.11 (KARBASIAN e TEKKAYA, 2010).

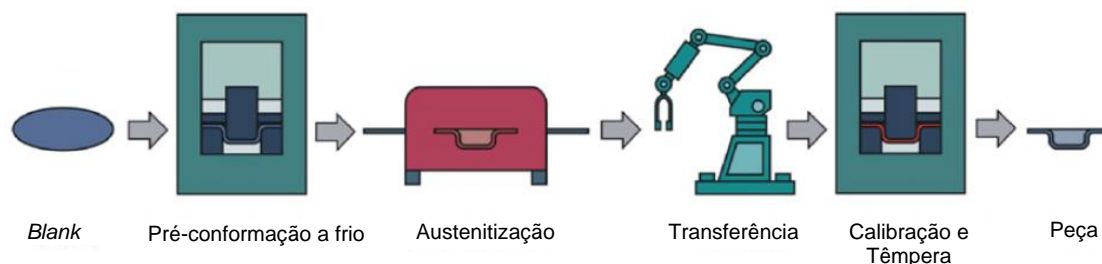


Figura 3.11 – Desenho esquemático do processo indireto de estampagem a quente (KARBASIAN e TEKKAYA, 2010).

Para a etapa de aquecimento dos *blanks* existem três tipos de meios disponíveis. O primeiro e amplamente utilizado pelas linhas de estampagem a quente atuais, é o forno de aquecimento a gás. Esse forno possui de 30 m a 40 m de comprimento, para que se possa garantir a homogeneidade térmica desejada à medida que os *blanks* atravessem seu interior (KARBASIAN e TEKKAYA, 2010). Durante o processo, o forno utiliza em seu interior atmosfera ambiente. Devido a essa atmosfera, os materiais não revestidos utilizados estão sujeitos aos à oxidação e descarbonetação.

O segundo meio é um sistema por indução. A distância entre o indutor e o material controla a eficiência do aquecimento, além de ser um processo mais dinâmico, pois o aquecimento finaliza assim que se retira o material do sistema. Esse processo possui uma boa eficiência, em torno de duas vezes maior que o processo do forno convencional, devido às perdas térmicas nos queimadores do forno (KOLLECK *et al.* 2009). Contudo, o aquecimento por indução pode provocar perdas de forma durante o processo de aquecimento, devido à dificuldade de se obter uma homogeneidade térmica, sobretudo em peças com geometrias complexas (KARBASIAN e TEKKAYA, 2010).

O terceiro meio de aquecimento é realizado por de condução térmica, sendo o material preso entre um par de eletrodos, fazendo com que certa corrente elétrica atravesse o material e o aqueça através do efeito Joule. Contudo, esse processo é sensível às características superficiais do material, pois heterogeneidades na superfície e a presença de elementos exógenos podem atuar como resistências elétricas, causando perda de eficiência no processo. Outra desvantagem é a heterogeneidade térmica do processo, o que dificulta a utilização de *blanks* com

geometrias complexas, sendo essas características prejudiciais à produtividade do processo (KARBASIAN e TEKKAYA, 2010). Na figura 3.12 são mostrados esquematicamente os meios de aquecimentos para o tratamento térmico de austenitização disponíveis.

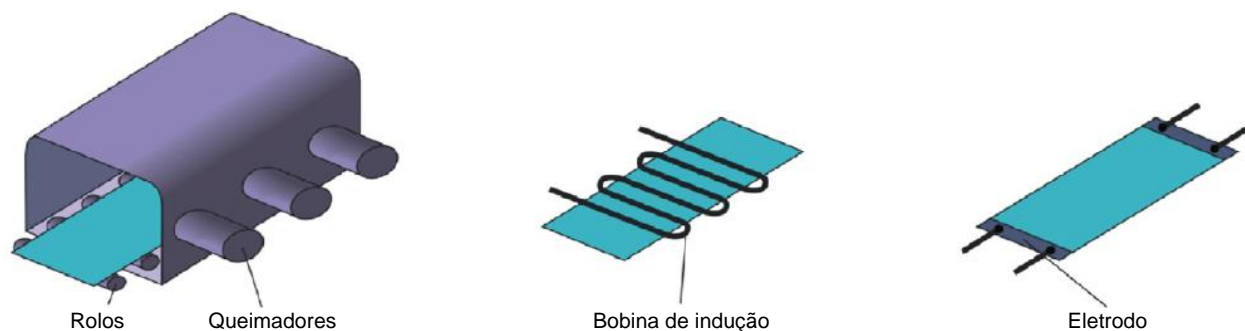


Figura 3.12 – Desenho esquemático dos meios de aquecimento para o tratamento térmico de austenitização disponíveis para o processo de estampagem a quente (KARBASIAN e TEKKAYA, 2010).

Para se garantir uma boa condição superficial, com a presença mínima de óxidos e sem perda de temperatura, o *blank* deve ser transferido para a prensa o mais rápido possível. Nessa prensa, há a presença de dutos para a passagem da água, responsáveis por resfriar os locais de contato da prensa com o aço aquecido, realizando a troca térmica entre as partes e, conseqüentemente, a têmpera, conforme mostrado na figura 3.13.

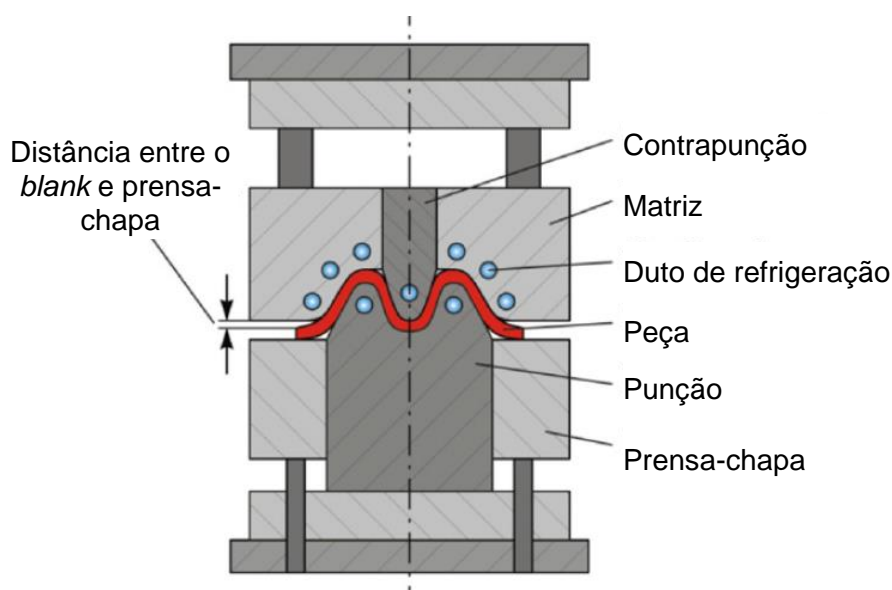


Figura 3.13 – Esquema da prensa utilizada no processo de estampagem a quente (KARBASIAN e TEKKAYA, 2010).

As propriedades finais de peças estampadas a quente estão relacionadas às condições operacionais de conformação, à condição térmica do processo e às características do substrato e do revestimento, conforme mostrados na tabela 3.2, sendo que pequenas modificações nesses parâmetros podem alterar significativamente o resultado final do processo (LECHLER e MERKLEIN, 2008).

Tabela 3.2 – Principais parâmetros que alteram as propriedades do produto estampado a quente (LECHLER e MERKLEIN, 2008).

Categorias	Parâmetros
Condições operacionais de conformação	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geometria da ferramenta de estampagem e dos <i>blanks</i></li> <li>• Condições de contato matriz de estampagem/<i>blanks</i></li> <li>• Tribologia</li> </ul>
Condições térmicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura e tempo de austenitização</li> <li>• Temperatura da ferramenta de estampagem</li> <li>• Material de que é feito a matriz de conformação</li> <li>• Condições de contato matriz de estampagem-<i>blanks</i></li> </ul>
Transferência/ manuseio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sistema de transferência dos <i>blanks</i> do forno de tratamento térmico para a matriz de estampagem</li> <li>• Duração da transferência</li> </ul>
Material/Produto semi-acabado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Propriedades do material</li> <li>• Comportamento na prensa</li> <li>• Tipo de revestimento</li> </ul>

### 3.3. Aços para Conformação a Quente

Os materiais estampados a quente são empregados pelos fabricantes automotivos pela conjugação de boa ductilidade, o que permite estampar com boa precisão peças de alta complexidade, e alta resistência mecânica. Além disso, outra grande vantagem dos materiais estampados a quente é a possibilidade de se produzir materiais com alta resistência mecânica sem qualquer ocorrência de *springback* (NARDERI *et al.*, 2010).

Para se obter as propriedades desejadas aos produtos estampados a quente são utilizados substratos CMn com adições de B (NARDERI *et al.*, 2010). Nesses aços

o C atua como agente estabilizador da austenita, além de aumentar a dureza da martensita formada (SAEGLITZ, 2009). O Mn é um efetivo agente para aumento de dureza e, também, age retardando a reação de decomposição da austenita. As adições de Al e Ti inibem a formação BN, desde que AlN ou TiN sejam formados (FAN e DE COOMAN, 2012; FAN *et al.*, 2007). A composição química típica da qualidade do aço 22MnB5 é mostrada na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição química típica da qualidade do aço 22MnB5, em % massa (WORLDWIDE ENGINEERING STANDARDS, 2016).

Aço	Composição Química (% em massa)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	B	Cr	Ti
22MnB5	0,19 a 0,24	≤0,50	1,10 a 1,50	≤0,030	≤0,005	≥0,010	0,005 a 0,004	≤0,35	0,020 a 0,055

Contudo, outras composições químicas podem ser utilizadas para o processo de estampagem a quente, segundo NARDERI *et al.* (2010), como as qualidades 27MnCrB5 e 37MnB4, que também são capazes de promover a transformação do aço com microestrutura ferrita-perlita, em uma microestrutura martensítica ao final do processo. As diferenças de propriedades mecânicas entre um aço ferrita-perlita e um estampado a quente podem ser observados na figura 3.14. As composições dessas qualidades de aço são mostradas na tabela 3.4.

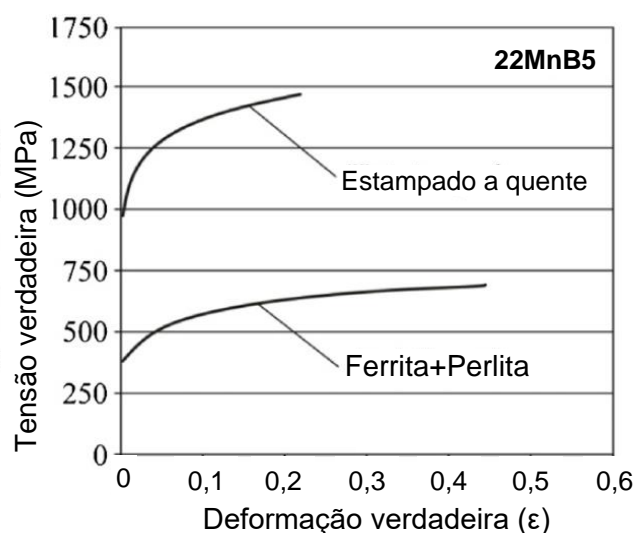


Figura 3.14 – Comportamento mecânico de entre um aço 22MnB5 com microestrutura ferrítica e de um aço 22MnB5 com microestrutura martensítica (KARBASIAN e TEKKAYA, 2010).

Tabela 3.4 – Composição química típica das qualidades de aço 27MnCrB5 e 37MnB4 (em %P/P) (KARBASIAN e TEKKAYA, 2010).

<b>Aço</b>	<b>Al</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>N</b>	<b>Ni</b>	<b>Si</b>	<b>Ti</b>
27MnCrB5	0,03	0,002	0,25	0,34	1,24	0,004	0,01	0,21	0,042
37MnB4	0,03	0,001	0,33	0,19	0,81	0,006	0,02	0,31	0,046

### 3.4. Revestimentos para o Processo de Conformação a Quente

Inicialmente, para o processo de estampagem a quente utilizavam-se apenas aços CMn sem revestimento, que ainda permanecem sendo utilizados para algumas aplicações. Com o tempo, foi observado que esses materiais, durante o processo de estampagem, formam uma camada de óxido de Fe em sua superfície. Os óxidos formados também prejudicam a morfologia da superfície do material, aumentando o atrito entre o material e a prensa, além de aderir à matriz, causando danos às ferramentas e imperfeições na peça estampada. Outro fator prejudicial da presença dos óxidos é relativo à diminuição da produtividade do processo, devido à necessidade de sua remoção por jateamento de areia ao final do processo. Esse procedimento de remoção de óxidos também pode provocar imperfeições na superfície dos aços, prejudicando as operações posteriores de tratamentos superficiais e pinturas dessas peças. Além disso, a maior parte dos fornos de tratamento térmico para o processo de estampagem a quente utiliza ar atmosférico, fazendo com que esses materiais estejam sujeitos ao processo de descarbonetação em sua superfície (FAN e DE COOMAN, 2012).

Um meio de minimizar a ocorrência desses fenômenos na superfície dos materiais é a utilização de uma atmosfera redutora, que evita a excessiva formação de óxidos e a descarbonetação. Outra possibilidade é a utilização de revestimentos metálicos na superfície do aço, resistentes às altas temperaturas do tratamento térmico de austenitização e de estampagem a quente, que evitam o contato da superfície do aço com a atmosfera e ferramentas utilizadas durante a estampagem (FAN e DE COOMAN, 2012). Os filmes superficiais, como os silanos e os revestimentos inorgânicos baseados em Al, são utilizados para protegerem tanto a superfície do aço contra a oxidação de sua superfície, como a superfície dos revestimentos metálicos, como os galvanizados, contra a evaporação do Zn no interior do forno de

tratamento térmico (FRISTAD, 2014). Contudo, esses filmes finos não possuem proteção contra corrosão.

Dentre os revestimentos metálicos utilizados no processo de estampagem a quente são destacados o Al-Si, o Zn-Ni, Zn-Al-Mg e os galvanizados a quente GI e GA (FAN e DE COOMAN, 2012). Na tabela 3.5 são mostradas comparativamente as principais características desses revestimentos.

Tabela 3.5 – Principais características de cada tipo de revestimento utilizado no processo de estampagem a quente (FRISTAD, 2014)

Tipo de Revestimento	Utilização/ Vantagens/ Desvantagens
Al-Si	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Somente por processo direto (trincas se conformado a frio)</li> <li>• Soldável sem necessidade de jateamento de areia</li> <li>• Superfície resistente e abrasiva</li> <li>• Proteção à corrosão moderada</li> </ul>
Galvanizados a quente (Revestimento de Zn)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Proteção à corrosão catódica</li> <li>• Processo direto ou indireto</li> <li>• Difusão de Zn para o interior do aço</li> <li>• Evaporação e contaminação por Zn</li> <li>• Não soldável; necessário o jateamento por areia</li> </ul>
Zn-Ni por imersão a quente (90/10)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Proteção à corrosão catódica</li> <li>• Questões de segurança com o Ni</li> </ul>
Silano/ revestimento inorgânico baseado em Al	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não soldável; necessário o jateamento por areia</li> <li>• Sem proteção a corrosão</li> </ul>

### 3.4.1. Filmes híbridos (orgânicos e inorgânicos)

Atualmente, existem vários tipos de filmes orgânicos e inorgânicos utilizados para a conformação a quente, que protegem a superfície do substrato metálico contra a oxidação no interior do forno de austenitização (FRISTAD, 2014) e a superfície dos revestimentos galvanizados, contra a evaporação do Zn no interior do forno de tratamento térmico.

As soluções de filmes orgânicos e inorgânicos são aplicadas na superfície do material através dos processos de *spray* e secagem em uma atmosfera aquecida. A solução aplicada é sintetizada pelo processo sol-gel para os percussores orgânicos ou organo-silanos. Após a secagem, o filme depositado é composto por uma matriz orgânico-inorgânica contendo Mg, partículas de Al, C e elementos lubrificantes, figura 3.15a. Uma pequena camada de  $\text{TiO}_2$  é formada para evitar a oxidação do Mg durante o tratamento de austenitização.

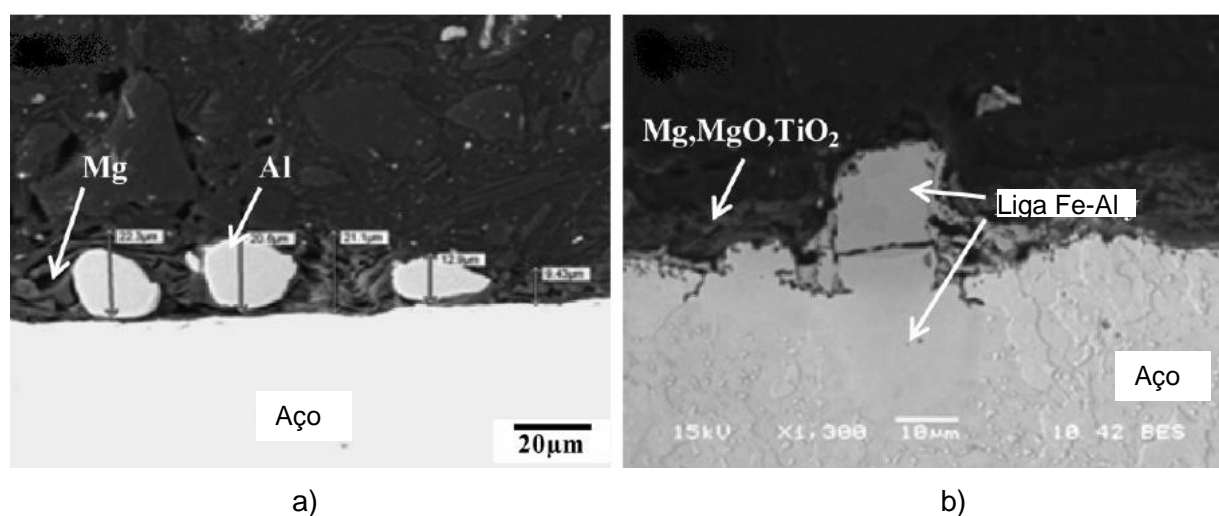


Figura 3.15 – Seção de camada de filmes híbridos na superfície de um aço 22MnB5.

Esses revestimentos possuem em torno de 10 µm a 20 µm e ponto de fusão entre 600°C e 650°C, ou seja, abaixo da temperatura utilizada no processo de estampagem a quente, fazendo com que esses filmes se fundam e contaminem os rolos no interior dos fornos. Esse fato é uma grande desvantagem na utilização dos filmes inorgânicos em relação aos outros tipos de revestimento, como os galvanizados, pois a sua fusão e, conseqüentemente, a ocorrência de contaminação dos rolos dos fornos ocorrem em temperaturas bem inferiores às utilizadas no processo de estampagem a quente, em torno de 900°C.

Após o processo de estampagem a quente, a espessura desse filme híbrido aumenta em torno de 25 µm a 35 µm. O Al reage com o substrato, formando compostos Fe-Al, e o Mg forma compostos complexos com MgO e  $\text{TiO}_2$ , figura 3.15b.

### 3.4.2. Revestimento Al-Si

O revestimento Al-Si é o mais utilizado para materiais estampados a quente por ser o primeiro adotado com sucesso industrial para essa aplicação e por apresentar resistências à corrosão e à oxidação a altas temperaturas. Em geral, são utilizadas ligas Al-Si com composições químicas próximas ao ponto eutético, com teores entre 9% a 11% de Si, figura 3.16. Esses revestimentos são produzidos por imersão da tira em um banho metálico de aproximadamente 675°C, formando revestimentos com aproximadamente de 23 µm a 32 µm de espessura por face (ARANDA *et al.*, 2003)

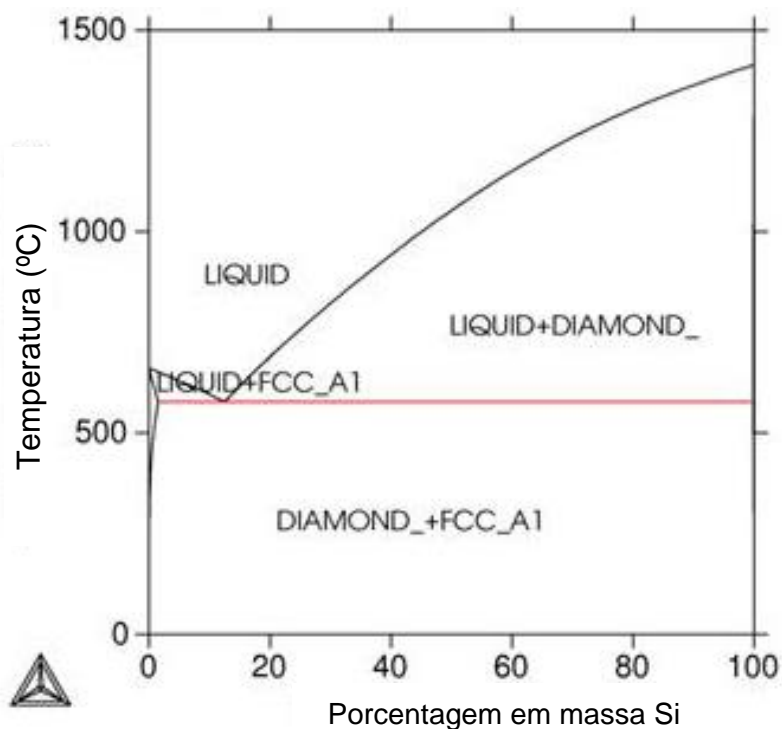


Figura 3.16 – Diagrama de equilíbrio da liga binária Al-Si.

Antes de serem submetidos ao processo de estampagem a quente, esses revestimentos são formados por uma camada interfacial, substrato/revestimento, de  $\text{Fe}_2\text{SiAl}_7$  e outra camada da liga Al-Si, conforme mostrado na figura 3.17. A adição de Si na liga de Al inibe a formação rápida da fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  durante a imersão do aço no banho, prejudiciais a qualidade e morfologia da camada de revestimento Al-Si durante o processo de estampagem a quente. A fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  gera uma camada interfacial irregular quando o revestimento é exposto às altas temperaturas, além de possuir dureza elevada e ser frágil, o que prejudica a aderência da camada de

revestimento durante a conformação a quente. A camada interfacial de  $\text{Fe}_2\text{SiAl}_7$  controla a difusão de Fe do substrato para o revestimento, pois não inibe eficientemente a formação de fases Fe-Al à alta temperatura, possibilitando a formação dessas fases no revestimento, que se apresentam divididas em camadas, durante o processo de estampagem a quente.

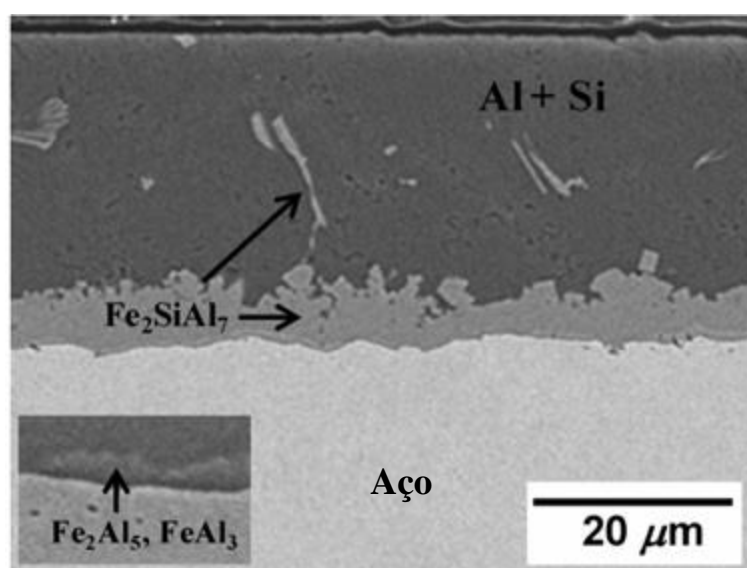


Figura 3.17 – Seção de uma amostra de aço 22MnB5 com revestimento Al-Si (FAN e DE COOMAN, 2012).

No processo de tratamento térmico para a estampagem a quente, o substrato reage com o revestimento, enriquecendo-o em Fe e aumentando a espessura do revestimento em função da temperatura e tempo (JENNER, 2008). FAN (2012) e WINDMANN *et al.* (2014) observaram que a camada de revestimento após o processo de estampagem a quente, realizado a temperatura de 930°C, é formado por cinco camadas, conforme mostrado na figura 3.18.

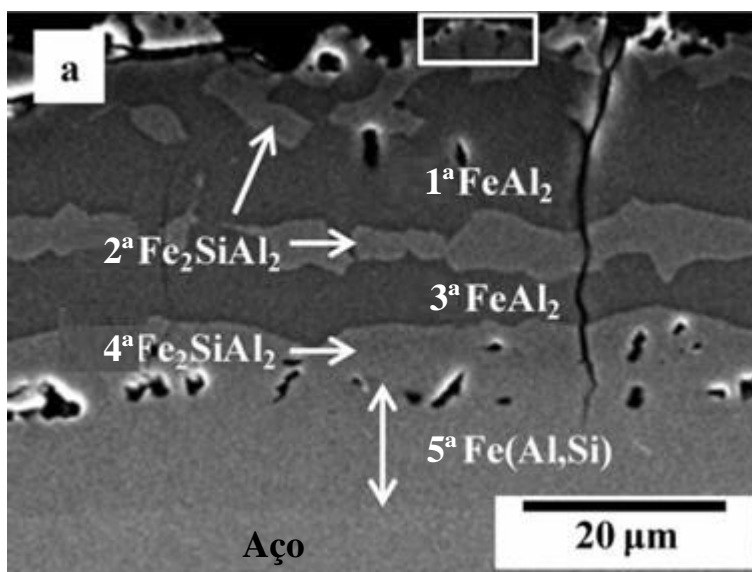


Figura 3.18 – Morfologia e fases presentes nas camadas de revestimento Al-Si após o processo de estampagem a quente (FAN e DE COOMAN, 2012).

A primeira camada é composta pela fase  $\text{FeAl}_2$ , formada pelo enriquecimento gradual da camada interfacial  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  em Fe. A segunda camada é formada por compostos  $\text{Fe}_2\text{SiAl}_2$ , originados pelo enriquecimento em Si do sistema Fe-Al. A terceira e a quarta camadas são similares, formadas pelos compostos  $\text{FeAl}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . A quinta camada é resultante de reações entre o substrato, o Al e o Si, formando uma fase  $\alpha$ -Fe com Al e Si em solução sólida.

Considerando a quinta camada, ela apresenta uma dureza menor em comparação as outras camadas e um comportamento dúctil a altas temperaturas. Em relação às outras camadas e ao substrato, de microestrutura martensítica, essa camada é mais frágil, fazendo com que microtrincas possam ser arrastadas nessa região, conforme observado na figura 3.18.

Apesar de apresentarem boa resistência à corrosão e oxidação a altas temperaturas, além de não se evidenciar a presença de trincas em seu substrato, os materiais revestidos com Al-Si não possuem proteção catódica contra corrosão. Esse fato sugere que esses materiais não são indicados às aplicações onde os materiais estampados a quente estarão frequentemente expostos à ambientes úmidos, por exemplo, em partes inferiores de automóveis.

### 3.4.3. Revestimentos Zn-Ni

Os revestimentos Zn-Ni utilizados para estampagem a quente são produzidos através do processo de eletrodeposição e possuem boa resistência à corrosão, se diferenciando dos revestimentos Al-Si. Esses revestimentos apresentam teores de 11% de Ni e 0,6% de Fe em sua composição química típica, formando a fase  $\gamma$  ( $Zn_{21}Ni_5$ ), e uma espessura de camada em torno de 10  $\mu m$  (FAN e DE COOMAN, 2012).

Como o ponto de fusão da fase  $\gamma$  é 881°C, durante o processo de estampagem a quente a temperatura máxima utilizada para o processo deve ser menor que 880°C, para se evitar a formação de qualquer fase líquida. Após o processo de estampagem a quente, a camada resultante apresentará uma espessura em torno de 20  $\mu m$ , cuja superfície será formada por uma camada irregular e sem aderência dos óxidos ZnO e MgO, com uma espessura em torno de 2,5  $\mu m$ , conforme mostrado na figura 3.19.

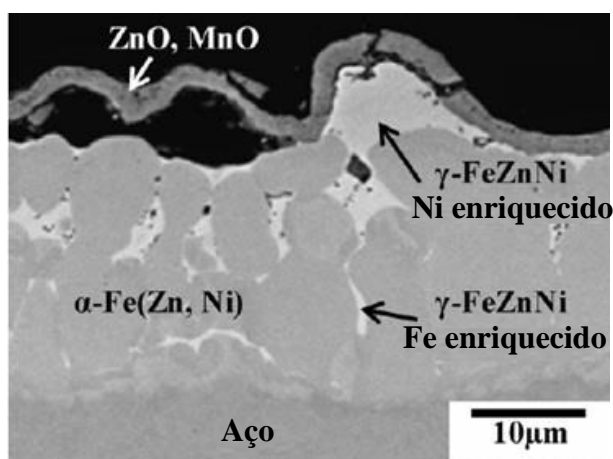


Figura 3.19 – Morfologia e fases presentes na camada de revestimento Zn-Ni após o processo de estampagem a quente (FAN e DE COOMAN, 2012).

O restante da camada de revestimento é formado por dois tipos da fase  $\gamma$ -Fe; uma com 26% de Zn e 3% de Ni, e a outra com composição similar a solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn,Ni), com uma dureza semelhante à da martensita. O revestimento permanece dúctil, mesmo após a estampagem a quente, por apresentar uma elevada quantidade de  $\alpha$ -Fe(Zn,Ni). Porém, essa microestrutura formada favorece a ocorrência de deslocamento da camada de revestimento, como *powdering* e *flaking*, que não são observados nos materiais galvanizados (FAN e DE COOMAN, 2012).

### 3.4.4. Revestimentos galvanizados

Dentre os tipos de materiais revestidos mais utilizados na indústria siderúrgica, certamente os galvanizados apresentam grande relevância, devido a sua boa resistência a corrosão e proteção catódica. Os revestimentos galvanizados GI e GA são também aplicados no processo de estampagem a quente, como forma alternativa ao revestimento Al-Si. Logo, os revestimentos galvanizados são uma alternativa para as empresas consumidoras não ficarem dependentes de apenas um fornecedor, sendo importantes alternativas para os custos e flexibilidade dessas empresas.

Contudo, o tipo de processo é dependente do revestimento a ser utilizado, sendo o GI direcionado ao processo indireto e o GA para o processo direto. Nos aços galvanizados, Fe-Zn, quando submetidos ao processo de tratamento térmico de austenitização, ocorre a reação do substrato com o revestimento, proporcionando a formação de uma camada com fases Fe-Zn e outra com solução sólida.

O revestimento GI, ao ser submetido ao tratamento térmico para a austenitização do substrato, vai se enriquecendo de Fe gradualmente, devido ao controle do processo difusional pela sua camada inibidora espessa, formando fases Zn-Fe. À medida que o processo avança, ocorre o consumo do aço para a solução sólida Fe-Zn formada, sendo a velocidade deste processo função da temperatura e tempo de exposição do material no interior do forno (YANG *et al.*, 2014). O revestimento obtido ao término do processo é constituído por três camadas, sendo uma superficial de óxido, uma intermetálica de Fe-Zn e outra de Fe( $\alpha$ ) com Zn em solução sólida, conforme mostrado na figura 3.20.

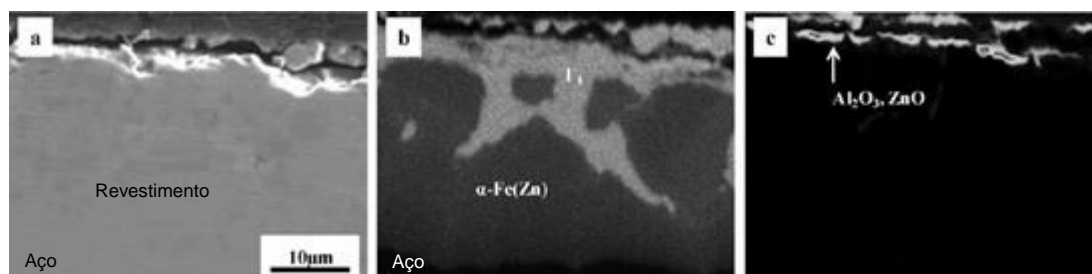


Figura 3.20 – Morfologia e fases presentes nas camadas de revestimento GI após o processo de estampagem a quente (FAN e DE COOMAN, 2012).

Um fator importante a ser considerado no processamento de revestimentos zincados é a atmosfera utilizada nos fornos. Ao se processar esses materiais em uma atmosfera inerte e temperaturas superiores a 600°C, inicia-se o processo de evaporação do Zn, ocorrendo perda de massa do revestimento. Esse processo ocorre devido à baixa temperatura de evaporação do Zn e à pressão de vapor de Zn na atmosfera do forno. A utilização de atmosferas oxidantes reduz a ocorrência da evaporação de Zn, proporcionando a formação das fases Fe-Zn e solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn) (IMAI *et al.*, 2005). Esse fato ocorre devido a formação da camada de óxidos na superfície do revestimento GI no instante inicial ao processo de tratamento térmico (RADLMAYR *et al.*, 2008). Conforme FAN (2012) e LEE *et al.* (2011) a formação dos óxidos ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são capazes de reduzir a evaporação do Zn e proporcionar a formação das fases do revestimento. O aspecto do revestimento formado a partir de uma atmosfera inerte pode ser observado na figura 3.21, onde é mostrada apenas a formação da fase  $\alpha$ -Fe no revestimento. Esse mesmo comportamento pode ser observado para as camadas de revestimento GA, onde a utilização de uma atmosfera inerte também proporcionará a evaporação da camada de Zn, sendo indicada a utilização da atmosfera oxidante.

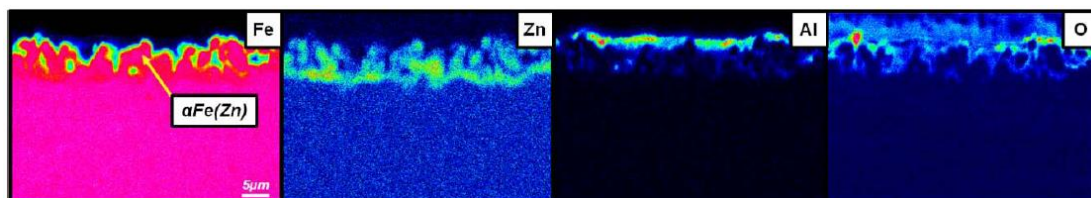


Figura 3.21 – Mapeamento elemental de Fe, Al, Zn e O de uma seção de camada de revestimento GI tratado termicamente em atmosfera inerte de Ar, durante 4 min a 900°C (LEE *et al.*, 2011).

Para o revestimento GA, LEE *et al.* (2011) e SUEHIRO *et al.* (2003) observaram que após o processo de estampagem a quente, o revestimento, que inicialmente é composto por fases Fe-Zn, é formado por uma camada de óxidos, ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na sua superfície e pela fase  $\alpha$ -Fe(Zn), com aproximadamente 20% a 30% de Zn em solução sólida, conforme apresentado na figura 3.22.

BARBOSA *et al.* (2016) observaram que, para condições de processamento utilizando temperaturas e tempos de até 950°C e 5 min, respectivamente, de encharque durante o tratamento de austenitização, o revestimento é composto por fases intermetálicas Fe-Zn, sendo que a distribuição de Fe variou dentro de uma

faixa estreita, entre 60% e 80%. Essa camada formada é constituída por óxidos ZnO, MnO e  $Al_2O_3$  e em sua superfície, por uma camada de fase  $\Gamma$  e pela solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn). Esse revestimento apresentou uma microestrutura homogênea, com poucas trincas, além da concentração de Fe observada ser de 70%. Esses resultados podem ser observados na figura 3.23.

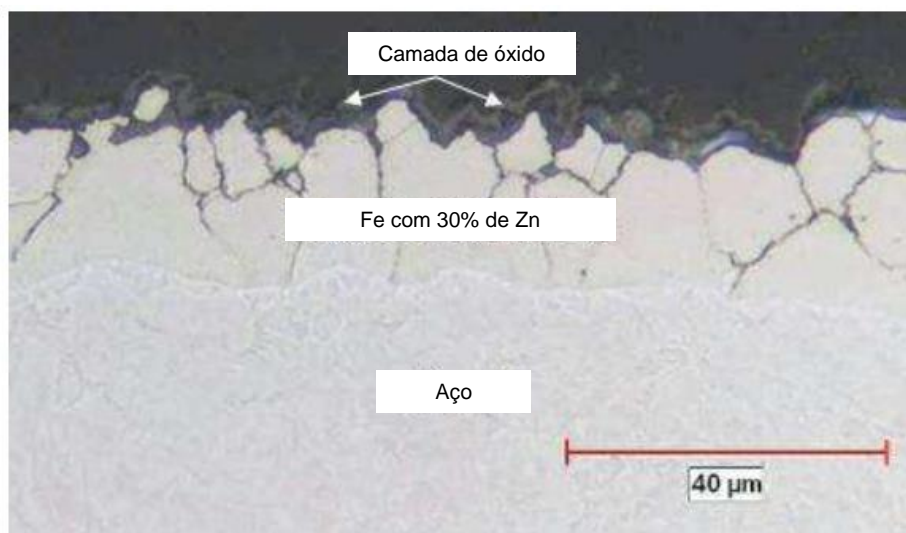


Figura 3.22 – Micrografias de seção de um revestimento GA, obtidas via MEV, após o processo de estampagem a quente (DRILLET *et al.*, 2004)

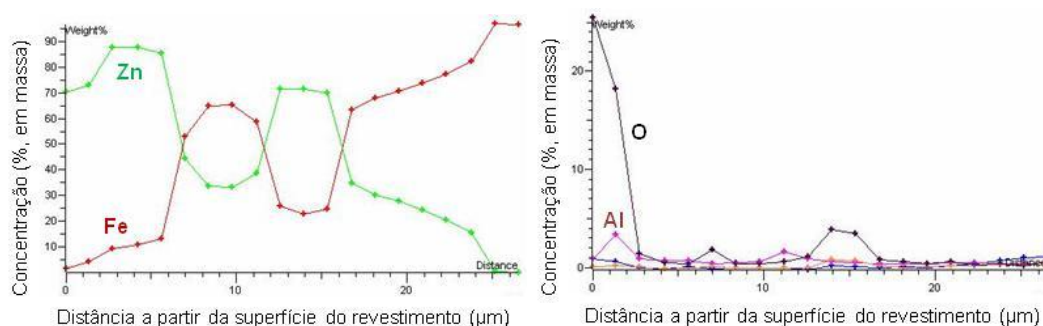
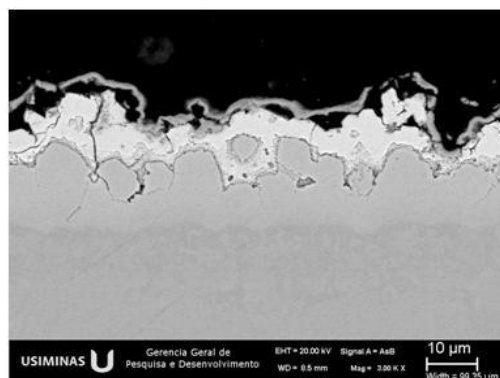


Figura 3.23 – Micrografias de seção de um revestimento GA, obtidas via MEV/Line Scan, após o processo de austenitização (BARBOSA *et al.*, 2016).

### 3.5. Trincas no Substrato Induzidas por Metal Líquido (LME)

Os produtos estampados a quente galvanizados precisam de algumas condições específicas de processamento em relação aos materiais Al-Si. Conforme observado por FAN e DE COOMAN (2012), os aços galvanizados a quente são propensos à ocorrência de trincas induzidas no substrato, proporcionando a ocorrência de fraturas durante a aplicação de esforço mecânico. Segundo FAN e DE COOMAN (2012) e DRILLET *et al.* (2012), essas trincas se originam pela penetração de Zn nos contornos de grãos do substrato e se propagam através deles, sendo esse efeito conhecido como trincas induzidas por metal líquido, LME (*liquid metal embrittlement*). A ocorrência desse fenômeno é reconhecidamente típica do sistema aço/Zn, pois se caracteriza pelo contato entre dois metais, um sólido e dúctil, o aço, e o outro líquido, o Zn, durante a aplicação de esforço mecânico acima da temperatura de fusão do líquido (BEAL *et al.*, 2012). Um exemplo desse fenômeno é mostrado na figura 3.24.

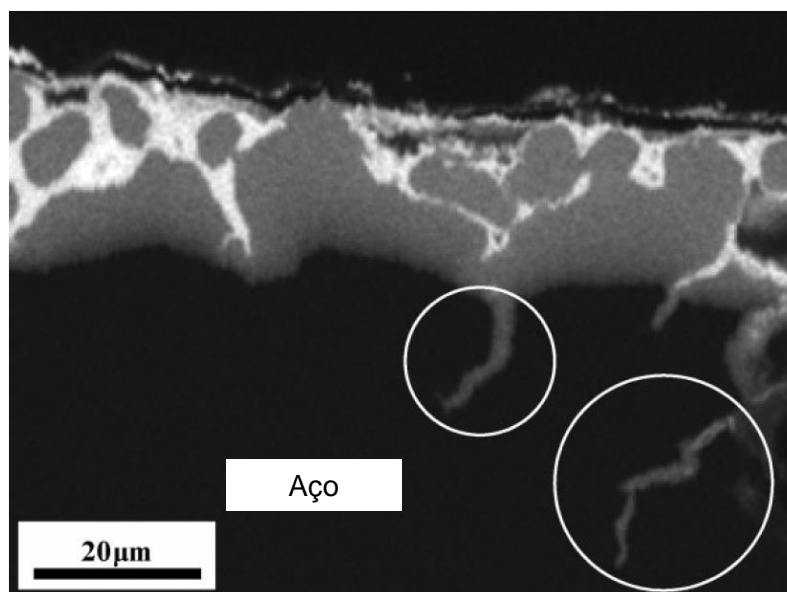


Figura 3.24 – Micrografias de seção do revestimento GA após a estampagem a quente, mostrando a penetração de Zn em seus contornos de grãos e a formação das trincas (FAN e DE COOMAN, 2012).

A LME ocorre quando os dois metais, sólido e líquido, apresentam baixa solubilidade entre si, fazendo com que não sejam formados compostos intermetálicos. Para os materiais galvanizados, quando a temperatura ultrapassa a temperatura peritética da liga Fe-Zn, de 782°C, ocorre a formação da solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn) e inicia a fusão de parte do revestimento de Zn, figura 3.25. Durante a

etapa de tratamento térmico de austenitização na estampagem a quente, com variação de temperatura entre 850°C e 950°C, o Zn líquido presente no revestimento apresenta baixa solubilidade no aço com microestrutura austenítica (LEE *et al.*, 2012). Essa baixa solubilidade faz com que não haja formação de compostos intermetálicos e que o Zn líquido remanescente penetre nos contornos de grãos. O Zn líquido presente nos contornos de grãos é responsável pela decoesão dos grãos e por fragilizá-los, expondo essas regiões à superfície. Esse efeito facilita a ocorrência e propagação de trincas através dos contornos de grãos para o interior da espessura do substrato durante o processo de estampagem (BEAL *et al.*, 2012). O efeito de ocorrência de LME é mostrado conforme o esquema da figura 3.26.

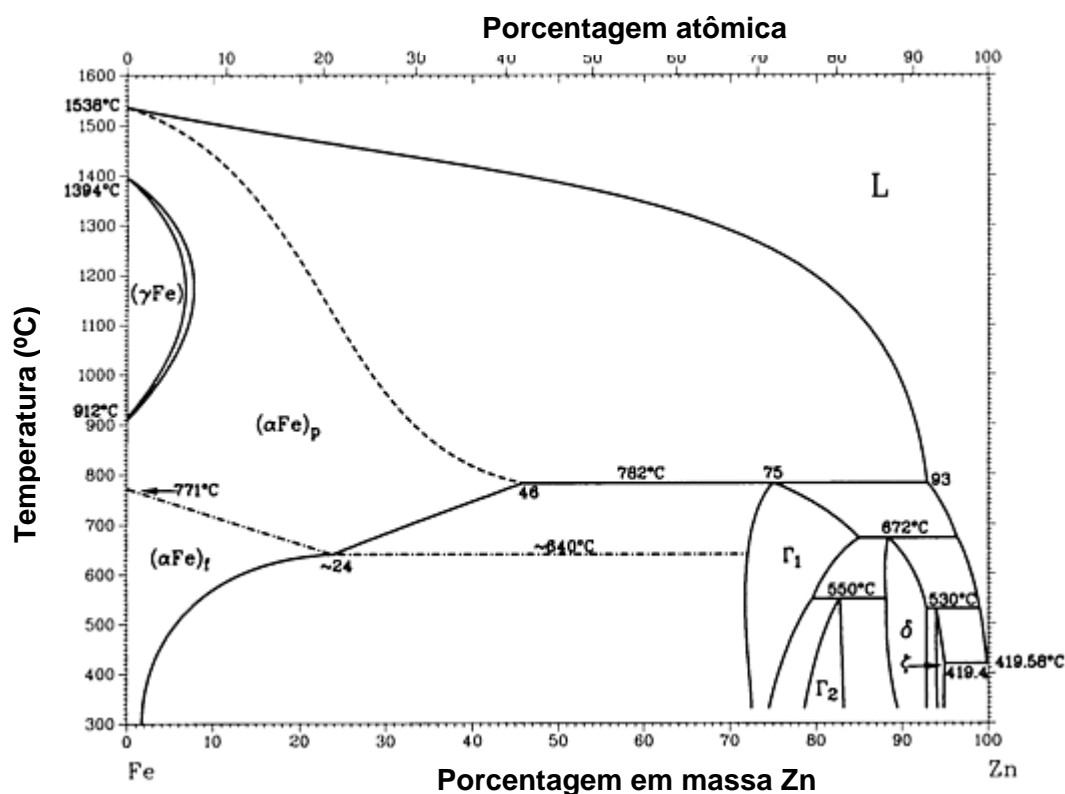


Figura 3.25 – Diagrama binário Fe-Zn completo (ASM INTERNATIONAL, 2004).

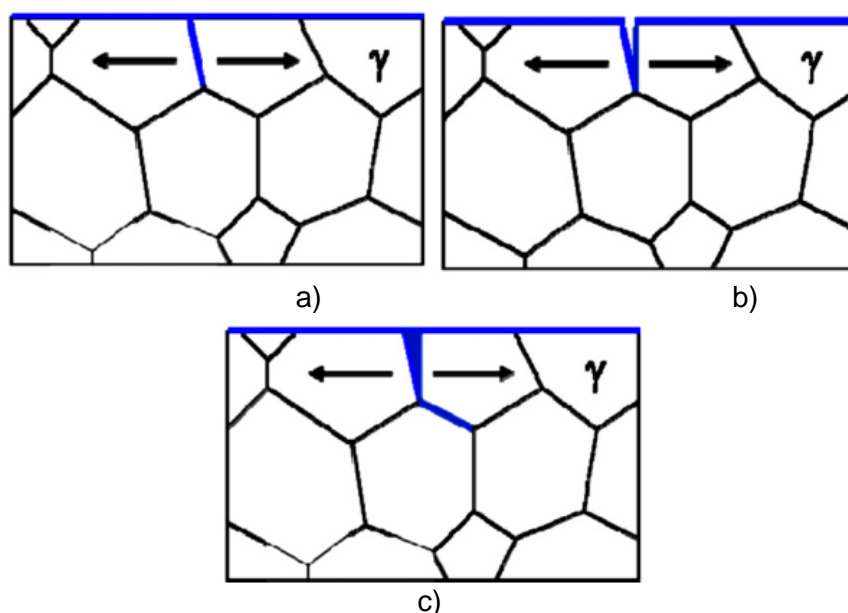


Figura 3.26 – Esquema mostrando a penetração de Zn líquido nos contornos de grãos durante o tratamento de austenitização (BEAL *et al.*, 2012).

O LME ocorre em uma faixa de temperatura determinada, sendo geralmente próxima a temperatura de fusão de uma fase Fe-Zn que irá induzir as trincas. Além disso, a sua ocorrência é fortemente dependente da taxa de tensão aplicada e alongamento que o material é exposto (BEAL *et al.*, 2012).

Conforme FAN e DE COOMAN (2012) e LEE *et al.* (2012) mostraram, várias propostas para se minimizar a ocorrência de LME no substrato metálico encontram-se discutidas na literatura, porém, ainda não há um consenso sobre qual delas apresenta o melhor resultado. Uma delas é a realização do tratamento térmico para estampagem a quente com a temperatura abaixo da peritética. Como exemplo, ao se realizar o processo de estampagem a quente a uma temperatura próxima a 780°C, o líquido presente após a formação de  $\alpha$ -Fe(Zn) se precipita como a fase  $\Gamma_1$ , não ocorrendo a penetração induzida de Zn nos contornos de grãos e o aço permanece apresentando uma boa ductilidade. Porém, a fase  $\Gamma_1$  é bastante frágil e poderá ocorrer seu rompimento durante o processo de estampagem. Entretanto, seu rompimento não proporcionará perdas para as propriedades do revestimento e proteção catódica do aço (LEE *et al.*, 2012). Ressalva-se para essa solução que, pelo tratamento térmico ser realizado em temperatura próxima a de  $AC_1$  desse aço, 720°C, a microestrutura do substrato não se transforma completamente em martensita. Essa observação pode apresentar uma limitação para a utilização dessa solução apresentada.

Uma segunda possibilidade, também observada por FADERL (2009), mostra que quanto maior a presença de Zn no revestimento, menor é a temperatura da transformação peritética. Considerando um aço que apresenta uma maior quantidade de fase rica em Zn, sua temperatura peritética passará a ocorrer em torno de 530°C, sendo possível a realização do processo de estampagem abaixo desta temperatura. Contudo, em termos do substrato, não há a ocorrência da austenitização do aço e, conseqüentemente, não há a formação de martensita durante a estampagem. Com isso, apesar de ser viável didaticamente para o revestimento, essa condição não é aplicável industrialmente por não apresentar um produto final com as propriedades mecânicas desejadas.

Variações nos parâmetros de processo durante o tratamento térmico de austenitização também podem ser benéficas para se minimizar a ocorrência de LME. Como exemplo, considerando a exposição do material galvanizado a um tratamento térmico com temperaturas e tempos maiores que os valores típicos utilizados, temperaturas entre 850°C e 950°C e tempo de 4 min, ocorrerá um aumento da taxa de difusão do Fe do substrato para o revestimento, formando assim uma camada totalmente de fase  $\alpha$ -Fe(Zn). As trincas formadas na superfície desse revestimento durante o processo de estampagem são absorvidas por essa camada ( $\alpha$ -Fe(Zn)) e não se propagam para o substrato.

A curva tensão-deformação, em função da temperatura e tempo de tratamento térmico, de materiais 22MnB5 pode ser observada na figura 3.27 (FAN e DE COOMAN, 2012). Essas curvas mostram os resultados de ensaios de tração realizados a quente em aço 22MnB5, com e sem revestimento, tratados termicamente com temperaturas de 700°C e 850°C, e tempos de exposição de 4 min. Foi mostrada, também, a curva para um aço 22MnB5 tratado termicamente com 850°C e exposição de 20 min. Além disso, um aço IF, com e sem revestimento, foi submetido ao tratamento térmico com 850°C para se comparar o efeito do substrato na ocorrência de LME (FAN e DE COOMAN, 2012).

FAN e DE COOMAN (2012) observaram a ocorrência de LME nas duas qualidades de aço revestidas, 22MnB5 e IF, tratadas termicamente com 850°C, a ocorrência de LME para esses materiais foi associada à temperatura do ensaio maior que a

peritética do Zn, favorecendo a formação da fase líquida no revestimento. O fato de não haver LME nessas mesmas qualidades de aço sem revestimento, tratadas termicamente na mesma condição dos materiais com revestimento, corrobora com percepção da influência do revestimento na geração das trincas. Porém, a utilização de um tempo de tratamento térmico maior, 20 min, suprimiu a ocorrência de LME. Para os ensaios de tração a quente realizados com temperatura menor, 700°C, o aço 22MnB5 com e sem revestimento apresentou boa ductilidade, até 40% de deformação, e resistência mecânica maior, além de não ser presenciada a ocorrência de LME.

O efeito do tempo de tratamento térmico nas propriedades mecânicas do aço 22MnB5 foi observado, também, por LEE *et al.* (2012), conforme mostrado na figura 3.28. Essas observações sugerem que fatores como a temperatura e o tempo de tratamento térmico de austenitização podem ser considerados como possíveis alternativas para a não ocorrência ou minimização de LME.

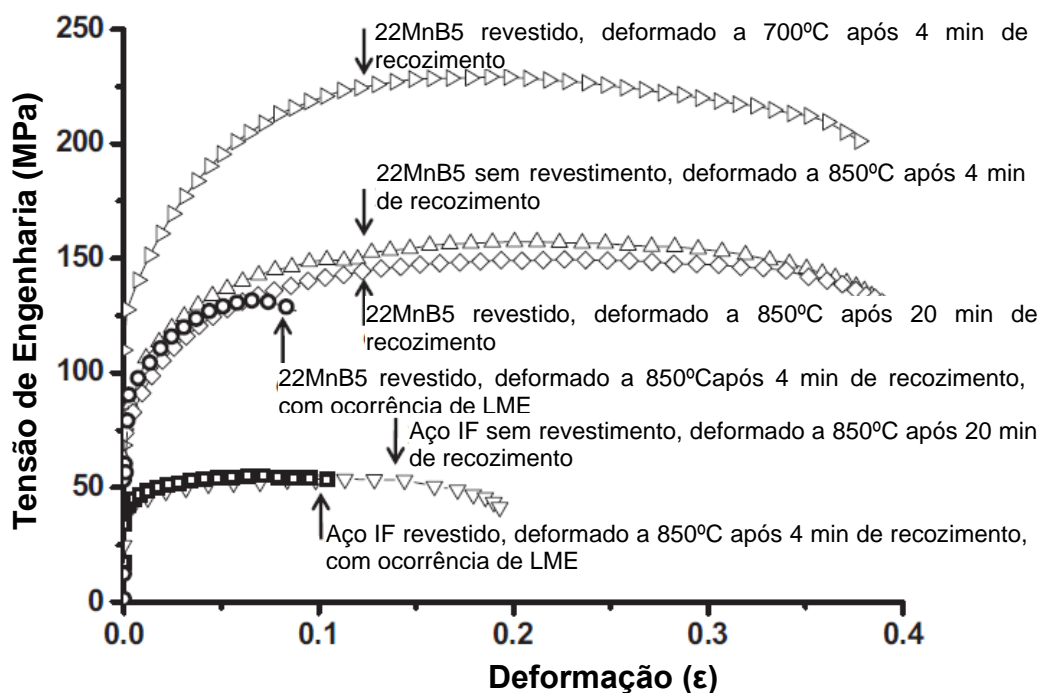


Figura 3.27 – Comportamento mecânico de aços 22MnB5 com e sem revestimento, tratados com diferentes tempos e temperaturas de encharque durante o tratamento de austenitização (FAN e DE COOMAN, 2012).

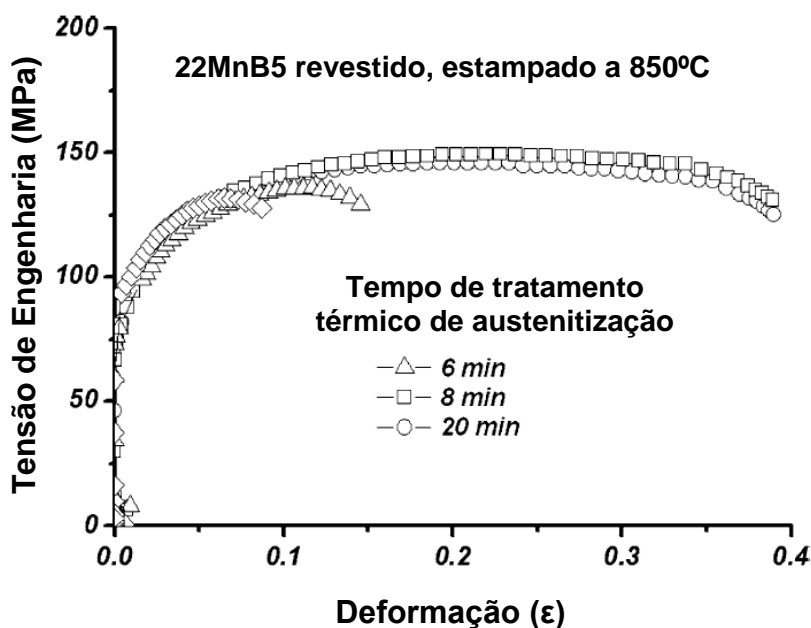


Figura 3.28 – Comportamento mecânico de aços 22MnB5 revestidos, tratados com diferentes tempos de encharque durante o tratamento de austenitização (FAN e DE COOMAN, 2012).

Segundo DRILLET *et al.* (2012), as trincas que ocorrem nos materiais estampados a quente possuem duas denominações, dependendo de suas dimensões, sendo a macrotrinca e microtrinca. Para DRILLET *et al.* (2012), as LME, devido seu mecanismo de formação e dimensões, podem ser consideradas macrotrincas. Já as trincas formadas a partir da fricção entre a superfície do revestimento e as ferramentas de estampagem em altas temperaturas, ou seja, com uma origem mecânica, estão relacionadas às microtrincas. As microtrincas sempre se iniciam no revestimento e se propagam para o aço. Em alguns casos, a microtrinca pode se propagar através da fina camada ferrítica, localizada logo abaixo do revestimento, atingindo o aço (DRILLET *et al.*, 2012). Porém, a presença da camada de ferrita abaixo do revestimento pode explicar a ocorrência de trincas de menor dimensão nessa região, as microtrincas, pois a ferrita apresenta maior ductilidade que a martensita e absorve a energia de propagação da trinca no substrato, o que a faz embotar. Esse fato interrompe a propagação dessas trincas, formando trincas de menor dimensão. A presença de microtrinca na região ferrítica abaixo do revestimento é observada na figura 3.29.



Figura 3.29 – Microtrincas se propagando no substrato, através da microestrutura ferrítica formada durante o tratamento térmico de austenitização (DRILLET *et al.*, 2012).

A diferença entre macrotrincas e microtrincas pode ser observada na figura 3.30. As macrotrincas ocorrem nas regiões sujeitas ao maior esforço mecânico, geralmente em regiões de curvaturas, enquanto as microtrincas estão sujeitas às regiões de maior estiramento e contato com a ferramenta de estampagem, sendo que geralmente seu tamanho não ultrapassa 12  $\mu\text{m}$  (DRILLET *et al.*, 2012).

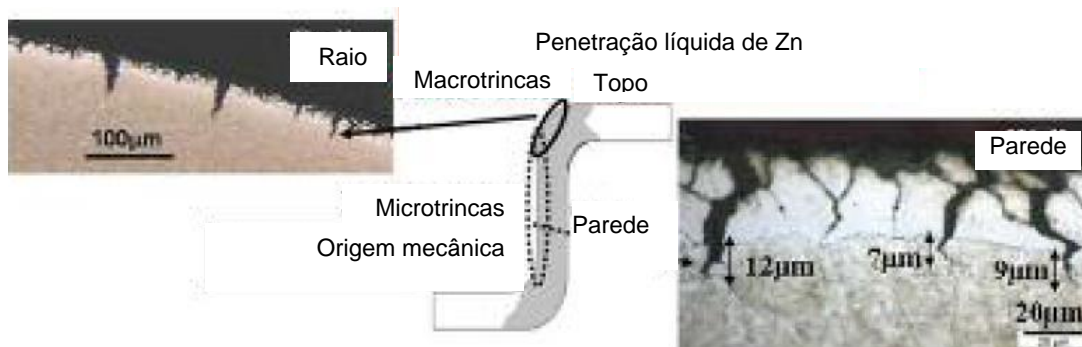
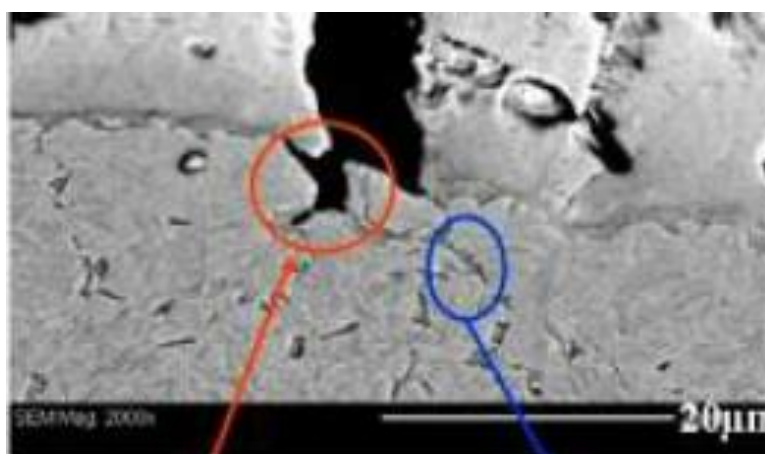


Figura 3.30 – Formação de macro e microtrincas (DRILLET *et al.*, 2012).

A propagação das microtrincas no aço se deve a presença de uma camada com microestrutura ferrítica e/ou bainítica na região de interface revestimento/aço. As microtrincas iniciam sua propagação no revestimento e atravessam essas regiões até as interfaces ferrita ou bainita/martensita. Se as regiões ricas em ferrita e/ou bainita forem finas, a propagação de microtrincas será limitada, menor que 2,0  $\mu\text{m}$  (DRILLET *et al.*, 2012). A microestrutura ferrítica pode ser formada por desajustes operacionais no forno de tratamento térmico de austenitização e/ou taxa de resfriamento na estampagem, além de uma possível descarbonetação pré-existente

na superfície do aço. A bainita pode ser formada em função da deformação sofrida pelo material, pois a taxa de resfriamento crítica para a formação de martensita é elevada à medida que se aumenta a deformação do material. DRILLET *et al.* (2012) observaram que a taxa de resfriamento crítica para a têmpera do material sem deformação é de 27°C/s, enquanto que com 10% de deformação a taxa passou para 50°C/s. Na figura 3.31 é mostrado um exemplo da propagação de trincas em regiões de interface ferrita/bainita.



Microtrincas propagadas em regiões com bainita e ferrita

Figura 3.31 – Microtrincas se propagando através de uma região de ferrita e bainita (DRILLET *et al.*, 2012).

Devido a sua origem ser de natureza mecânica, uma das maneiras de se minimizar ou evitar a ocorrência de microtrincas é reduzir o coeficiente de atrito entre a superfície do revestimento e a ferramenta de estampagem. É conhecido que um coeficiente de atrito inadequado entre as partes pode aumentar o nível de tensão sobre o revestimento, especialmente a tensão de cisalhamento, induzindo o surgimento das trincas (DRILLET *et al.*, 2012).

Para diminuir esse coeficiente de atrito é interessante a utilização de lubrificantes entre a superfície do revestimento e as ferramentas de estampagem, como por exemplo, a utilização de óleos lubrificantes para utilização em temperaturas elevadas. DRILLET *et al.* (2012) evidenciaram o bom desempenho dos óleos lubrificantes em relação a um revestimento sem pós-tratamento e outro com revestimento orgânico, através dos resultados obtidos em experiências realizadas, conforme mostrados na figura 3.32.

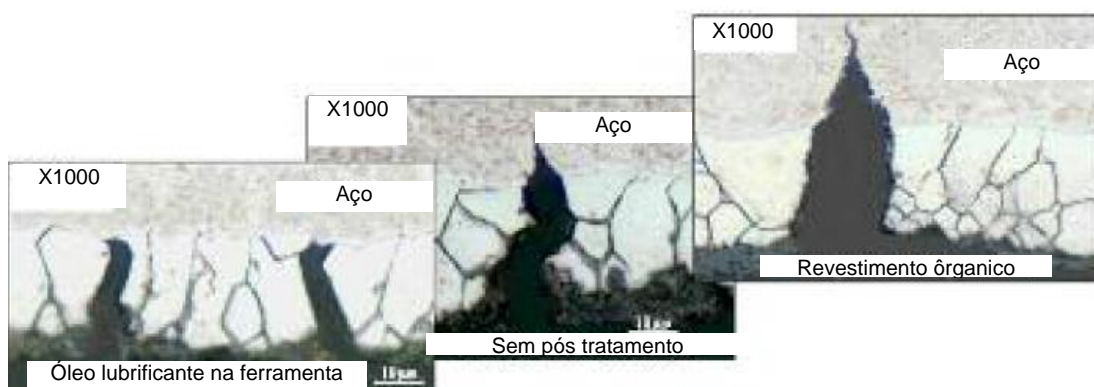


Figura 3.32 – Efeito de diferentes pós-tratamento na propagação das microtrincas (DRILLET *et al.*, 2012).

A outra maneira de se minimizar as microtrincas é reduzir o seus sítios de propagação. Para isto, é interessante reduzir a formação de ferrita e bainita durante a estampagem do material. Segundo DRILLET *et al.* (2012) e NISHIBATA e KOJIMA (2013), a maneira ideal para reduzir a formação de ferrita e bainita é controlar as taxas de resfriamento do material, além de aumentar o tamanho de grão austenítico durante o tratamento térmico, o que proporciona uma boa temperabilidade, apesar de esse meio não ser fácil, ao se considerar uma linha de estampagem a quente industrial. Além disso, a redução do tempo de transferência do material do forno para a matriz de estampagem proporciona uma menor perda de temperatura, favorecendo a ocorrência de uma taxa de resfriamento maior e, conseqüentemente, menor formação de ferrita e bainita.

## 4. METODOLOGIA

Na presente metodologia serão descritos os aspectos relativos aos materiais e ensaios utilizados para se determinar os fenômenos que ocorrem na transformação do revestimento GA durante o tratamento térmico de austenitização para aplicação em estampagem a quente. Os efeitos desse tratamento térmico nas características do novo revestimento e na qualidade do substrato de aço, particularmente em relação à formação de trincas, foram também avaliados.

A metodologia consistiu, basicamente, em duas etapas. A primeira etapa consistiu em determinar o efeito do tratamento térmico de austenitização na qualidade do revestimento e do aço, por meio de amostras industriais tratadas termicamente em laboratório, com três condições de aportes térmicos diferentes, seguidos de têmpera em água e conformação em prensa de estampagem a quente piloto. Ao longo de todos os ciclos térmicos foram realizadas interrupções periódicas do processo, seguidas de têmpera em água, de maneira a determinar a evolução microestrutural do revestimento e do aço e, portanto, suas qualidades momentâneas. Os ciclos térmicos completos, sem interrupção, foram realizados por 245 s e os corpos de prova foram estampados a quente na prensa piloto.

A segunda etapa consistiu em avaliar a influência dos ciclos de galvannealing na qualidade final do revestimento e do aço estampados a quente, avaliando-se amostras industriais produzidas com três temperaturas de aquecimento indutivo (IH) diferentes. Essas amostras foram tratadas termicamente em escala piloto, por 245 s, seguidas de conformação em prensa de estampagem a quente piloto e da utilização de técnicas de caracterização para avaliar a ocorrência de defeitos no revestimento e no aço.

### 4.1. Material Utilizado

Para a realização dos testes experimentais foram utilizadas amostras industriais de aço 22MnB5, com revestimento GA e espessura de 1,80 mm, cuja faixa de composição química típica é mostrada na tabela 4.1. Essas amostras foram produzidas na linha de galvanização contínua por imersão a quente (CGL), da Unigal Usiminas, com o tratamento de galvannealing utilizando as seguintes

temperaturas de IH: 560°C, 585°C (com e sem encharque posterior máximo de 35 s) e 600°C.

Tabela 4.1 – Composição química típica do aço 22MnB5-GA utilizado no estudo (WORLDWIDE ENGINEERING STANDARDS, 2016).

Aço	Composição Química (% em massa)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	B	Cr	Ti
22MnB5	0,19 a 0,24	≤0,50	1,10 a 1,50	≤0,030	≤0,005	≥0,010	0,004 a 0,005	≤0,35	0,020 a 0,055

Essas condições de *galvannealing* foram escolhidas por serem próximas das praticadas industrialmente para aços de elevada resistência e para se avaliar o efeito do aporte de calor durante a formação do revestimento GA, especificamente, na proporção inicial da fase  $\Gamma$ . Sabe-se que a utilização de temperaturas mais elevadas de IH, assim como a utilização de encharque posterior ao IH, favorece a formação de um revestimento com maior proporção de fase  $\Gamma$  e menor de  $\zeta$  (BARBOSA e BUONO, 2010; FANG *et al.*, 2016). Com isso, foi avaliada a suposição inicial que a utilização de um revestimento com maior proporção de fase  $\Gamma$  favoreça a formação de solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn) e, conseqüentemente, maior proteção à penetração de Zn líquido nos contornos de grão.

## 4.2. Mecanismo de Transformação do Revestimento GA ao Longo do Processo de Estampagem a Quente

### 4.2.1. Avaliação do mecanismo de transformação do revestimento GA no tratamento térmico de austenitização

A influência do tratamento térmico de austenitização na qualidade e microestrutura da camada de revestimento e do substrato foi avaliada utilizando um forno tipo mufla, conforme mostrado na figura 4.1. Para esses ensaios foram utilizadas as amostras de aço 22MnB5 produzidas com IH de 585°C e encharque máximo de 35 s posterior ao aquecimento indutivo. A escolha dessa amostra para o ensaio ocorreu por seu revestimento apresentar um teor de Fe mais elevado em relação às demais amostras e, com isso, maior proporção de fases ricas em Fe nos instantes iniciais do tratamento térmico. A amostra foi submetida a três condições de ciclos térmicos de austenitização, com temperaturas finais de tratamento térmico e taxas iniciais de aquecimento distintas.



Figura 4.1 – Forno tipo mufla a ser utilizado para os tratamentos térmicos de austenitização no estudo.

Os ciclos de austenitização foram realizados controlando as taxas de aquecimento iniciais, até 530°C, e as temperaturas finais do forno de tratamento térmico, objetivando as seguintes condições:

- a) BAT: ciclo de baixo aporte térmico (11,0°C/s e 900°C)
- b) ATI: ciclo de aporte térmico intermediário (12,5°C/s e 910°C)
- c) ATE: ciclo de aporte térmico elevado (15,0°C/s e 930°C)

O conhecimento do efeito da taxa de aquecimento da etapa inicial é de grande importância, pois a utilização de taxa de aquecimento desajustada afeta a eficiência do processo difusional de Fe do substrato para o revestimento, fazendo com que haja perda de qualidade do produto estampado a quente e ocorrência de defeitos superficiais.

Para avaliar a evolução microestrutural do revestimento e a interação existente entre o revestimento e o substrato foram realizadas interrupções durante os tratamentos térmicos de austenitização, em intervalos entre 15 s e 20 s, seguidas de resfriamento brusco das amostras até a temperatura ambiente em água, com taxas de resfriamento de até 110°C/s, para as três condições de ciclos térmicos.

Destaca-se que, com a interrupção dos ciclos de austenitização e o resfriamento brusco (taxa de até 110°C/s), o tempo total de processamento das amostras foi muito próximo ao praticado até o de interrupção do tratamento térmico. Além disso, como as amostras serão submetidas à mesma condição de resfriamento, a cada incremento de tempo, foi considerado que não há influência significativa da metodologia aplicada nos resultados de evolução microestrutural do revestimento.

O tempo total de tratamento térmico para cada ciclo foi de, aproximadamente, 245 s. Esse tempo de tratamento térmico é equivalente aos praticados, normalmente, em fornos industriais para o material 22MnB5-GA. Para o controle do perfil térmico das amostras no forno e durante a têmpera ou conformação, foram utilizados termopares tipo K. As curvas típicas de variação de temperatura obtidas pelos termopares acoplados nas amostras durante os tratamentos térmicos são mostradas na figura 4.2.

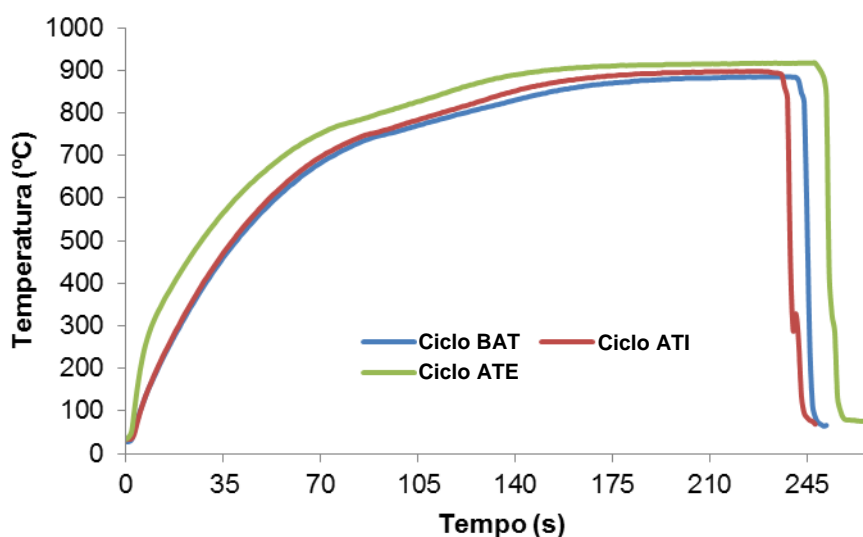


Figura 4.2 – Perfis de temperatura medidos nas amostras durante tratamento de austenitização em escala piloto.

#### 4.2.2. Avaliação da influência da temperatura de *induction heater* (IH) durante o processo de estampagem a quente

A influência do tratamento de *galvannealing* na qualidade da camada de revestimento GA, após a estampagem a quente, foi avaliada utilizando as amostras de aço 22MnB5-GA processadas com diferentes ciclos de *galvannealing*, ou seja, temperaturas de IH.

Essas amostras foram submetidas ao tratamento de austenitização, utilizando as três condições de ciclos térmicos (BAT, ATI e EAT), durante o período de 245 s. O controle de temperatura foi realizado através de termopares, na região próxima a borda das amostras.

Após os tratamentos de austenitização, as amostras foram conduzidas imediatamente para a prensa de estampagem a quente piloto, com matriz e molde refrigerados a água, para a realização do processo de conformação. O tempo de transferência da amostra para a prensa, realizada manualmente, foi de aproximadamente 5,0 s. A disposição dos equipamentos, conforme mostrada na figura 4.3, permitiu maior agilidade e a obtenção desse tempo de transferência.



Figura 4.3 – Prensa com matriz e molde refrigerados a água utilizada para o processo de estampagem a quente piloto.

Para analisar as regiões de estampagem severa, foram retiradas amostras dos locais de dobramento, com raio de 90°, e de estiramento. O perfil esquemático das

peças após a quente, assim como os locais onde foram realizadas as análises, é mostrado na figura 4.4.

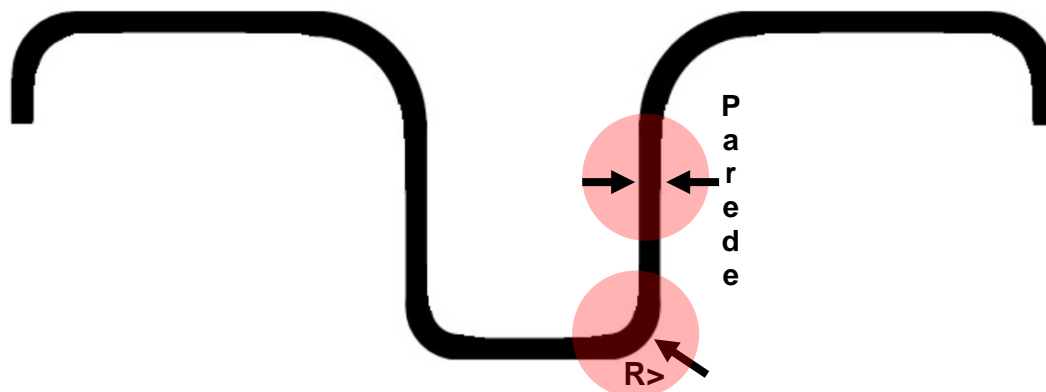


Figura 4.4 – Esquema para coleta das amostras após o processo de estampagem a quente na prensa piloto.

O aspecto macroscópico típico de amostras após o processo de estampagem a quente piloto, é ilustrado na figura 4.5.

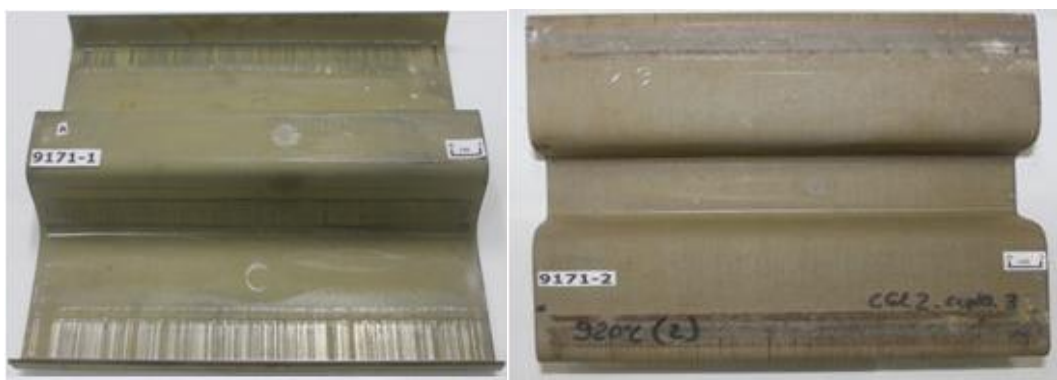


Figura 4.5 – Macrografia de aspecto de amostras após o processo de estampagem a quente na prensa piloto.

### 4.2.3. Análises realizadas

As amostras obtidas nas etapas de resfriamento em água e conformação na prensa de estampagem a quente piloto foram encaminhadas para de análises de caracterização laboratoriais, a fim de se verificar a morfologia, microestrutura e constituição química do revestimento, além da qualidade microestrutural e presença de trincas no substrato, conforme mostrado na tabela 4.2. Foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de raios X por dispersão de energia acoplada (MEV/EDS) para avaliar a morfologia e constituição química da superfície e seção dos revestimentos produzidos (presença de óxidos e intermetálicos no revestimento). Para tal, as seções de todas as amostras foram analisadas após terem sido atacadas com soluções de nital diluída (4% $\text{HNO}_3$ +álcool) para revelar a microestrutura do revestimento, ou seja, as camadas de fases Fe-Zn e de picral ((4% $\text{HNO}_3$ +álcool)+ (4%  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ +álcool)) para revelar a microestrutura do substrato.

A quantificação dos elementos Fe e Zn distribuídos na seção da camada de revestimento para a identificação das fases que os compõe foi determinada via análise de MEV/EDS/*Line Scan*. Para essas análises foi realizada uma sequência de medições ao longo da seção transversal a direção de laminação, em regiões representativas das camadas de revestimento, escolhidas previamente e atacadas para revelar as fases Fe-Zn, utilizando espaçamento entre os pontos analisados de 0,5  $\mu\text{m}$  (desde a superfície até a interface com o substrato) e ampliação de imagem de 5.000 vezes. Os perfis concentração de Fe e Zn obtidos pelos resultados de MEV/EDS/*Line Scan*, em conjunto com a análise do diagrama de equilíbrio termodinâmico de fases Fe-Zn, mostrado na figura 3.25, foram utilizados para identificar localmente cada fase Fe-Zn presente no revestimento, a partir da condição desejada. A partir dessa análise foi possível, também, analisar a influência das taxas de aquecimento utilizadas nos ciclos de austenitização na microestrutura do revestimento formada. Para isso, as amostras produzidas pelos três ciclos de austenitização foram analisadas considerando as temperaturas invariantes de equilíbrio termodinâmico 530°C, 550°C, 665°C e 782°C como os principais marcos para essas análises. Esses pontos foram escolhidos por serem as temperaturas invariantes de equilíbrio termodinâmico das fases  $\zeta$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\delta$  e  $\Gamma$ , respectivamente, fazendo com que o conhecimento da formação e comportamento do revestimento

entre esses intervalos seja de extrema importância. Contudo, ressalta-se que, nessas temperaturas, a austenitização da microestrutura do substrato de aço ocorre de maneira parcial. Na figura 4.6 é observado como a curva de austenitização pode influenciar a formação das fases, quando a temperatura de transformação é considerada.

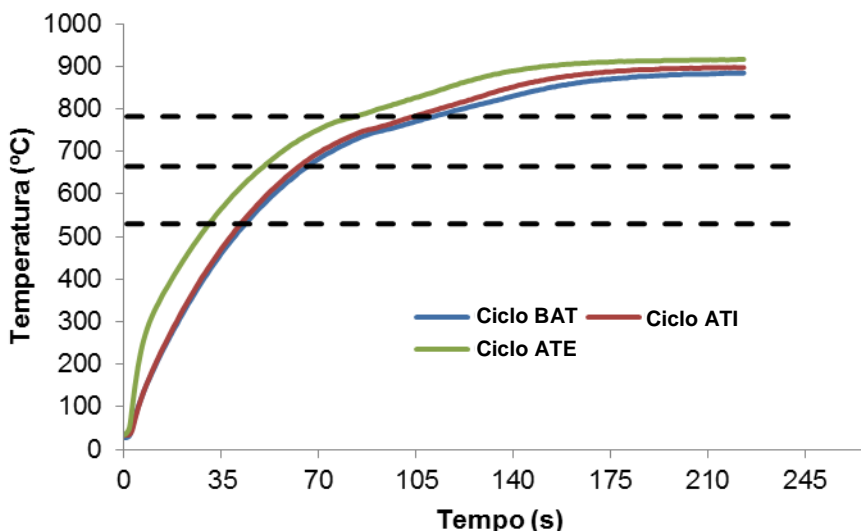


Figura 4.6 – Curvas de temperatura dos tratamentos térmicos no forno de austenitização em escala piloto em relação às temperaturas de formação das fases  $\zeta$ ,  $\delta$ , e  $\Gamma$ .

Para tal, os valores pontuais obtidos nos perfis de composição química foram interpolados no diagrama Fe-Zn para a verificação de quais fases formaram-se na região do revestimento referente ao ponto. A partir desses resultados, a proporção e a espessura das camadas de fases formadas no revestimento foram determinadas. A partir da identificação das fases formadas por esses resultados foi possível, também, utilizar a análise de um *software* de imagens (ImageJ) para se avaliar, quantitativamente, a proporção das fases presentes no revestimento. Para a realização dessas análises, inicialmente foi levada em consideração que a concentração de 28% de Fe (máximo de Fe na fase  $\Gamma$ ) estaria na interseção das curvas de Zn e Fe, representando a interface revestimento/substrato.

A distribuição dos elementos na seção da camada de revestimento foi obtida, também, pela análise de *depth profile* por espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES). Essa técnica utiliza uma região de análise maior,

comparativamente a via MEV/*Line Scan*, fazendo com que, principalmente, os resultados dos perfis de elementos presentes no revestimento e na camada superficial de óxidos sejam mais bem detectados. A metodologia para a análise dos resultados e determinação da distribuição de fases na seção do revestimento foi semelhante à utilizada para a análise via MEV/*Line Scan*.

A presença de trincas e penetração de Zn nos contornos de grãos do substrato foi analisada pelos mapeamentos dos elementos Fe, Zn e Al, via MEV/EDS, realizados na seção de peças conformadas na prensa piloto de estampagem a quente.

A microestrutura do substrato das amostras com e sem estampagem foi analisada via microscopia óptica (MO), a fim de se verificar a transformação de fases no aço e a presença de trincas formadas por LME. Para a avaliação de propriedades mecânicas foi realizado testes de tração uniaxial em corpos de prova das amostras, confeccionados de acordo com a norma da *American Society for Testing and Materials*, ASTM A370 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2017).

Para a determinação da composição química dos revestimentos GA utilizados no estudo foi realizada análise de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). A composição química dos revestimentos das amostras submetidas aos tratamentos térmicos de austenitização foi obtida através da integral dos perfis de MEV/EDS/*Line scan*.

Os resultados das análises de MEV, GDOES e microscopia óptica, juntamente com os resultados de composição química dos revestimentos, possibilitaram entender o mecanismo de transformação do revestimento GA e estabelecer um processo para evitar a ocorrência de defeitos superficiais e trincas com penetração de Zn, que induzem a ocorrência de LME. Esse conhecimento possibilita identificar a melhor condição para a estampagem a quente.

Tabela 4.2 – Técnicas para as análises do revestimento e do substrato em função do ciclo de austenitização e processo de têmpera.

Amostra	Temp. IH	Ciclo de austenitização	Resf. água	Conf. prensa	ICP-OES		Gravimetria	Microscopia ótica (Substrato)	GDOES	MEV (Revestimento)			Dif. de raios X
					C. Quím. revest.	Massa cam. revest.				Morfologia	EDS-Line Scan	EDS-Mapa de elem.	
GA	585°C com ench. 35 s				X	X	X	X	X	X		X	
1	560°C	11°C/s e 900°C		X			X				X		
		12,5°C/s e 910°C		X			X				X		
		15°C/s e 930°C		X			X				X		
2	585°C sem encharque	11°C/s e 900°C		X			X				X		
		12,5°C/s e 910°C		X			X				X		
		15°C/s e 930°C		X			X				X		
3	585°C com encharque de 35 s	11°C/s e 900°C	X				X	X	X	X	X		
		12,5°C/s e 910°C	X				X	X	X	X	X		
		15°C/s e 930°C	X				X	X	X	X	X		
		11°C/s e 900°C		X			X				X		
		12,5°C/s e 910°C		X			X				X		
		15°C/s e 930°C		X			X				X		
4	600°C	11°C/s e 900°C		X			X				X		
		12,5°C/s e 910°C		X			X				X		
		15°C/s e 930°C		X			X				X		

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão discutidos os resultados das análises do aço 22MB5-GA após o tratamento térmico de austenitização, seguidos das etapas de resfriamento brusco em água e conformação em prensa de estampagem a quente piloto refrigerada a água. Serão mostradas a evolução e as características obtidas pelo revestimento ao longo de três ciclos térmicos de austenitização diferentes. Além disso, será discutida a influência da temperatura de *induction heater* (IH) no processo de estampagem a quente e os fatores que afetam a qualidade superficial do revestimento e a formação de trincas induzidas por fragilização por metal líquido (LME) no substrato.

### 5.1. Transformação do Revestimento Durante o Tratamento de Austenitização

#### 5.1.1. Caracterização do aço 22MnB5-GA antes do processo de estampagem a quente

##### Composição química do revestimento através de ICP-OES

Para a etapa de avaliação do mecanismo de transformação do revestimento GA no tratamento térmico de austenitização foi utilizada a amostra industrial processada com a temperatura de IH de 585°C e encharque posterior máximo de 35 s. A utilização do encharque posterior ao IH possibilita avaliar o efeito da aplicação de um maior aporte térmico no revestimento GA, visando alterar a microestrutura e aumentar o teor de Fe. A composição química obtida pelo revestimento produzido através desse tratamento térmico é mostrada na tabela 5.1.

Observa-se pelos resultados que a inserção do encharque após o IH contribui para que o revestimento obtido apresente teor de Fe em torno de 16,6% (em massa). Esse valor, conforme esperado inicialmente, é maior que a faixa de tolerância desejada para um revestimento GA típico, entre 7% e 12%, destinado ao processo de estampagem a frio (BARBOSA e BUONO, 2010).

Tabela 5.1 – Composição química, via ICP-OES (% em massa), da camada de revestimento GA produzido com encharque máximo de 35 s.

Massa de zinco por face ( $\text{g/m}^2$ )	Zn	Fe	Al
88,66	83,1	16,6	0,3

### Caracterização morfológica e química do revestimento

O aspecto morfológico e a constituição química, analisados via MEV/EDS, são mostrados nas figuras 5.1 e 5.2. O maior aporte de calor aplicado produz uma camada espessa de fase  $\Gamma$ , com aproximadamente  $1,70 \mu\text{m}$  de espessura, ou seja, representa 15% da espessura total de camada. Nota-se que, em conjunto com o teor de Fe mais elevado, a maior espessura da camada de fase  $\Gamma$  reflete a influência da etapa de encharque após o IH na formação do revestimento, através da ocorrência de um processo difusional mais intenso de Fe a partir do substrato. Contudo, a superfície do revestimento apresenta aspecto de um revestimento GA típico, formada por de cristais Fe-Zn típicos, não sendo alterada pela utilização do encharque após IH. Embora sejam visíveis as trincas transversais, formadas pela presença de cristais com diferentes estruturas cristalinas, elas não comprometem a integridade do revestimento.

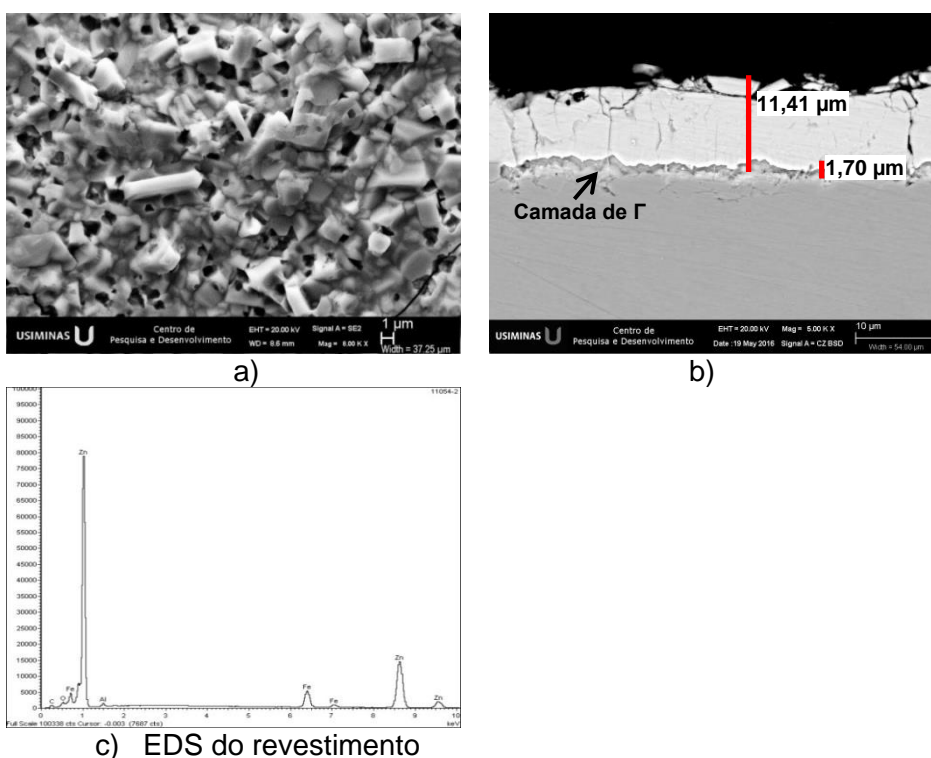


Figura 5.1 – Micrografia da superfície e seção transversal do revestimento GA, produzido com encharque máximo de 35 s, via MEV/EDS.

O resultado de composição química ao longo da seção transversal do revestimento, via MEV/EDS/*Line Scan*, é mostrado na figura 5.2. O objetivo dessa técnica é determinar, quantitativamente, a composição química ao longo de toda a espessura do revestimento. A partir da determinação dessa composição química, em conjunto com a interpolação dos dados no diagrama de equilíbrio Fe-Zn, torna-se possível estimar as fases Fe-Zn presentes nos revestimentos e a espessura média da camada de cada uma, além da proporção entre elas, conforme o procedimento experimental explicitado no capítulo Metodologia. Considerando para os resultados obtidos que a interface revestimento/substrato encontra-se na interseção entre as curvas de Fe e Zn, estima-se que o revestimento é constituído por, além da camada de fase  $\Gamma$ , outra de fases  $\delta$ , presente em maior proporção.

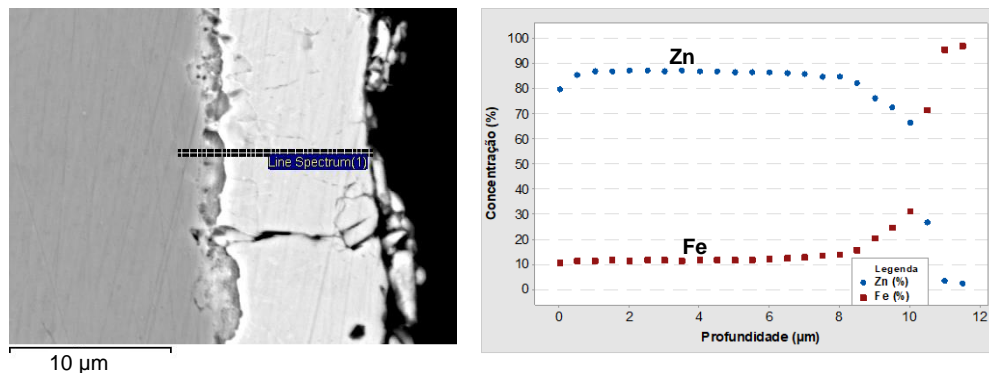
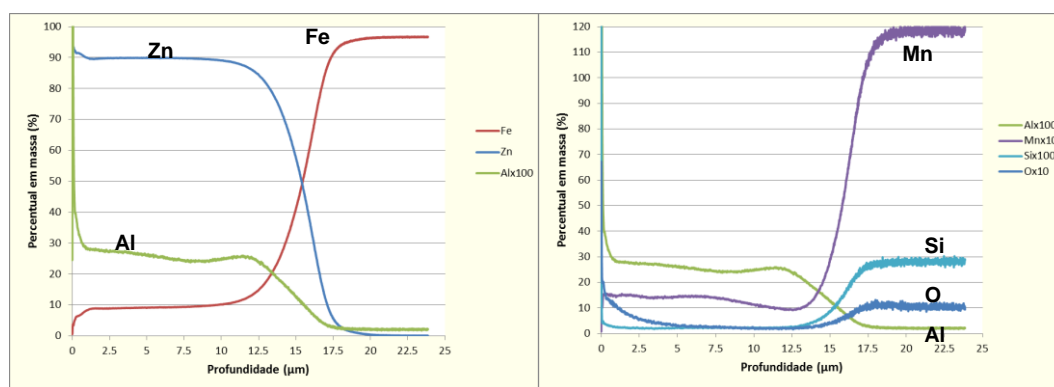


Figura 5.2 – Morfologia e composição química da seção transversal a direção de laminação do revestimento GA, via MEV/EDS/*Line Scan*, produzido com encharque máximo de 35 s.

### Caracterização química do revestimento ao longo da seção através de GDOES

A composição química ao longo da seção transversal do revestimento foi observada, também, via técnica GDOES, com o resultado apresentado na figura 5.3. O perfil de distribuição de elementos ao longo da seção obtido pela técnica GDOES foi semelhante ao obtido por MEV/EDS/*Line Scan*, indicando a mesma formação de camada de fases no revestimento. Contudo, existiram pequenas diferenças nos valores pontuais de composição química entre as duas técnicas de análises utilizadas. Apesar dessas diferenças, o entendimento da formação das camadas de fases no revestimento produzido, em ambas as técnicas, não foi prejudicado.

Diferentemente do resultado obtido pela análise de MEV/EDS/*Line Scan*, a técnica de GDOES apresenta melhor percepção da presença de óxidos na superfície do revestimento. Essa percepção se deve a técnica de GDOES utilizar uma área de análise maior, o que contribui para a melhor detecção de elementos presentes em quantidades residuais na superfície do revestimento. Na superfície foi observada a presença de uma fina camada de óxido, constituído por Al e Zn. Não foram percebidos os elementos Mn e Si na superfície do revestimento GA. A presença de óxidos de Al na superfície do revestimento evidencia que, assim como o Fe, esses elementos se difundem a partir do aço para a superfície com a condição de *galvannealing* utilizada, com aporte térmico mais elevado.



a) Fe, Zn e Al

b) Al, Mn, Si e O

Figura 5.3 – Composição química ao longo da seção do revestimento GA, produzido com encharque máximo de 35 s, via GDOES.

### Caracterização do revestimento via DRX

Apesar de não ter sido observada pelas análises via MEV e GDOES, a presença de cristais de fase  $\zeta$  na superfície do revestimento, mesmo em pequena proporção, foi evidenciada nos resultados de difratometria de raios X (DRX), mostrados na tabela 5.2 e figura 5.4. A presença da fase  $\zeta$  em pequena proporção mostra que a formação de cristais isolados e, portanto, de difícil percepção pelas análises via MEV/EDS e GDOES. Porém, a sua presença foi mais facilmente notada pelos seus efeitos durante o tratamento térmico de austenitização, o que será discutido posteriormente, na etapa de conformação a quente.

Tabela 5.2 – Contagem das fases na camada de revestimento GA, produzido com encharque máximo de 35 s, via DRX

Fases	d (Å)	2θ	Taxa de Contagem (CPS)
Γ	1,222	78,15	1.549
δ	1,279	74,06	6.185
ζ	1,260	75,37	674

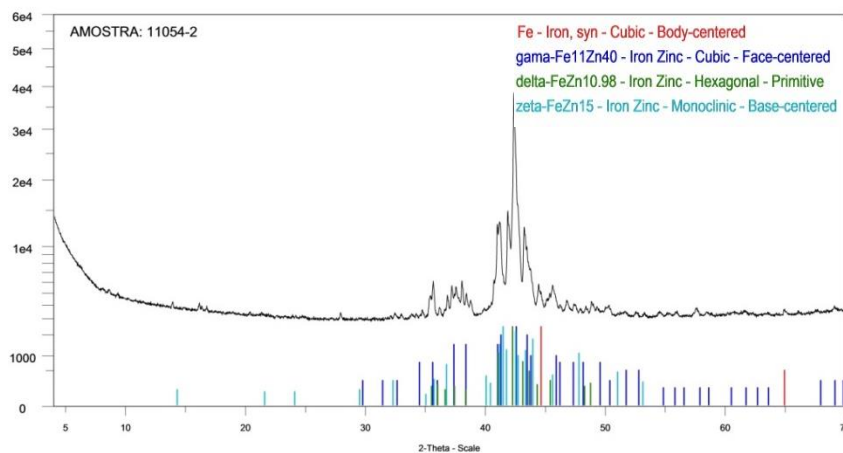


Figura 5.4 – Difratoograma do revestimento GA, produzido com encharque máximo de 35 s, via DRX.

### Caracterização do substrato 22MnB5 através de microscopia ótica

Na figura 5.5 é mostrado o aspecto da microestrutura do aço 22MnB5 recozido, com revestimento GA, utilizado nos testes. A microestrutura do substrato é formada pelos constituintes ferrita proeutetóide, perlita e carbonetos dispersos na matriz.

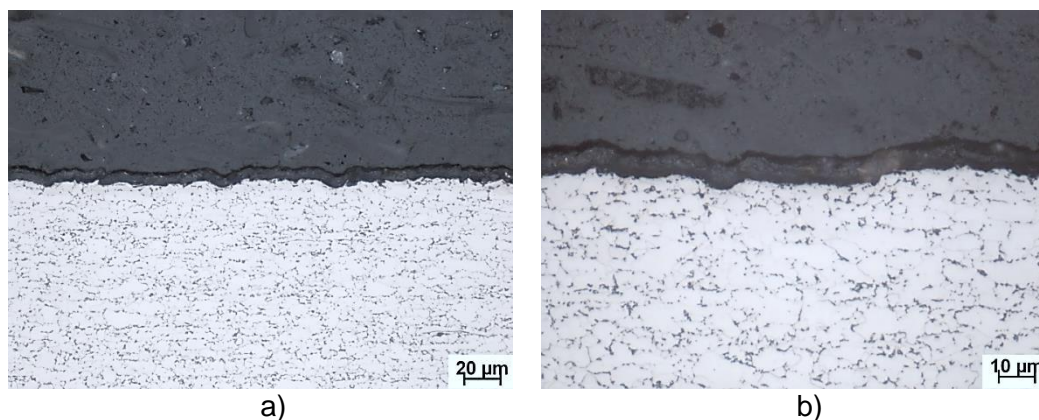


Figura 5.5 – Micrografia do aspecto metalográfico da seção transversal do substrato 22MnB5-GA, utilizado para os testes, via MO.

### Propriedades mecânicas do substrato 22MnB5

Os resultados do ensaio de tração uniaxial realizado no material 22MnB5-GA recozido é mostrado na tabela 5.3. Os valores dos limites de escoamento (LE) e de resistência (LR) obtidos para o material são de 419 MPa e 577 MPa, respectivamente. Observa-se que esses resultados encontram-se em concordância com a faixa de propriedades mecânicas exigida pela norma GMW14400 para materiais recozidos destinados ao processo de estampagem a quente, que é de  $LE \geq 300$  MPa e  $LR \geq 500$  MPa. Além disso, o valor de alongamento total, de 24,3%, encontra-se, também, conforme o exigido pela norma ( $\geq 15\%$ ).

Tabela 5.3 – Propriedades mecânicas do material 22MnB5 recozido, com revestimento GA, obtidos por ensaio de tração uniaxial.

Espessura (mm)	Largura (mm)	LE (MPa)	LR (MPa)	Along. Uniforme (%)	Along. Total (%) BM=25 mm
1,80	6,34	419	577	13,50	24,30

#### 5.1.2. Caracterização do revestimento processado com o ciclo de baixo aporte térmico (BAT)

##### Caracterização morfológica e química do revestimento através de MEV/EDS/Line Scan

Nas figuras 5.6, 5.7 e apêndices A.1 e A.4 são mostrados os aspectos morfológicos e de composição química observados nas seções transversais à direção de laminação da amostra durante a transformação das fases Fe-Zn que constituem o revestimento GA, desde o início do tratamento térmico, a uma taxa de aquecimento inicial de 11,0°C/s, até o seu completo processamento a uma temperatura de, aproximadamente, 900°C. Vale ressaltar que os resultados mostrados consideram um intervalo de 35 s entre as interrupções, de modo a representar o revestimento transformado ao fim de uma etapa em fornos industriais. Contudo, os resultados completos são apresentados nos apêndices.

De acordo com esses resultados, evidencia-se que a transformação dos cristais de fases Fe-Zn presentes no revestimento GA ocorre por etapas e de maneira homogênea, principalmente sob o aspecto da distribuição das novas fases no revestimento, formando camadas com limites bem definidos de ligas Fe-Zn.

Conforme observado também por TAKAHASHI *et al.* (2017), no início do processo, representado pelo período anterior à 55 s, ocorre a transformação das fases já presentes no revestimento através da solubilização do Fe, sendo a fase  $\Gamma$  consumida para a formação de  $\Gamma_1$ . Após esse instante, o crescimento das camadas de fases Fe-Zn, principalmente a fase  $\Gamma$ , ocorre devido ao aumento de intensidade da difusão de Fe para o revestimento, no período entre 55 s e 210 s de tratamento térmico, como mostrado na figura 5.8. No instante 55 s, a temperatura da amostra foi de 606,5°C, ou seja, superior a de formação em equilíbrio das fases  $\delta$  e  $\Gamma_1$ , indicando que a transformação dessas fases em  $\Gamma$  ocorre por ser termodinamicamente favorável. Prosseguindo o tratamento térmico, a intensa difusão de Fe para o revestimento permanece e, ao atingir a temperatura de 745°C, instante 90 s, o revestimento torna-se constituído, quase totalmente, pela camada de fase  $\Gamma$ , apresentando teor total de Fe de 28,2%, mostrado na figura 5.8.

Nesse instante é evidenciada também a formação da camada de solução sólida ferrítica  $\alpha$ -Fe(Zn), favorecida pelo enriquecimento do revestimento em Fe. A evolução da camada de  $\alpha$ -Fe(Zn) formada ocorre de modo heterogêneo, através de dois meios distintos. O primeiro é o crescimento da camada de  $\alpha$ -Fe(Zn) formada próxima à interface revestimento/substrato, no instante 90 s. A segunda é a formação e o crescimento de ilhas globulares de  $\alpha$ -Fe(Zn) na temperatura 806°C, instante 125 s, em várias regiões do revestimento. Com o prosseguimento do tratamento térmico, essas duas frentes evoluem e, após 195 s de tratamento térmico e na temperatura 879°C, se coalescem e formam uma camada única e compacta.

A evolução da camada de  $\alpha$ -Fe(Zn), evidenciada nos resultados, está em concordância com a observada por FAN e DE COOMAN (2012) que notaram que ela é realizada em duas etapas devido a difusão de Fe para o revestimento ocorrer de modo intenso e não homogêneo. Através da curvatura da interface gerada entre as duas fases presentes, eles observaram que esse mecanismo de formação é típico de reações entre meios sólido e líquido. A fase sólida, representada pela solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn), cresce no interior da matriz líquida, fase rica em Zn, sendo que o resultado gerado por essa interação é a formação de regiões com morfologia globular envoltas pela matriz solidificada. A presença da fase líquida formada é observada pela microestrutura do revestimento que, ao se solidificar durante a

têmpera, origina as fases ricas em Zn presentes no revestimento após o tratamento térmico.

Por outro lado, os autores JANIK *et al.* (2016) e KONDRATIUK *et al.* (2011) afirmam que, além da difusão de Fe para o revestimento, há também o processo de interdifusão do Zn para o substrato. Segundo eles, o Zn se difunde durante o tratamento térmico de austenitização para os contornos de grãos austeníticos do aço, formando a camada de  $\alpha$ -Fe(Zn). Segundo JANIK *et al.* (2016), mesmo depois de formada, o Zn se difunde através da camada  $\alpha$ -Fe(Zn), apesar de essa ocorrência ser reduzida a medida que o tratamento térmico progride. Contudo, TAKAHASHI *et al.* (2017) observaram que o processo de interdifusão do Zn para o aço, conhecido como *zincification*, é escarço e pode ser desconsiderado nas análises de transformação do revestimento durante o tratamento térmico de austenitização. De acordo com esses autores, a difusão de Zn em grãos austeníticos para a formação de  $\alpha$ -Fe(Zn) é baixa, não havendo a formação da solução sólida abaixo da interface revestimento/substrato e podendo ser negligenciada nas análises. Além disso, os autores observaram que a difusão de Zn através da camada de  $\alpha$ -Fe(Zn) também é baixa. Essa observação está em concordância com o observado nos resultados obtidos nesse estudo, onde a formação da camada de  $\alpha$ -Fe(Zn) na superfície do substrato é mínima, ocorrendo através do enriquecimento do revestimento em Fe e transformação das fases presentes no revestimento e não pela elevada difusão de Zn para o aço.

Com a formação da camada de solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn), nota-se que essa camada apresenta um efeito de barreira para a penetração de Zn e propagação de trincas, fazendo com que o substrato apresente menor susceptibilidade a ocorrência de trincas por LME a partir de 90 s de processo.

A presença de cavidades entre as regiões globulares de  $\alpha$ -Fe(Zn) observadas na temperatura 806,0°C, instante 125 s, decorre da presença da fase líquida rica em Zn no revestimento. Conforme observado por TAKAHASHI *et al.* (2017), essas cavidades são formadas a partir de regiões que, durante o tratamento térmico, são constituídas por Zn líquido e ao se solidificarem formam áreas ricas em Zn puro. Durante a preparação das amostras com ataque ácido para a revelação das fases

Fe-Zn, essas regiões ricas em Zn são dissolvidas e formam as cavidades observadas.

Observa-se pelas figuras 5.6g e 5.7g que, para temperaturas acima de 882°C, instante 210 s, o revestimento é constituído pela microestrutura observada ao final do tratamento térmico, com a formação de uma camada preponderante de solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn) rica em Fe (aproximadamente 60% de Fe e 40% de Zn) e de uma rica em Zn (em média 30% de Fe e 70% de Zn). Esse resultado está de acordo com o aumento do teor de Fe observado no revestimento, figura 5.8, que apresenta redução em sua intensidade a partir de 210 s. Apesar da estabilização da microestrutura, o teor de Fe máximo observado no revestimento ao final do tratamento térmico é de 60,5%, mostrando que ainda há a possibilidade de transformação da microestrutura obtida através da extrapolação das condições de tempo ou temperatura utilizadas nessa análise. TAKAHASHI *et al.* (2017) evidenciaram em seus experimentos que, para tempos de tratamento térmico acima de 240 s, não foi evidenciada a presença de fase rica em Zn.

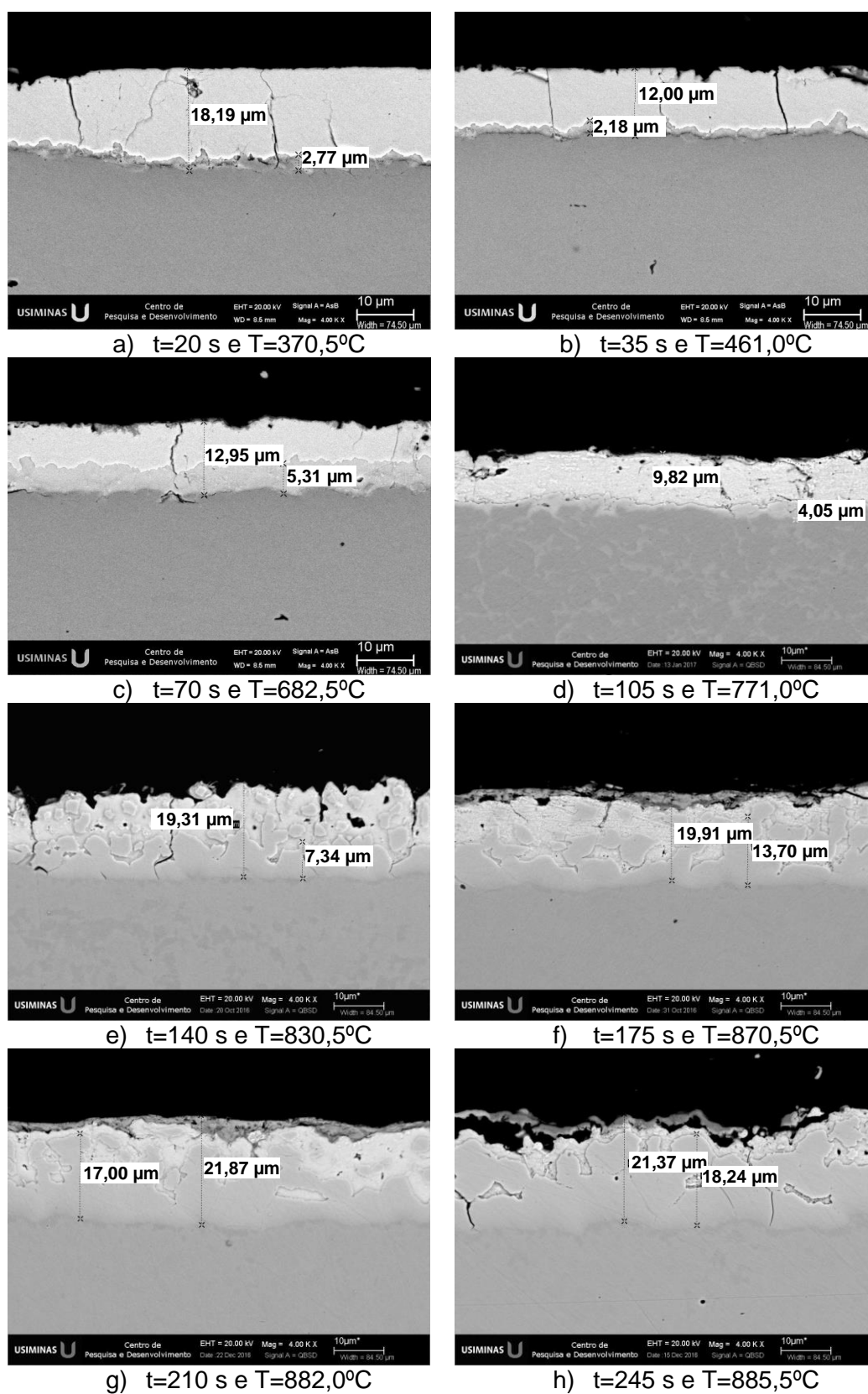


Figura 5.6 – Micrografia da seção transversal à direção de laminação do revestimento das amostras, retiradas em diferentes tempos, durante o processamento do ciclo BAT, via MEV.

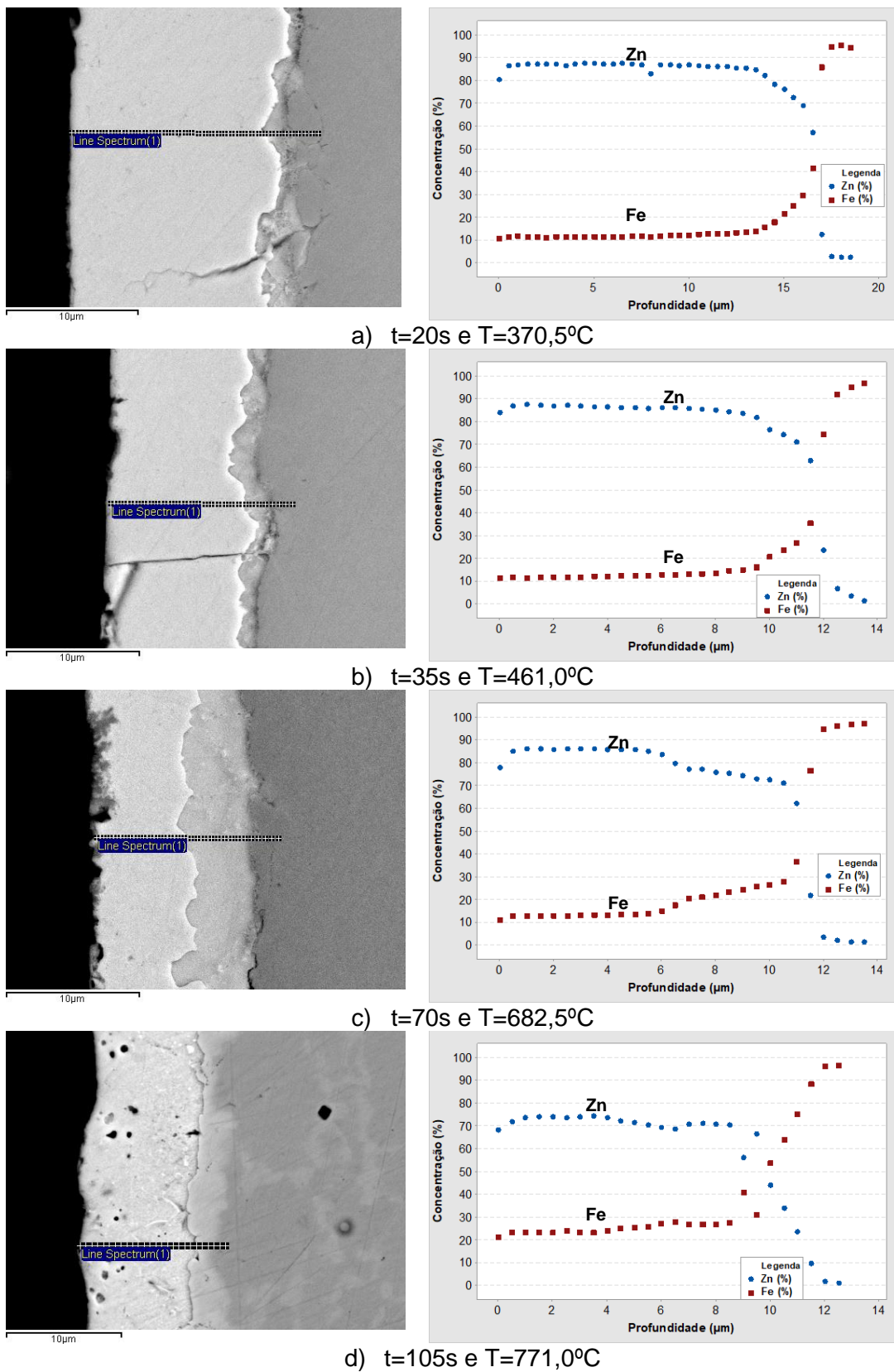


Figura 5.7 – Perfil de concentração média de Fe e Zn ao longo da espessura do revestimento transformado, após diferentes tempos de tratamento térmico utilizando o ciclo BAT, obtido via MEV/EDS/Line scan.

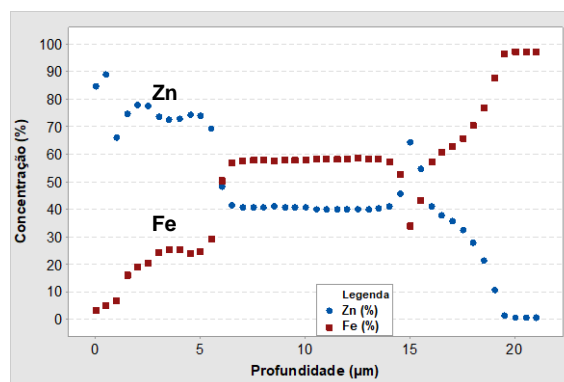
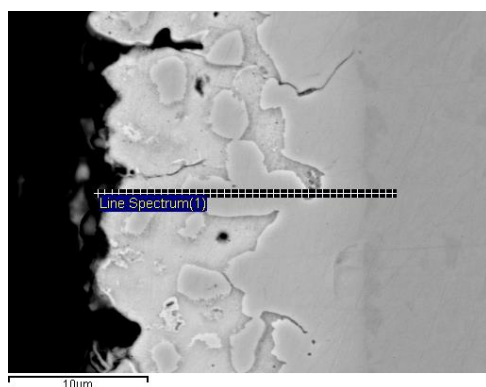
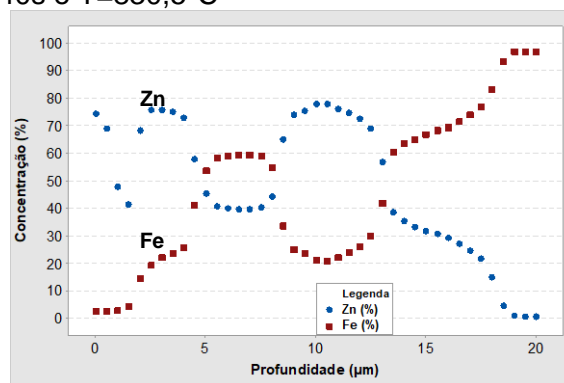
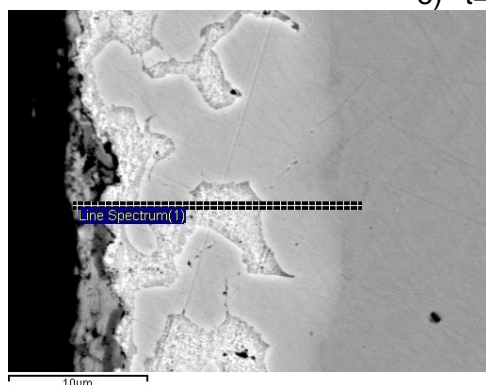
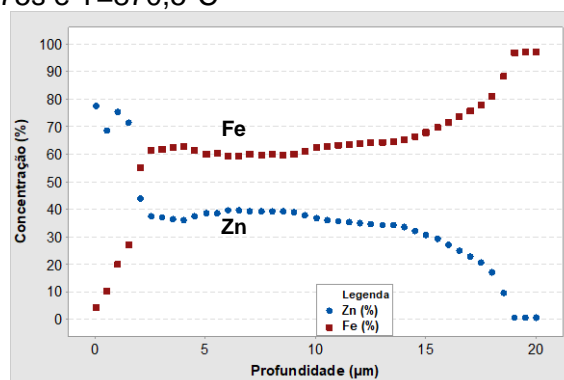
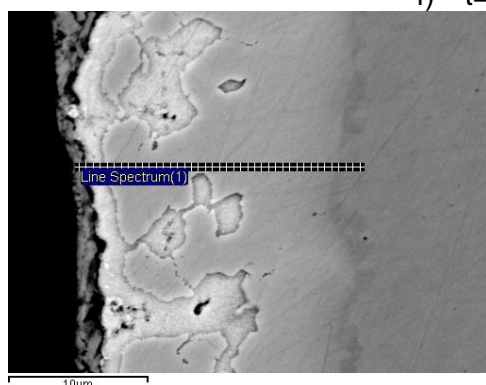
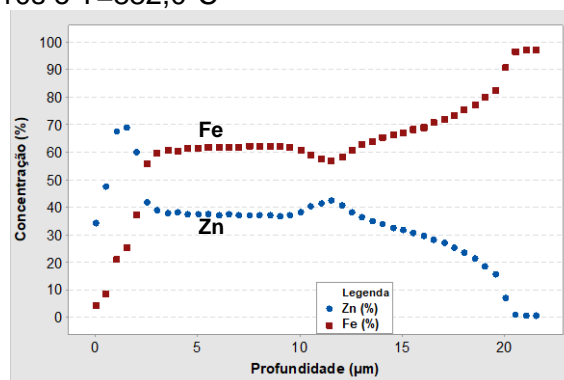
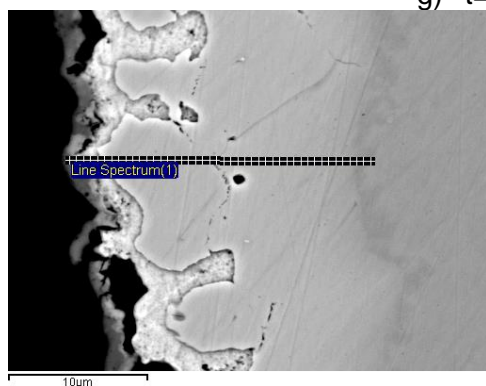
e)  $t=140s$  e  $T=830,5^{\circ}C$ f)  $t=175s$  e  $T=870,5^{\circ}C$ g)  $t=210s$  e  $T=882,0^{\circ}C$ h)  $t=245s$  e  $T=885,5^{\circ}C$ 

Figura 5.7 – Continuação.

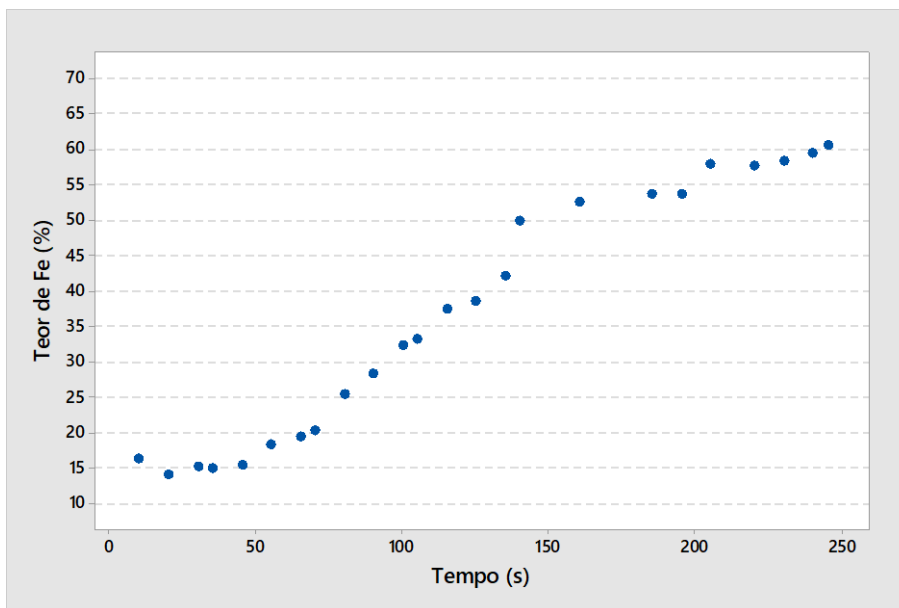


Figura 5.8 – Variação do teor de Fe ao longo do tratamento térmico de austenitização, no ciclo BAT, via MEV/EDS/*Line Scan*.

De acordo com o resultado quantitativo de proporção de fases formadas no revestimento, percebe-se que a quantidade de fase  $\Gamma$  aumenta fortemente no intervalo entre 55 s e 90 s, resultando em um percentual máximo de 82,0%, mostrado na figura 5.9. Após a formação da camada de solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn), a quantidade de fase  $\Gamma$  no revestimento decresce proporcionalmente à esse aumento, de modo constante.

Nota-se que, ao final do tratamento térmico utilizado, o revestimento é constituído por 72% de solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn) e 28% de fase  $\Gamma$ . O aumento da proporção de solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn) está associado ao aumento do processo difusional e enriquecimento do revestimento em Fe, conforme mostrado na figura 5.10.

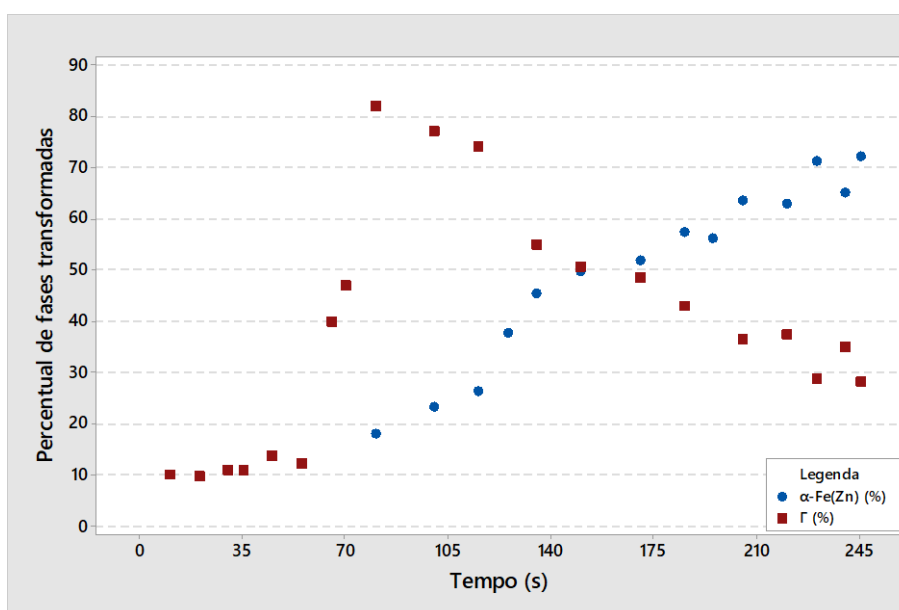


Figura 5.9 – Evolução das fases transformadas no revestimento exposto ao ciclo BAT, via analisador de imagem.

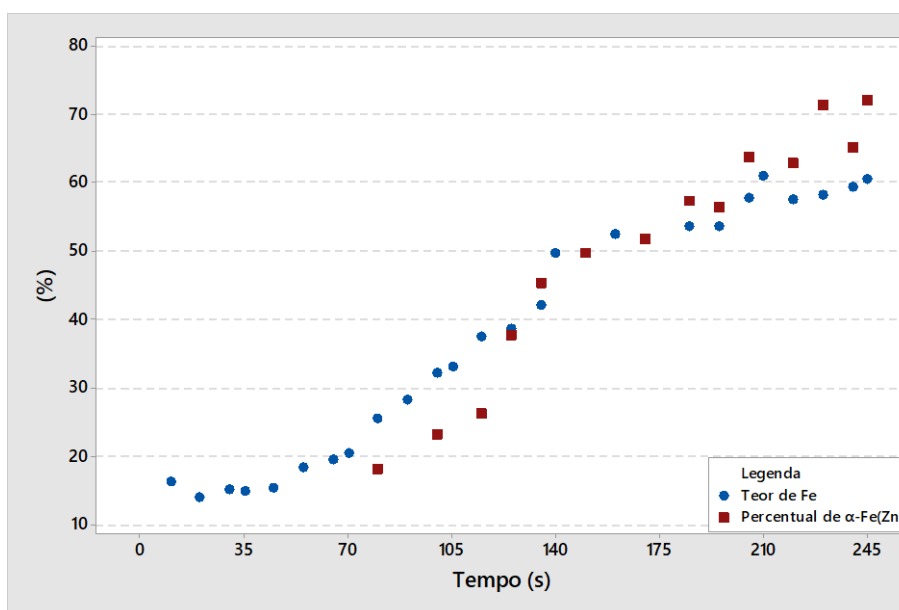


Figura 5.10 – Formação da solução sólida α-Fe(Zn) no revestimento tratado termicamente com o ciclo BAT, via analisador de imagem, em função do enriquecimento do revestimento em Fe.

### **Caracterização morfológica e química da superfície do revestimento via MEV/EDS**

Nas figuras 5.11 e A.7 são mostradas as micrografias e a constituição química da superfície das amostras submetidas ao ciclo de austenitização BAT, via MEV/EDS. Nota-se por esses resultados que a superfície do revestimento apresenta, inicialmente, aspecto e constituição química semelhantes à do revestimento GA sem tratamento térmico, com a presença de cristais de fase Fe-Zn. Esse resultado indica que, apesar do processo difusional de Fe, não há enriquecimento dessas regiões em Fe e, conseqüentemente, transformação de fases. Contudo, ao atingir a temperatura de 745°C, no instante de 90 s, nota-se as primeiras modificações da superfície, com a formação de uma camada de óxido compacta, constituída predominantemente por óxidos de Zn e Al. Esses óxidos apresentam aspecto de pequenas partículas, distribuídas ao longo da superfície. Contudo, na temperatura de 806°C, instante 125 s de tratamento térmico, a morfologia dessas partículas de óxidos de Zn e Al se modifica, apresentando aspecto alveolar e distribuídos pela superfície em forma de *clusters* bem compactos.

Prosseguindo o tratamento térmico até a temperatura de 858,5°C, instante 160 s, há o crescimento e a alteração da composição química da camada de óxido, tornando-se constituída, majoritariamente, por óxidos de Zn e Mn. Observa-se que as partículas de óxidos aumentam de tamanho, formando *clusters* maiores. Nota-se que o crescimento das partículas e dos *clusters* permanece até o fim do tratamento térmico.

A camada de óxido presente na superfície do revestimento ao fim do tratamento térmico apresenta aspecto compacto, constituída por óxidos de Zn e Mn, em maior proporção, e de Al.

A formação da camada de óxidos de Zn e Al compacta, com 90 s de tratamento térmico, possui aspecto tecnológico interessante. Conforme observado em testes e estudos realizados previamente, essa camada superficial de óxidos apresenta efeito de barreira física na superfície do revestimento, evitando a perda de massa por evaporação de Zn, haja visto que os valores das temperaturas finais do processo se aproximam da temperatura de evaporação do Zn, cujo valor é 900°C (BARBOSA *et al.*, 2016). Nota-se que, após a formação dessa camada de óxido, é

possível obter temperaturas próximas ou maior a de evaporação do Zn, oferecendo uma maior flexibilidade operacional do tratamento térmico. Essa observação também está de acordo com o evidenciado por LEE *et al.* (2011) e FAN e DE COOMAN (2012) em seus estudos.

A formação de uma camada de óxido compacta e com boa aderência ao revestimento, como a obtida com a utilização do ciclo térmico BAT, faz com que não haja a necessidade de sua retirada após a estampagem a quente para a sua utilização em processos posteriores, como a pintura de peças. Contudo, IMAI *et al.* (2005) ponderam que camadas de óxidos formadas com espessura muito elevada não apresentam boa aderência à superfície do revestimento, fazendo com que necessitem ser removidas.

FAN e DE COOMAN (2012) observaram que a formação da camada de óxidos pode ser ajustada através de alterações de parâmetros do tratamento térmico. Eles observam que a redução de temperatura e tempo de tratamento térmico reduz a formação da camada desses óxidos. Além disso, essa camada de óxido é fortemente dependente do teor de oxigênio presente na atmosfera do forno.

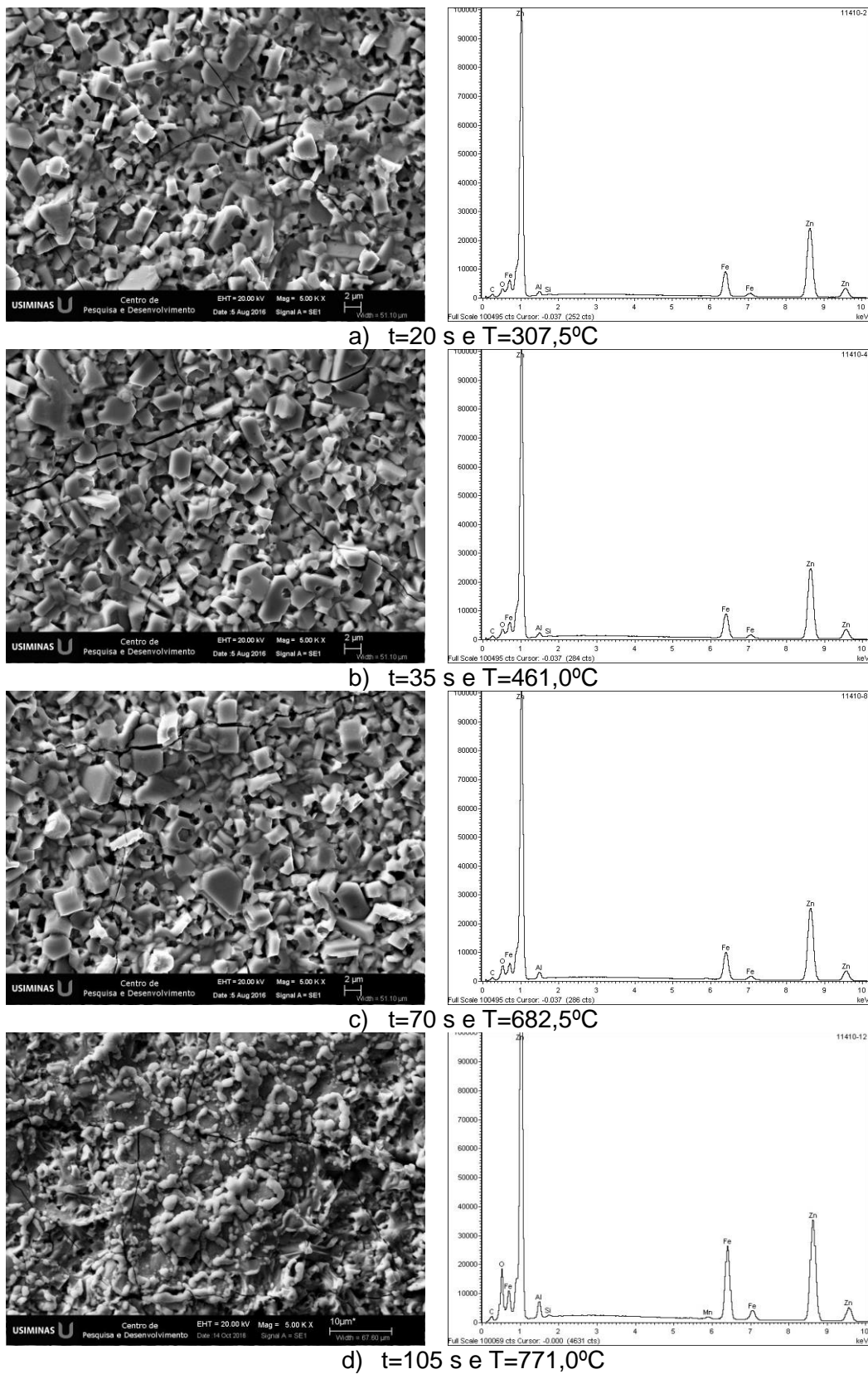


Figura 5.11 – Micrografia da superfície do revestimento das amostras, retiradas em diferentes tempos, durante o processamento do ciclo BAT, via MEV/EDS.

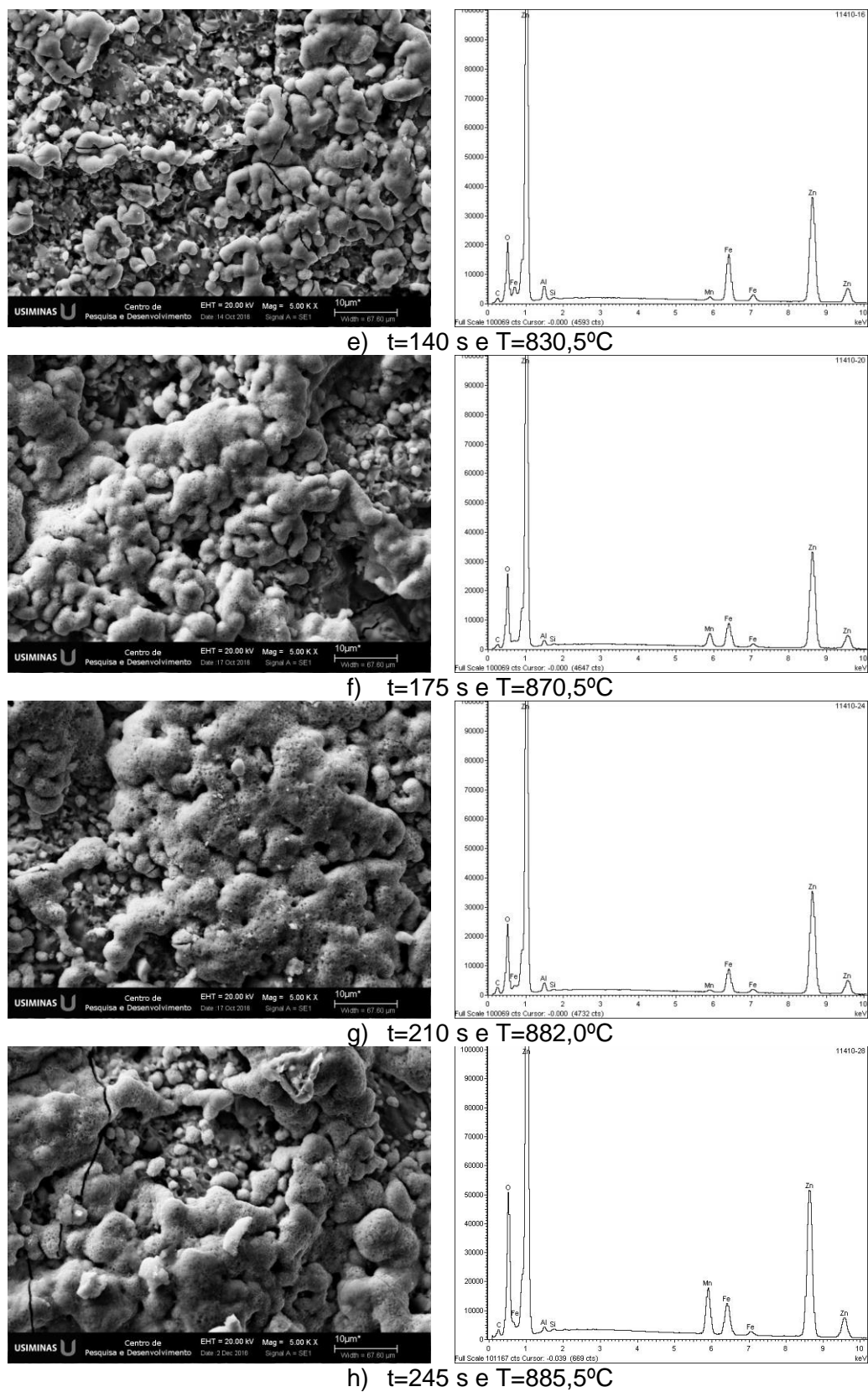


Figura 5.11 – Continuação.

### **Caracterização da superfície do revestimento via GDOES**

Na figura 5.12 são mostrados os resultados das análises químicas ao longo da seção transversal do revestimento, via GDOES, após o tratamento de austenitização do aço 22MnB5-GA com ciclo térmico BAT. Conforme mencionado na etapa de metodologia, o acompanhamento da evolução da camada superficial de óxido pela análise de GDOES apresenta melhor resultado por utilizar uma área de análise maior que a da técnica MEV/*Line Scan*. Por esse motivo, as análises via GDOES concentraram-se em analisar a formação de óxidos, visto que o perfil dos elementos Zn e Fe ao longo da espessura do revestimento foi amplamente discutido nos resultados via MEV/EDS/*Line Scan*.

Foi evidenciado pela suavização do pico na curva de Al a partir de 745°C, 90 s de tratamento térmico, que o Al presente próximo à interface revestimento/substrato passou a se difundir e distribuir uniformemente através do revestimento. Foi evidenciado, também, o início da difusão e distribuição de Mn no revestimento, indicando que ele também se difunde a partir de 90 s. KONDRATIUK *et al.* (2011) também observaram que o processo difusional dos elementos é representado pela suavização dos picos e alteração dos valores dos patamares das curvas obtidas pela análise de GDOES.

A camada superficial de óxido aumenta, de maneira considerável até 830,5°C, tempo de 140 s, apresentando valores próximos a 1,0 µm. Foi observado que o Al se difundiu pela camada de revestimento, concentrando-se, quase que totalmente, na superfície. Além disso, foi observado o aumento da difusão de Mn através do revestimento, distribuindo-se de maneira homogênea ao longo da seção. Esse comportamento de dissolução de Al e Mn pela camada de revestimento foi, também, observado por KONDRATIUK *et al.* (2011). Eles observaram que após a dissolução do pico do Al e Mn na interface, ambos os elementos passam a se difundir pelo revestimento, sendo que o Al se concentra rapidamente na superfície.

O percentual em massa de Mn observado ao longo da seção do revestimento, nos períodos anteriores, se limitava a 0,3%. Porém, ao longo do período entre 125 s e 140 s, o percentual de Mn na seção do revestimento ultrapassou esse limite, atingindo valores acima de 0,4%. Vale ressaltar que a distribuição de Mn ao longo

da seção do revestimento se encontra de modo homogêneo, porém, com menor presença na superfície. Esses resultados permitem evidenciar que até 830,5°C, a camada de óxido formada na superfície do revestimento é constituída, majoritariamente, por óxido de Zn e Al.

Considerando o intervalo até 205 s, nota-se que o percentual de Al decresce e o de Mn aumenta na superfície do revestimento. A camada de óxido superficial torna-se constituída, em maior proporção, por óxidos de Mn. Além disso, evidencia-se o início da difusão de Si através do revestimento. A presença de Mn e Si na superfície do revestimento, nesse período, evidencia que o tratamento térmico proporcionou condições favoráveis ao processo difusional desses elementos a partir do substrato.

Com o prosseguimento do tratamento térmico até 245 s, a camada superficial constituída por óxidos apresenta aumento de espessura para, aproximadamente, 2,0  $\mu\text{m}$  e sua constituição química se estabiliza. Ao final do processo, a camada de óxidos é constituída por óxidos de Zn e Mn, em maior proporção, Al e Si residual.

Os resultados obtidos evidenciam que a formação da camada de óxido é essencial para o processo de estampagem a quente. A camada de óxidos, por evitar a perda de massa do revestimento, está diretamente relacionada à qualidade superficial dos revestimentos produzidos e de sua resistência à corrosão.

Foi possível evidenciar que os óxidos de Zn e Al formados a partir de 90 s, apresentam papel fundamental para a qualidade superficial do revestimento, devido o seu papel de barreira física contra a perda de massa do revestimento. Enquanto isso, os óxidos de Mn encontrados na superfície das amostras já tratadas são formados no final do tratamento térmico e não influenciam a qualidade superficial do revestimento.

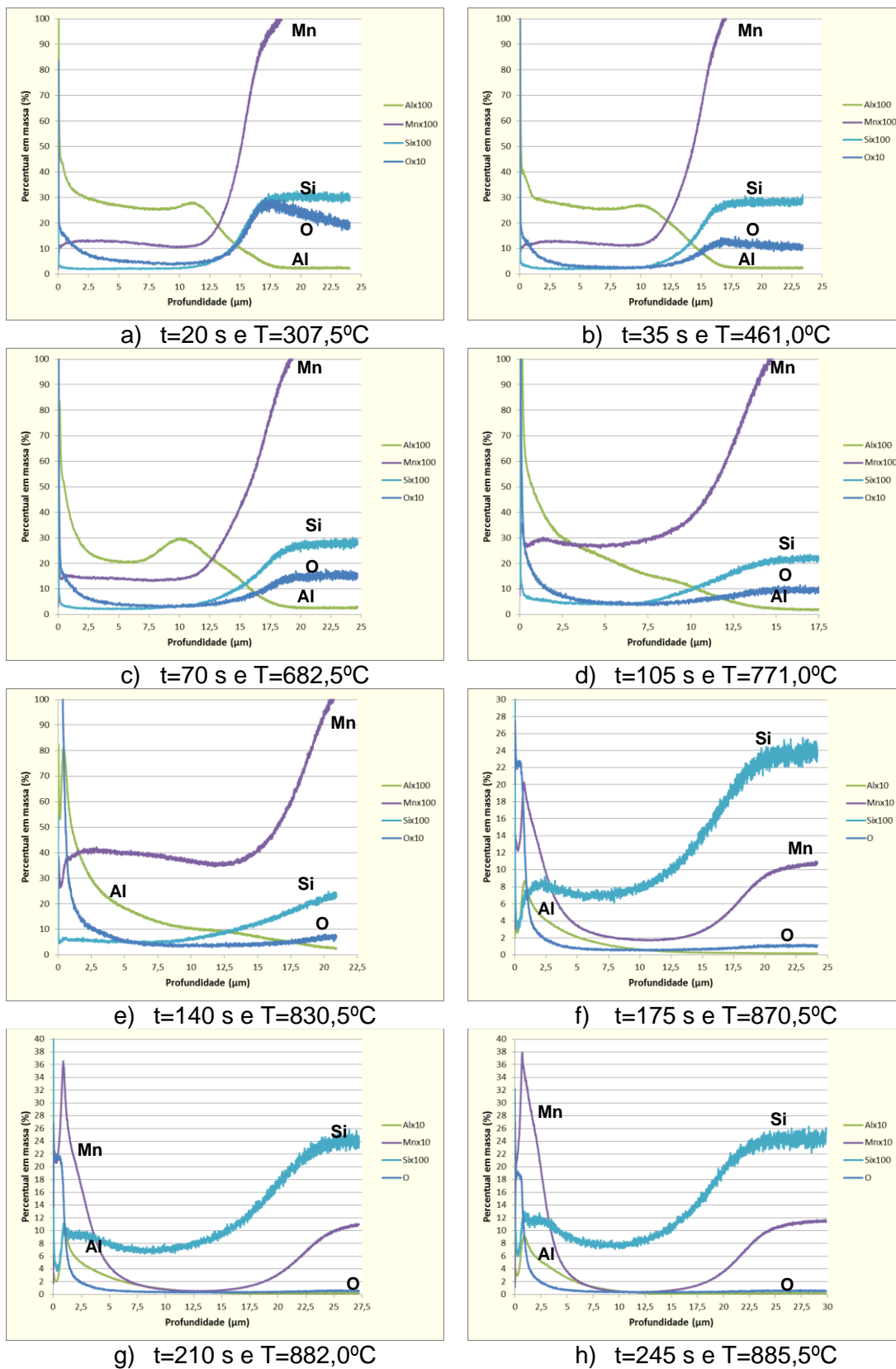


Figura 5.12 – Composição química ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo BAT, via GDOES.

### **Análise quantitativa da transformação do revestimento**

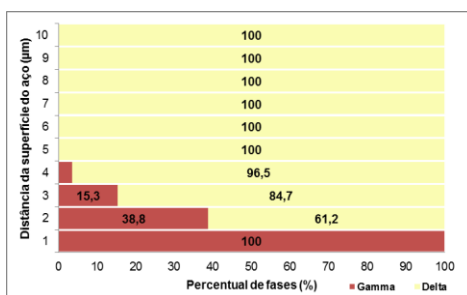
A evolução do revestimento submetido ao ciclo térmico BAT, mostrada nas figuras 5.13, 5.14, A.13 e A.17 foi avaliada considerando intervalos de 1,0  $\mu\text{m}$ . Com a associação entre os resultados de concentração de Fe apresentados na figura 5.6 e, associando-os ao diagrama de equilíbrio das fases Fe-Zn mostrado na figura 5.15, é possível determinar a proporção de cada fase intermetálica presente ao longo de toda da seção do revestimento GA.

Pelo fato dessa análise ser realizada utilizando um diagrama binário, os resultados obtidos consideram apenas as duas fases presentes em maior proporção. Entretanto, vale destacar que outras fases podem estar presentes, mas não são consideradas nessa análise.

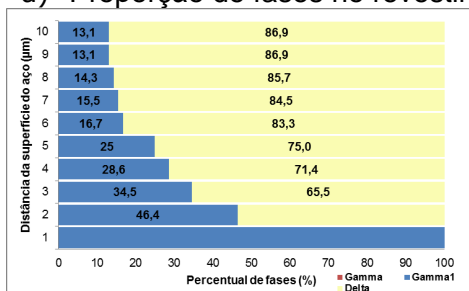
Evidencia-se que, inicialmente, frações das fases  $\Gamma$  e  $\delta$  se transformam na fase  $\Gamma_1$ . Conforme observado anteriormente, essa transformação ocorre pela solubilização do Fe presente na fase  $\Gamma$  para a formação de  $\Gamma_1$ . Observa-se que as fases  $\Gamma_1$  e  $\delta$  se transformam totalmente nas fases  $\Gamma$  e líquida na temperatura 682,6°C, instante 70 s. Nesse instante, o revestimento apresenta condição de equilíbrio favorável a formação dessas fases, figura 5.15. Contudo, há também a formação de uma camada de, aproximadamente, 1,0  $\mu\text{m}$  constituída pela solução sólida  $\alpha\text{-Fe(Zn)}$ . A formação da camada de  $\alpha\text{-Fe(Zn)}$  nesse instante é importante, pois atua como barreira física, minimizando o risco de penetração da fase líquida no substrato, observada no instante 90 s. Entre 90 s e 105 s de tratamento térmico, a fase líquida presente no revestimento se transforma em fase  $\Gamma$  e há um aumento na proporção de  $\alpha\text{-Fe(Zn)}$  no revestimento, conforme mostrado na figura 5.14.

O fato da presença de fase líquida não ser evidenciada pelas análises via MEV/EDS refere-se que, ao se solidificar durante o congelamento das amostras, ela transforma-se em outra fase rica em Zn. Contudo, essa transformação durante a solidificação é dependente do teor de Fe presente na fase líquida, podendo haver a formação das fases  $\Gamma$ ,  $\delta$  ou  $\zeta$ .

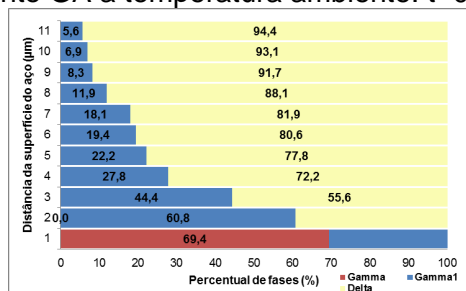
À medida que o tratamento térmico prossegue até o seu final, nota-se que o revestimento durante o tratamento térmico é constituído pela fase líquida e  $\alpha$ -Fe(Zn), figuras 5.13 e 5.14. Entretanto, destaca-se que a proporção de  $\alpha$ -Fe(Zn) aumenta consideravelmente, tornando-se a fase majoritária no revestimento, figuras 5.14e à 5.14h, formando uma espessa camada em regiões próximas ao substrato, minimizando a ocorrência de trincas no substrato por LME.



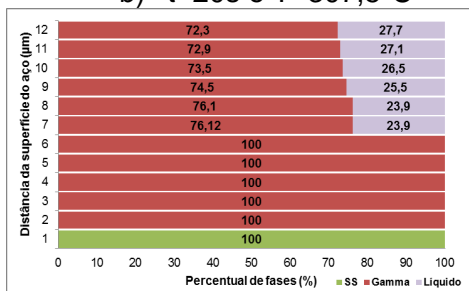
a) Proporção de fases no revestimento GA a temperatura ambiente: t=0s



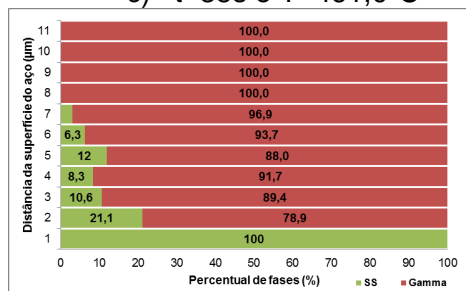
b) t=20s e T=307,5°C



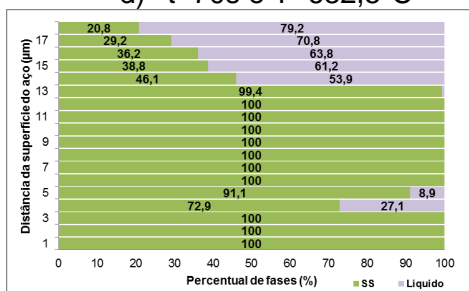
c) t=35s e T=461,0°C



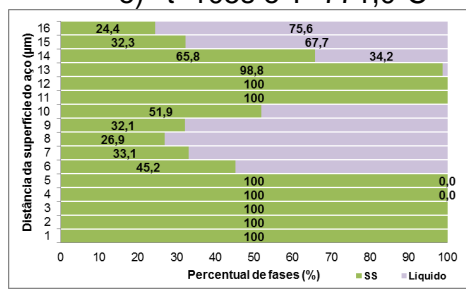
d) t=70s e T=682,5°C



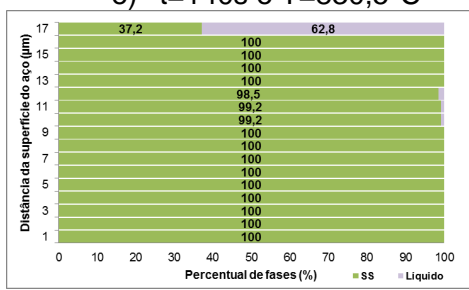
e) t=105s e T=771,0°C



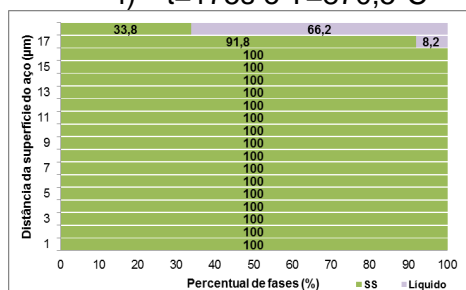
e) t=140s e T=830,5°C



f) t=175s e T=870,5°C



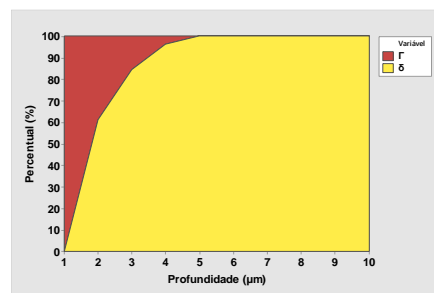
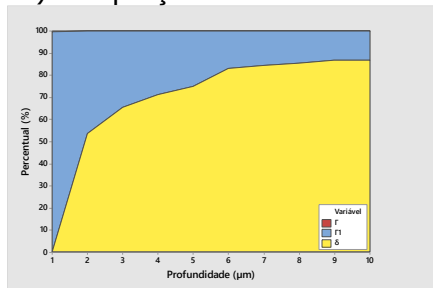
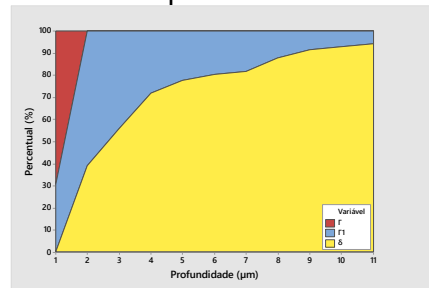
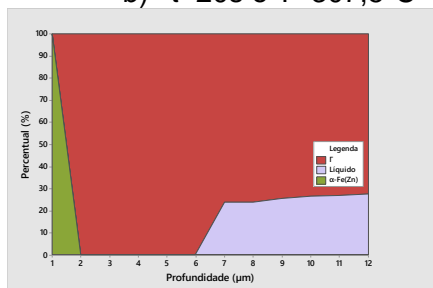
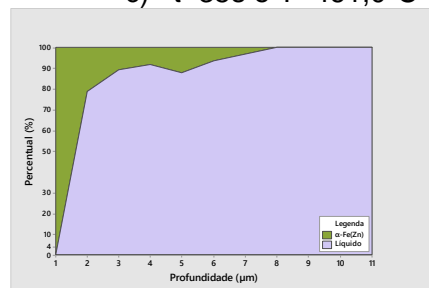
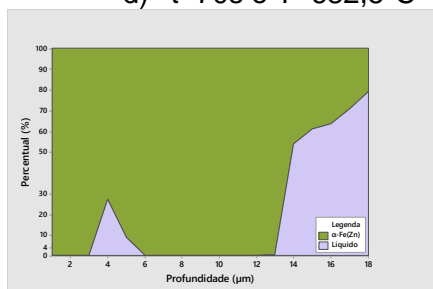
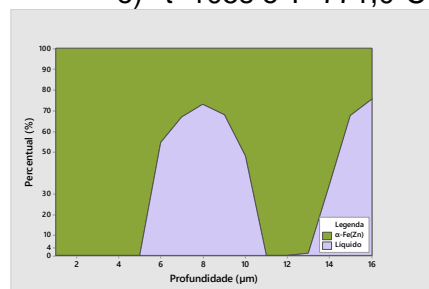
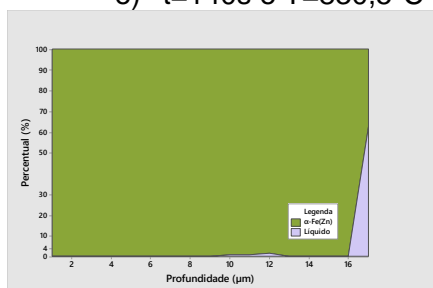
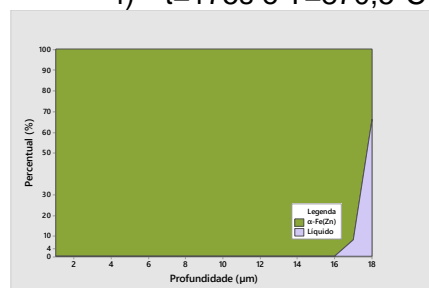
g) t=210s e T=882,0°C



h) t=245s e T=885,5°C

Legenda: Fase  $\Gamma_1$  Fase  $\Gamma$  Fase  $\delta$  Fase Líquida Solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn)

Figura 5.13 – Proporção de fases formadas, estratificadas em forma de camadas, ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo BAT.

a) Proporção de fases no revestimento GA a temperatura ambiente:  $t=0s$ b)  $t=20s$  e  $T=307,5^{\circ}C$ c)  $t=35s$  e  $T=461,0^{\circ}C$ d)  $t=70s$  e  $T=682,5^{\circ}C$ e)  $t=105s$  e  $T=771,0^{\circ}C$ e)  $t=140s$  e  $T=830,5^{\circ}C$ f)  $t=175s$  e  $T=870,5^{\circ}C$ g)  $t=210s$  e  $T=882,0^{\circ}C$ h)  $t=245s$  e  $T=885,5^{\circ}C$ 

Legenda: ■ Fase  $\Gamma_1$  ■ Fase  $\Gamma$  ■ Fase  $\delta$  ■ Fase Líquida ■ Solução sólida  $\alpha\text{-Fe(Zn)}$

Figura 5.14 – Gráfico de área da proporção de fases formadas no revestimento processado com o ciclo BAT.

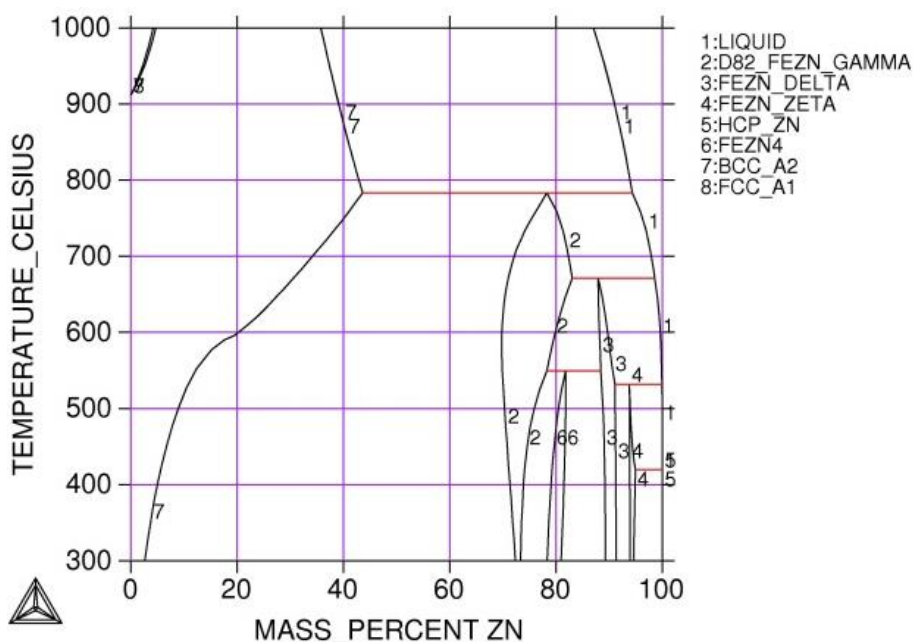


Figura 5.15 – Diagrama binário Fe-Zn obtido via ThermoCalc®.

### 5.1.3. Caracterização do revestimento processado com o ciclo de aporte térmico intermediário (ATI)

#### Caracterização morfológica e química do revestimento através de MEV/EDS/Line Scan

As micrografias e composição química obtidas ao longo da seção do revestimento, durante interrupções realizadas no tratamento térmico de austenitização com aporte térmico intermediário (ciclo ATI), figura 4.2, são mostradas nas figuras 5.16, 5.17, A.2 e A.5.

Comparativamente ao ciclo BAT, os resultados revelaram que as transformações de fases no ciclo ATI ocorrem de modo mais intenso e com maior velocidade. Considerando a evolução da camada de fase  $\Gamma$ , há um aumento em sua proporção e, na temperatura de 697°C e 70 s de tratamento térmico, o revestimento torna-se constituído predominantemente por essa camada, enquanto que no ciclo BAT essa transformação ocorre a partir de 745°C e 90 s. A intensidade da difusão de Fe aumenta a partir de 45 s, conforme mostrado na figura 5.18, ou seja, em menor tempo que no ciclo BAT. Contudo, ao final do tratamento térmico o teor de Fe observado no revestimento é semelhante nos dois ciclos. O fato das transformações de fases ocorrerem em menor tempo de tratamento térmico e de maneira mais intensa em função da elevação da taxa inicial de aquecimento indica

que o comportamento das amostras apresenta-se conforme esperado, por esse ser um processo difusional, ou seja, essas transformações são dependentes do calor aportado ao revestimento.

A formação da camada de solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn) ocorreu em uma temperatura maior, porém em tempo semelhante, comparativamente ao ciclo BAT, figuras 5.16e e 5.17e. Entretanto, a formação de  $\alpha$ -Fe(Zn) ocorreu de modo mais intenso, fazendo com que ao final do tratamento térmico, a proporção de  $\alpha$ -Fe(Zn) no revestimento seja maior com o ciclo ATI. Considerando a formação mais intensa de  $\alpha$ -Fe(Zn) no início do tratamento térmico, nota-se que o ciclo ATI apresenta menor susceptibilidade a ocorrência de trincas por LME no substrato comparativamente ao ciclo BAT.

A presença de cavidades entre as regiões globulares de  $\alpha$ -Fe(Zn) observadas para a temperatura de 822,0°C, tempo 125 s, revela o mesmo mecanismo de formação da solução sólida, através do crescimento da camada interfacial formada e a presença de ilhas globulares em meio a fase líquida rica em Zn, que coalescem no instante 195 s formando uma camada única.

Observa-se que a microestrutura do revestimento não se altera após o instante 195 s de tratamento, sendo constituída por uma camada de  $\alpha$ -Fe(Zn) e outra de fase  $\Gamma$ , sugerindo a possibilidade de utilização de menores tempos de tratamento térmico. Esse fato ocorre devido a estabilização da temperatura a partir desse instante, fazendo com a difusão de Fe para o revestimento diminua.

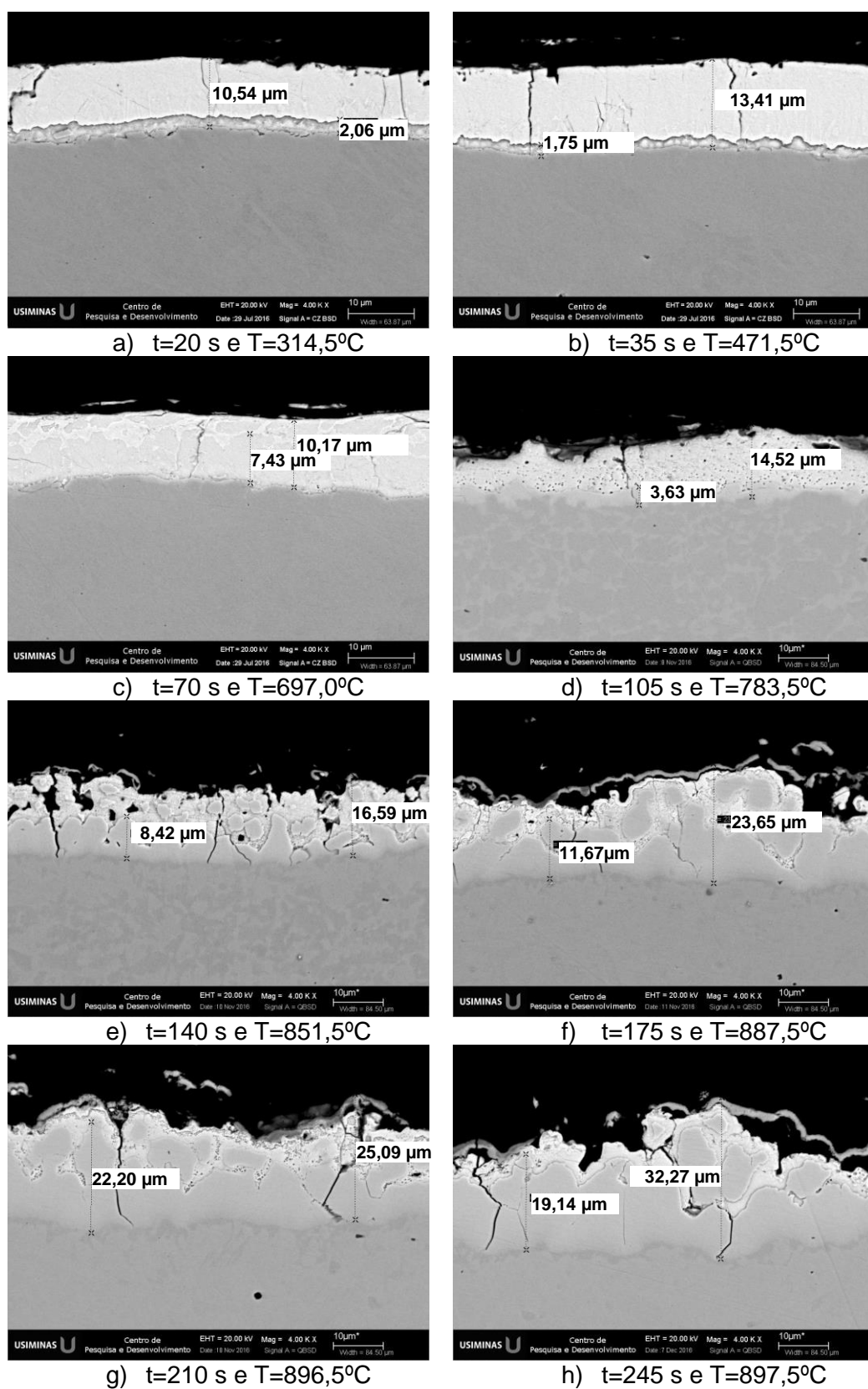


Figura 5.16 – Micrografias, via MEV, da seção transversal à direção de laminação do revestimento das amostras, retiradas em diferentes tempos, durante o processamento do ciclo ATI.

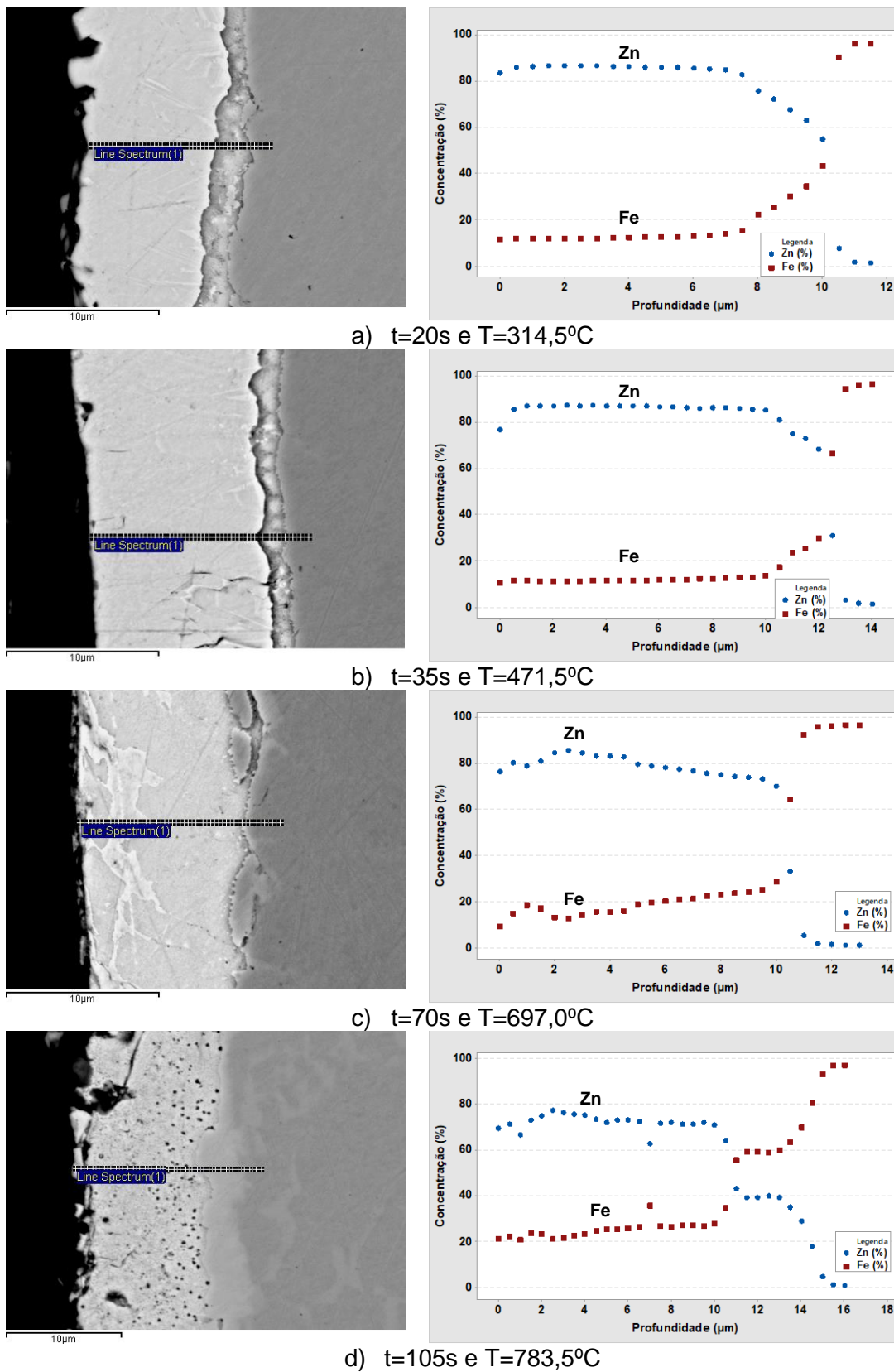


Figura 5.17 – Perfil de concentração média de Fe e Zn ao longo da espessura do revestimento transformado, após diferentes tempos de tratamento térmico utilizando o ciclo ATI, obtido via MEV/EDS/Line scan.

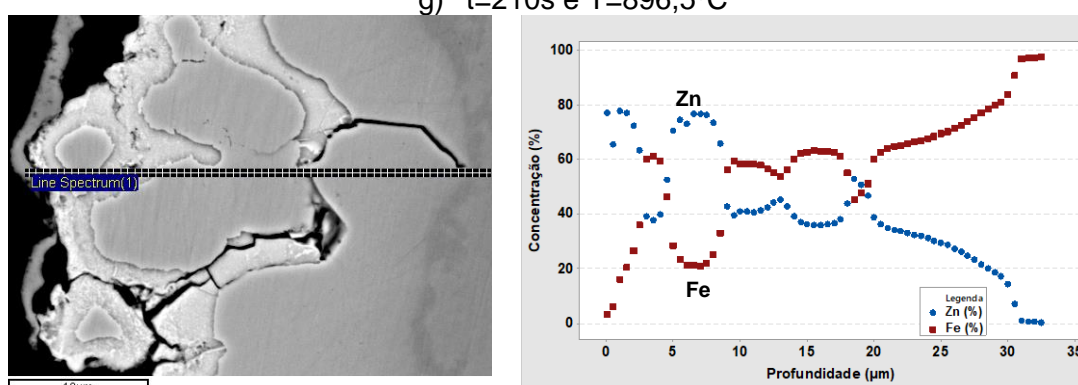
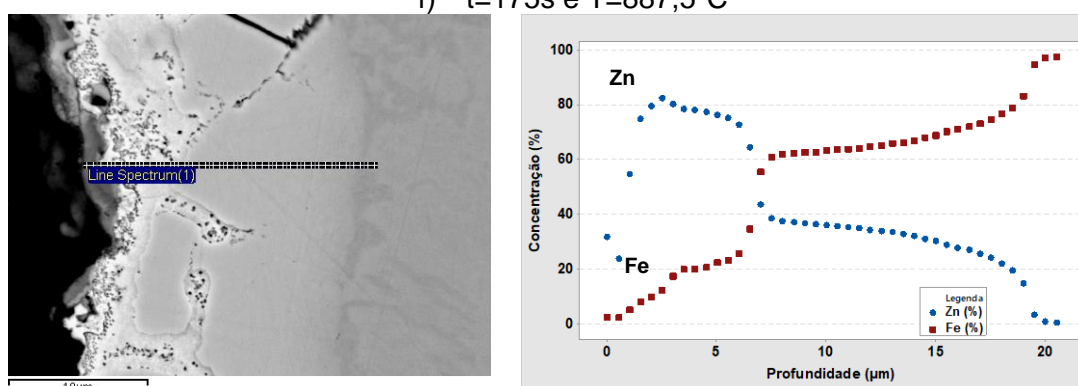
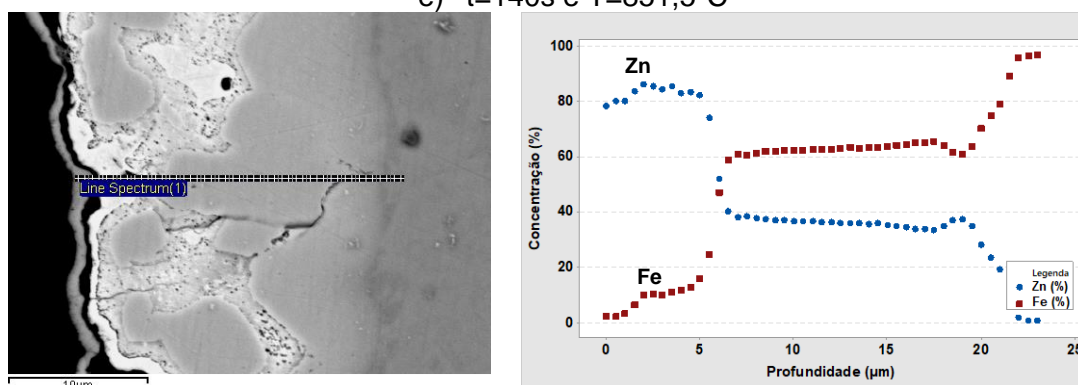
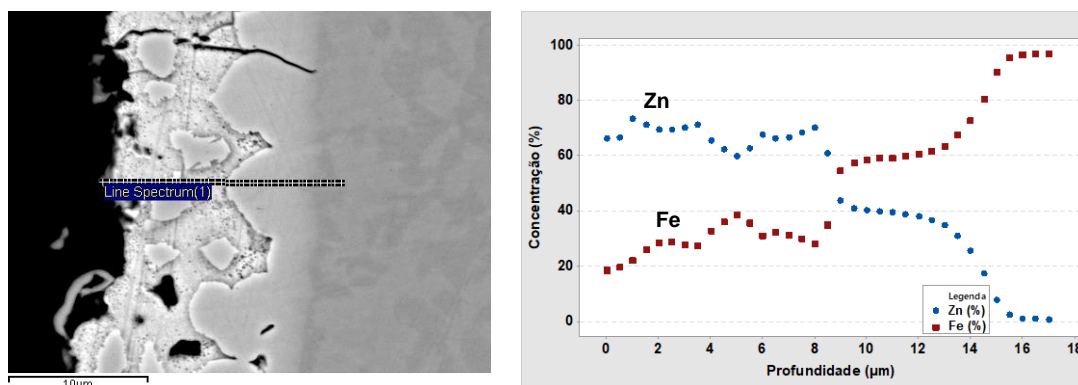


Figura 5.17 – Continuação.

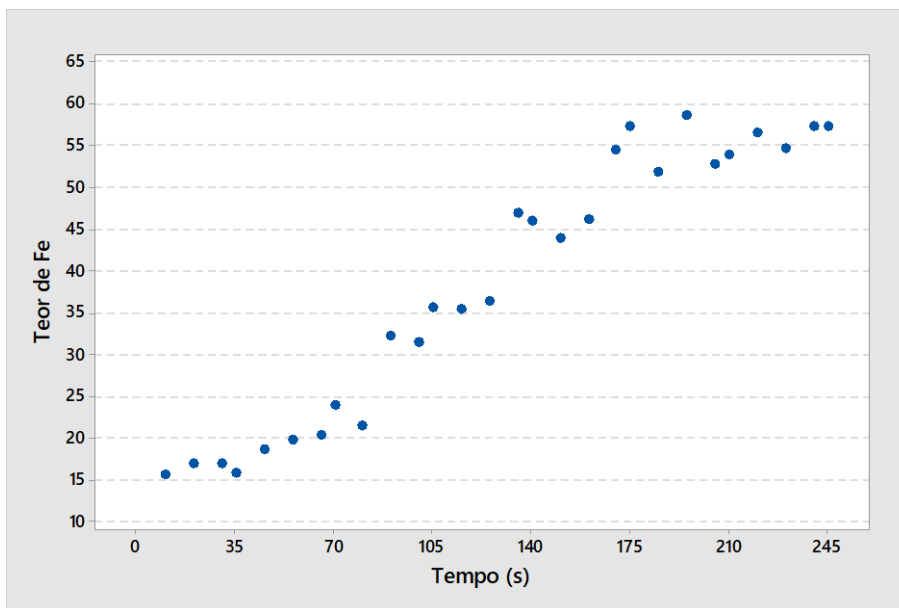


Figura 5.18 – Variação do teor de Fe ao longo do tratamento térmico de austenitização, no ciclo ATI, via MEV/EDS/*Line Scan*.

De acordo com o resultado da análise quantitativa via analisador de imagem, mostrado na figura 5.19, percebe-se que a proporção de fase  $\Gamma$  presente no revestimento aumenta fortemente no intervalo entre os tempos 55 s e 70 s, resultando em um percentual máximo de 92,0%, maior que o percebido no ciclo BAT. O aumento da proporção de  $\Gamma$  nesse intervalo é favorecida pela temperatura desse intervalo ser maior que a de transformação de fase  $\delta$ , figura 3.4, indicando que a fase  $\delta$  esteja se transformando em  $\Gamma$ . O aumento de proporção de fase  $\Gamma$  associado com a maior temperatura de transformação em relação a  $\delta$ , nos instantes iniciais do tratamento térmico, indica maior propensão do revestimento a suportar temperaturas elevadas no início do processo, evitando a perda massa de Zn e a formação de defeitos superficiais.

Após a formação de solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn), a proporção de fase  $\Gamma$  no revestimento decresce, de maneira constante. Ao final do tratamento térmico, o revestimento é constituído por 78% de solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn), proporção maior que a formada com o ciclo BAT, e 22% de fase  $\Gamma$ . A maior proporção de solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn) no revestimento está associada ao elevado processo difusional de Fe para o revestimento. Contudo, conforme mostrado na figura que, além da transformação por enriquecimento em Fe, há intensa transformação da fase  $\Gamma$  em solução sólida por solubilização de seu Fe.

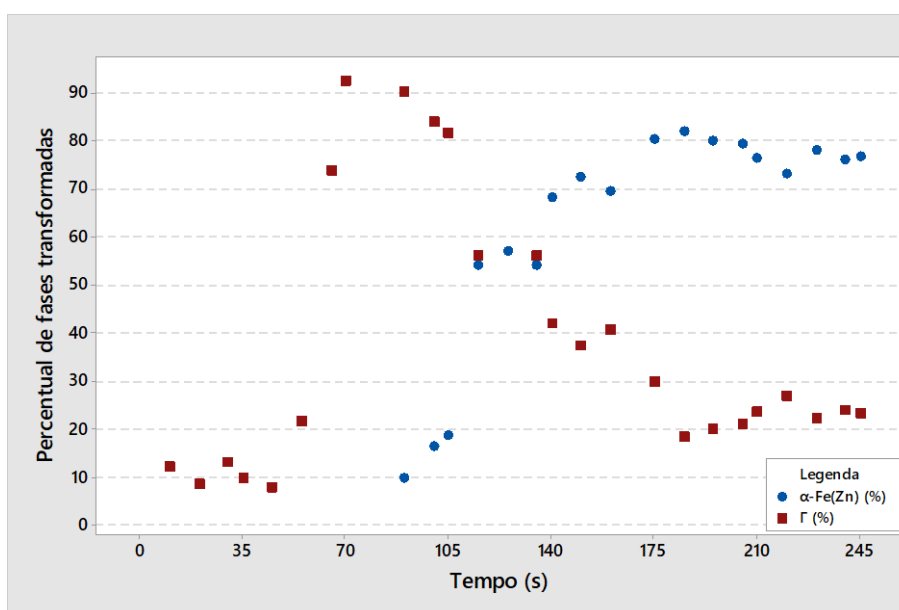


Figura 5.19 – Evolução das fases transformadas no revestimento exposto ao ciclo ATI, via analisador de imagem.

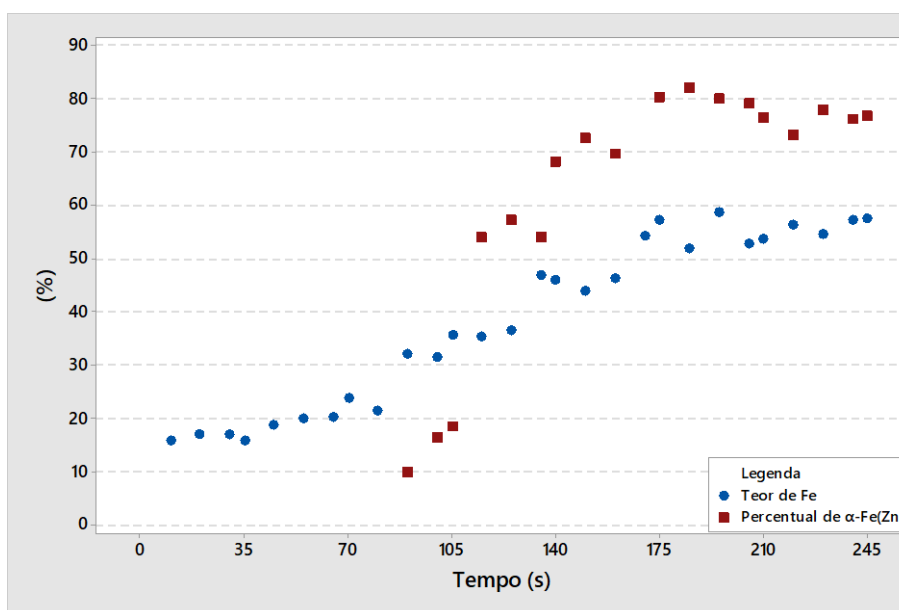


Figura 5.20 – Formação da solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn) no revestimento tratado termicamente com o ciclo ATI, via analisador de imagem, em função do enriquecimento do revestimento em Fe, via MEV/EDS/Line Scan.

### **Caracterização morfológica e química da superfície do revestimento via MEV/EDS**

As micrografias e resultados de constituição química da superfície das amostras são mostradas nas figuras 5.21 e A.8. Os resultados revelaram que, comparativamente aos obtidos no tratamento térmico BAT, a morfologia e a constituição química superficiais observadas no revestimento ao longo do tratamento térmico são semelhantes para os dois ciclos. É observada a formação de uma camada compacta constituída por óxidos de Zn e Al na temperatura de 783,5°C, ou seja, no tempo de tratamento térmico de 105 s. Após esse período, a morfologia dos óxidos se modifica, apresentando um aspecto alveolar. Esses óxidos distribuem-se pela superfície em forma de *clusters* e, acima de 887,5°C, 175 s de tratamento térmico, a camada superficial torna-se constituída, também, por óxidos de Mn. Nota-se que apesar do comportamento semelhante, essas transformações ocorrem em temperaturas e tempos maiores que os observados no ciclo BAT.

Observa-se que essa camada formada, constituída por óxidos de Mn, em maior proporção, Zn e Al, torna-se estável e permanece até o fim do tratamento térmico. Assim como o revestimento processado com o ciclo BAT, a formação da camada inicial de óxidos de Zn e Al, compacta e aderida ao revestimento, apresenta um efeito de barreira física na superfície, evitando-se a perda de massa do revestimento a partir de 90 s de tratamento térmico, além de não necessitar de sua retirada após a estampagem a quente para a sua utilização em processos posteriores.

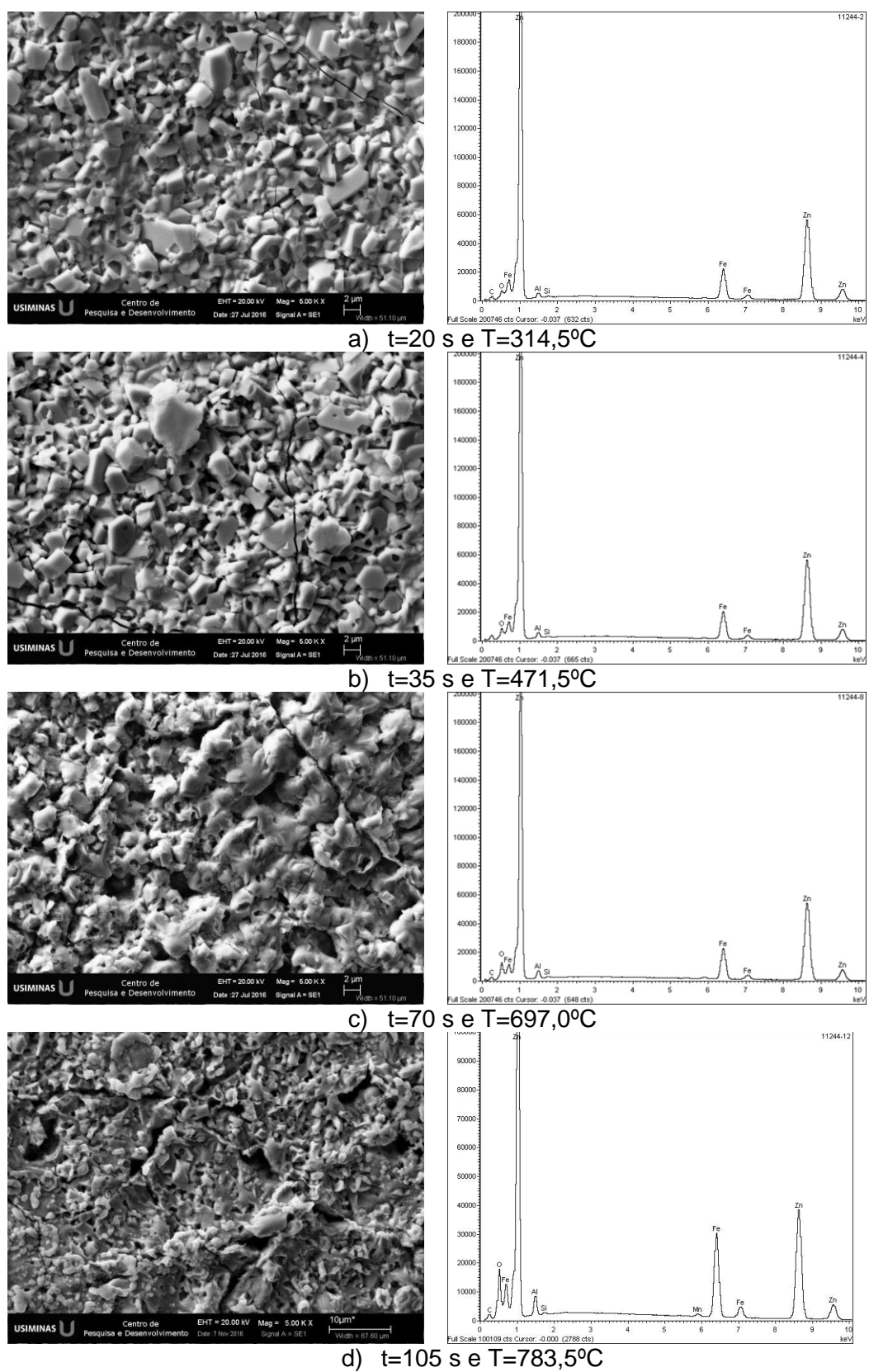


Figura 5.21 – Micrografias da superfície do revestimento das amostras, retiradas em diferentes tempos, durante o processamento do ciclo ATI, via MEV/EDS.

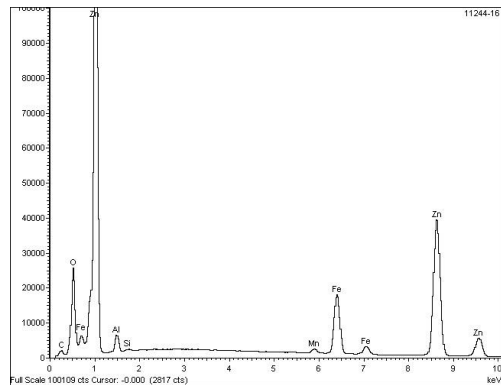
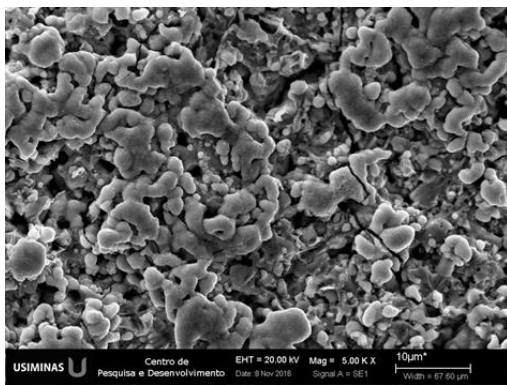
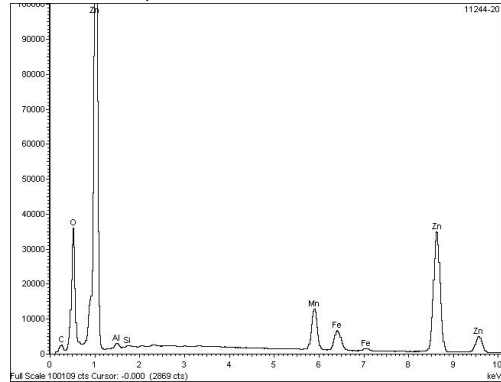
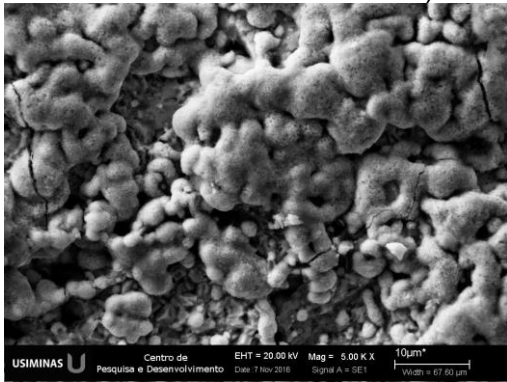
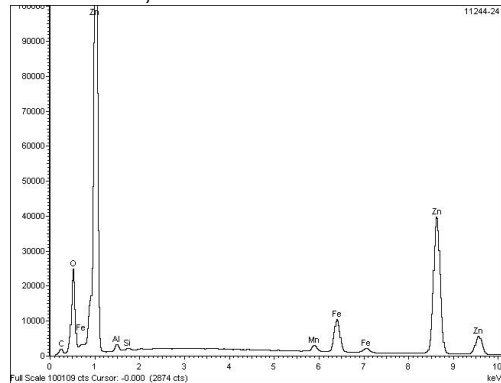
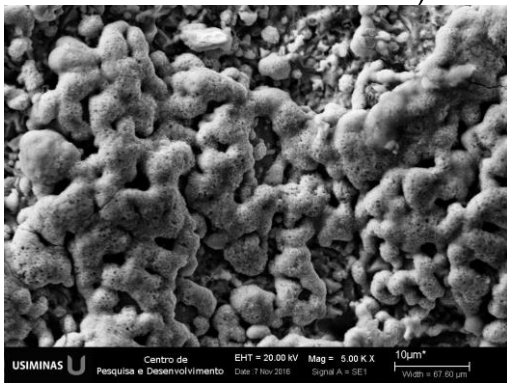
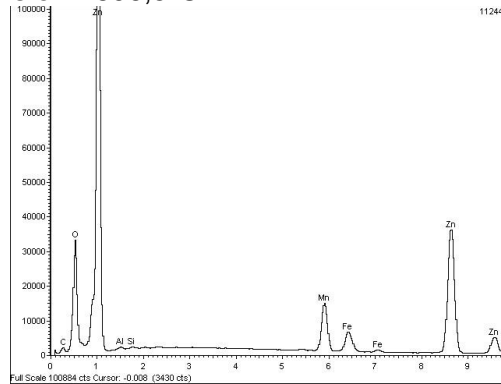
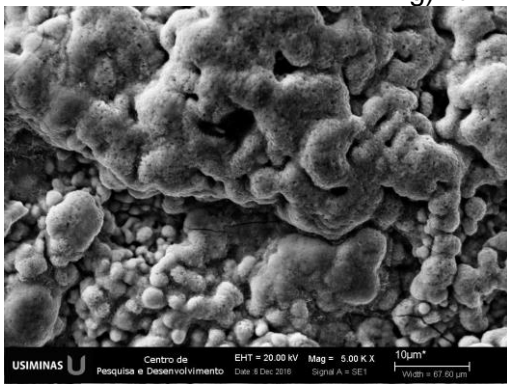
e)  $t=140$  s e  $T=851,5^{\circ}\text{C}$ f)  $t=175$  s e  $T=887,5^{\circ}\text{C}$ g)  $t=210$  s e  $T=896,5^{\circ}\text{C}$ h)  $t=245$  s e  $T=897,5^{\circ}\text{C}$ 

Figura 5.21 – Continuação.

### **Caracterização da superfície do revestimento via GDOES**

Na figura 5.22 são mostrados os resultados das análises químicas ao longo da seção transversal do revestimento, via GDOES, após o tratamento térmico com ciclo ATI. Assim como observado com a morfologia superficial, os resultados de composição química ao longo da seção transversal do revestimento apresentou comportamento semelhante ao do material tratado com o ciclo BAT.

Foi evidenciado que a partir de 754°C, 90 s de tratamento térmico, o Al próximo a interface com o substrato se difunde e se distribui uniformemente através do revestimento. Além disso, o Mn também se difunde através do revestimento nesse instante. Com 783,5°C, 105 s de tratamento térmico, observa-se que o Al se distribui em grande proporção pelo revestimento e concentra-se na superfície.

Com 140 s de tratamento térmico, a camada superficial de óxido aumenta, assim como o percentual de Mn no revestimento, distribuindo-se de maneira homogênea ao longo da seção.

Prosseguindo o tratamento térmico, o teor de Al aumenta na superfície do revestimento, assim como o de Mn. A camada superficial passa a ser constituída majoritariamente por óxidos de Mn. A constituição química da camada superficial de óxido se estabiliza e, ao final do processo, é constituída por óxidos de Zn e Mn, em maior proporção, Al e Si residual.

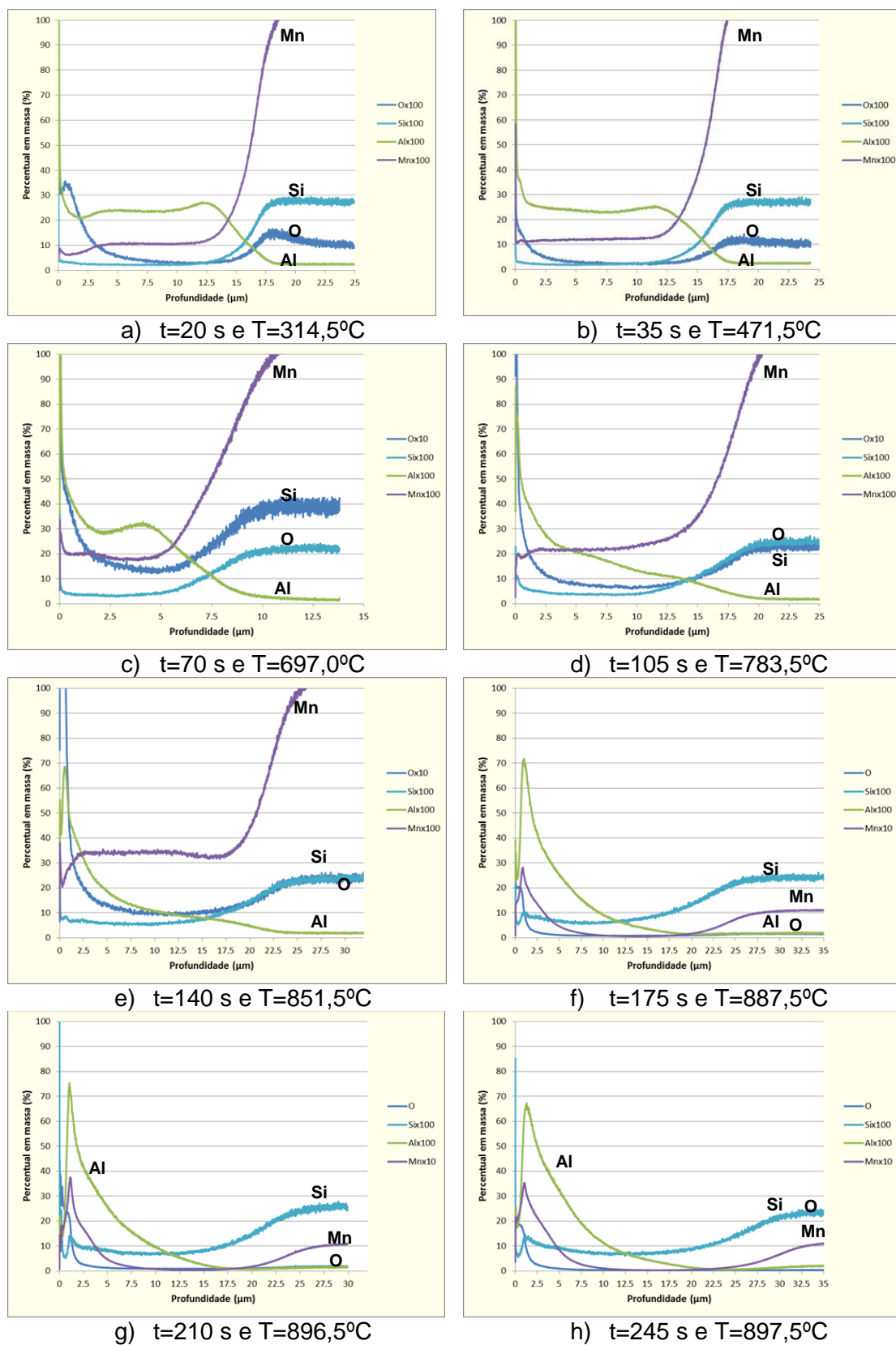


Figura 5.22 – Composição química ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo ATI, via GDOES.

### **Análise quantitativa da transformação do revestimento**

Associando-se os resultados de concentração de Fe, figura 5.17 e diagrama de fases Fe-Zn, mostrados na figura 5.15, a evolução do revestimento submetido ao ciclo térmico ATI foi avaliada, mostrada nas figuras 5.23, 5.24, A.14 e A.18. Comparativamente ao ciclo BAT, por esses resultados, pode-se entender com melhor clareza o efeito de um aporte térmico mais elevado na transformação das fases Fe-Zn durante o tratamento térmico de austenitização.

Conforme revelado pelos resultados, há uma intensa transformação de fases desde os instantes iniciais do tratamento térmico, período até 35 s, com a fração da fase  $\Gamma$  inicial se transformando na fase  $\Gamma_1$ . A formação de fase  $\Gamma_1$  nesse período evidencia a solubilização de Fe de  $\Gamma$  inicial. Contudo, a formação de novos cristais de  $\Gamma$  revelam a ocorrência da difusão intensa de Fe para o revestimento, haja vista que a temperatura de processo nesse intervalo é menor que a de transformação da fase  $\delta$ . Além disso, evidencia-se que esse processo difusional é mais intenso em relação ao ciclo BAT. No instante 55 s, a temperatura apresentada pelo revestimento é maior que a de formação  $\Gamma_1$ , o que favorece a formação de novos cristais de  $\Gamma$  em detrimento ao consumo de  $\Gamma_1$ , em sua totalidade, e de  $\delta$ .

Prosseguindo o tratamento térmico, no instante 70 s e temperatura de 697,0°C, nota-se que as fases  $\Gamma_1$  e  $\delta$  se transformam nas fases  $\Gamma$  e líquida. A formação da camada de solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn) na interface revestimento/substrato foi observada no instante 90 s, em que a temperatura do revestimento encontra-se próxima a de transformação em equilíbrio da fase  $\Gamma$ , favorecendo essa transformação

À medida que o tratamento térmico prossegue até o seu final, nota-se que o revestimento durante o tratamento térmico é constituído pela fase líquida e  $\alpha$ -Fe(Zn). Destaca-se, também, que a proporção de fase líquida formada durante o ciclo ATI é, consideravelmente, maior que a observada no ciclo BAT, figura 5.25. Porém, a camada de  $\alpha$ -Fe(Zn) formada apresenta maior espessura e estabilidade em menor tempo de tratamento térmico, minimizando a propensão a penetração de fase líquida em contornos de grãos do aço e ocorrência de trincas no substrato por LME.

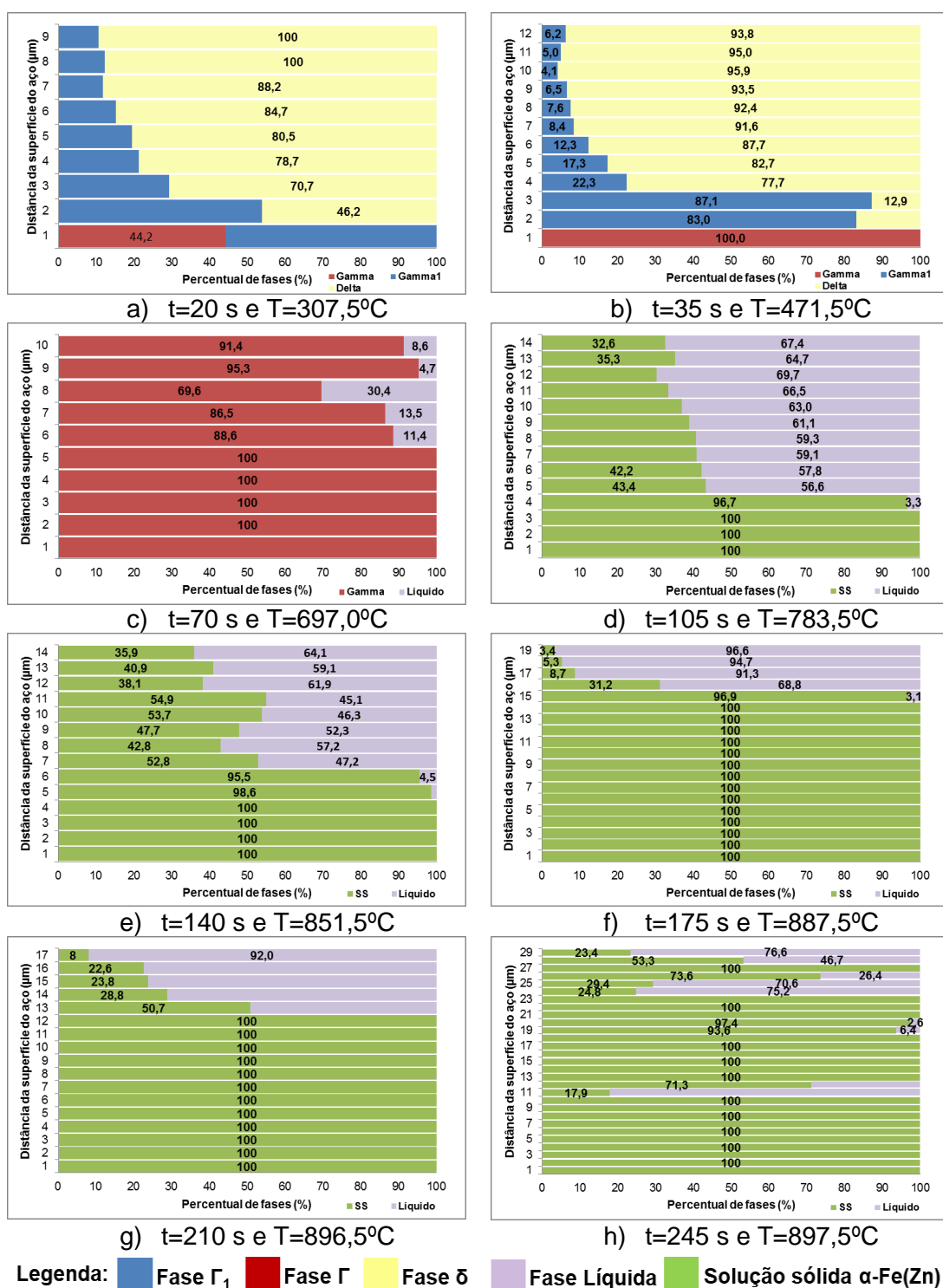


Figura 5.23 – Proporção de fases formadas, estratificadas em forma de camadas, ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo ATI.

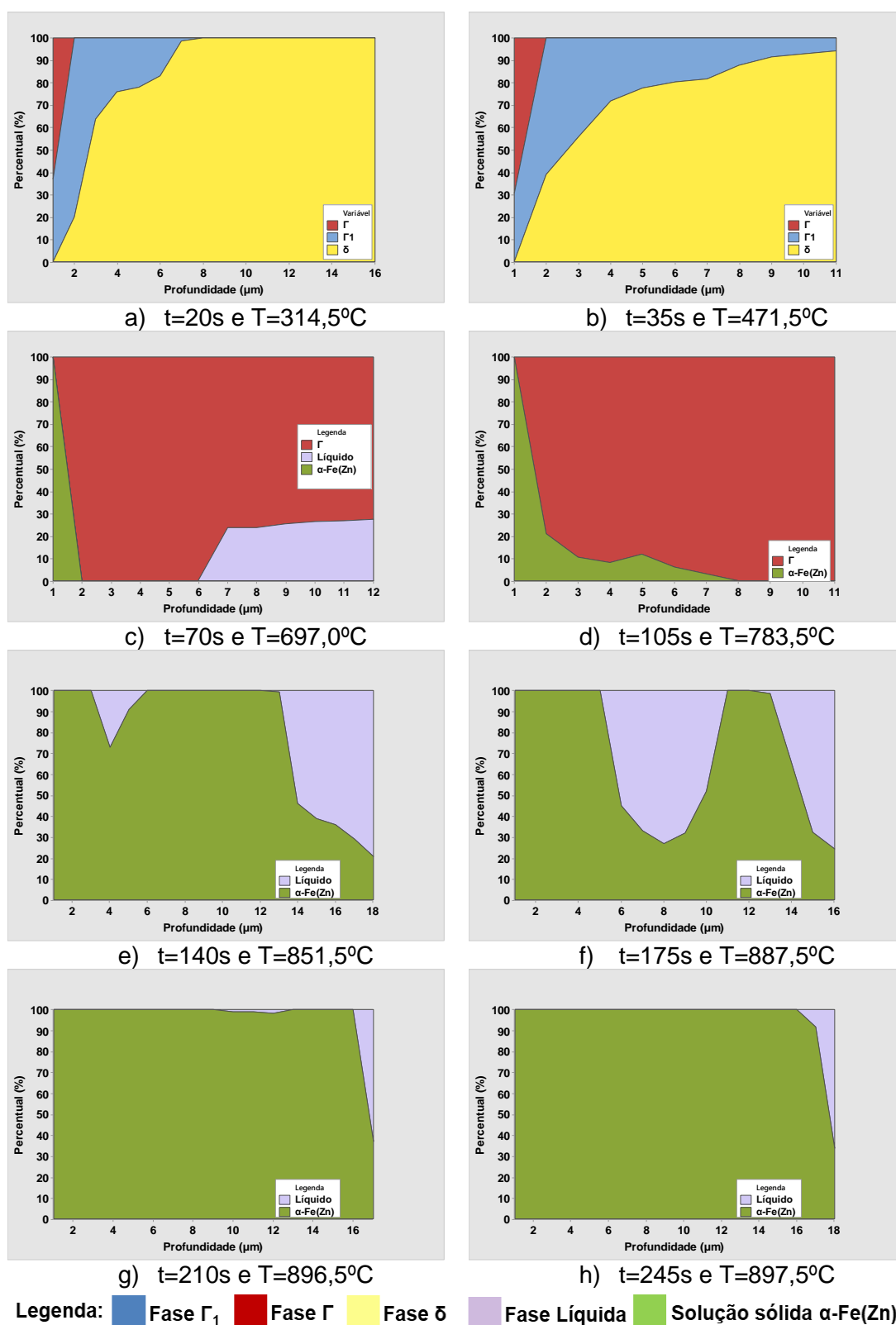


Figura 5.24 – Gráfico de área da proporção de fases formadas no revestimento processado com o ciclo ATI.

#### 5.1.4. Caracterização do revestimento processado com o ciclo de aporte térmico elevado (ATE)

##### Caracterização morfológica e química do revestimento através de MEV/EDS/Line Scan

Os resultados de morfologia e composição química obtidas ao longo da seção do revestimento, via MEV/EDS/*Line scan*, revelam que o aporte térmico utilizado no ciclo ATE se torna tão considerável que, com 70 s de tratamento térmico o revestimento é constituído, em sua quase totalidade, pela fase  $\Gamma$ , conforme mostrado nas figuras 5.25, 5.26, A.3 e A.6. Nesse instante, a fase  $\Gamma$  se forma tão intensa que representa, em proporção, 80% do revestimento, mostrada na figura 5.27. Observa-se que essa transformação ocorre, principalmente, através da transformação de outras fases, como a  $\delta$ , haja vista que a temperatura obtida pela amostra nesse instante é superior a de formação dessas fases e a intensidade da difusão de Fe para o revestimento, que aumenta a partir de 55 s, figura 5.28.

A camada de solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn) forma-se, apesar da utilização de aporte térmico mais elevado, no instante de tratamento térmico semelhante aos dos ciclos BAT e ATI, no tempo de 90 s. Contudo, a formação de  $\alpha$ -Fe(Zn) para esse ciclo ocorre de modo mais intenso, fazendo com que constitua, aproximadamente, 40% do revestimento em 105 s de tratamento térmico. Ao final do tratamento térmico, a proporção de  $\alpha$ -Fe(Zn) no revestimento é maior que as obtidas utilizando os ciclos BAT e ATI, alcançando 80%. Conforme observado, a ocorrência da formação da camada de  $\alpha$ -Fe(Zn) em instantes semelhantes aos ciclos BAT e ATI, apesar do aumento do aporte térmico, se deve a insuficiência do tempo de tratamento térmico para solubilização de Zn em Fe. Esses resultados revelam que, apesar do aumento do aporte térmico no revestimento, a influência do tempo é, também, considerável para esse processo, indicando a importância de se estudar a influência das taxas de aquecimento.

Nota-se que a morfologia e a microestrutura do revestimento não se modificam a partir de 175 s. A partir desse instante, observa-se também que a temperatura da amostra apresenta pouca variação, entre 910,5°C e 917,5°C, indicando a possibilidade de se otimizar os tempos utilizados no tratamento térmico.

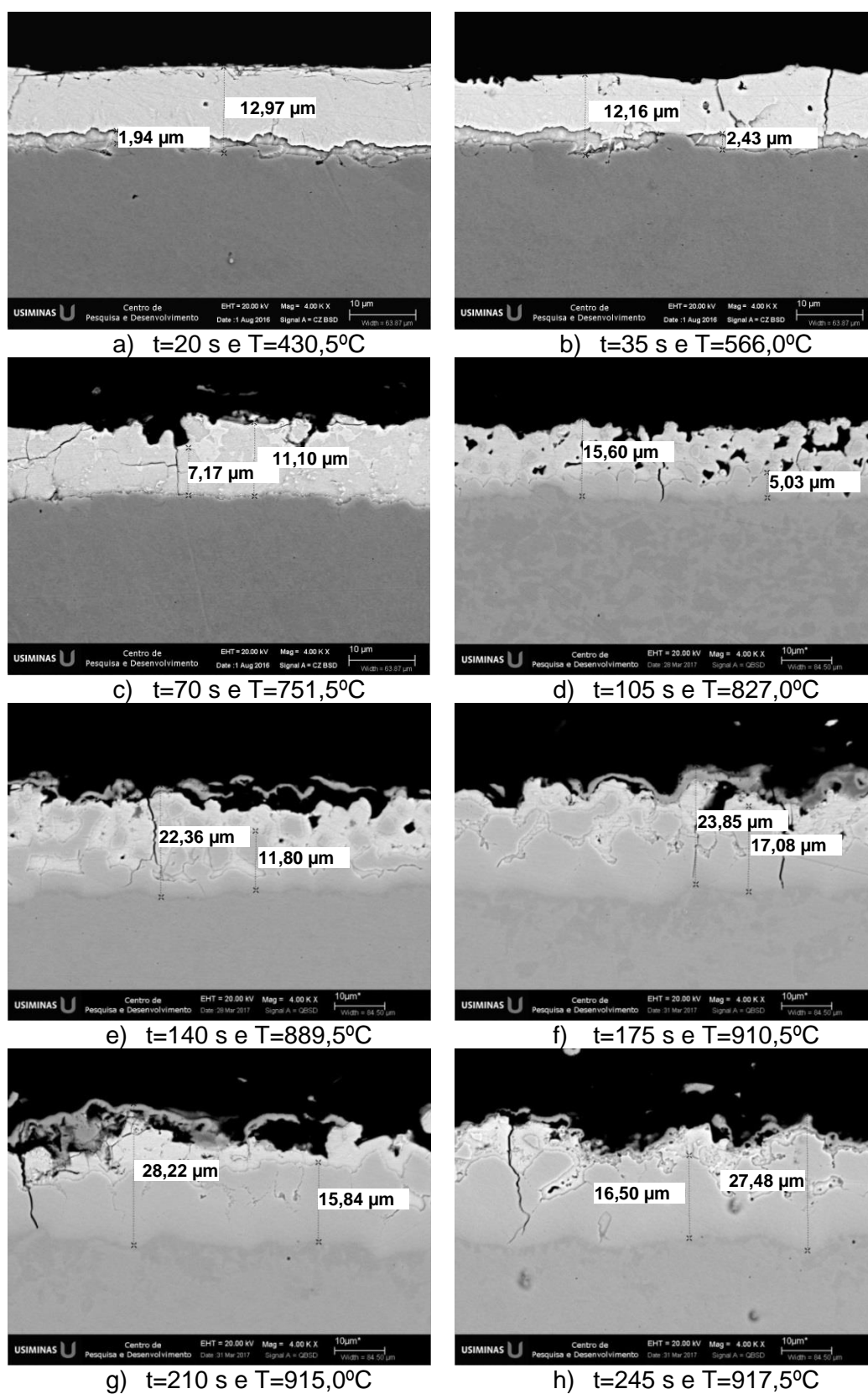
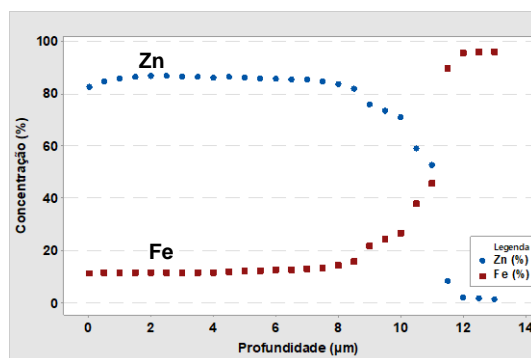
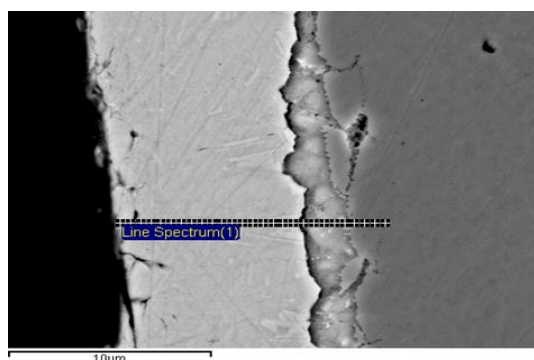
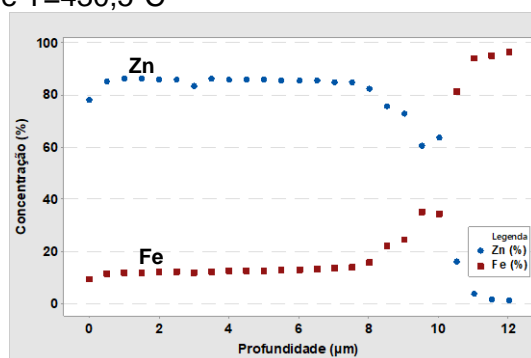
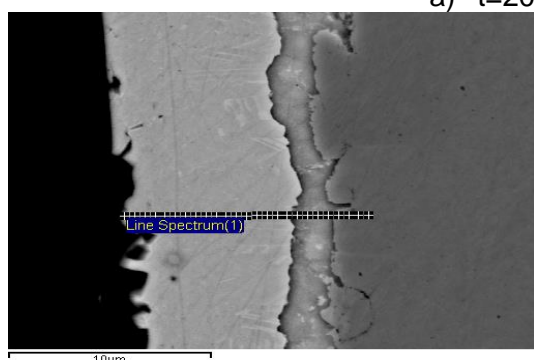
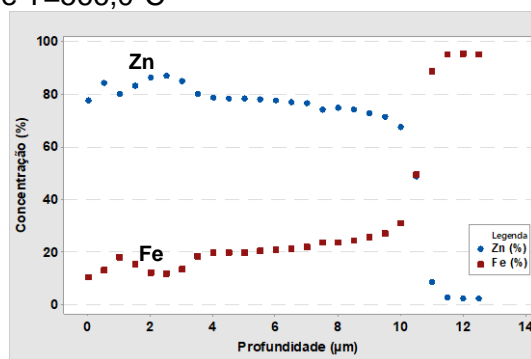
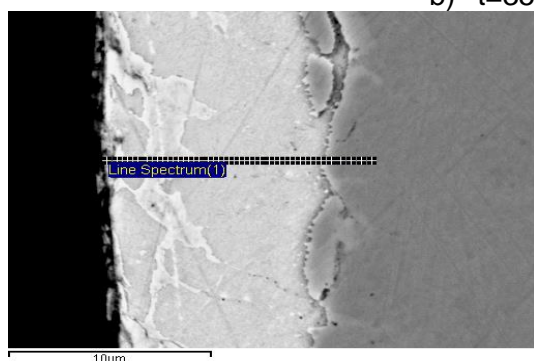
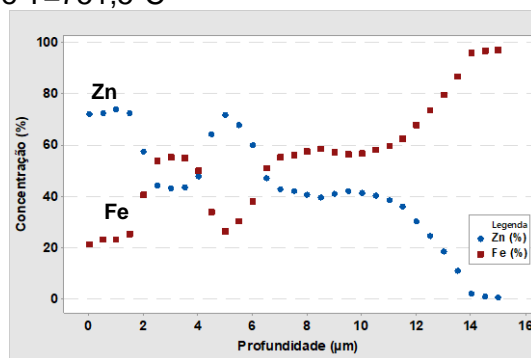
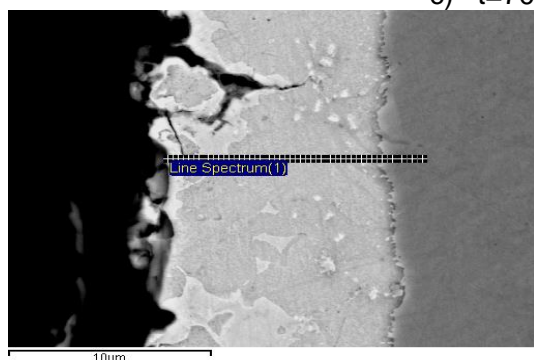


Figura 5.25 – Micrografias, via MEV, da seção transversal à direção de laminação do revestimento das amostras, retiradas em diferentes tempos, durante o processamento do ciclo ATE.

a)  $t=20s$  e  $T=430,5^{\circ}C$ b)  $t=35s$  e  $T=566,0^{\circ}C$ c)  $t=70s$  e  $T=751,5^{\circ}C$ 

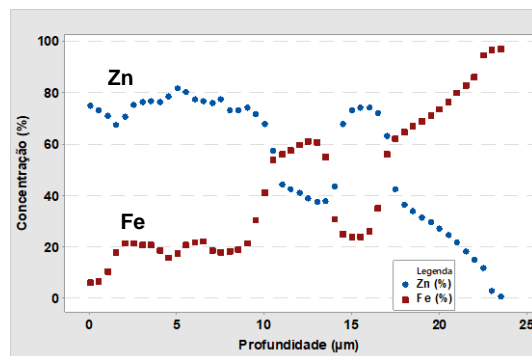
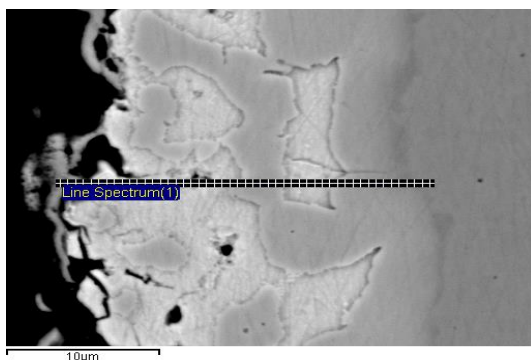
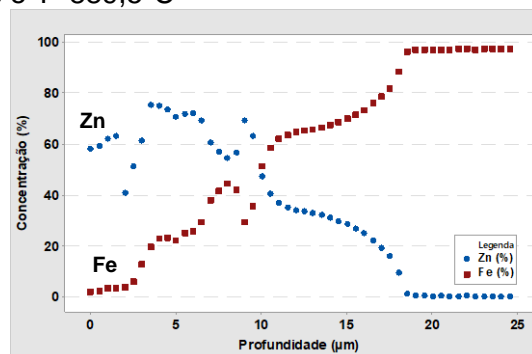
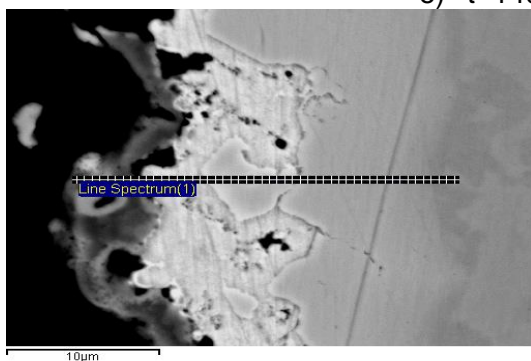
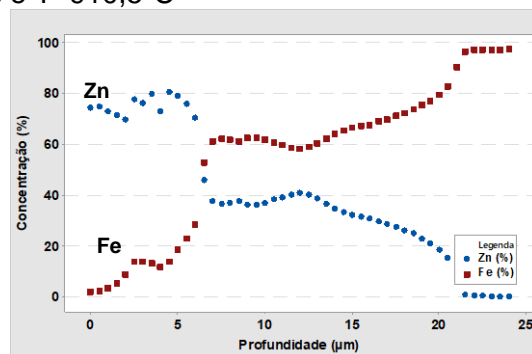
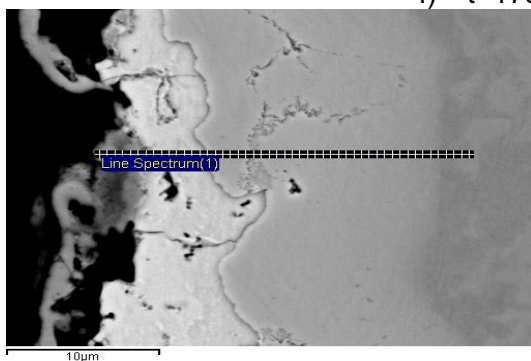
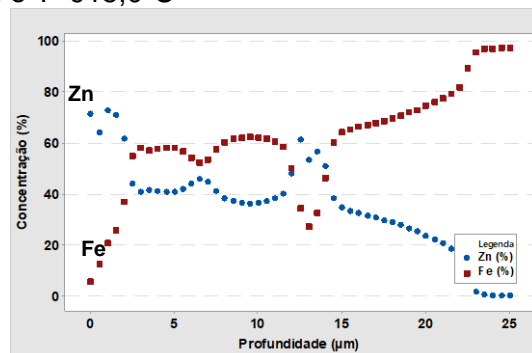
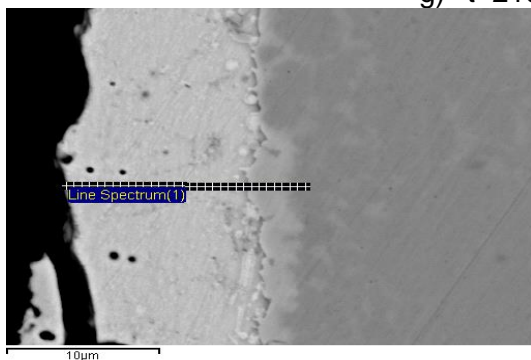
e)  $t=140s$  e  $T=889,5^{\circ}C$ f)  $t=175s$  e  $T=910,5^{\circ}C$ g)  $t=210s$  e  $T=915,0^{\circ}C$ h)  $t=245s$  e  $T=917,5^{\circ}C$ 

Figura 5.26 – Continuação.

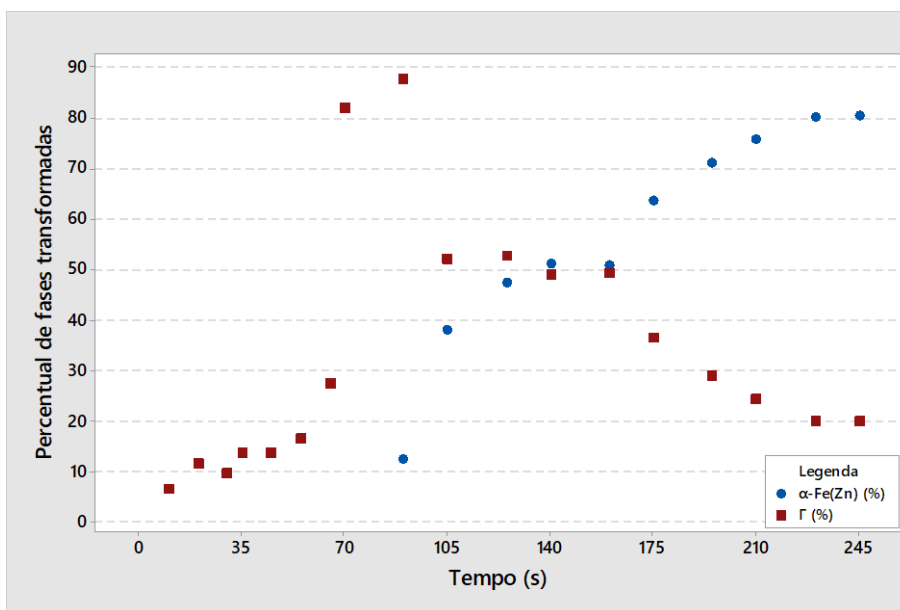


Figura 5.27 – Evolução das fases transformadas no revestimento exposto ao ciclo ATE, via analisador de imagem.

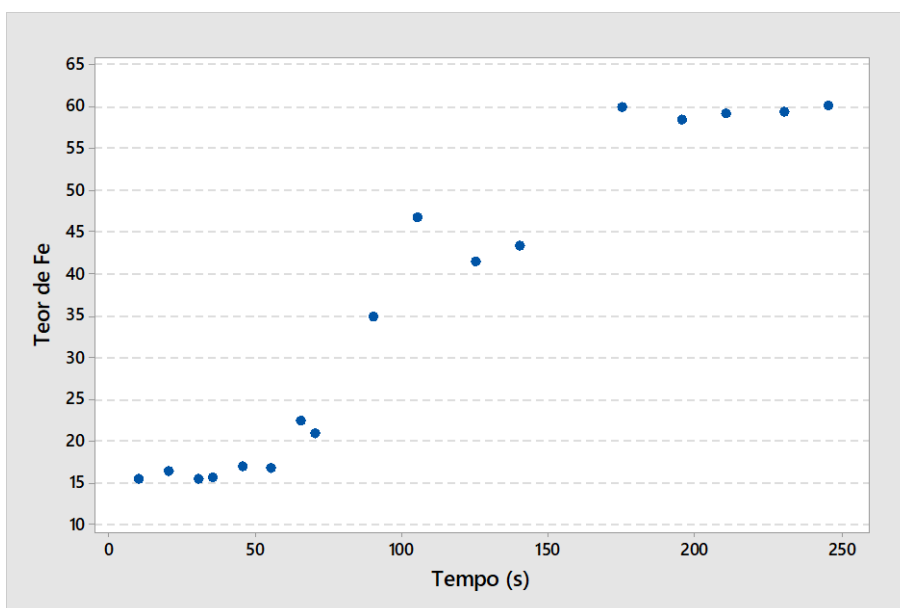


Figura 5.28 – Variação do teor de Fe ao longo do tratamento térmico de austenitização, no ciclo ATE, via MEV/EDS/Line Scan.

Conforme nota-se na figura 5.29, o comportamento de formação de  $\alpha$ -Fe(Zn) para o ciclo térmico ATE não é proporcional ao teor de Fe difundido para o revestimento, indicando que, além da formação a partir do enriquecimento do revestimento em Fe, a solubilização e transformação de outras fases é também importante para esse processo.

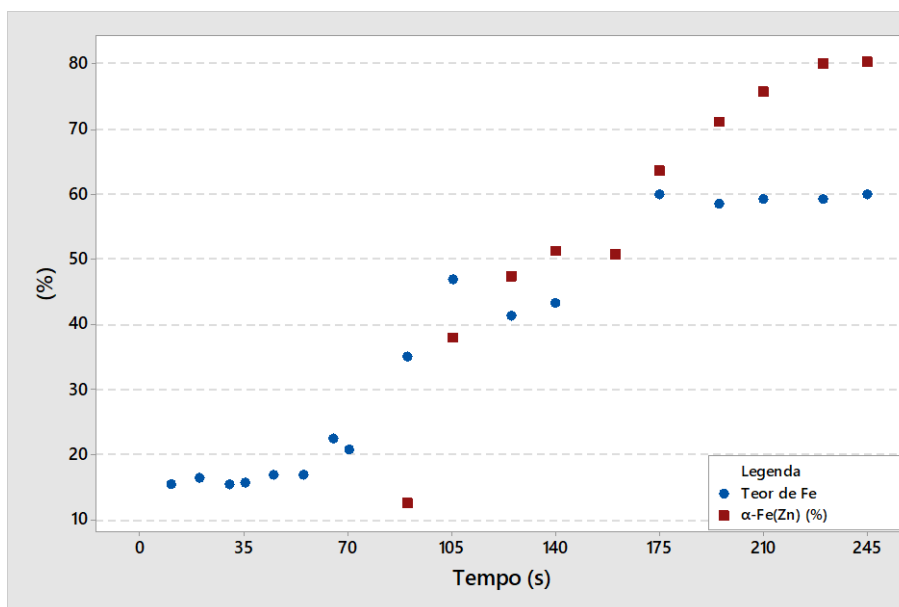


Figura 5.29 – Formação da solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn) no revestimento tratado termicamente com o ciclo ATE, via analisador de imagem, em função do enriquecimento do revestimento em Fe.

### Caracterização morfológica e química da superfície do revestimento via MEV/EDS

Comparativamente aos resultados obtidos nos outros dois tratamentos térmicos, a evolução da morfologia e constituição química superficial é semelhante nos três ciclos, conforme mostrado nas figuras 5.30 e A.9. Nota-se a formação de uma camada superficial compacta, constituída por óxidos de Zn e Al com 105 s de tratamento térmico. Conforme observado também nas outras condições, com 140 s, os óxidos crescem e apresentam aspecto alveolar, distribuídos em forma de *clusters*. A partir de 175 s de tratamento térmico, ocorre a formação de óxidos de Mn nessa camada.

A camada formada, constituída por óxidos de Mn, em maior proporção, Zn e Al, torna-se estável e permanece até o fim do tratamento térmico, formando uma camada de óxido bem compacta e aderida ao revestimento, que apresenta efeitos benéficos relativos a perda de massa e a necessidade do processo de jateamento em etapas posteriores.

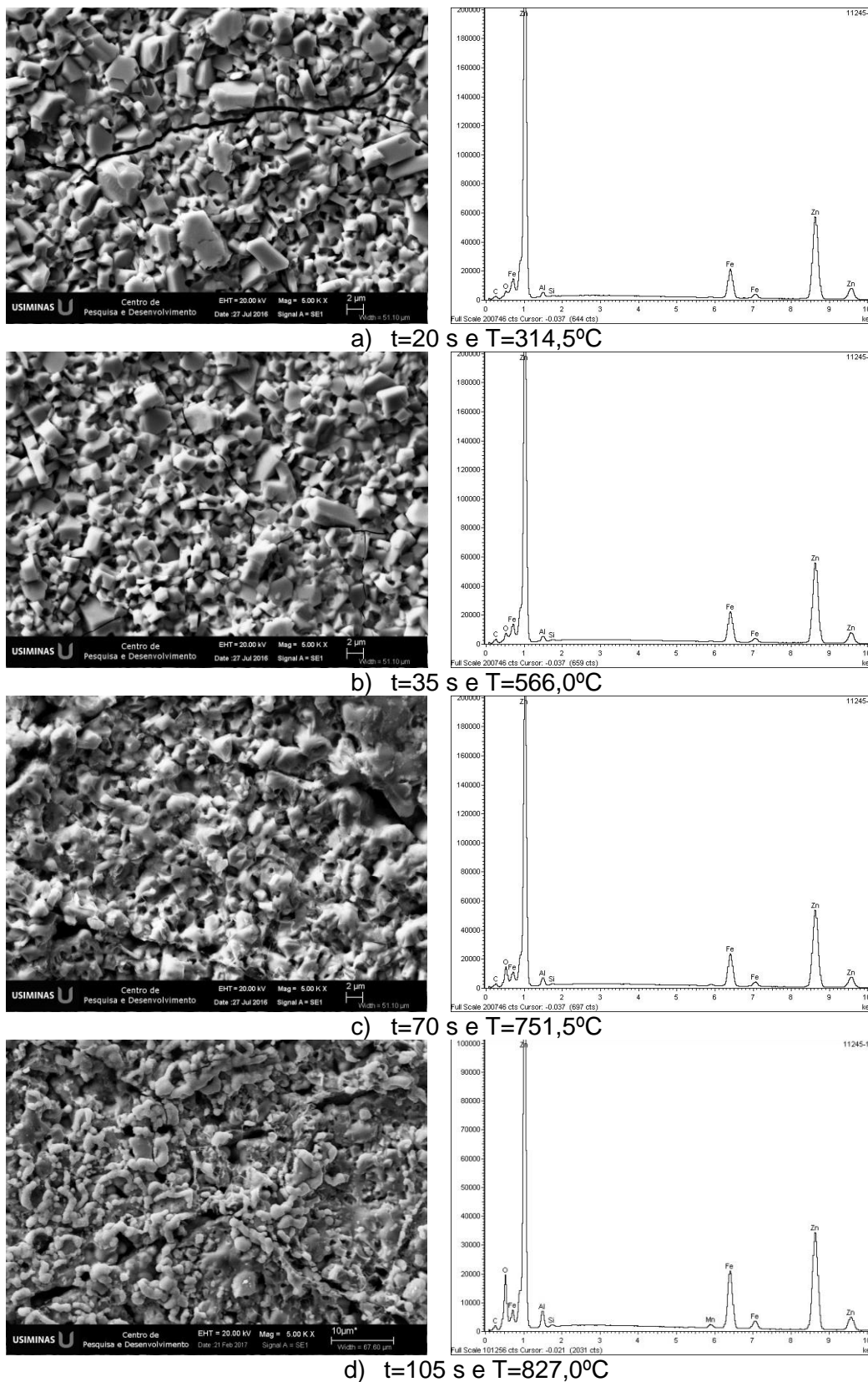


Figura 5.30 – Micrografias da superfície do revestimento das amostras, retiradas em diferentes tempos, durante o processamento do ciclo ATE, via MEV/EDS.

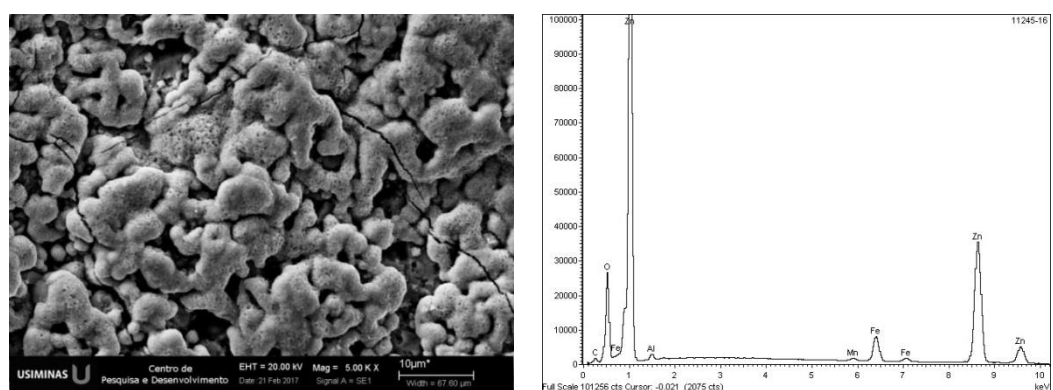
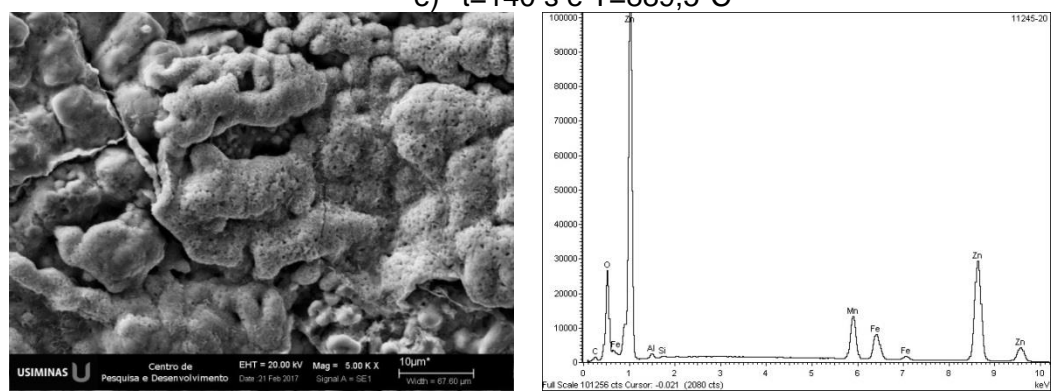
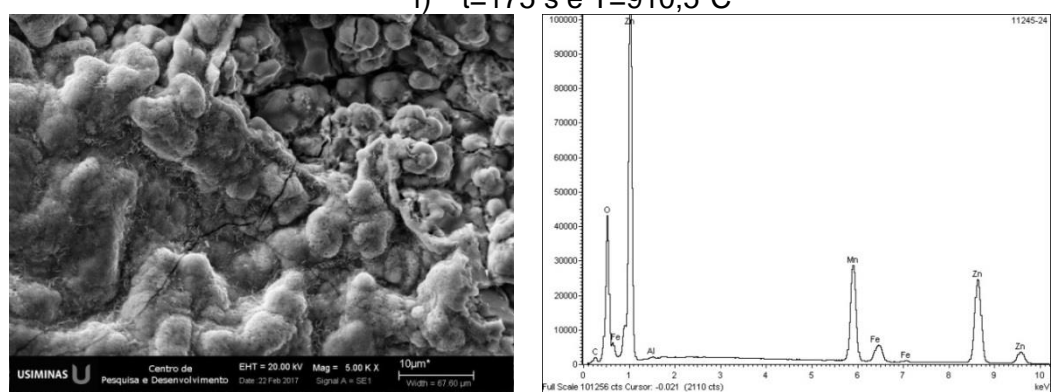
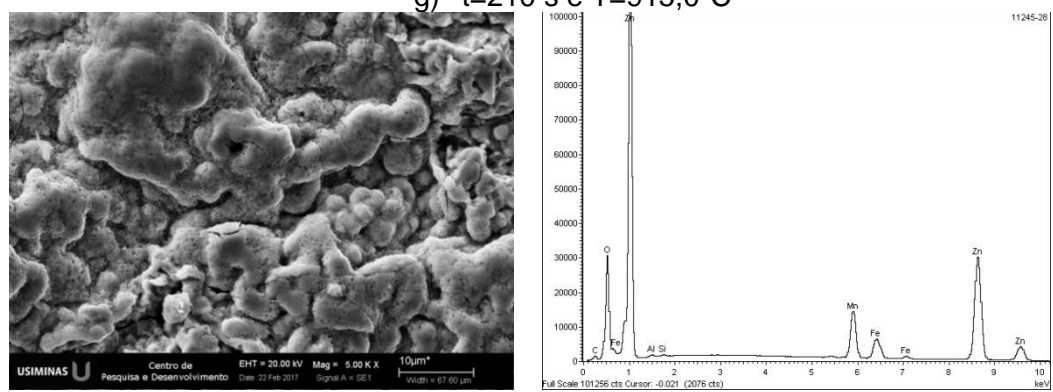
e)  $t=140$  s e  $T=889,5^{\circ}\text{C}$ f)  $t=175$  s e  $T=910,5^{\circ}\text{C}$ g)  $t=210$  s e  $T=915,0^{\circ}\text{C}$ h)  $t=245$  s e  $T=917,5^{\circ}\text{C}$ 

Figura 5.30 – Continuação.

### **Caracterização da superfície do revestimento via GDOES**

O resultado das análises químicas ao longo da seção transversal do revestimento, via GDOES, após o tratamento térmico com ciclo ATE é mostrado na figura 5.32. Assim como observado com a morfologia, o resultado de composição química ao longo da seção transversal é semelhante aos das outras duas condições de tratamento térmico.

Evidencia-se que nos primeiros 90 s o Al presente próximo a interface e o Mn do substrato se difundem através do revestimento. Com 105 s de tratamento térmico, o Al se difundiu em grande proporção pelo revestimento e concentrou-se na superfície. A camada superficial de óxido aumenta com 140 s de tratamento térmico e torna-se constituída também por óxidos de Mn, que se distribui de maneira homogênea ao longo da seção.

Prosseguindo o tratamento térmico, a camada de revestimento se estabiliza após 175 s e os teores de Al aumentam na superfície do revestimento, fazendo com que a camada de óxido superficial seja constituída, majoritariamente, por óxidos de Mn. A camada superficial de óxido, ao final do tratamento térmico, é constituída por óxidos de Zn e Mn, em maior proporção, Al e Si residual.

Os resultados de análise de superfície dos revestimentos tratados com os três ciclos de austenitização revelam que a influência da atmosfera no interior do forno, ou seja, percentual de oxigênio, é preponderante para a formação da camada de óxido. Como a atmosfera utilizada no forno foi ambiente para as três condições de testes, os comportamentos de formação das camadas de óxidos foram semelhantes. Nota-se que o aumento do aporte térmico não apresentou efeito significativo para a velocidade de formação e composição química da camada de óxidos.

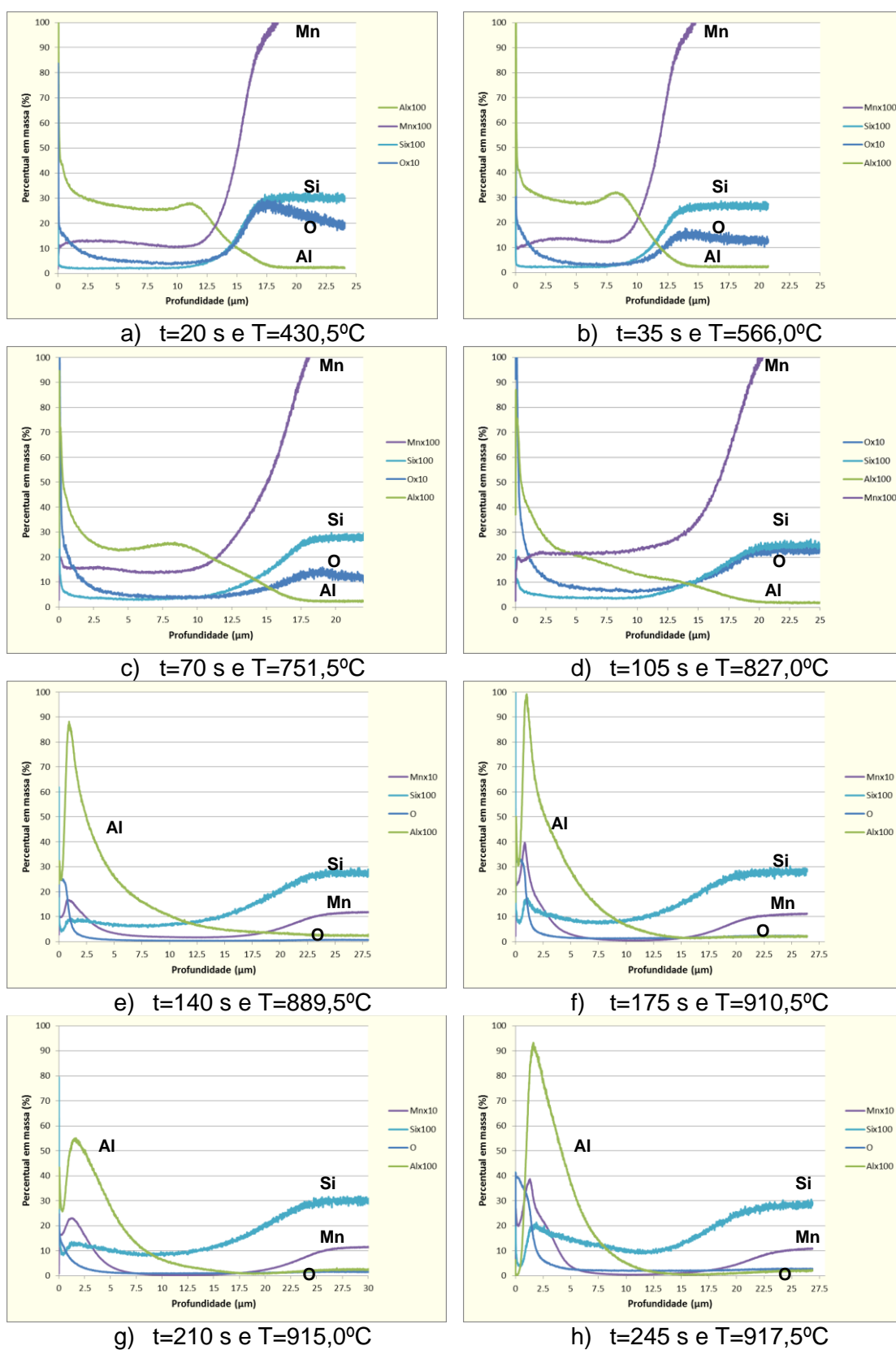


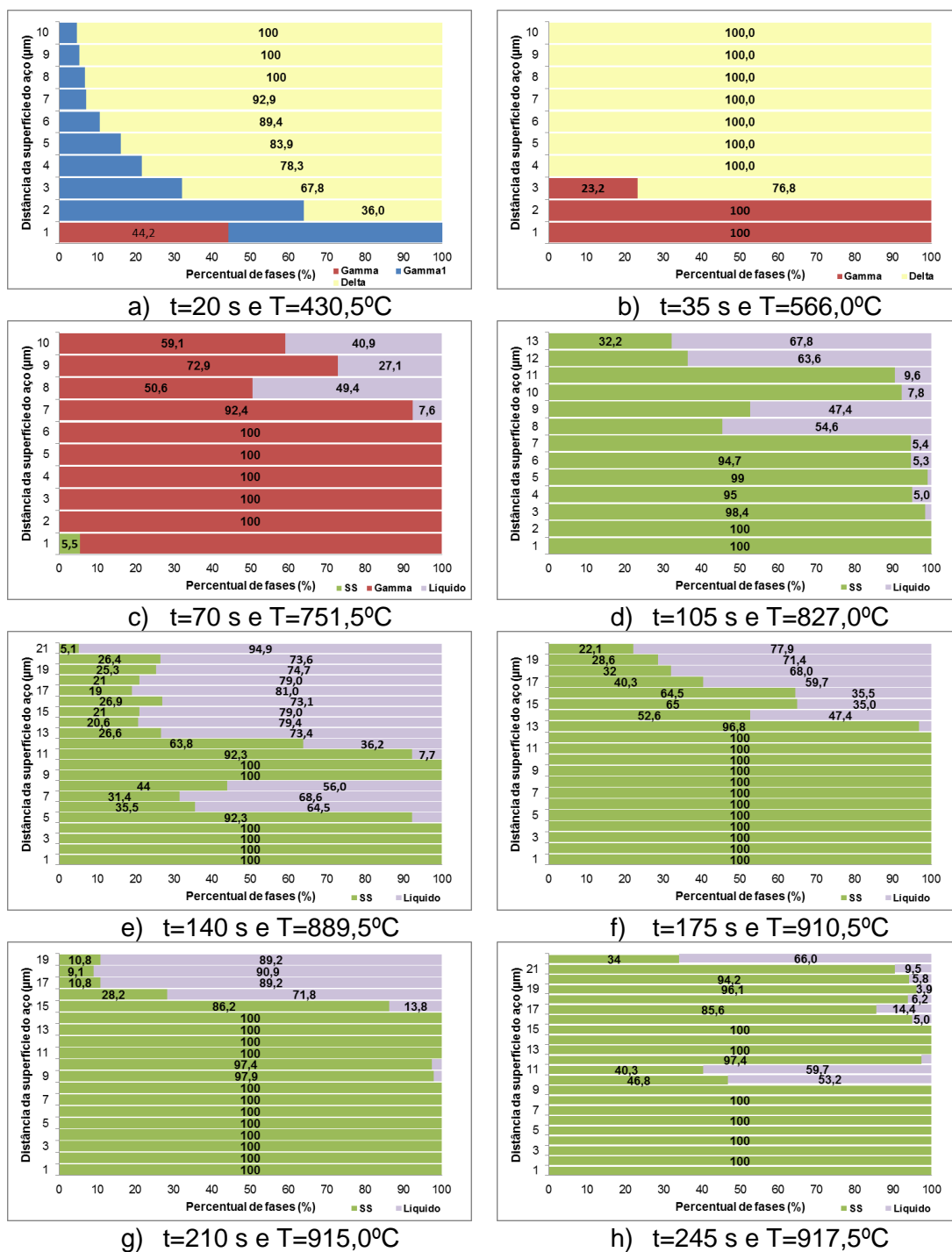
Figura 5.31 – Composição química ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo ATE, via GDOES.

### **Análise quantitativa da transformação do revestimento**

A evolução do revestimento ao longo ciclo térmico ATE é avaliada nas figuras 5.32 e 5.33. De acordo com resultados, há uma intensa transformação de fases desde o início do processo, com elevada formação de  $\Gamma_1$  com 20 s e, posteriormente, o aumento da camada e da proporção de fase  $\Gamma$  em 35 s de tratamento térmico. Essa transformação reflete o maior aporte térmico a que esse material foi submetido, mostrando um processo difusional mais intenso em relação aos outros dois ciclos.

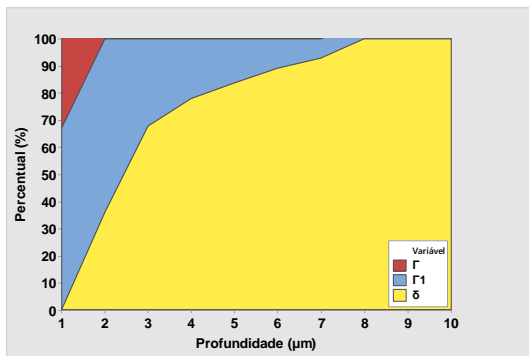
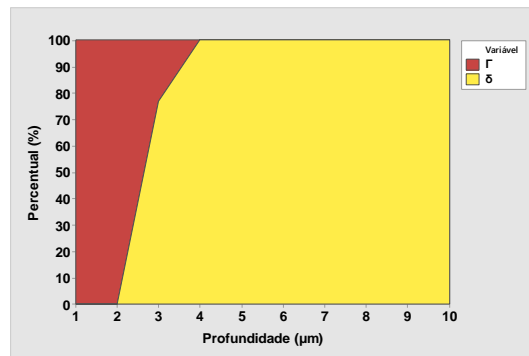
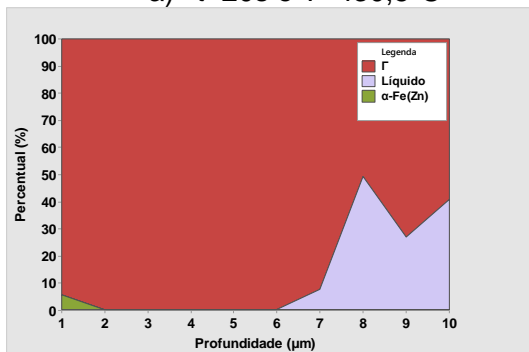
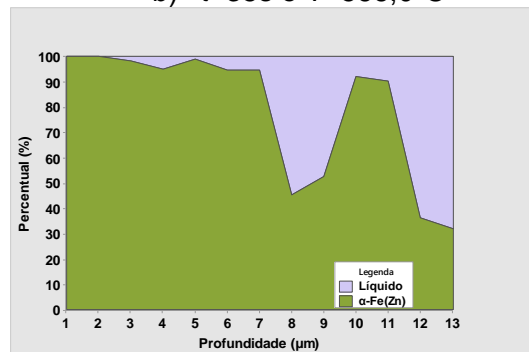
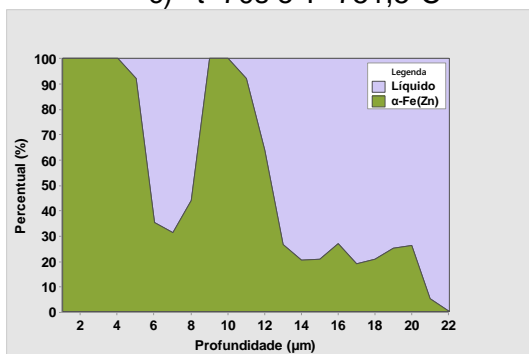
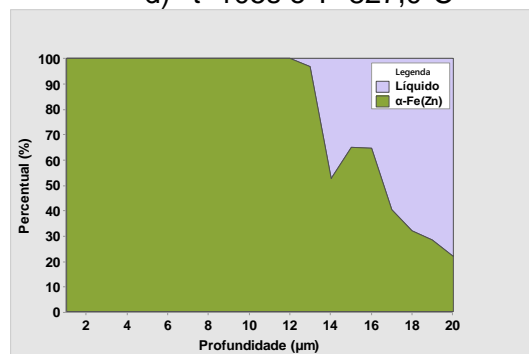
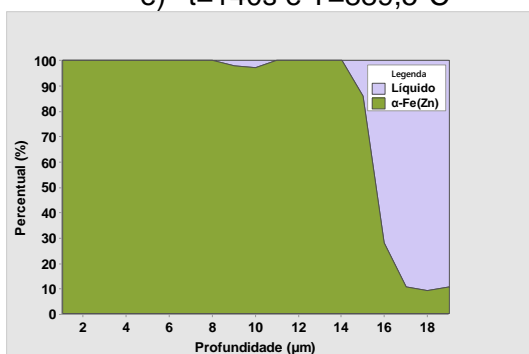
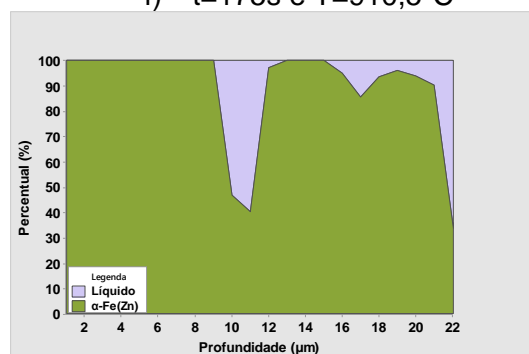
Além do aumento da proporção de fase  $\Gamma$  no revestimento, com 70 s de tratamento térmico, evidencia-se os inícios de formação da camada de solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn) e de formação de fase líquida. Contudo, a formação de uma camada estável de  $\alpha$ -Fe(Zn) foi observada somente após 90 s, sendo um ponto de atenção no processo devido a formação de fase líquida. Contudo, o aumento de proporção intenso de  $\alpha$ -Fe(Zn), até 100 s, indica que a espessura da camada de solução sólida formada nesse instante minimiza essa susceptibilidade.

À medida que o tratamento térmico prossegue até o seu final, nota-se que o revestimento é constituído pela fase líquida e  $\alpha$ -Fe(Zn). A proporção de fase líquida formada durante o ciclo ATE é semelhante a do ciclo ATI e maior que a do ciclo BAT. Porém, a rápida formação da camada de  $\alpha$ -Fe(Zn) minimiza a ocorrência da penetração de fase líquida em contornos de grãos do aço e ocorrência de trincas por LME.



Legenda: Fase  $\Gamma_1$  Fase  $\Gamma$  Fase  $\delta$  Fase Líquida Solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn)

Figura 5.32 – Composição química ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo ATE, via GDOES.

a)  $t=20s$  e  $T=430,5^{\circ}C$ b)  $t=35s$  e  $T=566,0^{\circ}C$ c)  $t=70s$  e  $T=751,5^{\circ}C$ d)  $t=105s$  e  $T=827,0^{\circ}C$ e)  $t=140s$  e  $T=889,5^{\circ}C$ f)  $t=175s$  e  $T=910,5^{\circ}C$ g)  $t=210s$  e  $T=915,0^{\circ}C$ h)  $t=245s$  e  $T=917,5^{\circ}C$ 

Legenda: ■ Fase  $\Gamma_1$  ■ Fase  $\Gamma$  ■ Fase  $\delta$  ■ Fase Líquida ■ Solução sólida  $\alpha\text{-Fe(Zn)}$

Figura 5.33 – Gráfico de área da proporção de fases formadas no revestimento processado com o ciclo ATE.

### 5.1.5. Caracterização das propriedades mecânicas do aço 22MnB5 durante o ciclo de austenitização

Nas figuras 5.34 a 5.38 são mostrados os resultados de limites de escoamento (LE) e de resistência (LR) ao longo dos ciclos térmicos BAT, ATI e ATE. Os resultados apresentados revelam que o comportamento das amostras submetidas aos três ciclos, inicialmente, são semelhantes. Os valores de LE obtidos foram entre 445 MPa e 455 MPa e os de LR foram entre 600 MPa e 605 MPa, até 100 s de tratamento térmico. A partir desse tempo, os valores de LE e LR aumentaram com taxas de crescimento diferentes. A amostra submetida ao ciclo BAT obteve o valor médio máximo de LE de 1533 MPa e o de LR de 1764 MPa, após 150 s de tratamento térmico. A amostra submetida ao ciclo ATI obteve o valor máximo médio de LE de 1396 MPa e de LR de 1772 MPa após, também, 150 s de tratamento. Já o material submetido ao ciclo ATE atingiu o valor máximo médio de LE de 1361 MPa e LR de 1729 MPa após 120 s de tratamento.

Os valores de LR obtidos nos testes são superiores ao esperado, em torno de 1500 MPa (GMW 14.400, 2016). Essa diferença se deve aos materiais dos testes terem sido resfriados à água, meio que apresenta taxa de resfriamento superior a da prensa de estampagem a quente resfriada, que é a condição utilizada como referência pela literatura (KARBASIAN E TEKKAYA, 2010). Portanto, os valores de LR esperados para as condições dos testes seriam realmente maiores que as encontradas na literatura, o que não afeta as conclusões obtidas pelo estudo. Após os períodos mencionados, os valores de LE e LR permanecem constantes até o término dos ciclos de austenitização, ou seja, até o tempo de 245 s.

De acordo com os resultados obtidos, em termos de LE e LR, observa-se para as amostras submetidas aos ciclos BAT e ATI, tempos superiores a 150 s de tratamento térmico não afetam e/ou produzem ganhos adicionais. Já para as amostras submetidas ao ciclo ATE, as condições a partir de 120 s de processo também não produzem ganhos adicionais. Esses resultados sugerem possibilidades de ganhos de produtividade em linhas industriais, com a utilização de tempos menores de processamento do material. Como exemplo, condições como o aumento de velocidade e/ou tempo menor de permanência no forno podem ser consideradas como iniciativa para se aumentar a produtividade de linhas industriais.

Contudo, vale ressaltar que esses resultados não consideraram as análises e exigências microestruturais do substrato para as amostras.

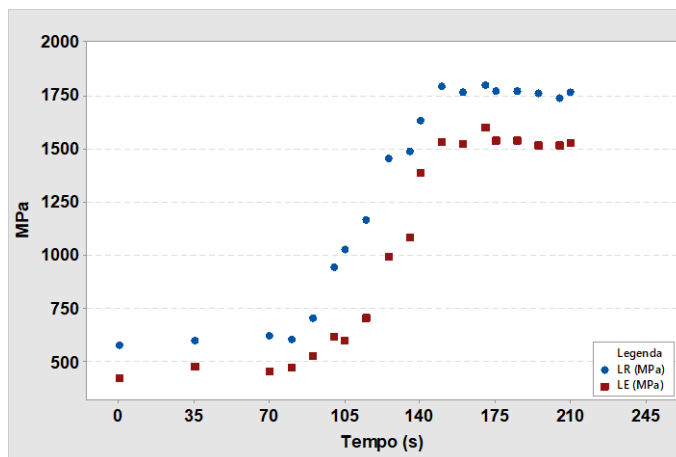


Figura 5.34 – Evolução de propriedade mecânica (LE e LR) da amostra tratada termicamente com o ciclo BAT.

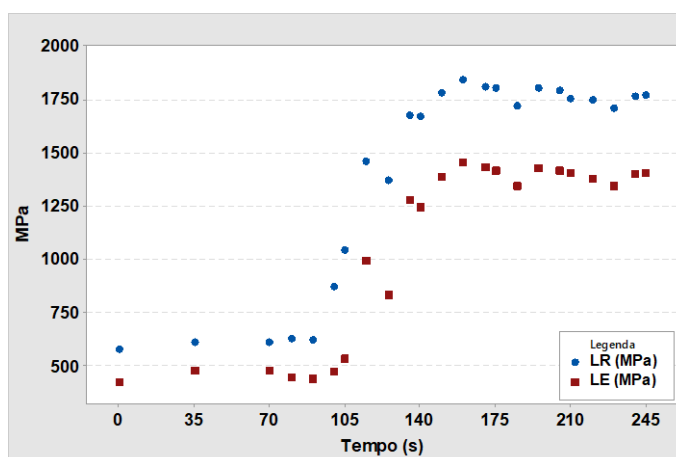


Figura 5.35 – Evolução de propriedade mecânica (LE e LR) da amostra tratada termicamente com o ciclo ATI.

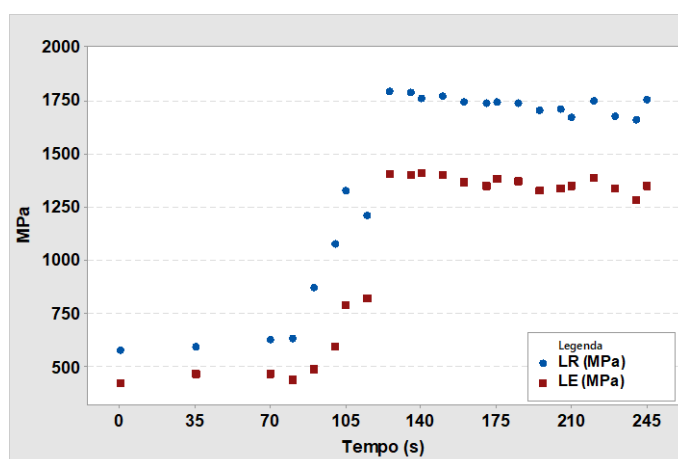


Figura 5.36 – Evolução de propriedade mecânica (LE e LR) da amostra tratada termicamente com o ciclo ATE.

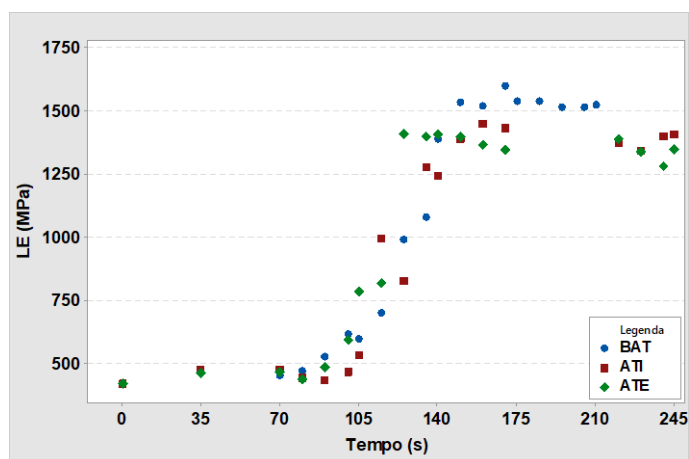


Figura 5.37 – Comparativo entre os limites de escoamento (LE) das amostras tratadas termicamente com os três ciclos (BAT, ATI e ATE).

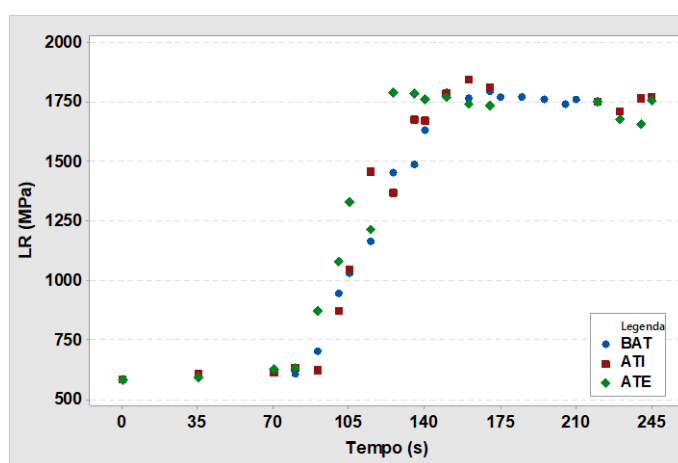


Figura 5.38 – Comparativo entre os limites de resistência (LR) das amostras tratadas termicamente com os três ciclos (BAT, ATI e ATE).

### **5.1.6. Avaliação da presença de trincas formadas durante os ciclos térmicos de austenitização**

Nas figuras 5.39 a 5.41 são mostrados os resultados das análises metalográficas das amostras tratadas termicamente com os ciclos térmicos BAT, ATI e ATE. Conforme esses resultados, não evidencia-se regiões com ocorrências de penetração de Zn em contornos de grãos ou a formação de trincas por fragilização por penetração de Zn (LME) ao longo dos três ciclos térmicos.

O acompanhamento das amostras nas três condições mostra a transformação da microestrutura inicial, ferrita e perlita, para a martensítica ao final do processo. De acordo com os resultados obtidos, evidencia-se que a transformação da microestrutura, nos três ciclos, foi condizente com os comportamentos mostrados pelo teste de tração. Os materiais submetidos aos ciclos BAT e ATI obtiveram a microestrutura transformada em martensítica com 150 s de tratamento térmico. Já a microestrutura do material submetido ao ciclo ATE transformou-se em martensítica após 125 s de tratamento. Contudo, nota-se após esses tempos, para os três ciclos, uma pequena formação de outras fases, como a bainita, mesmo no tempo de 245 s.

O fato de a penetração de Zn nos contornos de grãos austeníticos e de LME não ocorrerem durante o tratamento térmico de austenitização, indica a necessidade de se avaliar cuidadosamente o processo de conformação a quente. De acordo com o observado por BEAL *et al.* (2012), a presença de LME no substrato ocorre quando dois metais em condições propícias, um sólido dúctil e um líquido, são submetidos a uma tensão.

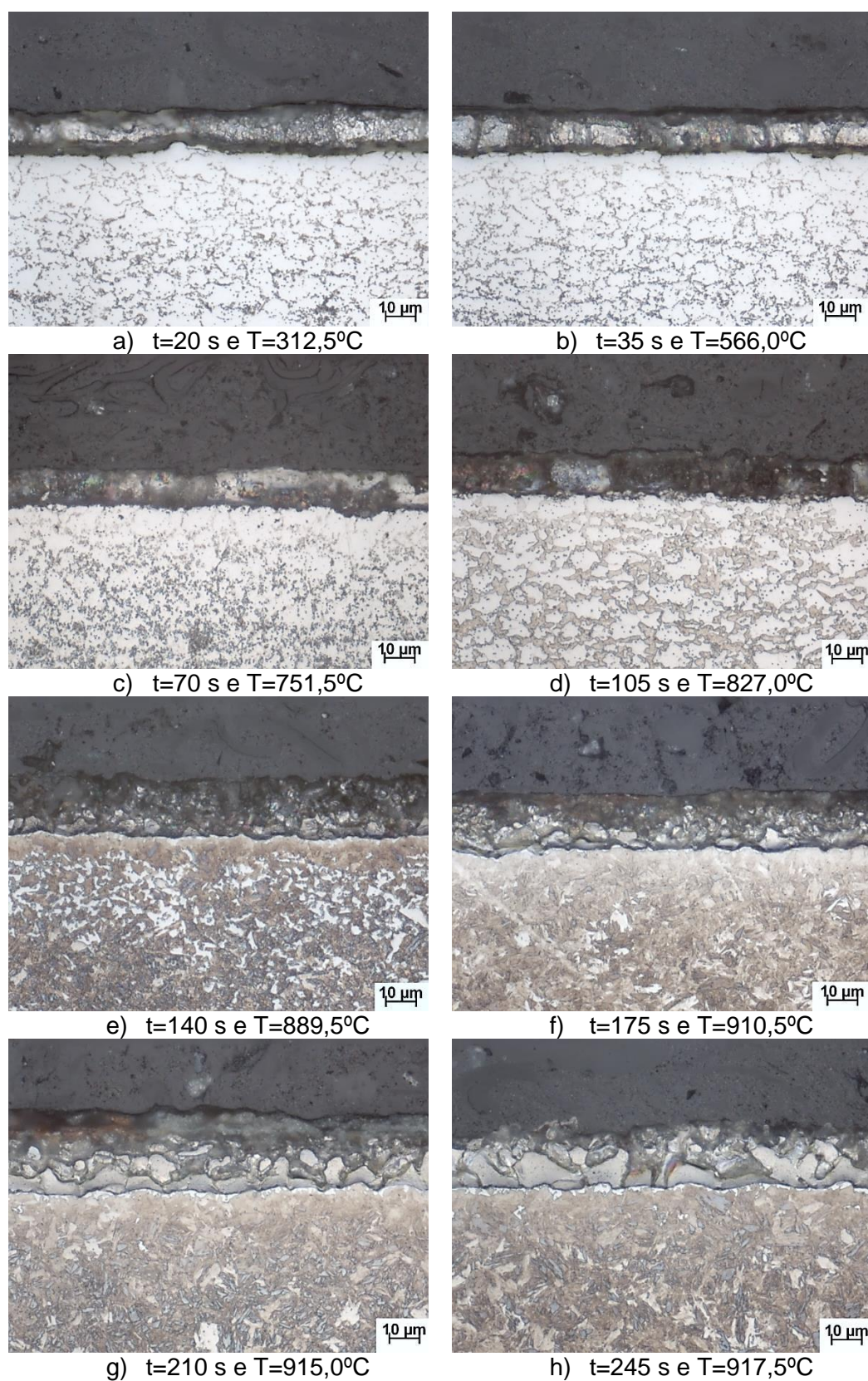


Figura 5.39 – Micrografias, via MO, de aspecto metalográfico da seção transversal à direção de laminação do substrato das amostras, retiradas durante o ciclo térmico BAT.

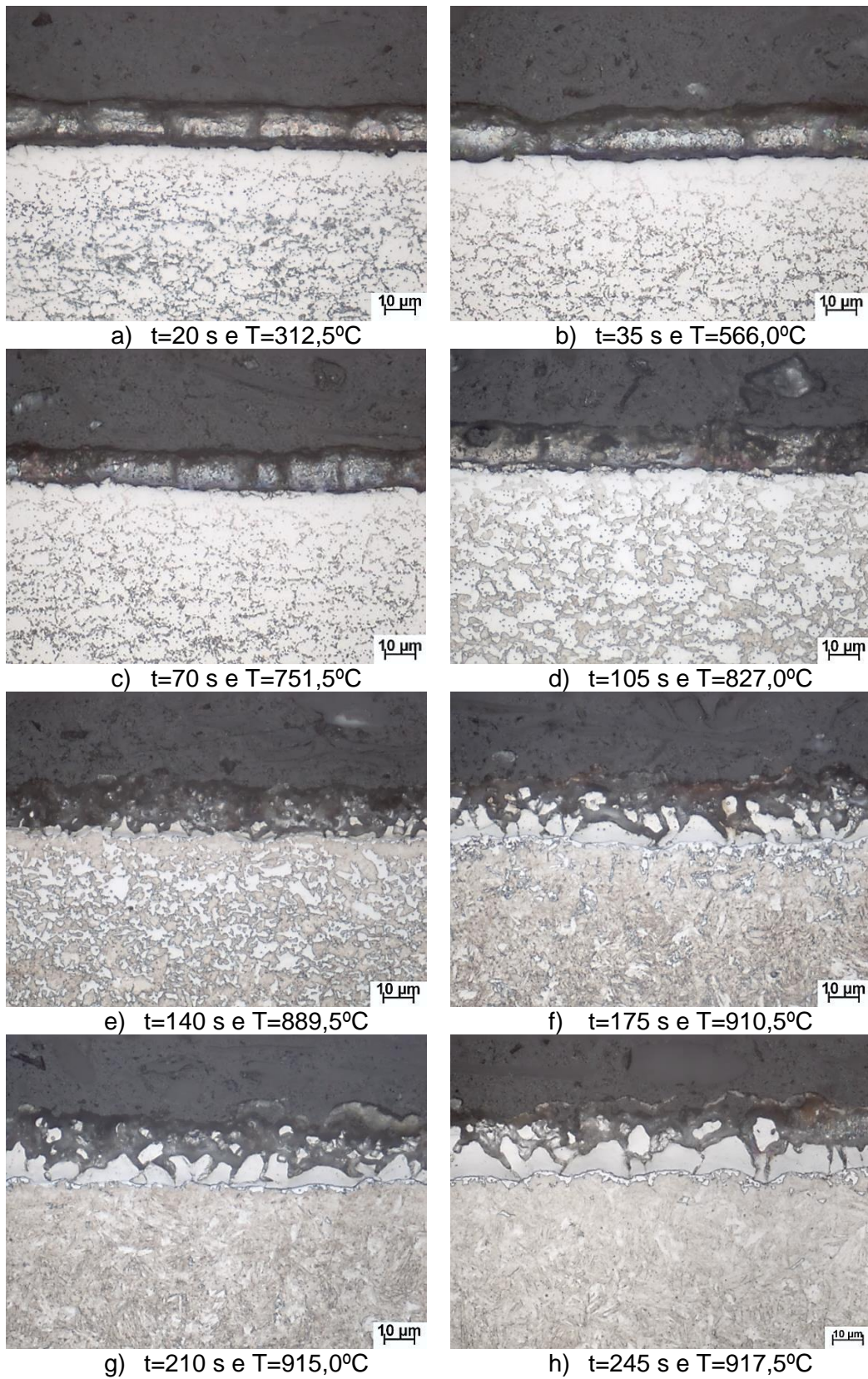


Figura 5.40 – Micrografias, via MO, de aspecto metalográfico da seção transversal à direção de laminação do substrato das amostras, retiradas durante o ciclo térmico ATI.

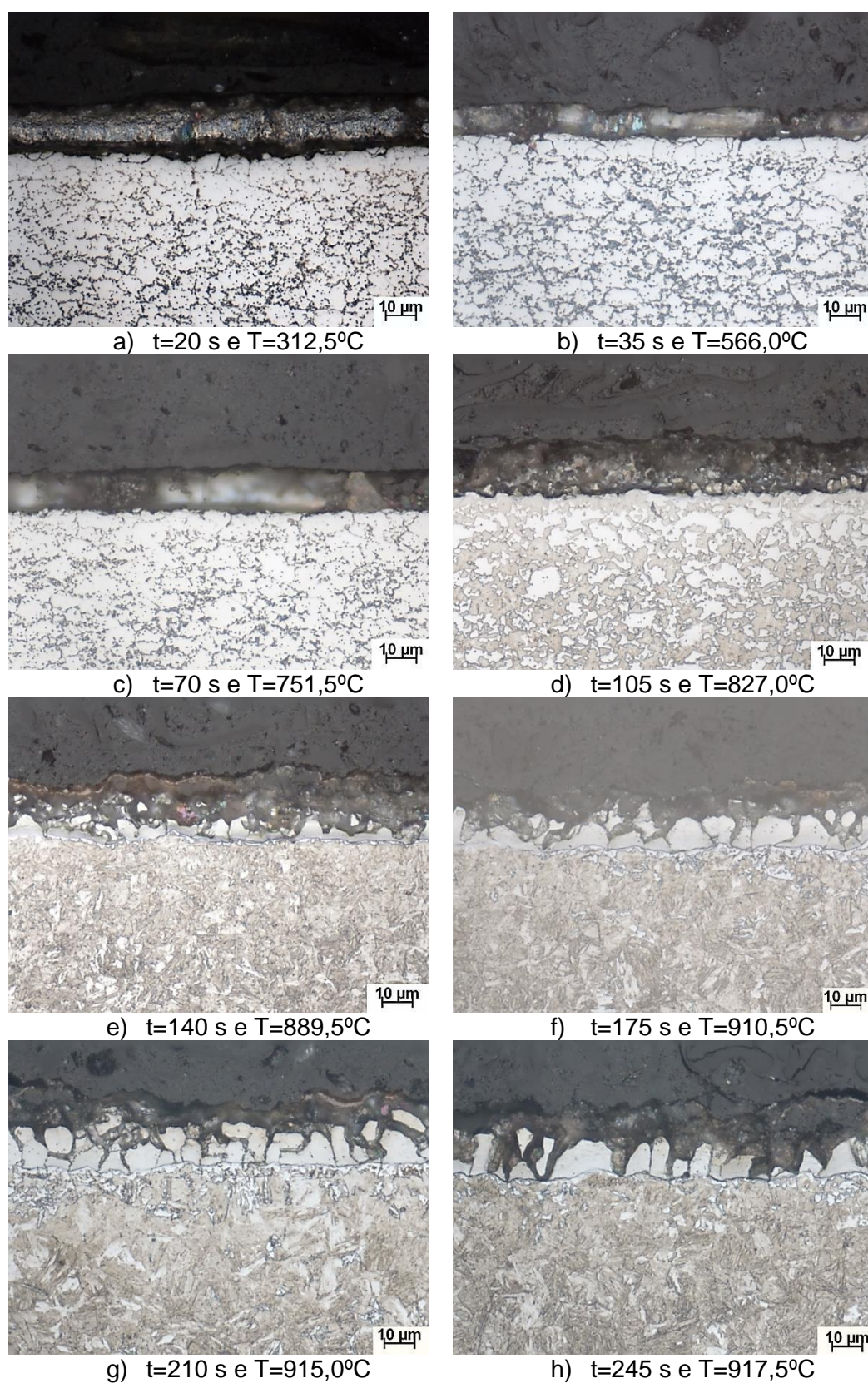


Figura 5.41 – Micrografias, via MO, de aspecto metalográfico da seção transversal à direção de laminação do substrato das amostras, retiradas durante o ciclo térmico ATE.

## 5.2. Caracterização do Revestimento Após o Processo de Estampagem a Quente

Para a avaliação das trincas originadas durante o processo de estampagem a quente, amostras de aço 22MnB5-GA, produzidas com temperatura de IH de 585°C e encharque máximo de 35 s, foram estampadas a quente utilizando os ciclos de austenitização BAT, ATI e ATE, em uma matriz com formato em “W” resfriada à água. As amostras estampadas foram avaliadas em função da presença de trincas intergranulares e, principalmente, de trincas originadas pela presença de penetração de metal líquido nos contornos de grãos (LME). Os resultados das análises metalográficas e do mapeamento de elementos, via MEV/EDS, das regiões de raio externo de dobramento, condição crítica onde os contornos de grãos são submetidos a tensões de tração, e de estiramento das peças estampadas são mostrados nas figuras 5.42 a 5.45.

Pelos resultados observa-se a presença de algumas trincas nas regiões de dobramento e de estiramento das peças analisadas, obtidas com os ciclos BAT, ATI e ATE. As trincas observadas apresentam tamanhos que variam entre 3,0  $\mu\text{m}$  e 8,5  $\mu\text{m}$ , exceto para a encontrada no material tratado termicamente com o ciclo BAT. Nessa condição de tratamento térmico é observada, na região de dobramento, a ocorrência de uma trinca com tamanho superior a 20  $\mu\text{m}$ , originada a partir da superfície do substrato. Pelo mapeamento de elementos realizado nessa região, é observada a presença de Zn no interior dessa trinca, sugerindo que a sua propagação está associada ao fenômeno de corrosão sob tensão devido à penetração de Zn líquido nos contornos de grãos dessa região (LME). Na etapa em que a formação dos revestimentos foi avaliada, observa-se que, apesar da formação de solução sólida para essa condição ocorrer no mesmo instante, o crescimento dessa camada de solução sólida é mais lento que nas outras condições. Com isso, o revestimento tratado com o ciclo BAT permanece por mais tempo susceptível a penetração de fases ricas em Zn durante o tratamento térmico.

Por esses resultados, evidencia-se que o processo de estampagem a quente utilizando o ciclo BAT não é recomendável para a utilização industrial. Esse processo mostra-se susceptível a ocorrência de trincas formadas por LME, que são bastante prejudiciais a qualidade e a vida útil do produto final. Já os processos de

estampagem a quente utilizando os ciclos ATI e ATE apresentam apenas trincas, com até 8,5  $\mu\text{m}$  de comprimento. A ocorrência dessas trincas está relacionada ao esforço excessivo aplicado ao material durante a sua estampagem, não estando associada à fragilização por penetração de Zn em contornos de grãos. Conforme observado por BELANGER (2016), trincas com até 10,0  $\mu\text{m}$  não prejudicam a aplicação e a vida útil do material estampado a quente, o que os tornam propícios para a utilização industrial.

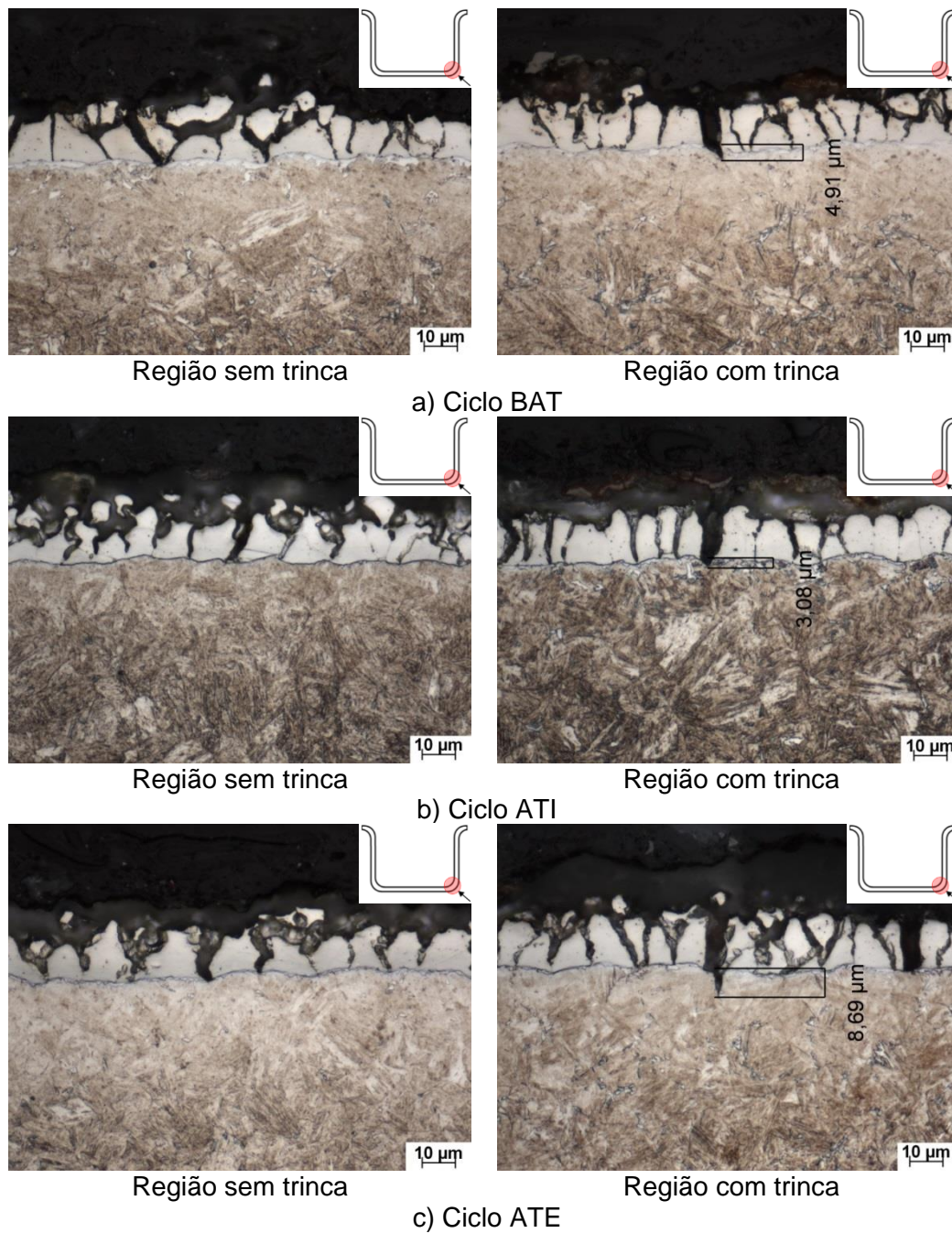


Figura 5.42 – Micrografias, via MO, de áreas com e sem trincas observadas na microestrutura da região de dobramento de amostras tratadas termicamente com os ciclos térmicos BAT, ATI e ATE, e estampadas a quente.

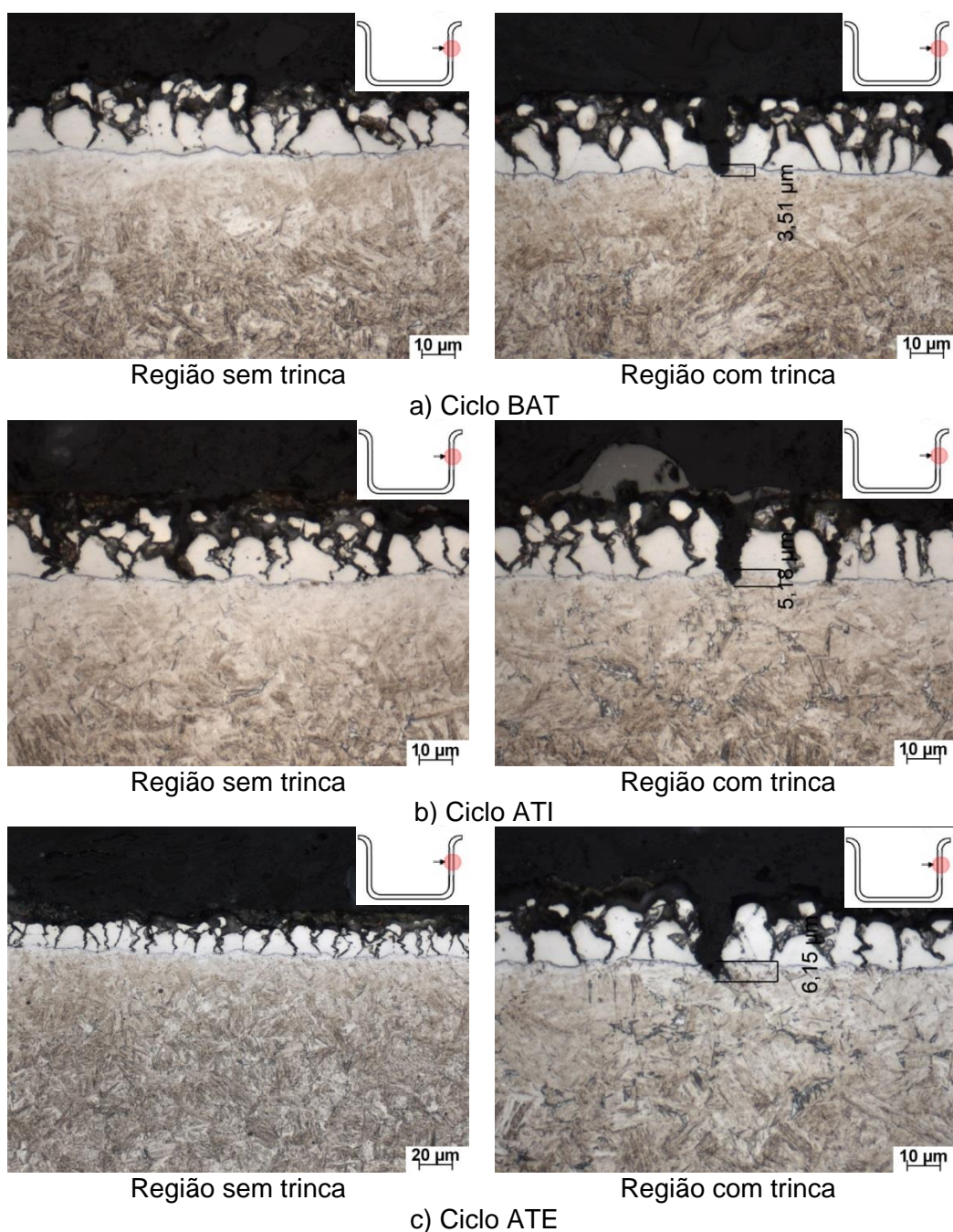


Figura 5.43 – Micrografias, via MO, de áreas com e sem trincas observadas na microestrutura da região de estiramento de amostras tratadas termicamente com os ciclos térmicos BAT, ATI e ATE, e estampadas a quente.

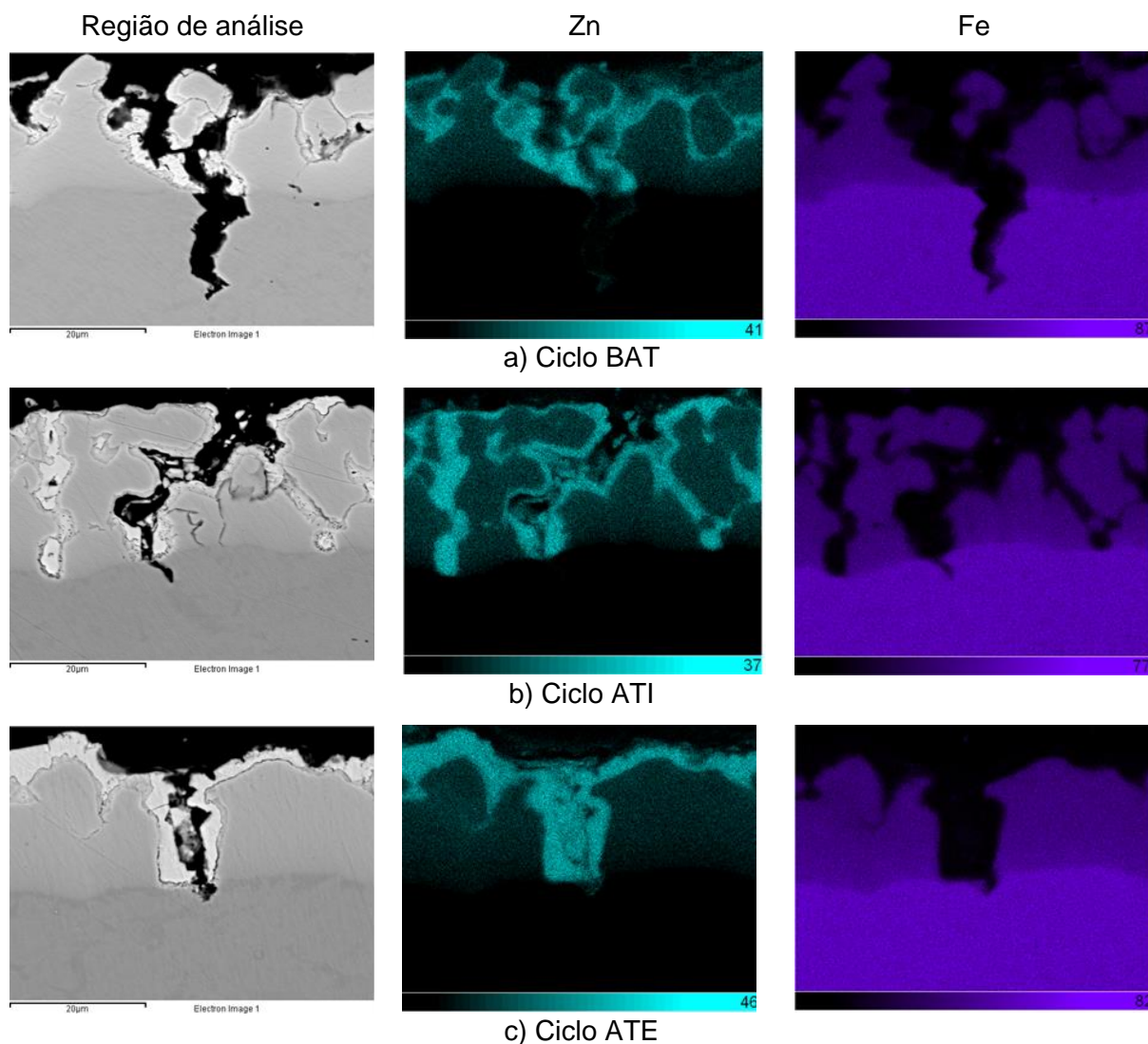


Figura 5.44 – Mapeamento elemental de Zn e Fe nas seções com trincas da região de dobramento de amostras estampadas a quente, tratadas termicamente com os ciclos BAT, ATI e ATE, via MEV/EDS.

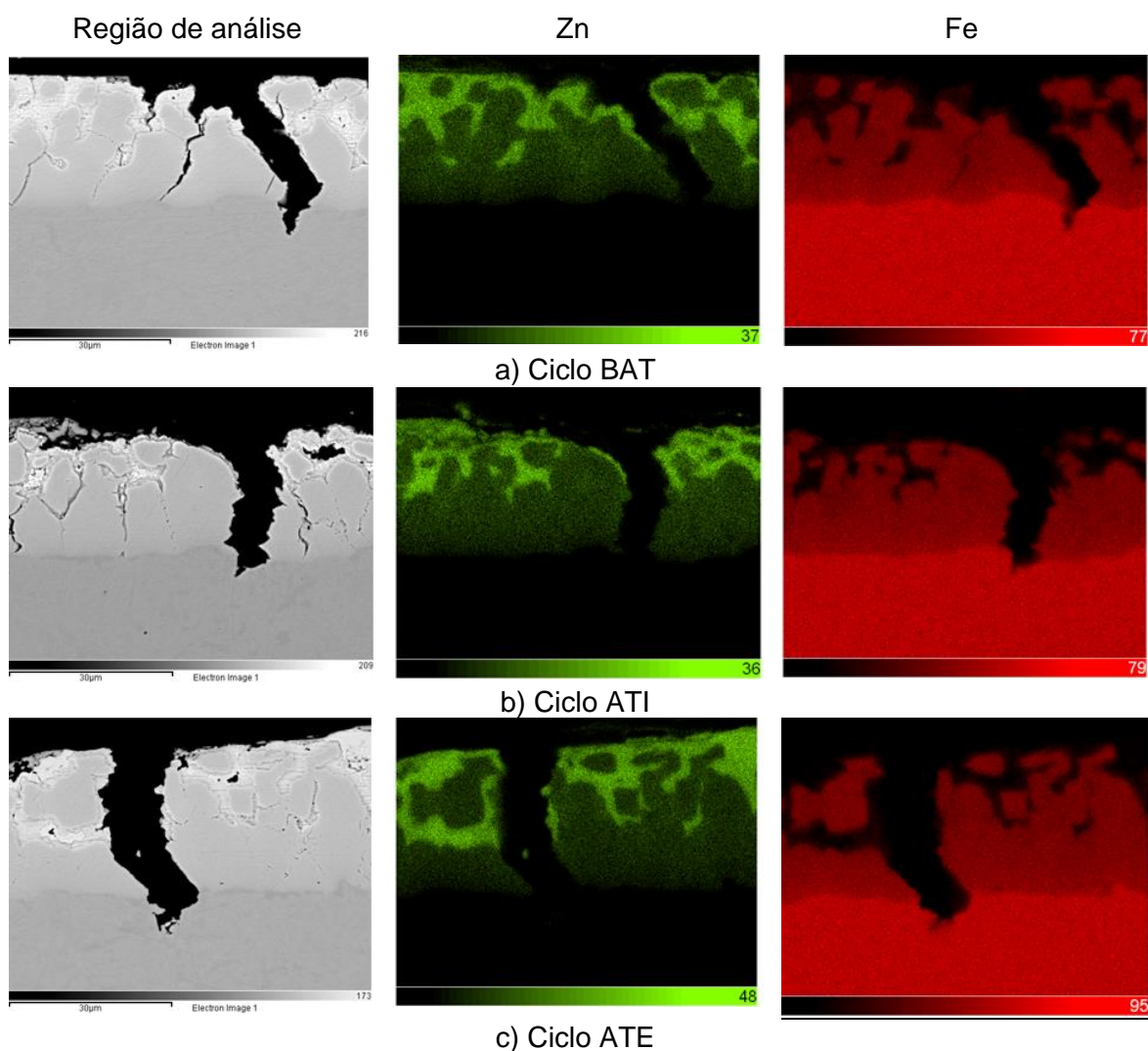


Figura 5.45 – Mapeamento elementar de Zn e Fe nas seções com trincas da região de estiramento de amostras estampadas a quente, tratadas termicamente com os ciclos BAT, ATI e ATE, via MEV/EDS.

### 5.3. Influência do Induction Heater (IH) na Estampagem a Quente

Para se avaliar a influência do IH no processo de estampagem a quente, os materiais produzidos com as temperaturas de galvannealing de 560°C, 585°C (sem encharque) e 600°C foram submetidos ao ciclo de austenitização ATE e estampados a quente. Posteriormente, as peças estampadas foram avaliadas em função da presença de trincas intergranulares e, principalmente, a penetração de Zn líquido nos contornos de grãos gerando LME. Os resultados de análises metalográficas e de mapeamento de elementos, via MEV/EDS, de regiões de raio externo de dobramento e de estiramento das peças estampadas são mostrados a seguir.

### 5.3.1. Caracterização das amostras antes do processo de estampagem a quente

#### Composição química do revestimento através de ICP-OES

A composição química dos revestimentos produzidos com as três temperaturas de IH é mostrada na tabela 5.4. Observa-se que, contrariamente do esperado, os valores de teor de Fe para os revestimentos não refletem o efeito do processamento com temperaturas de IH elevadas. Contudo, observa-se que os valores das três condições de IH foram menores que o obtido pelo revestimento processado com encharque após o IH, em torno de 16,6% (em massa). Esse resultado confirma a influência da elevação da temperatura do encharque após o IH na microestrutura do revestimento, com a obtenção de um maior teor de Fe.

Tabela 5.4 – Composição química, via ICP-OES (% em massa), da camada de revestimento GA produzido com diferentes temperaturas de IH.

IH (°C)	Massa de zinco por face (g/m <sup>2</sup> )	Fe	Al
560	71,7	12,90	0,25
585	81,0	14,10	0,33
600	85,9	12,80	0,22

#### Caracterização morfológica e química do revestimento via MEV/EDS/Line Scan

Em relação ao aspecto morfológico das amostras mostrado na figura 5.46, observa-se que os revestimentos produzidos com as três condições de IH apresentam características de um GA típico, com algumas trincas transversais originadas pela presença de fases com diferentes estruturas cristalográficas e que não prejudicam suas propriedades.

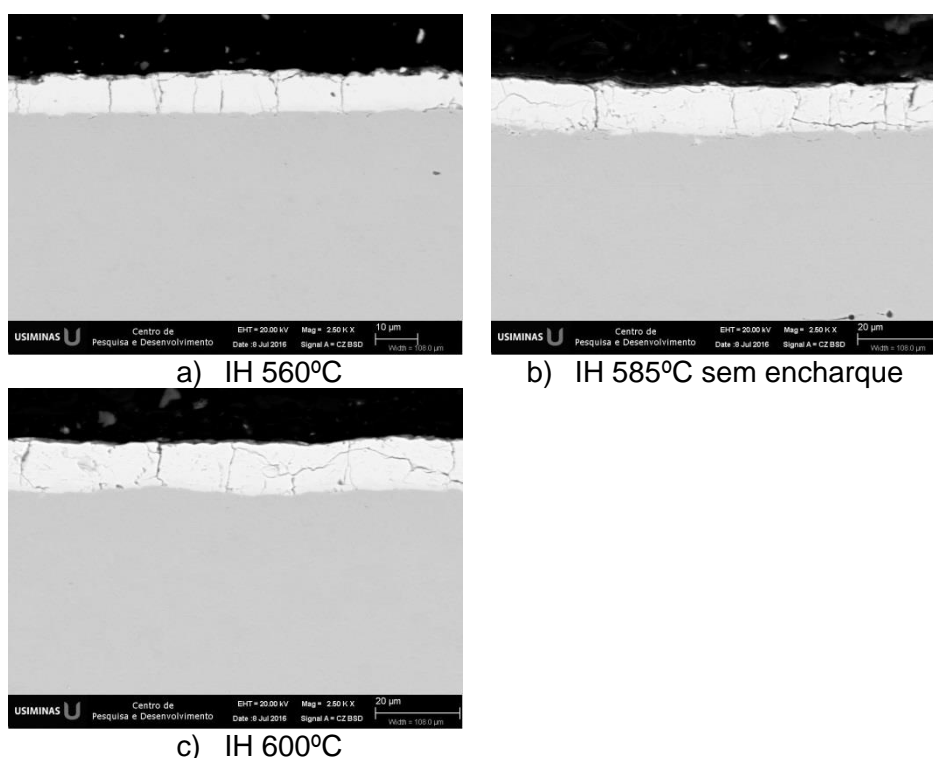


Figura 5.46 – Micrografias da seção transversal do revestimento GA, produzido com diferentes temperatura de IH, via MEV.

O resultado de composição química ao longo da seção transversal à direção de laminação do revestimento das amostras processadas com as três temperaturas de IH, via MEV/EDS/*Line Scan*, é mostrado na figura 5.47. Os resultados obtidos mostram uma maior formação de fases ricas em Fe na região de interface revestimento/substrato, representada pelo maior patamar da curva nessa região, nos revestimentos processados com os IH de 585°C e 600°C. Essa diferença entre os resultados se deve ao fato da análise de MEV/*Line Scan* ser localizada, diferentemente de ICP-OES, que analisa o revestimento de forma geral.

Por esses resultados, estima-se que o revestimento para as três condições seja constituído por, além da camada de fase  $\Gamma$ , uma de fases  $\delta$ , presente em maior proporção, e cristais isolados de  $\zeta$  na superfície.

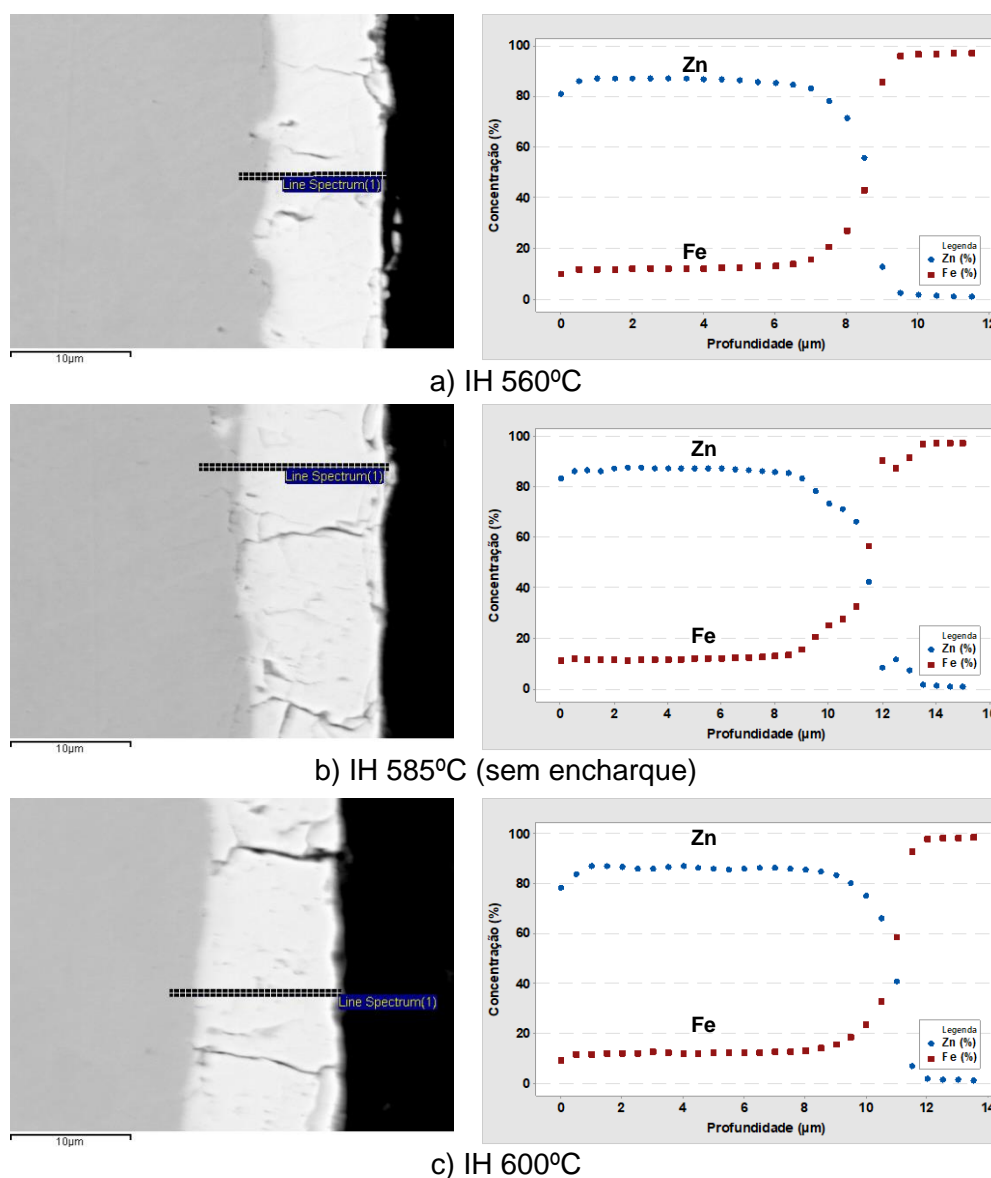
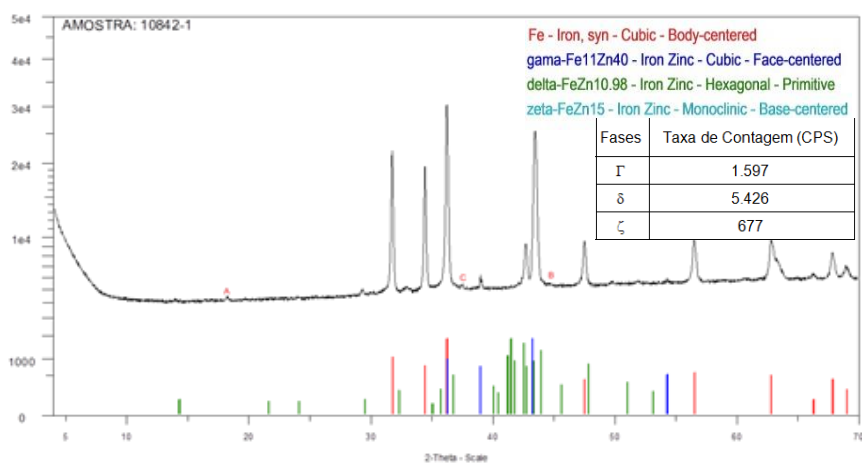


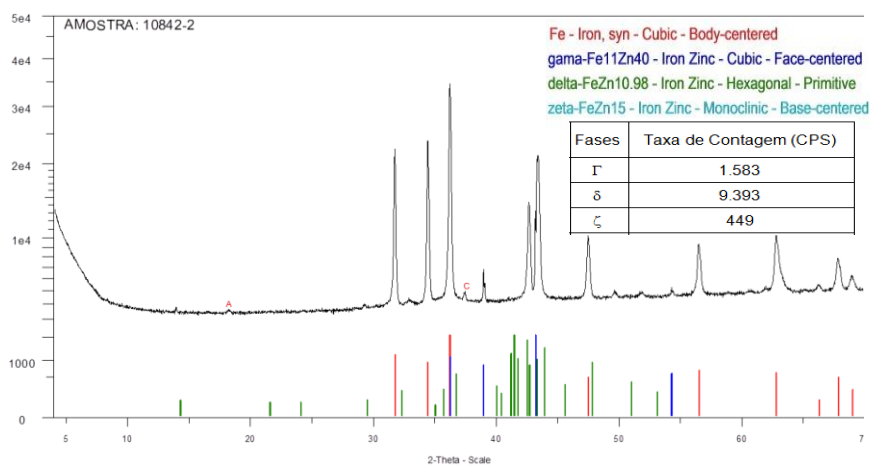
Figura 5.47 – Morfologia e composição química da seção transversal a direção de laminação do revestimento GA, via MEV/EDS/Line Scan, produzido com diferentes temperaturas de IH.

### Caracterização do revestimento via DRX

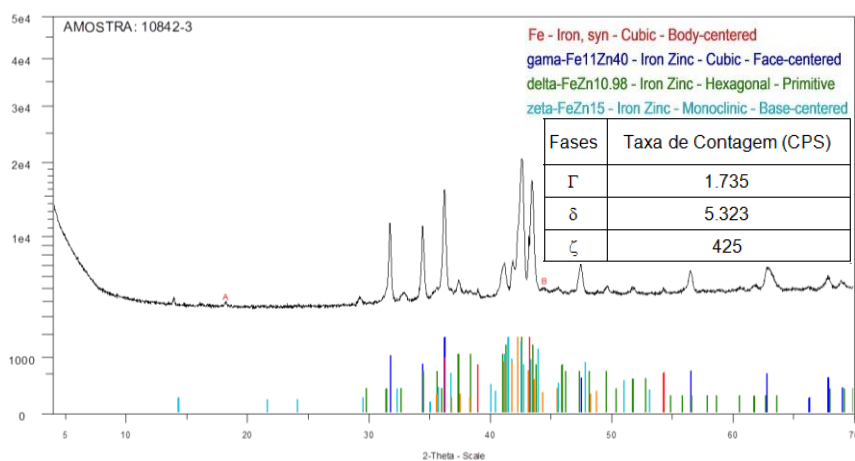
De acordo com os resultados de DRX mostrados na figura 5.48 pode-se observar que a amostra com menor temperatura de IH apresentou maior contagem de fase  $\zeta$  no revestimento. Nota-se que o aumento da temperatura de IH até 600°C contribuiu para a redução de fase  $\zeta$  e aumento de  $\Gamma$  no revestimento. A maior contagem de fase líquida de  $\Gamma$  no revestimento tratado com IH de 600°C dentre as amostras, reflete o efeito do aporte térmico utilizado, ao proporciona maior difusão de Fe para o revestimento e, conseqüentemente, uma maior formação de  $\Gamma$ .



a) 560°C



b) 585°C sem encharque



c) 600°C

Figura 5.48 – Difratoograma das camadas de revestimentos GA produzidos com diferentes temperaturas de IH, via DRX

### 5.3.1. Caracterização das amostras após o processo de estampagem a quente

#### Temperatura de IH de 560°C

Pelos resultados mostrados nas figuras 5.49 e 5.50, observa-se que a região de dobramento da peça apresenta ocorrência de uma trinca com tamanho superior a 10  $\mu\text{m}$ . Pelo mapeamento de elementos realizado nessa região, via MEV/EDS, foi observada a presença de Zn no interior da trinca da amostra. Essa presença de Zn no interior da trinca sugere que a sua formação está associada à ocorrência de LME. Na trinca observada na região de estiramento da amostra não foi observada a presença de Zn em seu interior. A trinca observada nessa região de estiramento com tamanho que inferior a 10  $\mu\text{m}$  é formada a partir de um esforço e estiramento excessivo no atrito da parede da matriz com a peça, durante o processo de estampagem a quente.

A ocorrência de trincas formadas por LME na amostra de dobramento está associada às baixas temperaturas utilizadas em seu processamento de galvannealing. Apesar da temperatura utilizada nesse tratamento de galvannealing ser mais elevada que a utilizada para um material GA típico, em torno de 500°C, havia maior proporção de fase  $\zeta$  (rica em Zn) nesse revestimento. Com isso, ao se utilizar o ATE, não houve tempo suficiente para que ocorresse o processo difusional de Fe para o revestimento, proporcionando as formações de fases e solução sólida rica em Fe. Essas fases, conforme observado anteriormente, agem como barreira, evitando com que o Zn líquido penetre nos contornos de grãos. Assim, houve o aumento da propensão de penetração de Zn líquido no substrato e, conseqüentemente, a ocorrência de LME. Por esses resultados, evidencia-se que a utilização do processo de galvannealing com 560°C não é recomendável industrialmente.

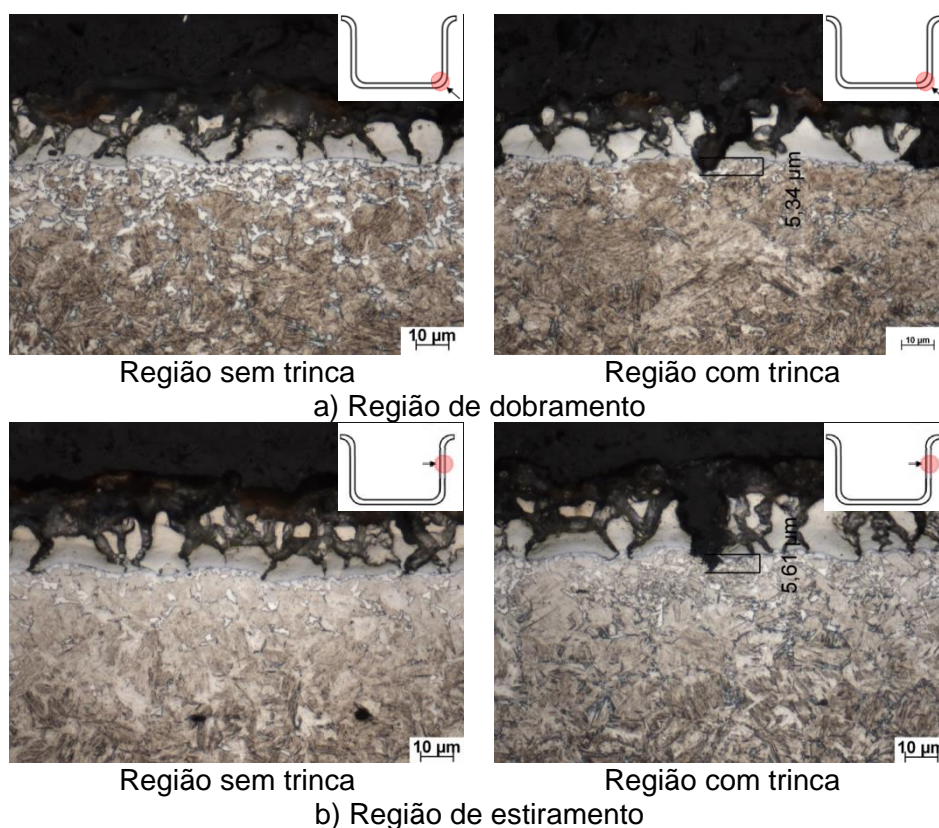


Figura 5.49 – Regiões de dobramento e estiramento, com e sem trincas, das amostras produzidas com IH de 560°C e estampadas a quente, via MO.

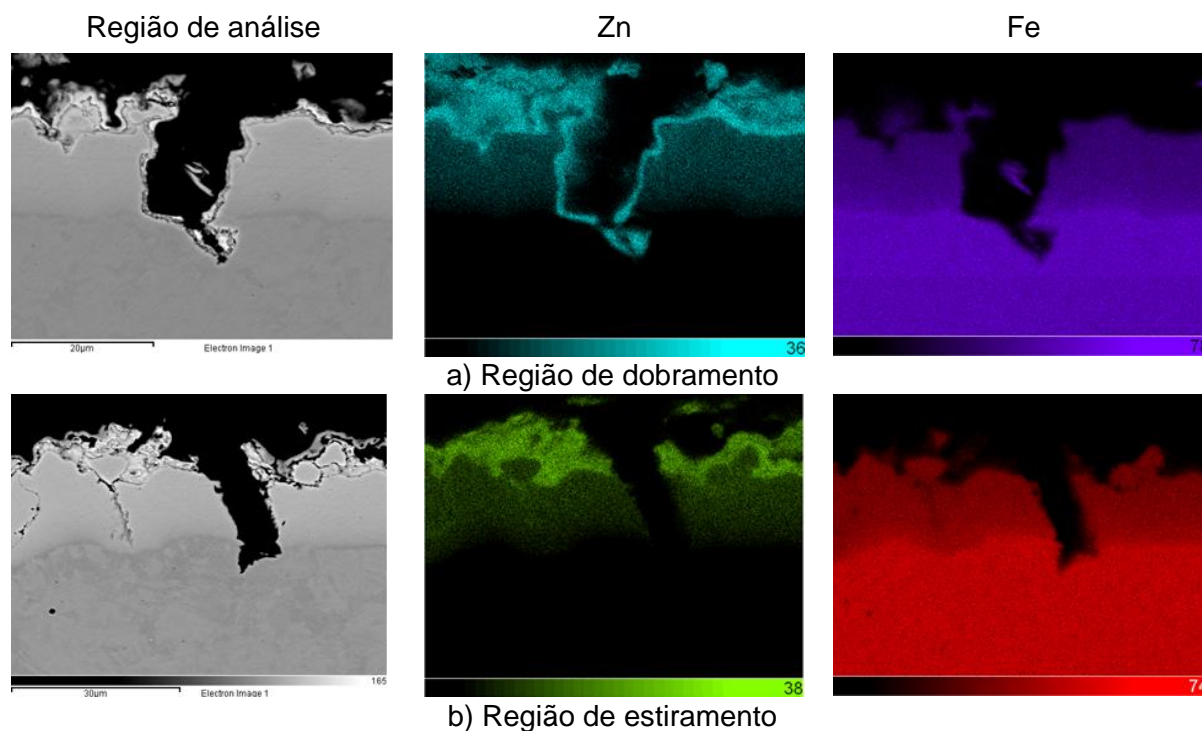


Figura 5.50 – Mapeamento elemental de Zn e Fe de regiões de dobramento e estiramento, com e sem trincas, das amostras produzidas com IH de 560°C e estampadas a quente, via MEV/EDS.

### **Temperatura de IH de 585°C (sem encharque)**

Os resultados das análises metalográficas e de mapeamento de elementos, via MEV/EDS, em materiais com revestimento GA produzido com temperatura de IH de 585°C, sem encharque, e estampados a quente com o ciclo de austenitização ATE são mostrados nas figuras 5.51 e 5.52. Vale ressaltar que os resultados dos materiais com revestimento GA produzidos com a temperatura de IH de 585°C e encharque foram apresentados na seção anterior 5.2.

Pelos resultados, as regiões de dobramento das peças estampadas apresentaram trincas intergranulares, com ocorrência de penetração de Zn (LME). Além disso, essas trincas apresentam tamanhos superiores a 10  $\mu\text{m}$ . As regiões de estiramento apresentaram trincas com tamanho superior a 10  $\mu\text{m}$ , porém, sem a penetração de Zn.

Comparativamente ao material caracterizado na etapa anterior, processado com IH de 585°C e encharque com tempos até 35 s, a presença de LME foi observada apenas para a condição sem encharque. Essa observação evidencia o efeito do encharque após o IH na estampagem a quente. O percentual de Fe (em massa) para os dois revestimentos GA, antes do tratamento de austenitização, eram semelhantes. Porém, o revestimento processado com encharque apresentou menor presença de fase  $\zeta$  em sua camada. Esse fato sugere que o material sem encharque, ao ser submetido ao ciclo de austenitização, não teve tempo necessário para a transformação completa de fases, fazendo com que  $\zeta$  originasse fase líquida e penetrasse nos contornos de grãos, ocasionando a LME. Com base nesses resultados, evidencia-se que a utilização do encharque em processos industriais seja adequada, por haver menor propensão à formação de LME.

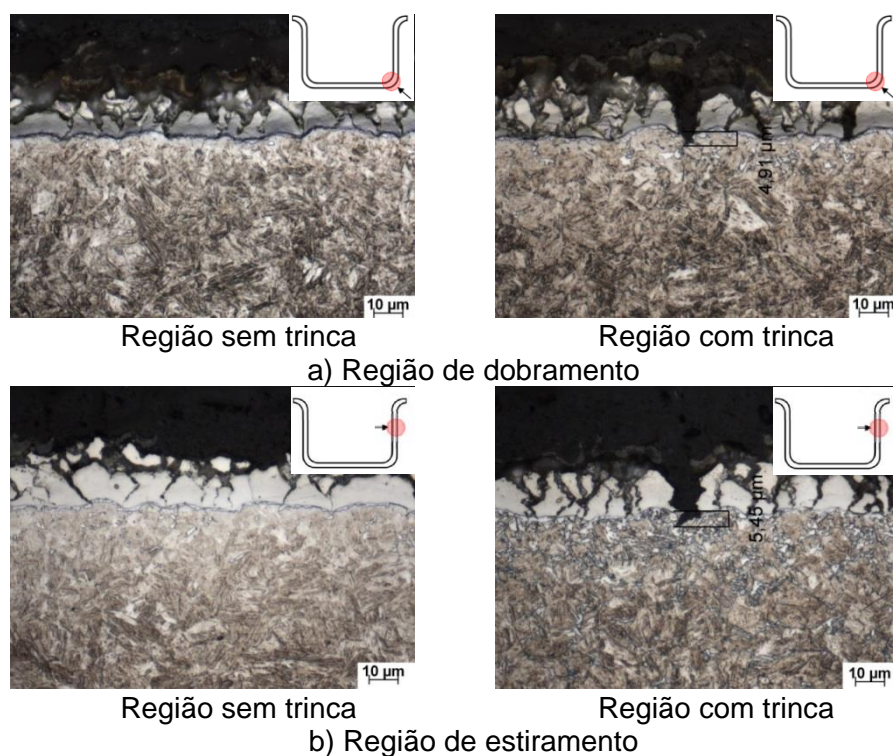


Figura 5.51 – Regiões de dobramento e estiramento, com e sem trincas, das amostras produzidas com IH de 585°C (sem encharque) e estampadas a quente, via MO.

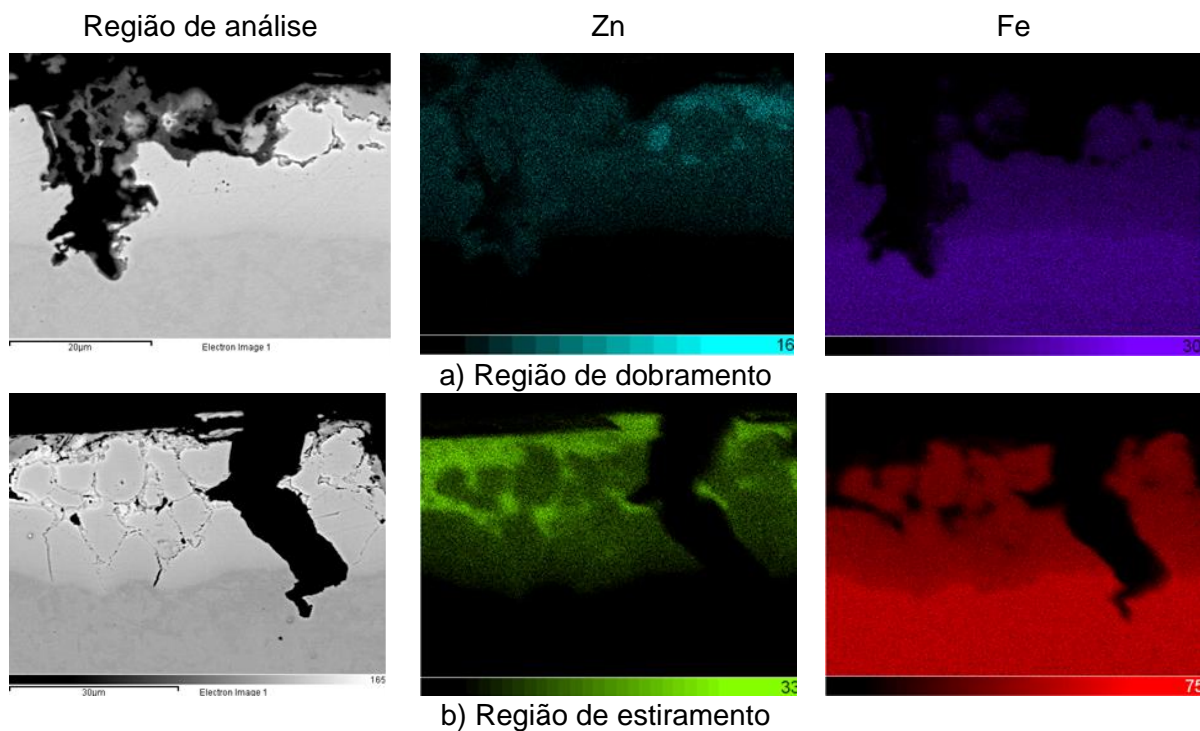


Figura 5.52 – Mapeamento elemental de Zn e Fe de regiões de dobramento e estiramento, com e sem trincas, das amostras produzidas com IH de 585°C (sem encharque) e estampadas a quente, via MEV/EDS.

### Temperatura de IH de 600°C

Os resultados mostrados nas figuras 5.53 e 5.54 revelaram que, assim como ocorreu com o material com IH de 585°C, a região de dobramento da peça estampada apresenta ocorrência de trincas com a presença de Zn em seu interior, indicando que sua origem foi causada por LME. Já as regiões de estiramento também apresentaram trincas com tamanhos superiores a 10 µm, porém sem penetração de Zn.

O percentual de Fe (em massa) para esse revestimento GA, antes do tratamento de austenitização, indica maior presença de fase ζ que na camada do material de referência (IH de 585°C e encharque de até 35 s). Esse fato sugere que, ao ser submetido ao ciclo de austenitização, não houve tempo necessário para a transformação, fazendo com que originasse fase líquida e ocasionasse a LME. Com base nesses resultados, evidencia-se que esse material não é adequado para processos industriais, por haver maior propensão a ocorrência de LME.

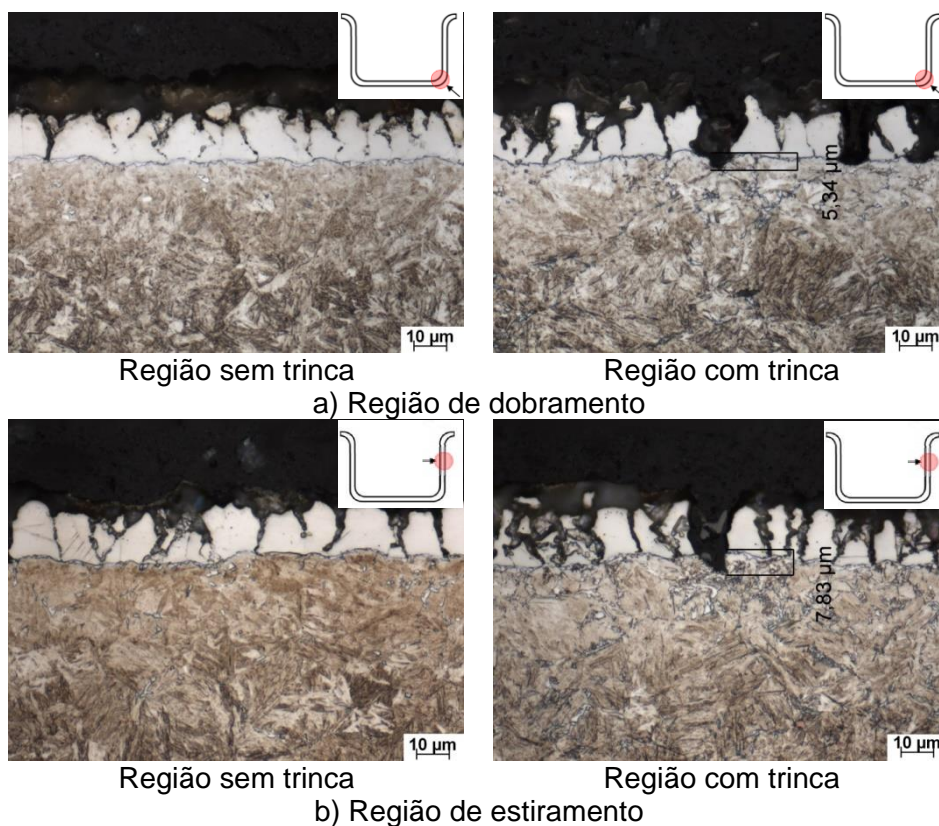


Figura 5.53 – Regiões de dobramento e estiramento, com e sem trincas, das amostras com IH de 600°C e estampadas a quente, via MO.

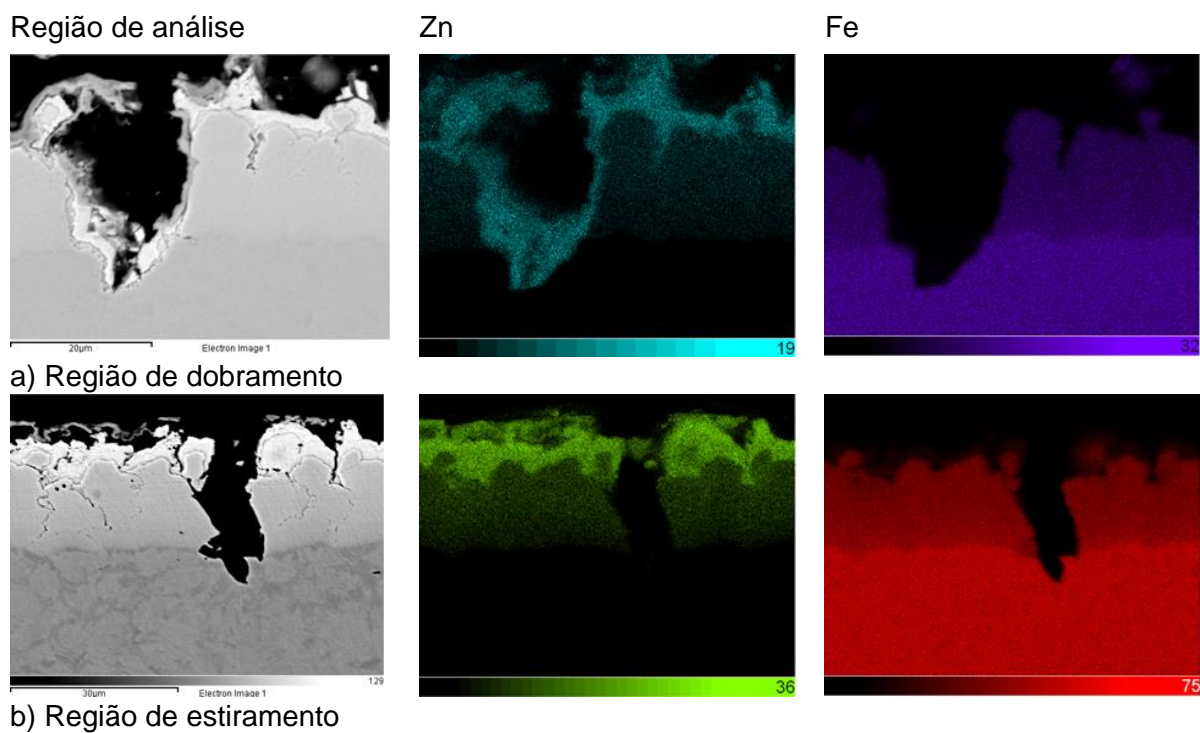


Figura 5.54 – Mapeamento elemental de Zn e Fe de regiões de dobramento e estiramento, com e sem trincas, das amostras produzidas com IH de 600°C e estampadas a quente, via MEV/EDS.

## 6. CONCLUSÕES

Foram realizadas simulações, em escala de laboratório, de tratamento térmico de austenitização, com três condições de aporte de calor, e do processo de estampagem a quente em prensa piloto do aço 22MnB5-GA. As condições utilizadas consideraram o tempo total de 245 s e variações da taxa de aquecimento inicial, até 35 s, e da temperatura final de tratamento térmico, sendo elas: 11°C/s e 900°C (aporte de calor baixo), 12,5°C/s e 910°C (aporte de calor intermediário), e 15,0°C/s e 930°C (aporte de calor elevado). Durante todo o tratamento térmico foram realizadas interrupções ao longo do ciclo, de maneira a quantificar todas as transformações/reações ocorridas no revestimento e no aço. As principais conclusões obtidas são descritas a seguir.

### 1) Transformação do revestimento galvannealed (GA) durante a austenitização

- A camada de solução sólida  $\alpha$ -Fe(Zn) surgiu no ciclo de menor aporte térmico com aproximadamente 745°C e 90 s de tratamento térmico. Já nos ciclos com aportes de calor intermediário e elevado, essa camada de solução sólida Fe-Zn formou-se com temperatura mais elevadas, 754°C e 796°C, respectivamente, e tempo de 90 s, mostrando influência da taxa de aquecimento inicial na formação do revestimento.

- O crescimento da camada de  $\alpha$ -Fe(Zn) ocorreu em duas frentes distintas, que se unem ao final dos ciclos térmicos. A primeira a se formar é a camada contínua, a partir da interface revestimento/substrato. A segunda é constituída por ilhas globulares que se formam no interior da fase líquida rica em Zn, que ao solidificar forma fases intermetálicas como a gamma ( $\Gamma$ ).

- Os óxidos de Zn e Al apresentam importância tecnológica para a transformação dos revestimentos estampados a quente, pois se formam nos momentos iniciais, em torno de 90 s de tratamento térmico, apresentando efeito de barreira e evitando a perda de massa por evaporação de Zn em temperaturas elevadas.

## 2) Propriedades mecânicas após o tratamento térmico de austenitização

- Os valores de limites de escoamento (LE) e resistência (LR), nas três condições analisadas, foram em torno de 1300 MPa e 1700 MPa. Os materiais processados com os aportes térmicos baixo e intermediário obtiveram os valores de LE e LR em 150 s de processamento. Já o material processado com o aporte térmico mais elevado obteve os valores de LE e LR após 120 s. Nota-se a oportunidade de aumento de produtividade e de qualidade superficial no processo de estampagem a quente industrial, haja vista a perspectiva de se diminuir o tempo de processamento.

## 3) Ocorrência de trincas em função do ciclo de austenitização

- As amostras produzidas com as três condições de tratamento térmico não apresentaram trincas no substrato (LME) após os ciclos de austenitização, mostrando que a geração e propagação de trincas ocorrem durante a conformação.

- Após a estampagem a quente foi notada a ocorrência de Zn no interior de trincas com tamanhos superiores a 10  $\mu\text{m}$  no material tratado com o ciclo de menor aporte térmico. Com isso, os ciclos com aportes de calor intermediário e elevado apresentaram resultados mais adequados para a conformação a quente.

## 4) Ocorrência de trincas em função da temperatura de *induction heater* (IH)

- Os materiais processados com as temperaturas de IH de 585°C (sem encharque) e 600°C, e estampados a quente apresentaram a ocorrência de trincas formadas por LME. As amostras com IH de 585°C e encharque apresentaram trincas formadas por LME apenas na condição com menor aporte de calor. Evidencia-se que o encharque após o IH apresentou efeito benéfico à qualidade do material estampado.

- O material com IH de 560°C apresentou trincas formadas por LME na amostra estampada com a condição com aporte de calor utilizada. Além disso, a maior presença de fases ricas em Zn no revestimento GA, como a zeta ( $\zeta$ ), sugere maior propensão a ocorrências de defeitos superficiais.

## 7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados desse estudo foram relevantes por permitirem:

- Obter condições de aporte térmicos otimizadas para o tratamento de austenitização durante o processo de estampagem a quente, de modo a se obter um produto com boa integridade estrutural do revestimento e do aço, além de boa qualidade superficial;
- Estabelecer uma condição de tratamento de *galvannealing* na siderurgia para a obtenção de um revestimento com condições de suportar o processo de estampagem a quente.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como temas para trabalhos futuros sugerem-se:

- A avaliação da transformação de outros tipos de revestimentos e qualidades de aço ao longo do tratamento térmico durante o processo de estampagem a quente, utilizando metodologia semelhante a aplicada nesse estudo. Dessa forma, pode-se entender as modificações ocorridas em outros revestimentos durante a estampagem a quente, fornecendo subsídios para desenvolvimento de novos produtos para essa aplicação;
- Estudar a influência da camada superficial de óxido obtida no processo de soldagem e na corrosão, de modo a se obter condições de qualidade superficial otimizadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A370-17; Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. ASTM INTERNATIONAL. United States of America. 2017. 49p.
- ARANDA, L.G.; RAVIER, P.; CHASTEL, Y. Hot-Stamping of Quenchable Steel: Materials Data and Process Simulations. International Deep Drawing Conference, p. 156-163, 2003.
- ASM International. ASM handbook: Alloy Phase Diagrams. Estados Unidos, vol. 3, 1994.
- BARBOSA, A.H.A.; BUONO, V.T.L. Efeito das Condições de Tratamento *Galvannealing* na Qualidade do Revestimento Galvanizado a Quente “GA” Formado Sobre Aços de Alta Resistência Contendo P e B. Tese de Doutorado, 2010.
- BARBOSA, A.H.A.; ELEUTERIO, H.L.; PEREIRA, J.F.B.; CARVALHO, J.L.C. Desenvolvimento Metodologia Para Caracterização do Aço 22MnB5 Galvannealed destinado à Conformação a Quente. 53º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos. Rio de Janeiro, 2016.
- BEAL, C.; KLEBER, X.; FABREGUE, D.; BOUZEKRI, M. Embrittlement of a Zinc Coated High Manganese TWIP Steel. Material Science and Engineering A, 543, p. 76-83, 2012.
- BENTELER GROUP. Traditionally Progressive. SAE Conference Car Body. São Paulo, 2014.
- DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, Berlin. DIN EN 10083-3; Steels for Quenching and Tempering. Brussels, 2007. 60p.
- DRILLET, P.; GRIGORIEVA, R.; LEUILLIER, T.; VIETORIS, T. Study of Cracks Propagation Inside The Steel on Press Hardened Steel Zinc Based Coatings. La Metallurgia Italiana, Nº1, p. 3–8, 2012.
- DRILLET, P.; ZERMOUT, Z.; BOULEAU, D.; MATAIGNE, J. M.; CLAESSENS, S. Selective Oxidation on High Si, Mn And Al Steel Grade During Recrystallization Annealing and Steel/Zn Reactivity. Proc. Of Int. conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech), p.1023-1034, 2004.
- FAN, D.W.; DE COOMAN, B.C. State-Of-The-Knowledge On Coating Systems for Hot-Stamped Parts. Steel Research International, Vol. 83 Nº5, p. 412-433, 2012.
- FAN, D.W.; KIM, H.S.; BIROSCA, S.; DE COOMAN, B.C. Critical Review of Hot Stamping Technology for Automotive Steels. Material Science and Technology Congress, p. 99-110, 2007.
- FANG, F.; HU, K.; HAILI, W.; CHEN, Y; FENG, H. Morphology of Iron-Zinc Coating for Hot Press Forming Steel. Material Science Forum, vol. 850, p. 649-652. Switzerland, 2016.
- FRISTAD, W. Coil-Applied Coating for Press-Hardening Steel. Greats Designs in Steel Seminar, Apresentação, 2014.
- FADERL, J. 2nd International Conference on Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel, p. 283–291, 2009.

GUTTMANN, M. Diffusive Phase Transformations in Hot Dip Galvanizing. *Materials Science Forum*, vol. 155-56, p. 527-548, 1994.

IMAI, K.; YOSHIKAWA, Y.; TOKI, T.; NISHIBATA, T.; UEMATSU, M.; TAKAYAMA, T. Properties of Hot Stamped Galvannealed Steel Sheet. *SEAI Quarterly*, 34, p. 47-53, 2005.

JANIK, V.; LAN, Y.; BEENTJES, P.; NORMAN, D.; HENSEN, G.; SRIDHAR, S. Zn Diffusion and  $\alpha$ -Fe(Zn) Layer Growth During Annealing of Zn-Coated B Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 47A, p. 400-411, 2016.

JENNER, F. Investigation of the Intermetallic Coating Formed During Processing of Aluminum-Coated Boron Heat-Treatable Steels. *Proceedings of the XIth International Congress and Exposition*, 2008.

KEIM, C. O. Laser Para Novos Desafios de Redução de Massa na Indústria de Automóveis. *SAE Conference Car Body*. São Paulo, 2014.

KARBASIAN, H.; TEKKAYA, A.E. A Review on Hot Stamping. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 210, p. 2103-2118, 2010.

KOLLECK, R.; VEIT, R.; KOROSCHETZ, C. Hot Stamping of Car Body Parts With Local Strength Adjustment. *International Deep Drawing Conference*, p. 825-834, 2009.

KONDRATIUK, J.; KUHN, P.; LABRENZ, E.; BISCHOFF, C. Zinc Coatings for Hot Sheet Metal Forming: Comparison of Phase Evolution and Microstructure During Heat Treatment. *Surface & Coatings Technology*, 205, p. 4141-4153, 2011.

LECHLER, J.; MERKLEIN, M. Hot Stamping of Ultra High Strength Steels as a key technology for Lightweight Construction. *Material Science and Technology Congress*, p. 1698-1709, 2008.

LEE, C. W.; FAN, D. W.; LEE, S. J.; SOHM, R.; DE COOMAN, B. C. Liquid-Metal-Induced Embrittlement of Zn-Coated Hot Stamping Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 43A, p. 5122-5127, 2012.

LEE, C. W.; FAN, D. W.; LEE, S. J.; SOHM, R.; DE COOMAN, B. C. Galvanized Coating Evolution During Hot Stamping. *POSCO Technical Research Laboratories. Proc. Of Int. conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech)*, 2011.

MARDER, A. R. The Metallurgy of Zn-coated Steel. *Progress in Materials Science*, 45, 2000, p.191-271.

NARDERI, M.; KETABCHI, M.; ABBASI, M.; BLECK, W. Analysis of Microstructure and Mechanical Properties of Different Hot Stamped B-bearing Steels. *Steel Research International*, Vol. 81, N°3, p. 216-223, 2010.

NISHIBATA, T.; KOJIMA, N. Effect of Quenching Rate on Hardness and Microstructure of Hot-Stamped Steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 5775, p. 549-554, 2013.

RADLMAYR, K.M.; FADERL, J.; MANZENREITER, T.; KNEZAR, K. PHS-ultraform®, The Way to Meet 1500 MPa and Corrosion Protection in The BIW. *2<sup>nd</sup> International Conference on Steels in Cars and Trucks*, p. 22-229, 2008.

SAEGLITZ, M.; KRAUSS, G.; BERGER, D. Effect of Tempering on Martensitic Microstructure and Mechanical Properties of 22MnB5 Steel Used for Hot-Stamping. International Deep Drawing Conference, p. 637-648, 2009.

SUEHIRO, M.; KUSUMIK.; MIYAKOSHI, T.; MAKI, J.; OHGAMI, M. Properties of Aluminum-coated Steels for Hot-forming. Nippon Steel Technical Report, 88, p. 16-21, 2003.

TAKAHASHI, M.; NAKATA, M.; IMAI, K.; KOJIMA, N.; OTSUKA, N. Liquid Metal Embrittlement of Hot Stamping Galvannealed Boron Steel Sheet-Effect of Heating Time on Crack Formation. ISIJ International, vol.57, n.6, p.1094-1101, 2017.

WINDMANN, M.; RÖTTGER, A.; THEISEN, W. Formation of Intermetallic Phases in Al-coated Hot-Stamped 22MnB5 Sheets in Terms of Coating Thickness and Si Content. Surface and Coatings Technology, 246, p.17-25, 2014.

WORLDWIDE ENGINEERING STANDARDS. GMW 14.400; Material Specification: Pre-Coated or Uncoated Low Carbon, Heat-Treatable Boron Steel. 2016. 20p.

YANG, H.; ZHANG, S.; LI, J.; LIU; X.WANG, H. Effect of Strip Entry Temperature on The Formation of Interfacial Layer During Hot-Dip Galvanizing of Press-Hardened Steel. Surface and Coatings Technology, 240, p.269-274, 2014.

## BIBLIOGRAFIA

- ASM International. ASM handbook: Surface Engineering. Estados Unidos, vol. 5, p.1064-1066, 1994.
- BELANGER, P. Steel Innovations in Hot-Stamping. Great Designs in Steel. Apresentação, 2016.
- BENTELER GROUP. Simulation Method for Advanced Hot Forming Design. SAE Conference Car Body. São Paulo, 2015.
- FAN, D.W.; DE COOMAN, B.C. Formation of an Aluminide Coating on Hot-Stamped Steel. ISIJ International, 50, p. 1713-1718, 2010.
- FAN, D.W.; KIM, H.S.; OH, J.K.; CHIN, K.G.; DE COOMAN, B.C. Coating Degradation in Hot Press Forming. ISIJ International, 50, p. 561-568, 2010.
- FAN, D.W.; PARK, R.B.; CHO, Y.R.; DE COOMAN, B.C. Influence of Isothermal Deformation Conditions on The Mechanical Properties of 22MnB5 HPF Steel. Steel Research International, Vol. 81, N°4, p. 292-298, 2010.
- GHIOTTI, A.; BORSETTO, F.; BRUSCHI, S. Investigation of the High Strength Steel Al-Si Coating in Hot-Stamping Operations. International Conference Deep Drawing Research Group, p. 649-658, 2009.
- NISHIBATA, T.; KOJIMA, N. Effect of Quenching Rate on Hardness and Microstructure of Hot-Stamped Steel. Journal of Alloys and Compounds, 5775, p. 549-554, 2013.
- THYSSENKRUPP Steel. Hot Press Hardening Manganese-Boron Steels MBW®. For Ultrahigh Strengths. Product Information, 2008.

## APÊNDICE

### APÊNDICE I

Aspecto morfológico da seção transversal a direção de laminação das amostras

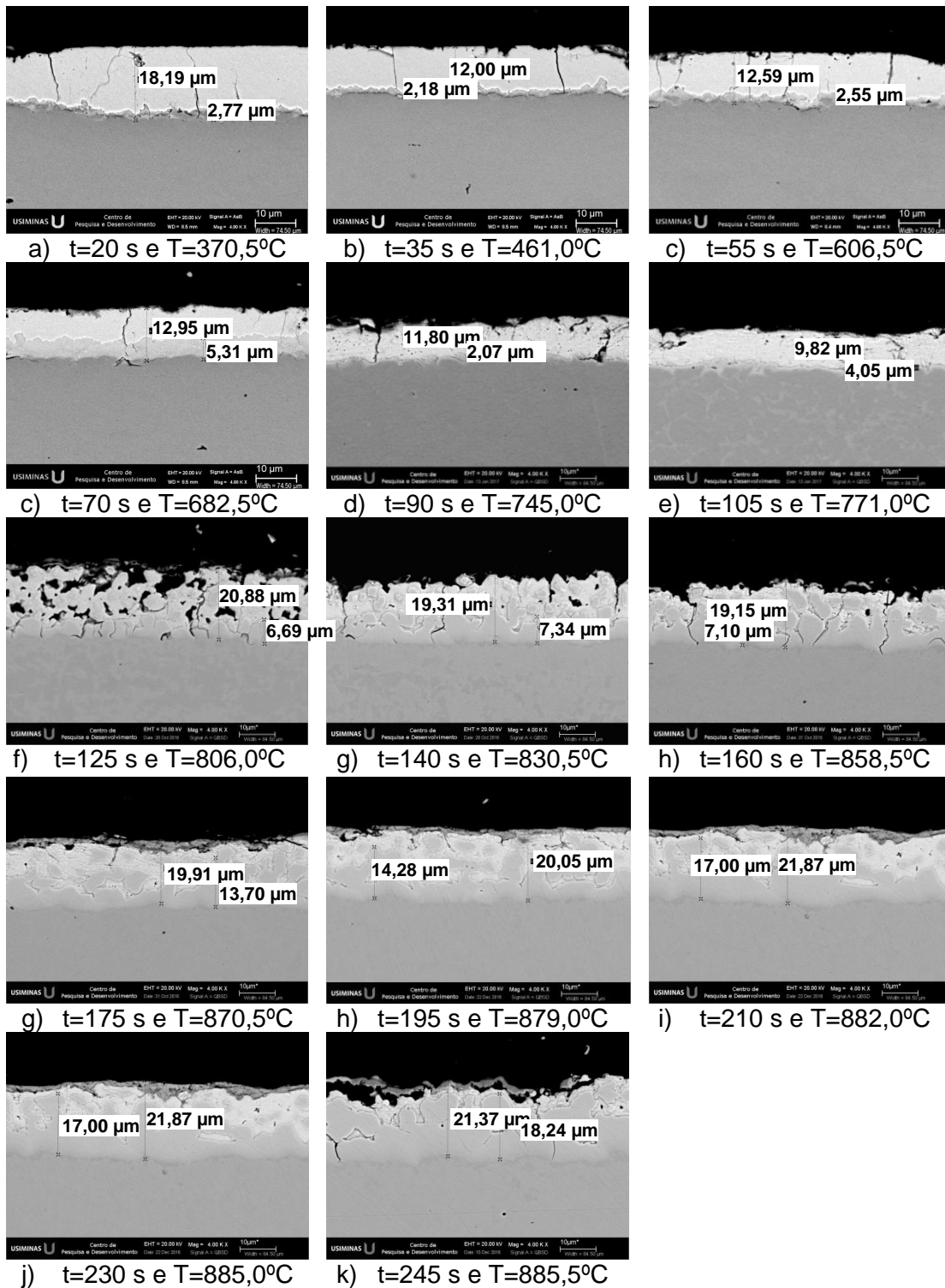


Figura A.1 – Micrografia da seção transversal à direção de laminação do revestimento das amostras durante o ciclo BAT, via MEV.

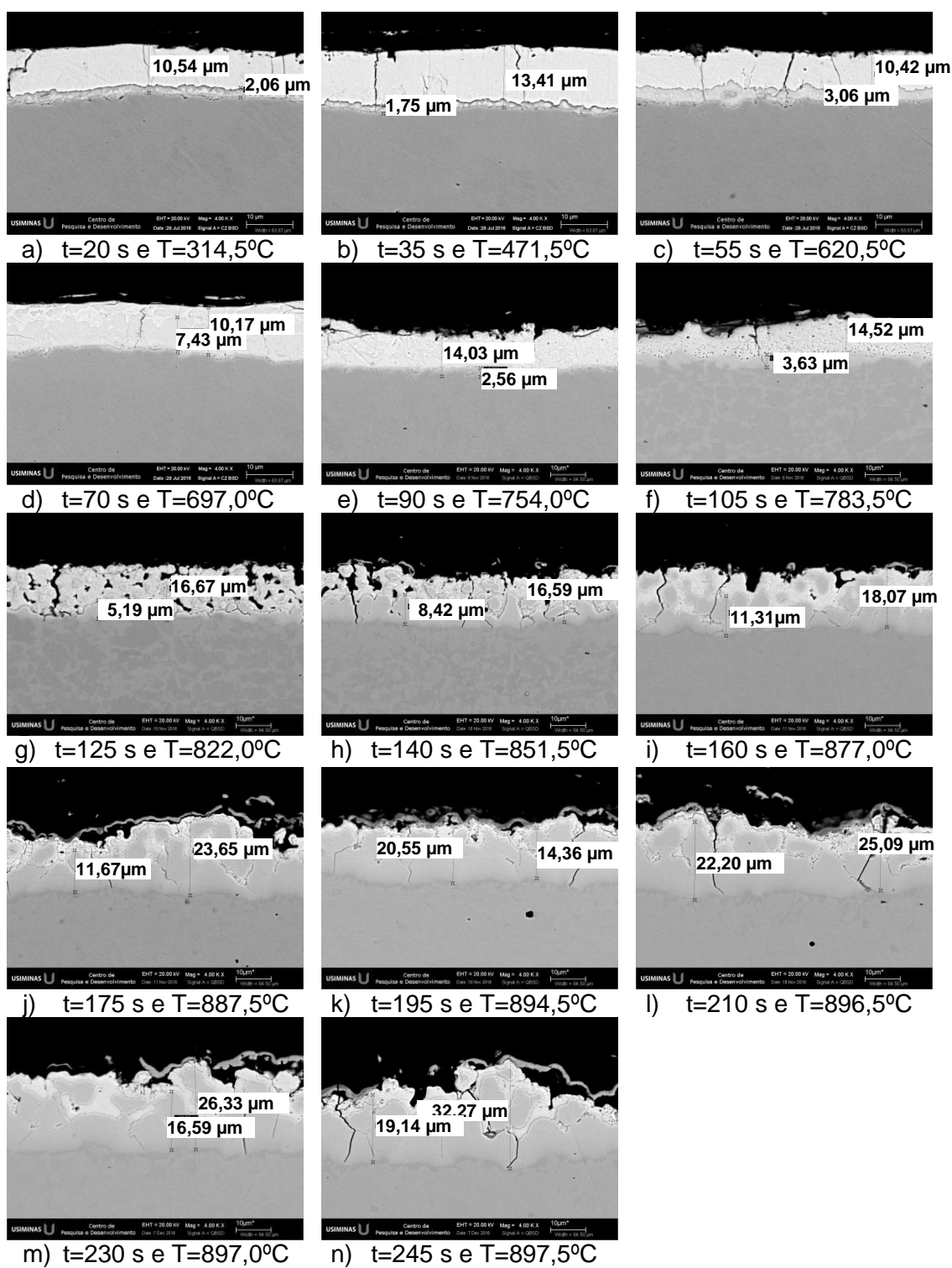


Figura A.2 – Micrografia da seção transversal à direção de laminação do revestimento das amostras durante o ciclo ATI, via MEV.

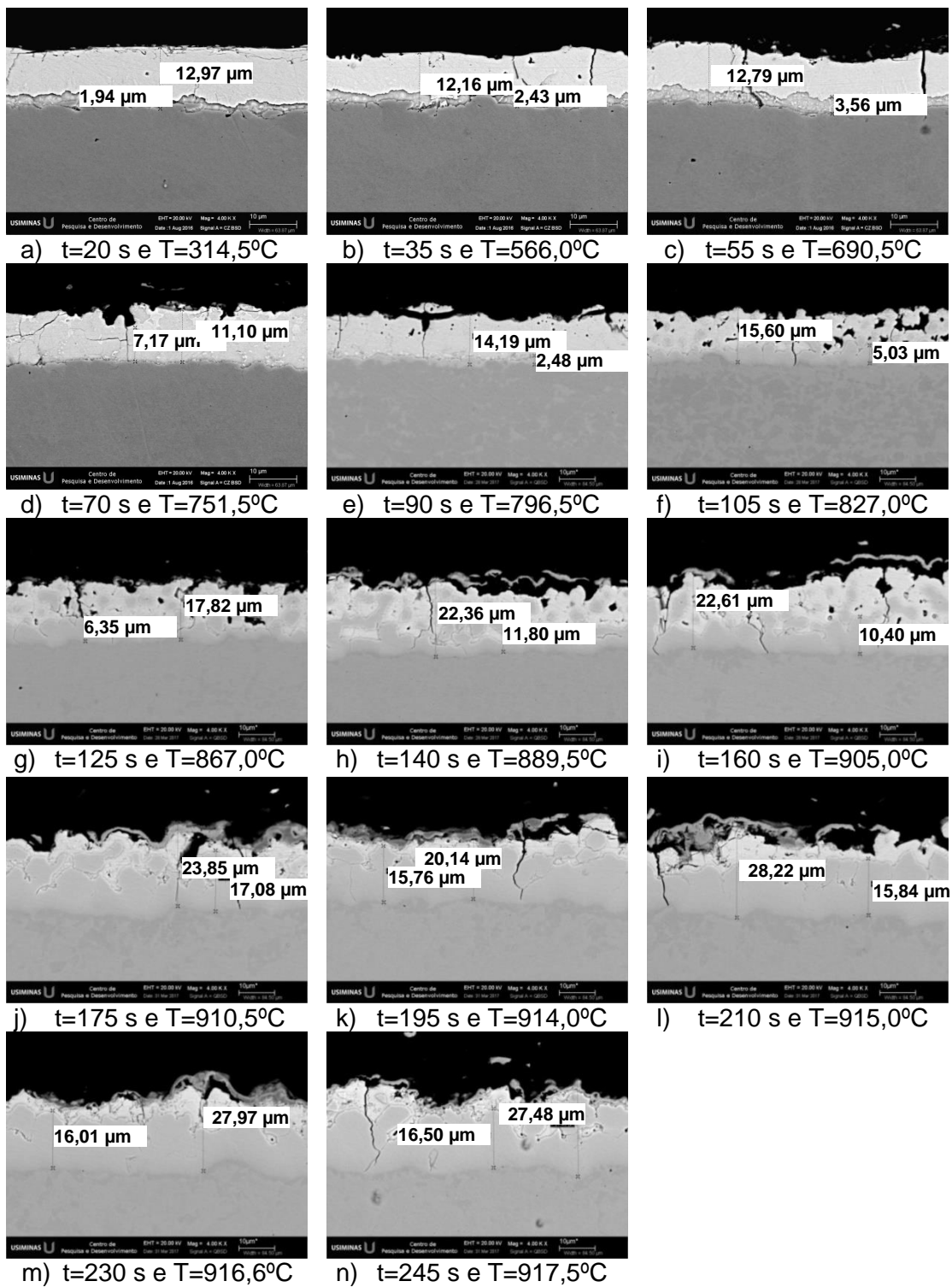


Figura A.3 – Micrografia da seção transversal à direção de laminação do revestimento das amostras durante o ciclo ATE, via MEV.

## APÊNDICE II

Composição química ao longo da seção transversal a direção de laminação das amostras

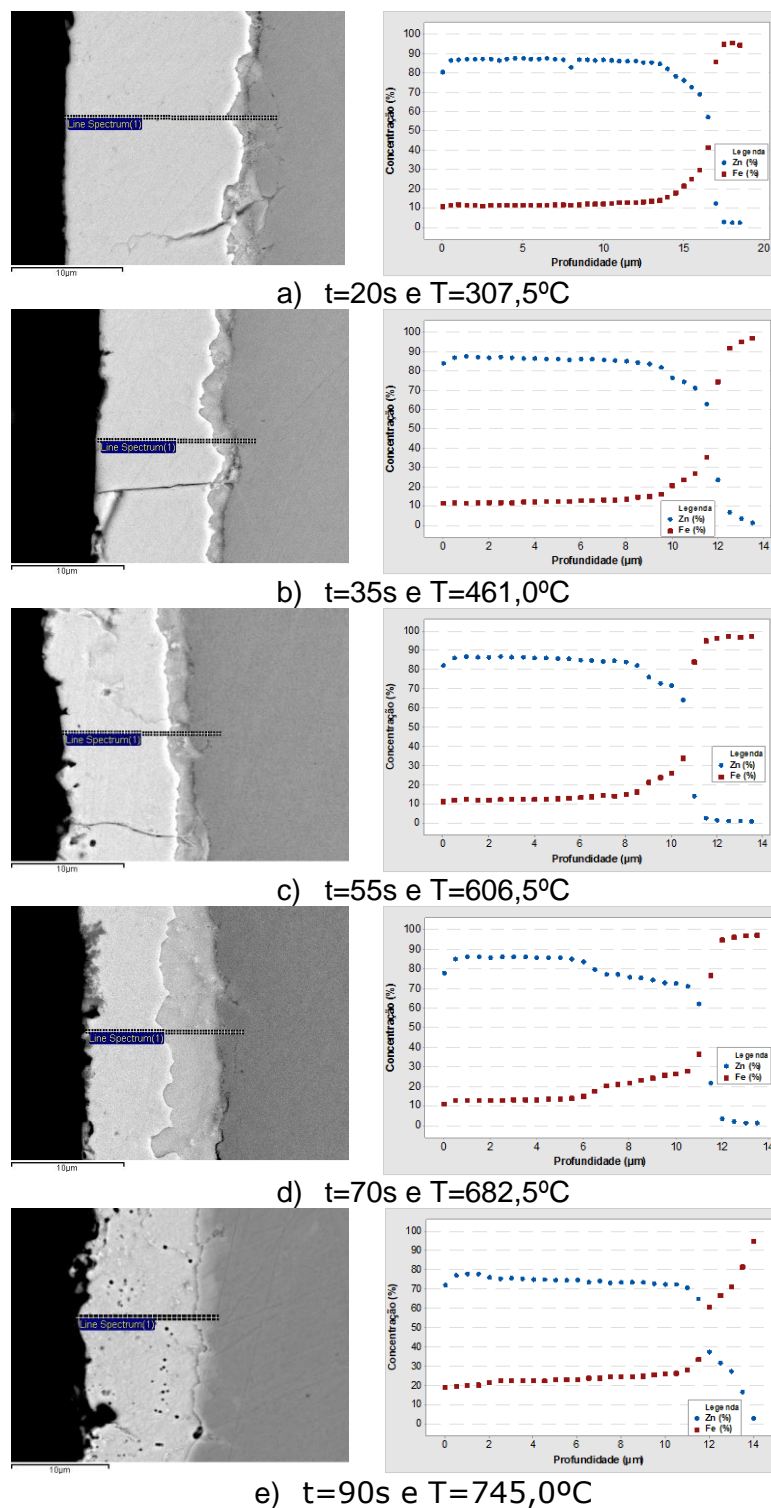
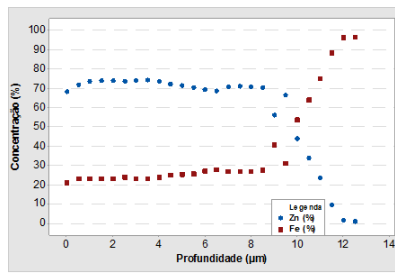
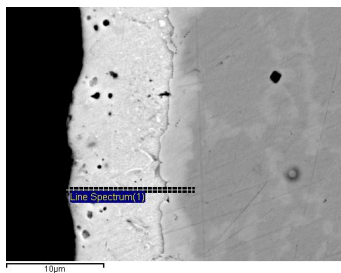
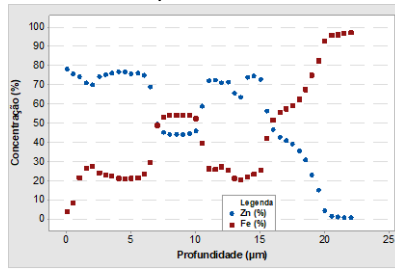
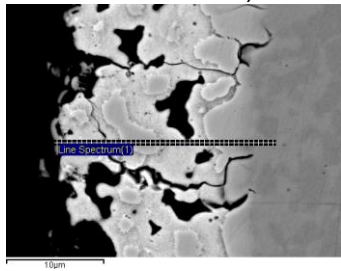


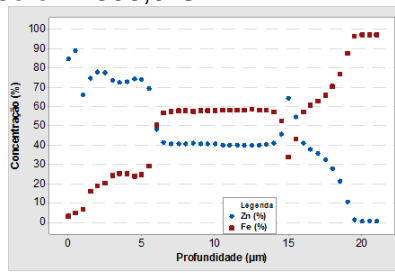
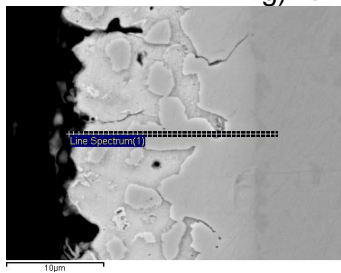
Figura A.4 – Perfil de concentração média de Fe e Zn ao longo da espessura do revestimento transformado, após diferentes tempos de tratamento térmico utilizando o ciclo BAT, obtido via MEV/EDS/Line scan.



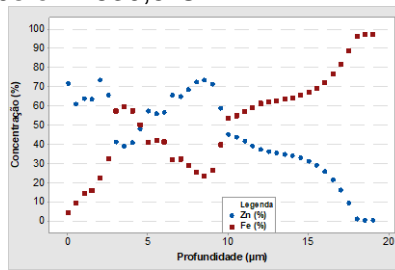
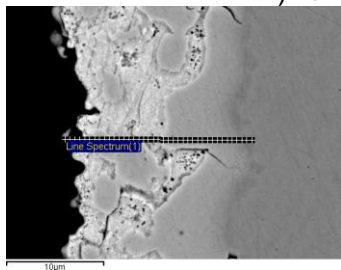
f)  $t=105s$  e  $T=771,0^{\circ}C$



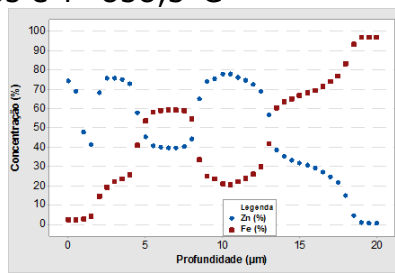
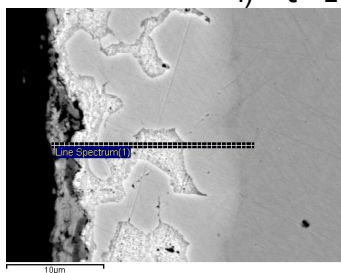
g)  $t=125s$  e  $T=806,0^{\circ}C$



h)  $t=140s$  e  $T=830,5^{\circ}C$



i)  $t=160s$  e  $T=858,5^{\circ}C$



j)  $t=175s$  e  $T=870,5^{\circ}C$

Figura A.4 – Continuação.

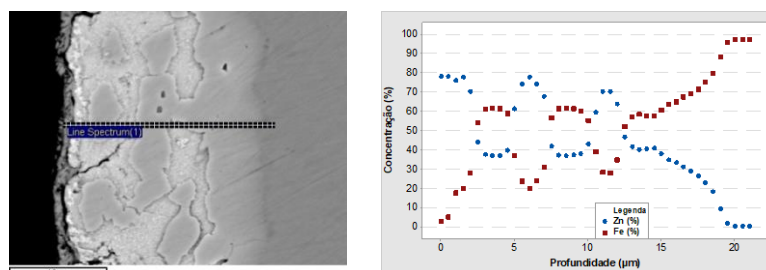
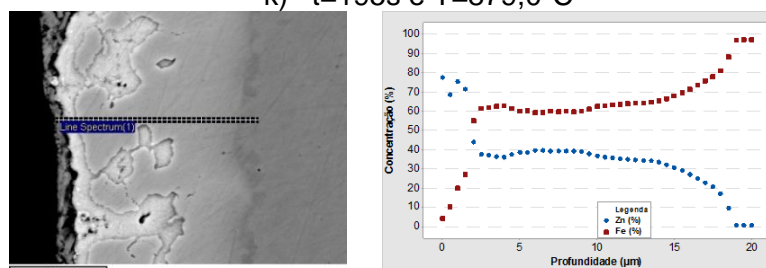
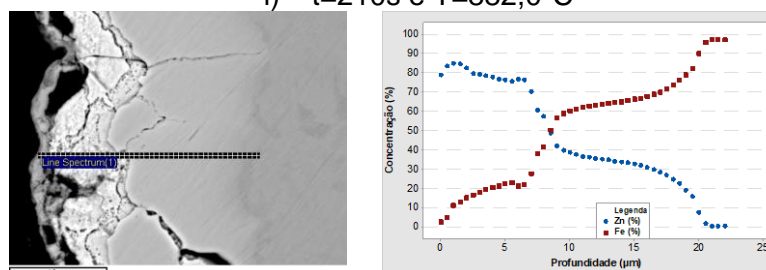
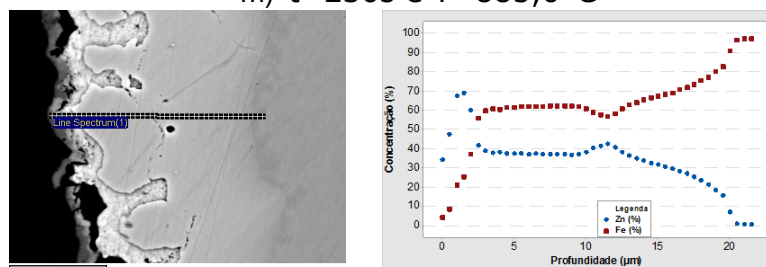
k)  $t=195s$  e  $T=879,0^{\circ}C$ l)  $t=210s$  e  $T=882,0^{\circ}C$ m)  $t=230s$  e  $T=885,0^{\circ}C$ n)  $t=245s$  e  $T=885,5^{\circ}C$ 

Figura A.4 – Continuação.

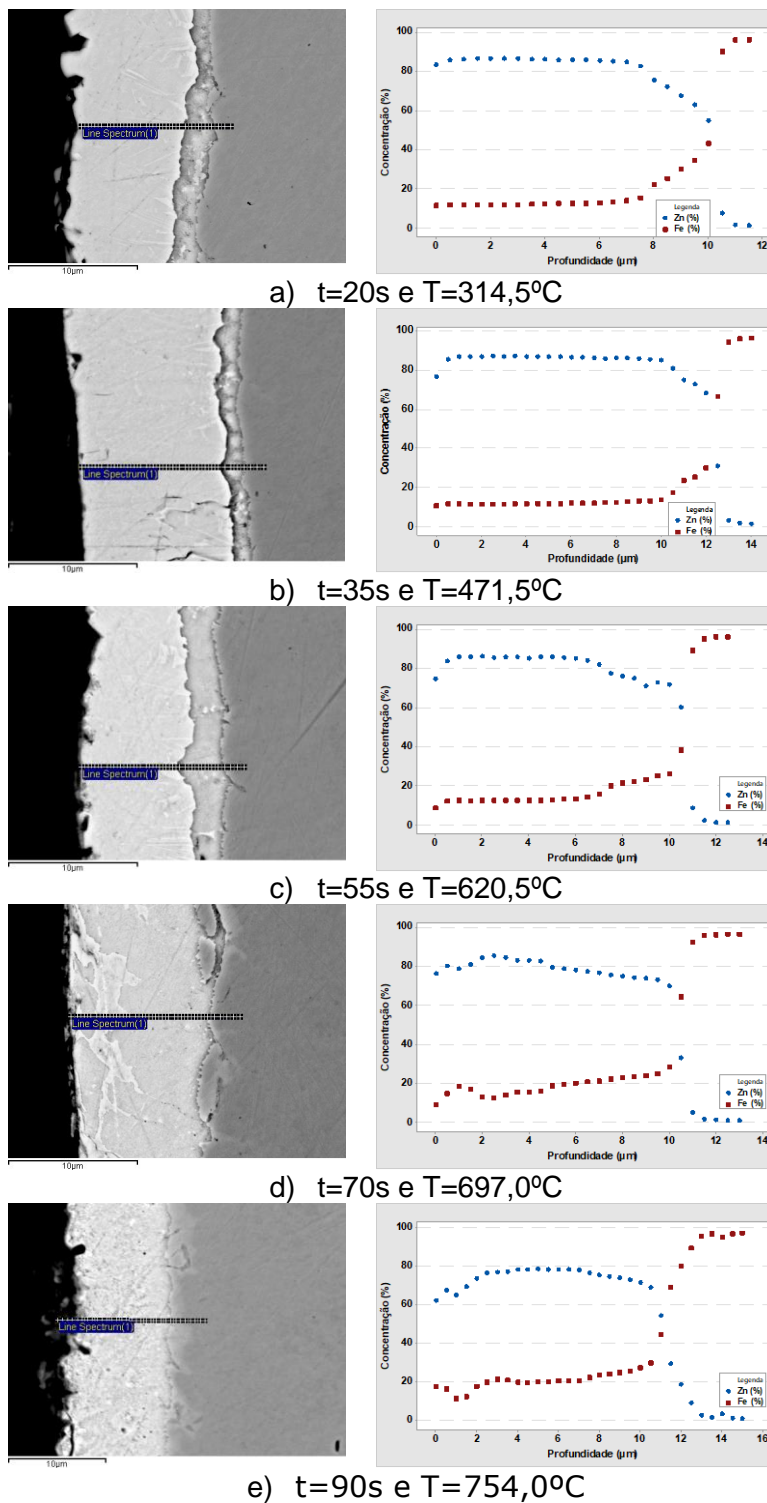


Figura A.5 – Perfil de concentração média de Fe e Zn ao longo da espessura do revestimento transformado, após diferentes tempos de tratamento térmico utilizando o ciclo ATI, obtido via MEV/EDS/Line scan.

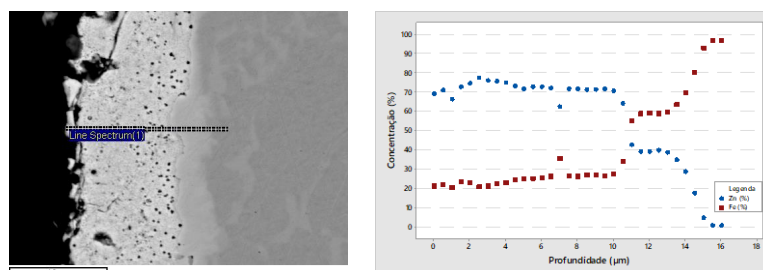
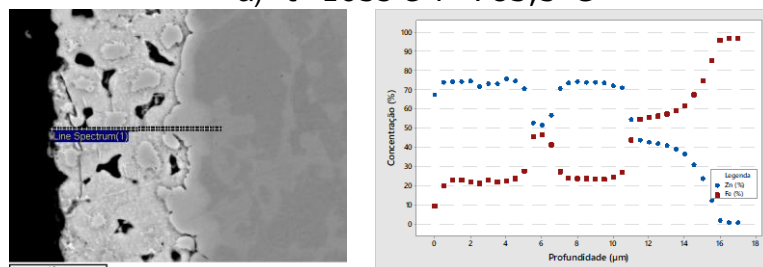
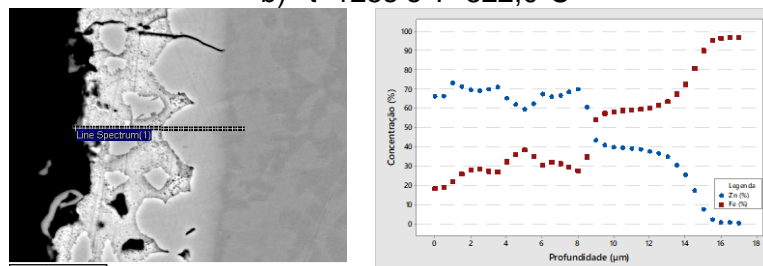
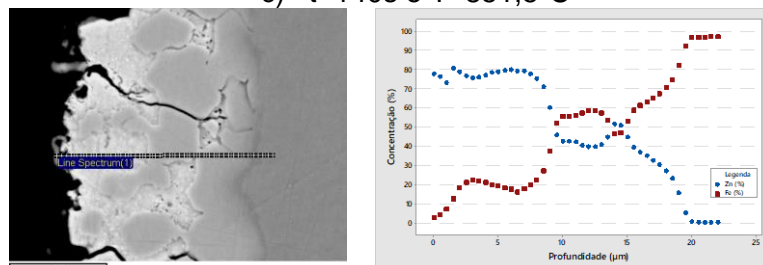
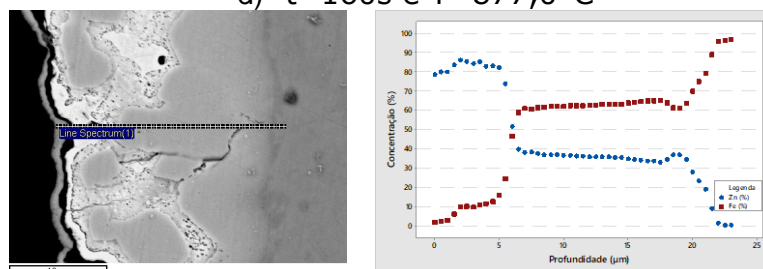
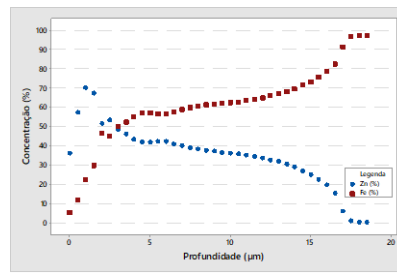
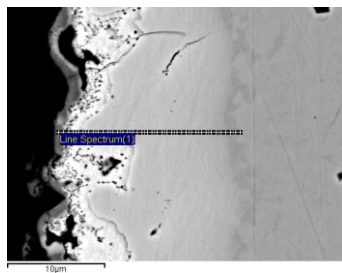
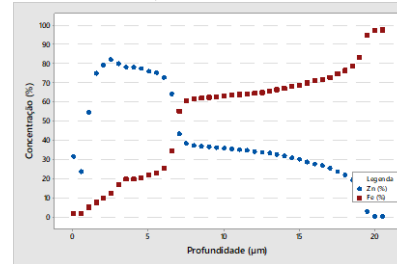
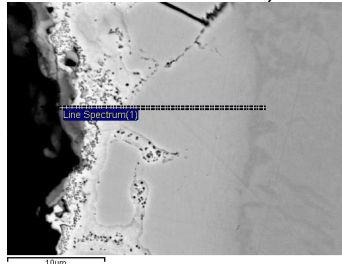
a)  $t=105s$  e  $T=783,5^{\circ}C$ b)  $t=125s$  e  $T=822,0^{\circ}C$ c)  $t=140s$  e  $T=851,5^{\circ}C$ d)  $t=160s$  e  $T=877,0^{\circ}C$ e)  $t=175s$  e  $T=887,5^{\circ}C$ 

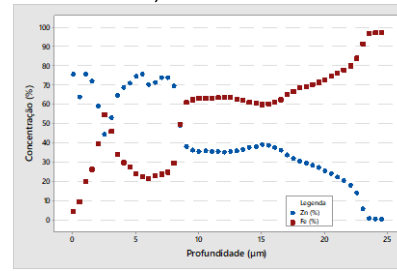
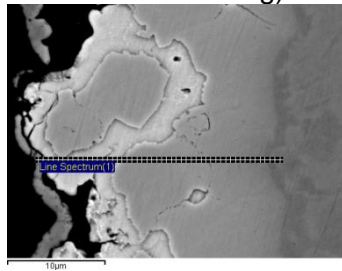
Figura A.5 – Continuação.



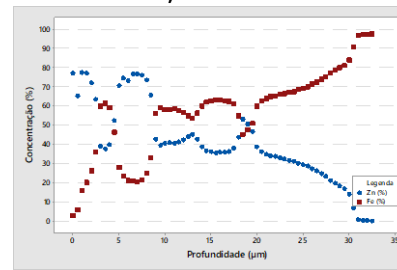
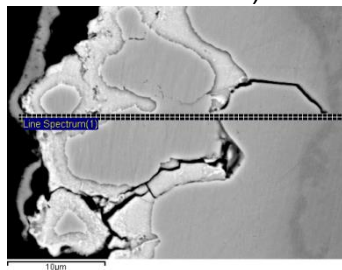
f)  $t=195s$  e  $T=894,5^{\circ}C$



g)  $t=210s$  e  $T=896,5^{\circ}C$



h)  $t=230s$  e  $T=897,0^{\circ}C$



i)  $t=245s$  e  $T=897,5^{\circ}C$

Figura A.5 – Continuação.

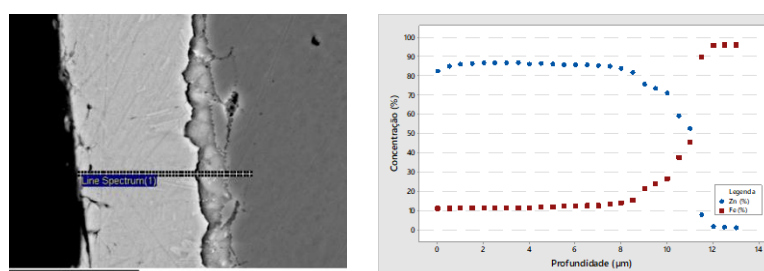
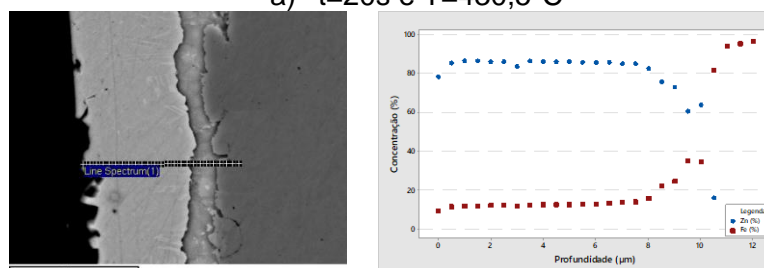
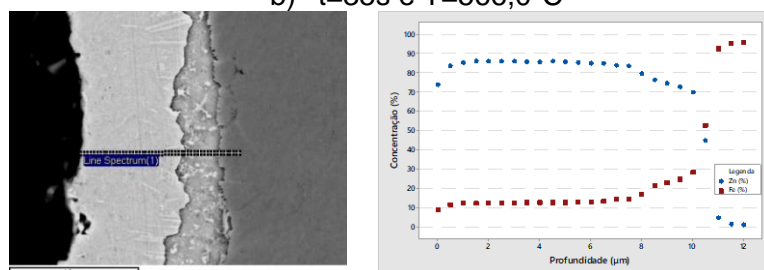
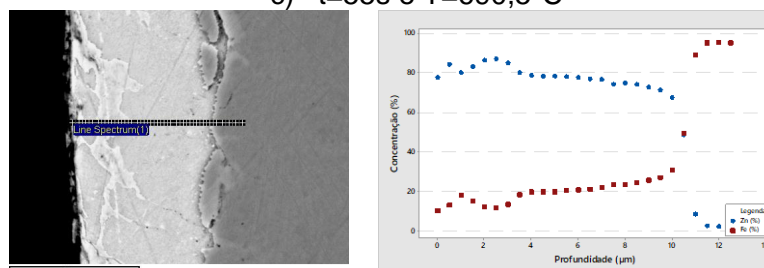
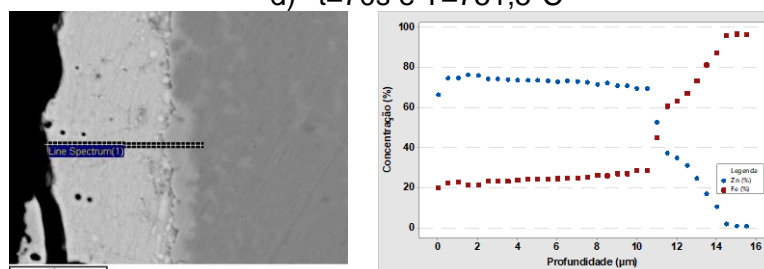
a)  $t=20s$  e  $T=430,5^{\circ}C$ b)  $t=35s$  e  $T=566,0^{\circ}C$ c)  $t=55s$  e  $T=690,5^{\circ}C$ d)  $t=70s$  e  $T=751,5^{\circ}C$ e)  $t=90s$  e  $T=796,5^{\circ}C$ 

Figura A.6 – Perfil de concentração média de Fe e Zn ao longo da espessura do revestimento transformado, após diferentes tempos de tratamento térmico utilizando o ciclo ATE, obtido via MEV/EDS/Line scan.

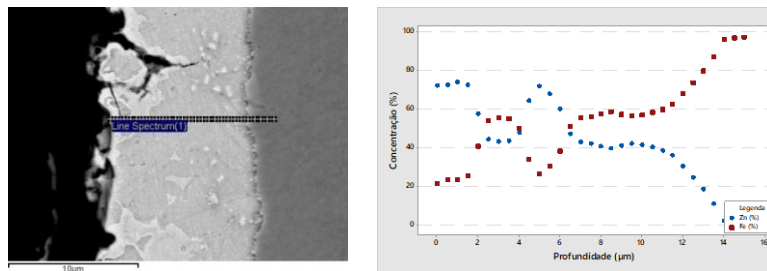
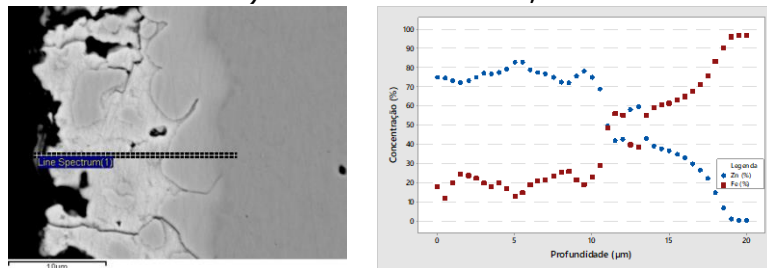
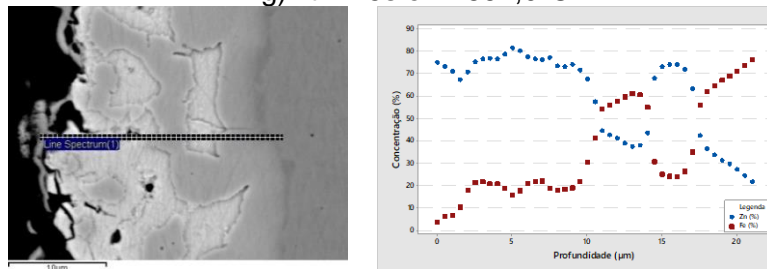
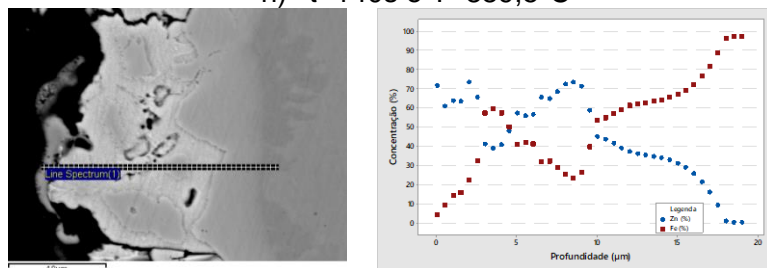
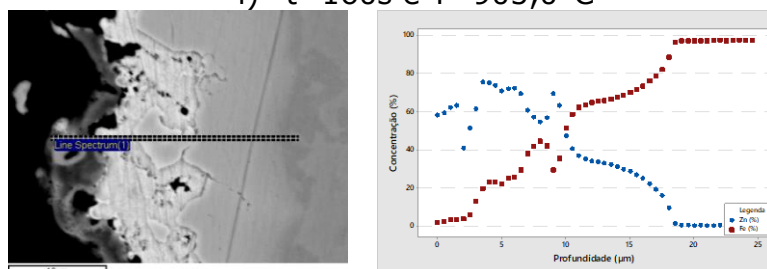
f)  $t=105s$  e  $T=827,0^{\circ}C$ g)  $t=125s$  e  $T=867,0^{\circ}C$ h)  $t=140s$  e  $T=889,5^{\circ}C$ i)  $t=160s$  e  $T=905,0^{\circ}C$ j)  $t=175s$  e  $T=910,5^{\circ}C$ 

Figura A.6 – Continuação.

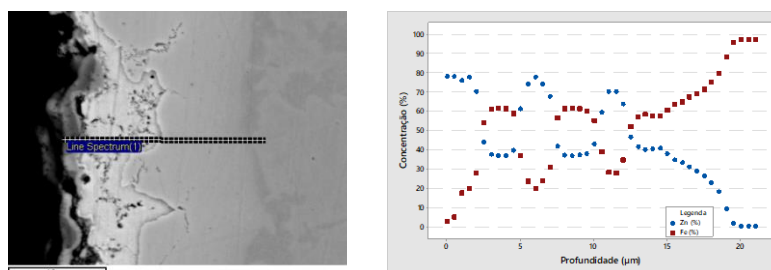
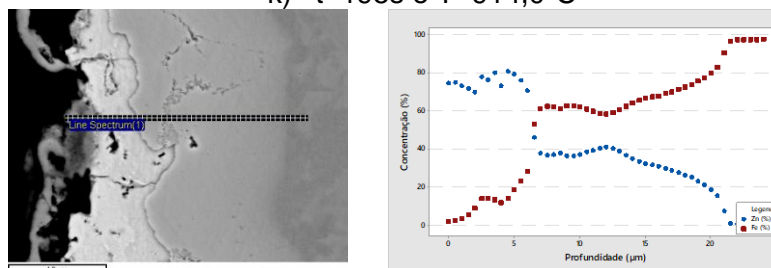
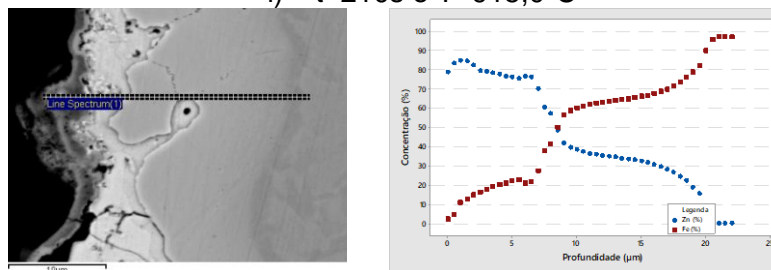
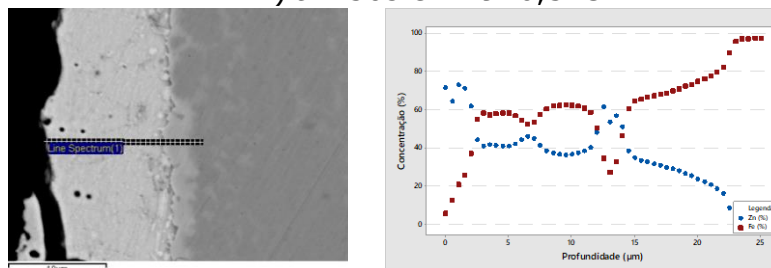
k)  $t=195s$  e  $T=914,0^{\circ}C$ l)  $t=210s$  e  $T=915,0^{\circ}C$ m)  $t=230s$  e  $T=916,5^{\circ}C$ n)  $t=245s$  e  $T=917,5^{\circ}C$ 

Figura A.6 – Continuação.

### APÊNDICE III

Aspecto morfológico da superfície das amostras durante os ciclos de austenitização

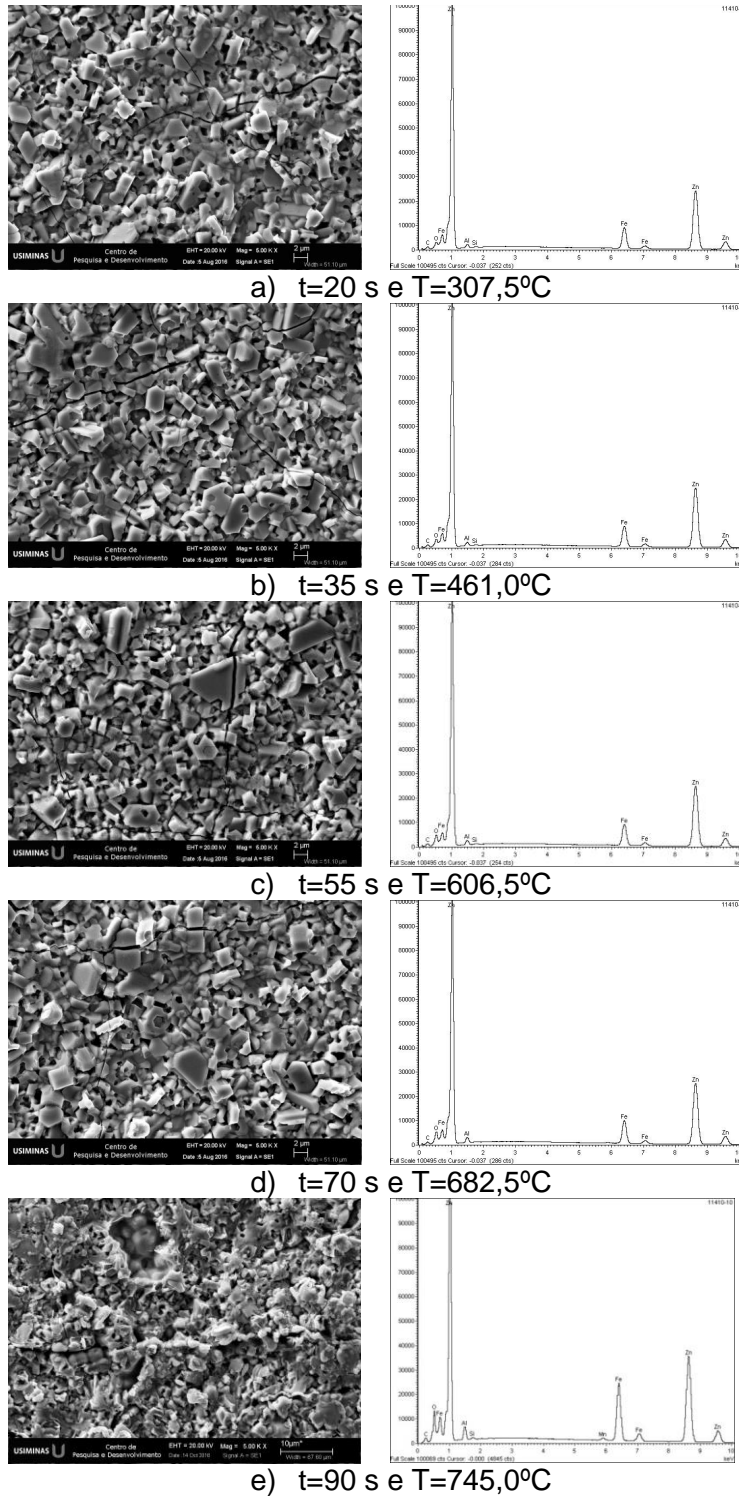


Figura A.7 – Micrografia da superfície do revestimento das amostras, retiradas em diferentes tempos, durante o processamento do ciclo BAT, via MEV/EDS.

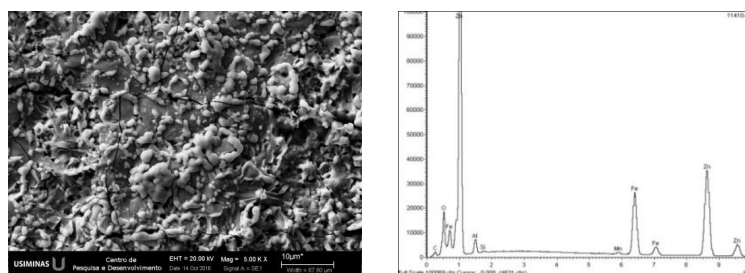
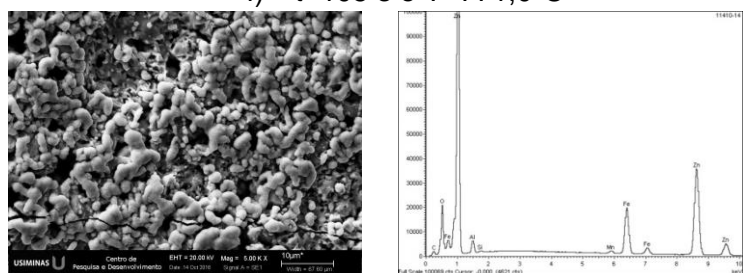
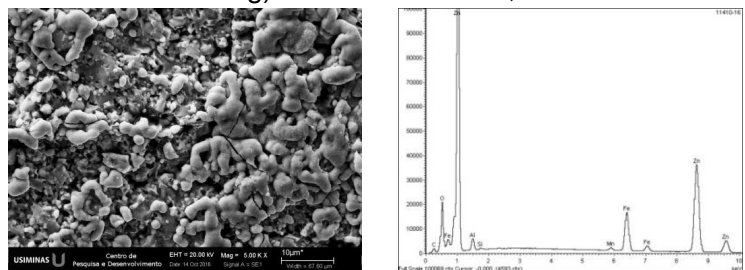
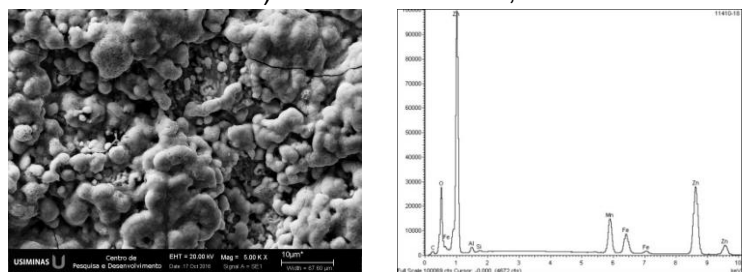
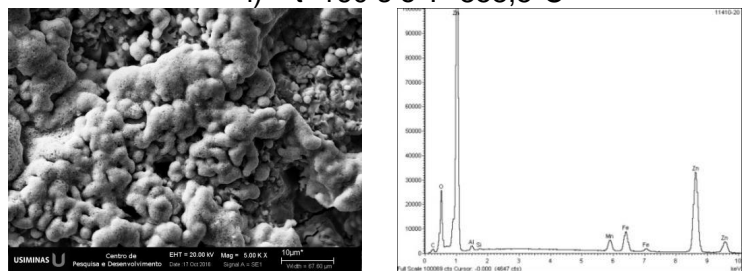
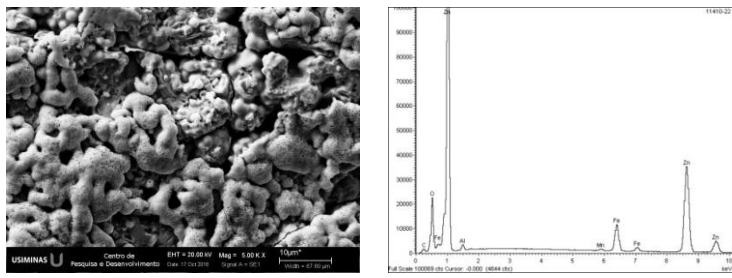
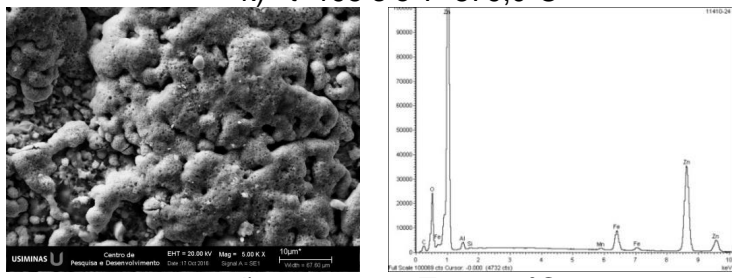
f)  $t=105$  s e  $T=771,0^{\circ}\text{C}$ g)  $t=125$  s e  $T=806,0^{\circ}\text{C}$ h)  $t=140$  s e  $T=830,5^{\circ}\text{C}$ i)  $t=160$  s e  $T=858,5^{\circ}\text{C}$ j)  $t=175$  s e  $T=870,5^{\circ}\text{C}$ 

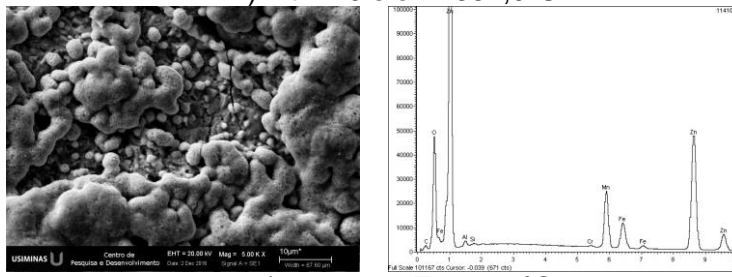
Figura A.7 – Continuação.



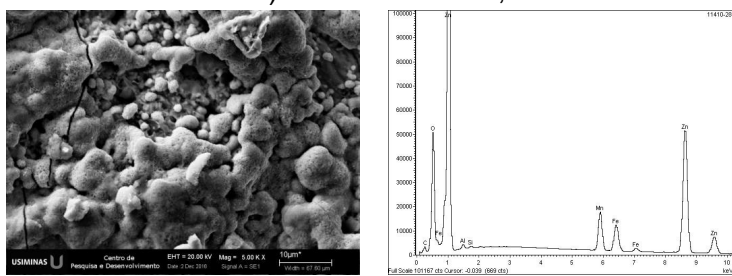
k)  $t=195$  s e  $T=879,0^{\circ}\text{C}$



l)  $t=210$  s e  $T=882,0^{\circ}\text{C}$



m)  $t=230$  s e  $T=885,0^{\circ}\text{C}$



n)  $t=245$  s e  $T=885,5^{\circ}\text{C}$

Figura A.7 – Continuação.

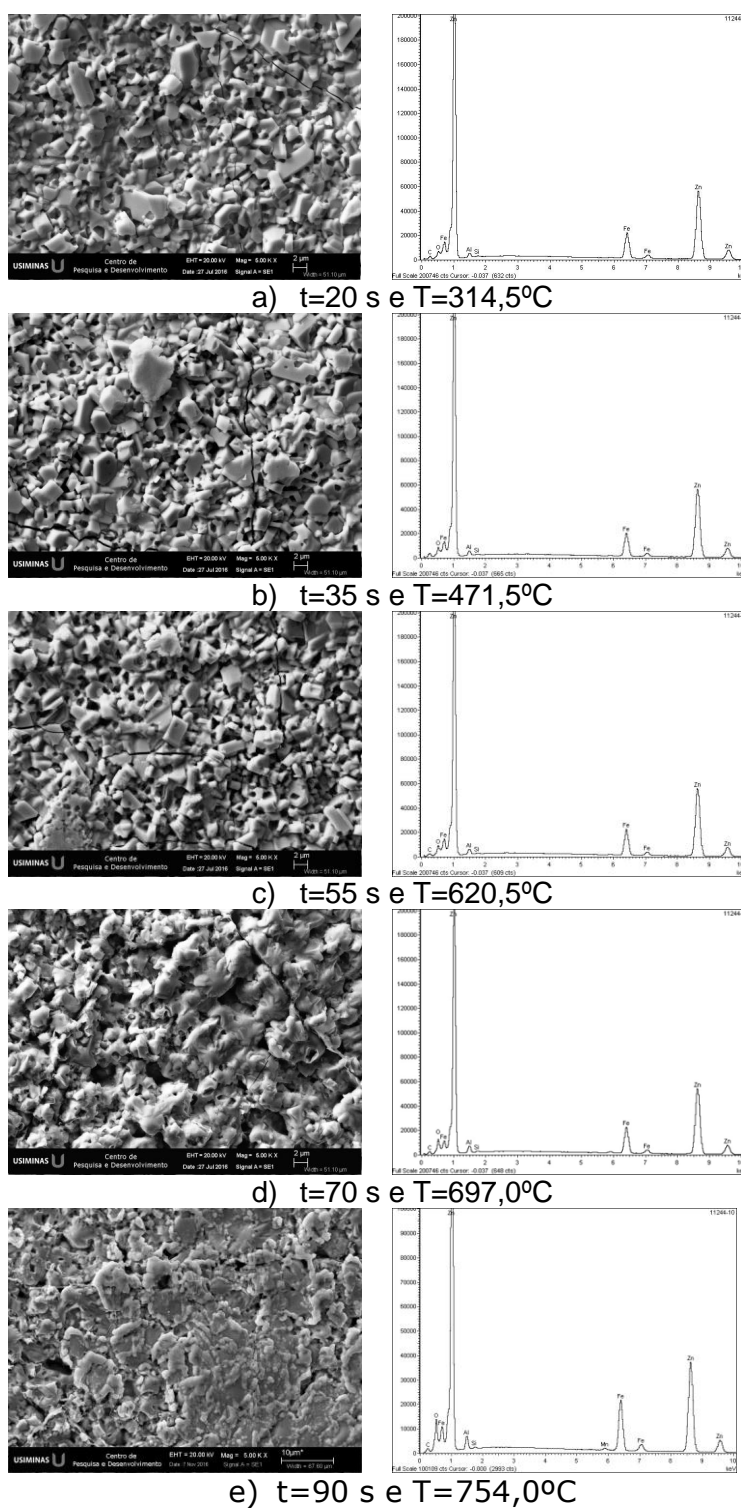


Figura A.8 – Micrografia da superfície do revestimento das amostras, retiradas em diferentes tempos, durante o processamento do ciclo ATI, via MEV/EDS.

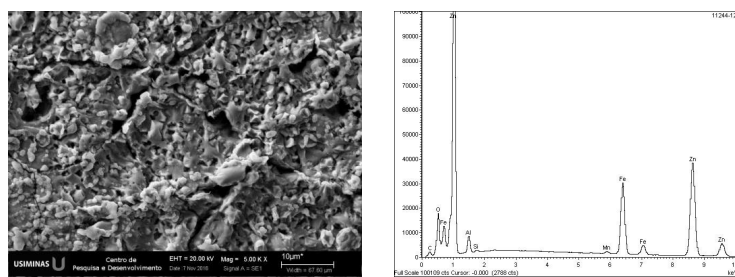
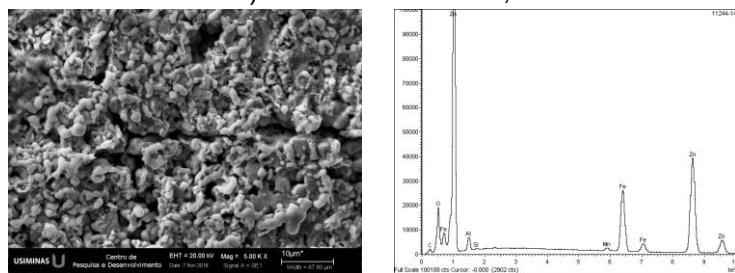
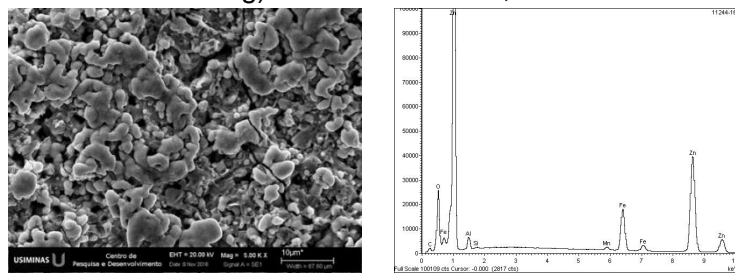
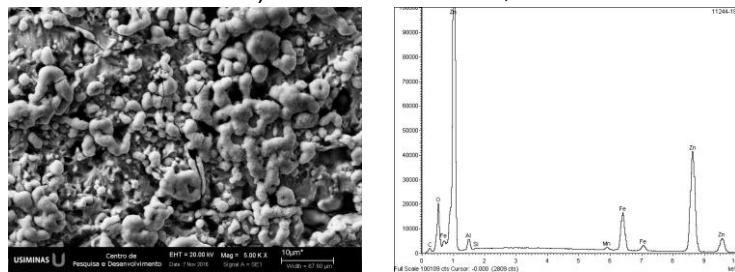
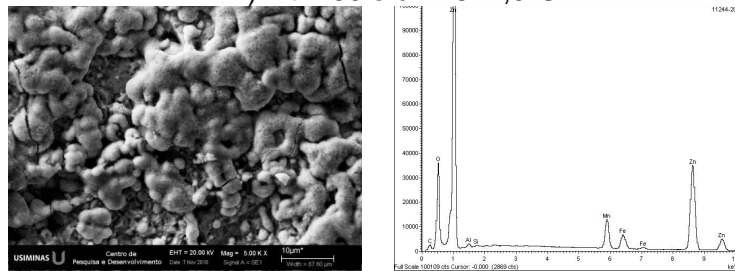
f)  $t=105$  s e  $T=783,5^{\circ}\text{C}$ g)  $t=125$  s e  $T=822,0^{\circ}\text{C}$ h)  $t=140$  s e  $T=851,5^{\circ}\text{C}$ i)  $t=160$  s e  $T=877,0^{\circ}\text{C}$ j)  $t=175$  s e  $T=887,5^{\circ}\text{C}$ 

Figura A.8 – Continuação.

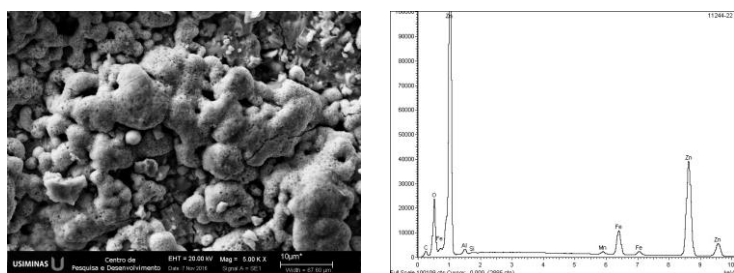
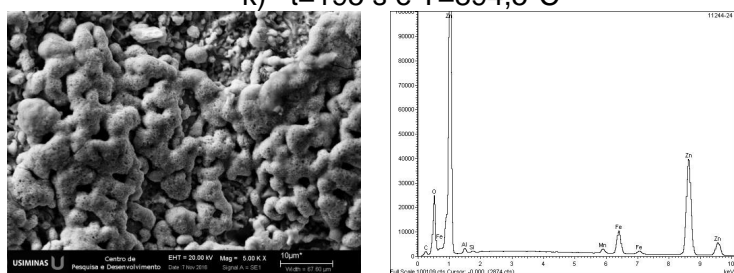
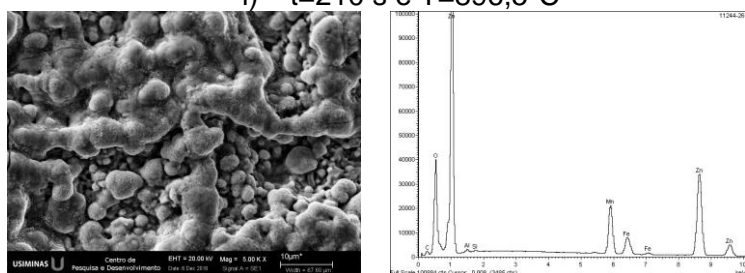
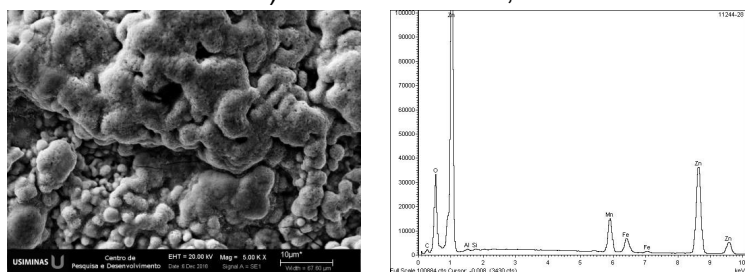
k)  $t=195$  s e  $T=894,5^{\circ}\text{C}$ l)  $t=210$  s e  $T=896,5^{\circ}\text{C}$ m)  $t=230$  s e  $T=897,0^{\circ}\text{C}$ n)  $t=245$  s e  $T=897,5^{\circ}\text{C}$ 

Figura A.8 – Continuação.

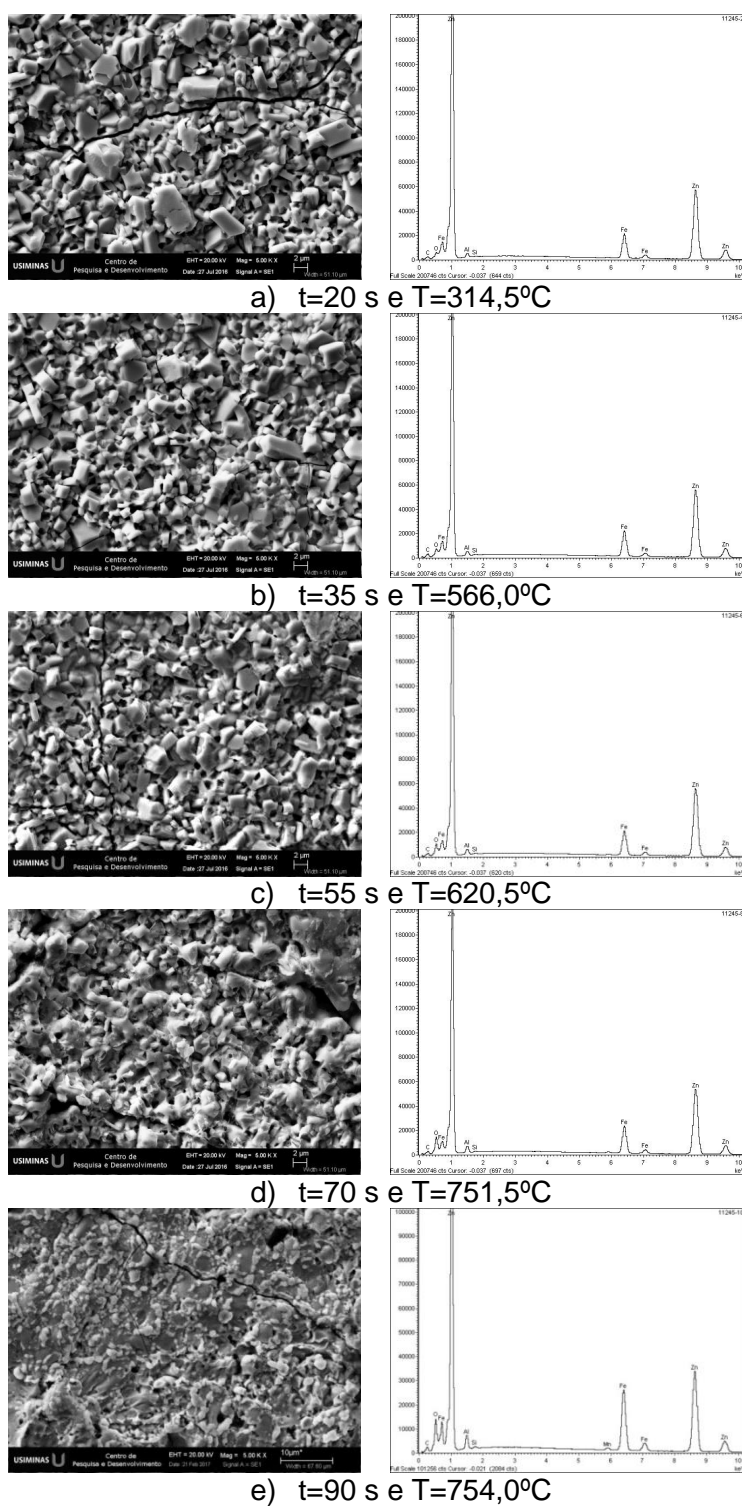


Figura A.9 – Micrografia da superfície do revestimento das amostras, retiradas em diferentes tempos, durante o processamento do ciclo ATE, via MEV/EDS.

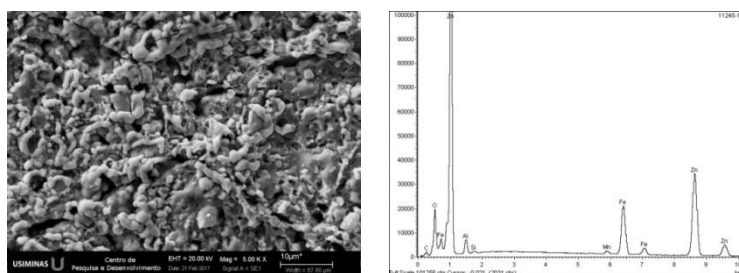
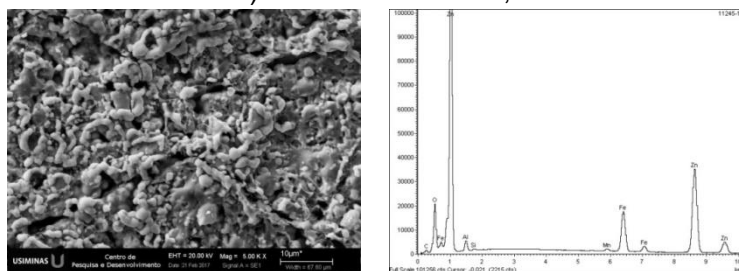
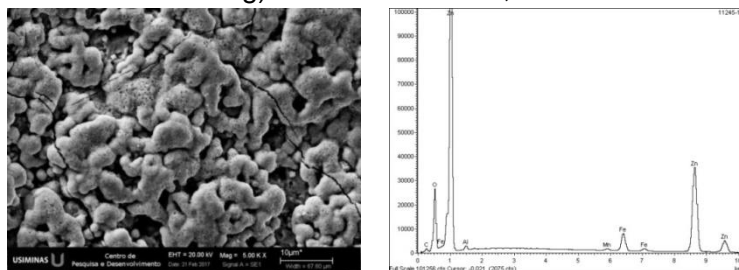
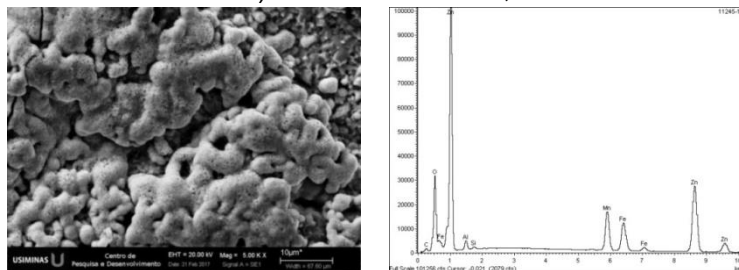
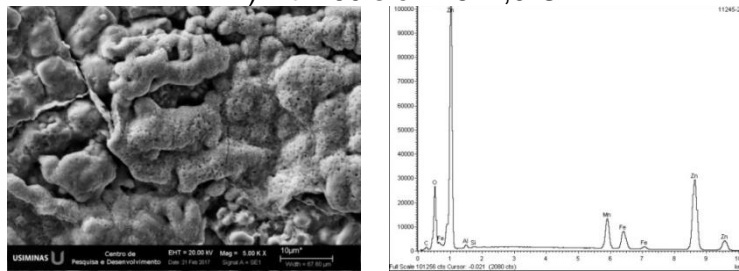
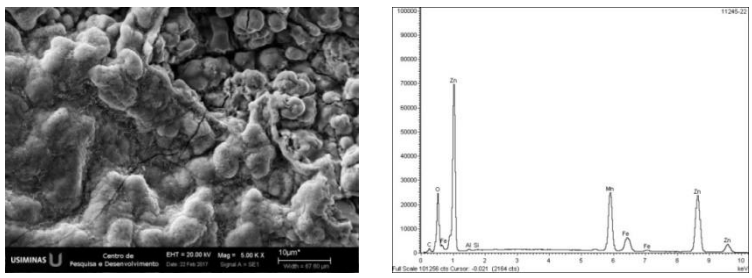
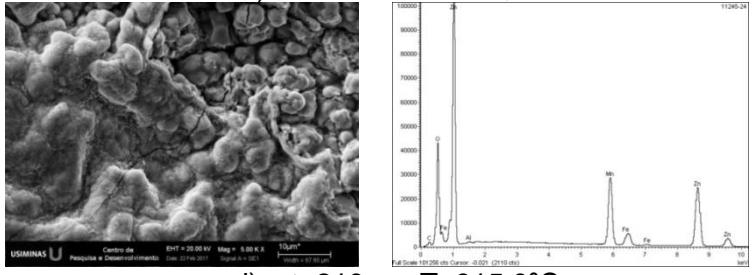
f)  $t=105$  s e  $T=827,0^{\circ}\text{C}$ g)  $t=125$  s e  $T=822,0^{\circ}\text{C}$ h)  $t=140$  s e  $T=889,5^{\circ}\text{C}$ i)  $t=160$  s e  $T=877,0^{\circ}\text{C}$ j)  $t=175$  s e  $T=910,5^{\circ}\text{C}$ 

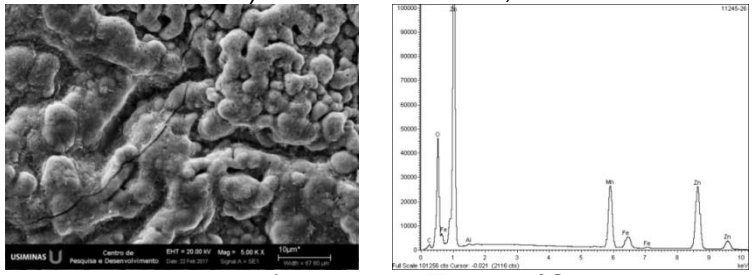
Figura A.9 – Continuação.



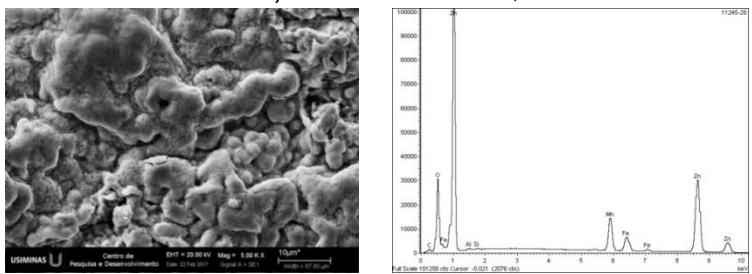
k)  $t=195$  s e  $T=894,5^{\circ}\text{C}$



l)  $t=210$  s e  $T=915,0^{\circ}\text{C}$



m)  $t=230$  s e  $T=897,0^{\circ}\text{C}$



n)  $t=245$  s e  $T=917,5^{\circ}\text{C}$

Figura A.9 – Continuação.

## APÊNDICE IV

Composição química ao longo da seção transversal a direção de laminação da amostra, via GDOES

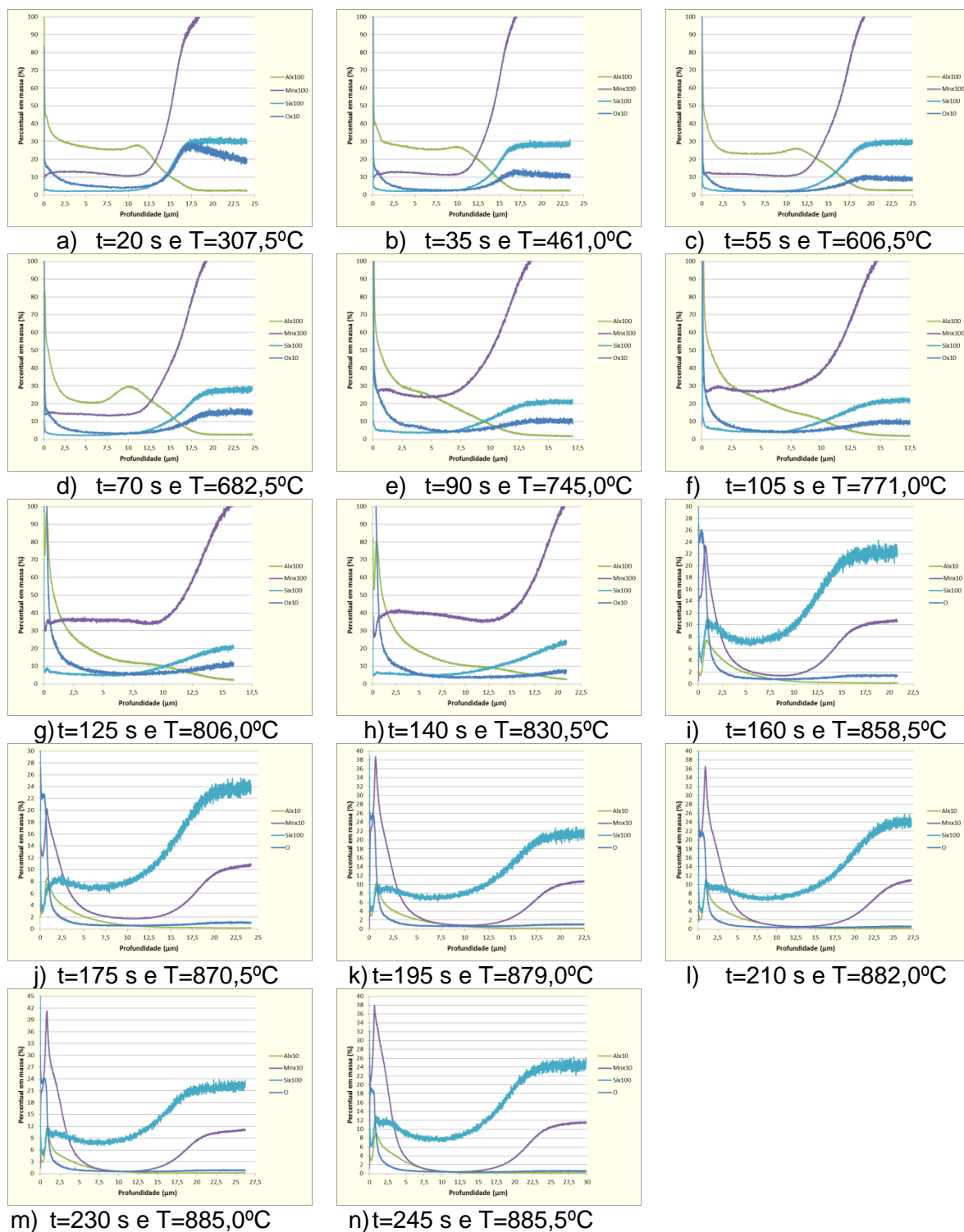


Figura A.10 – Composição química ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo BAT, via GDOES.

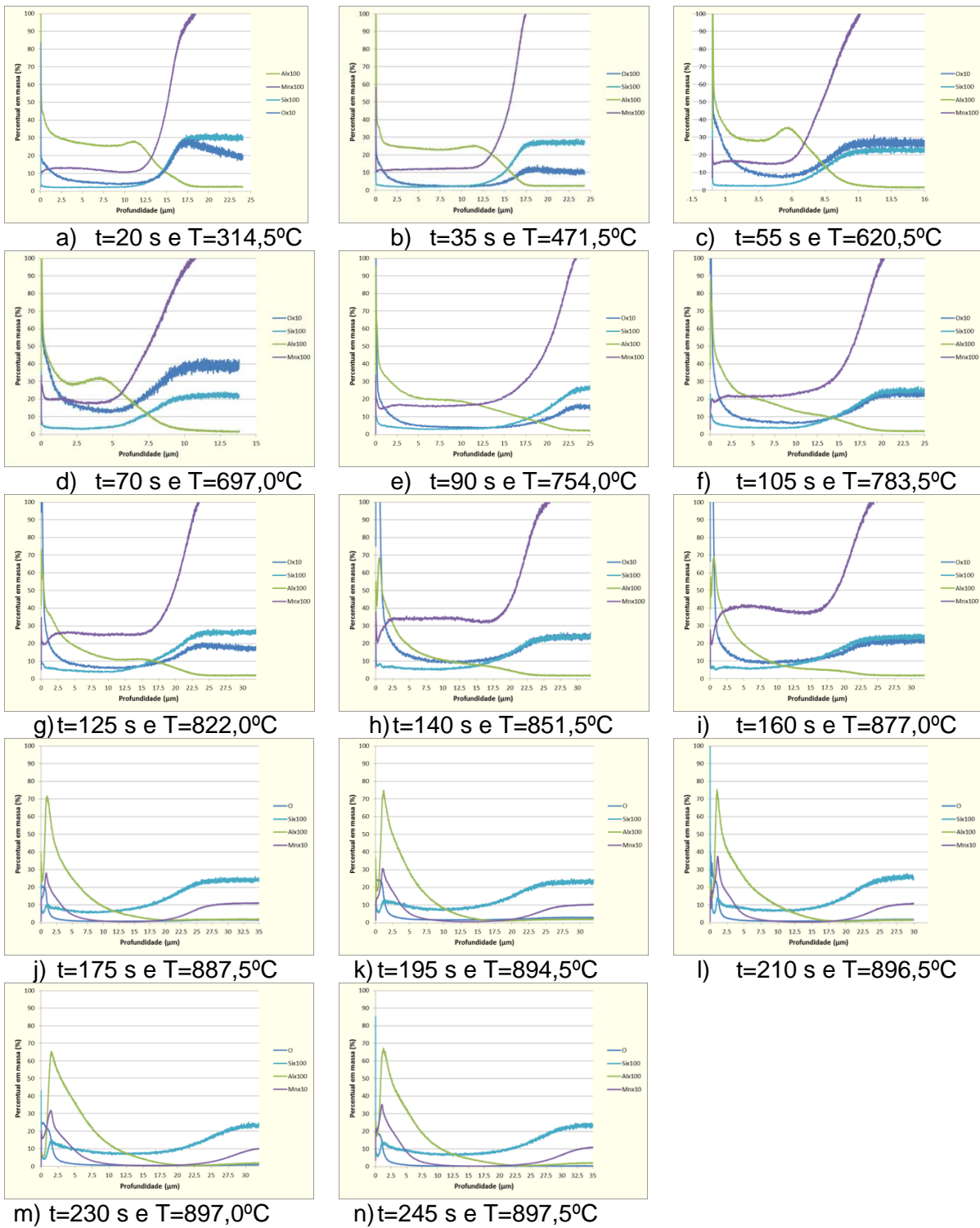


Figura A.11 – Composição química ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo ATI, via GDOES.

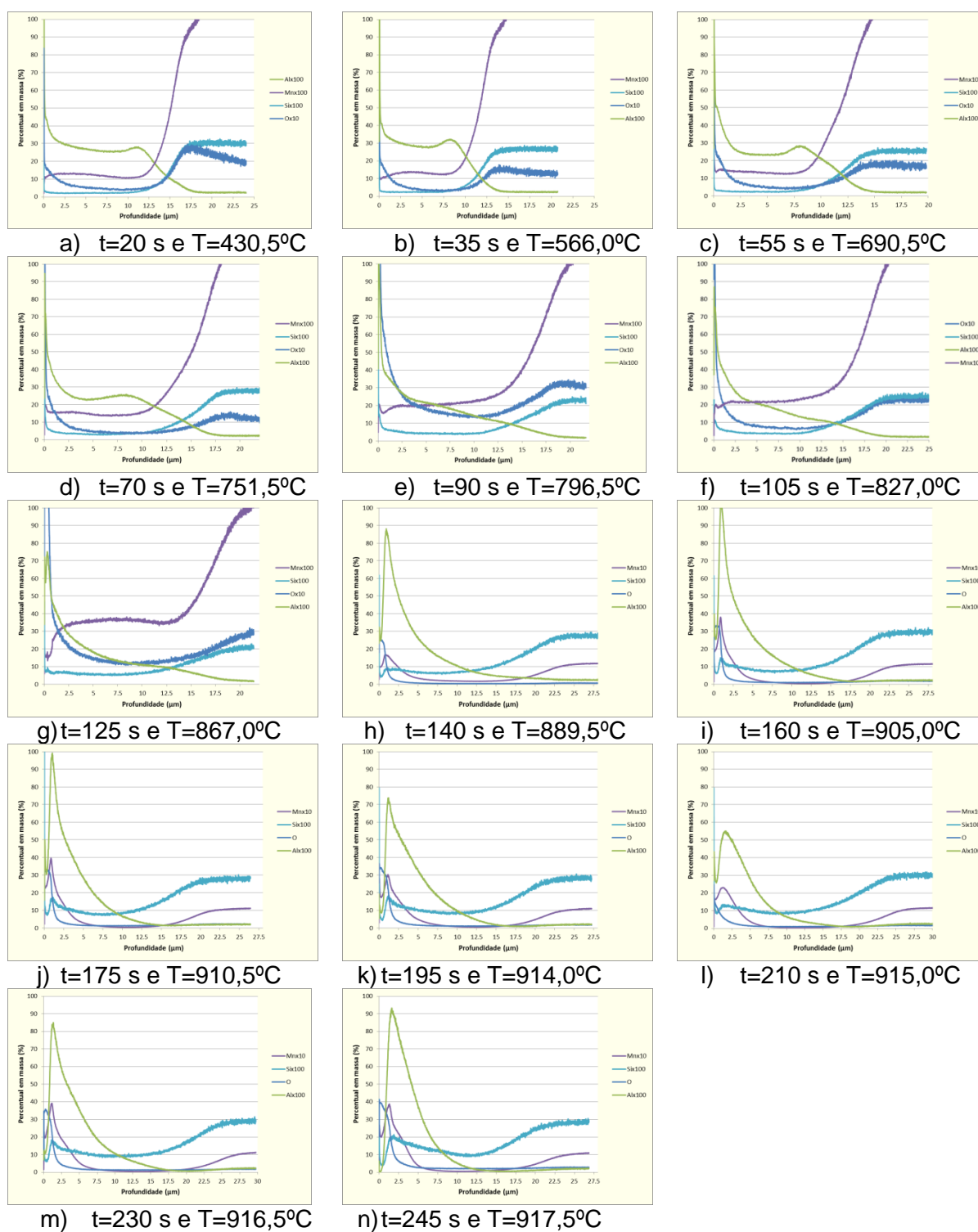


Figura A.12 – Composição química ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo ATE, via GDOES.

## APÊNDICE V

Proporção de fases ao longo da seção transversal a direção de laminação da amostra

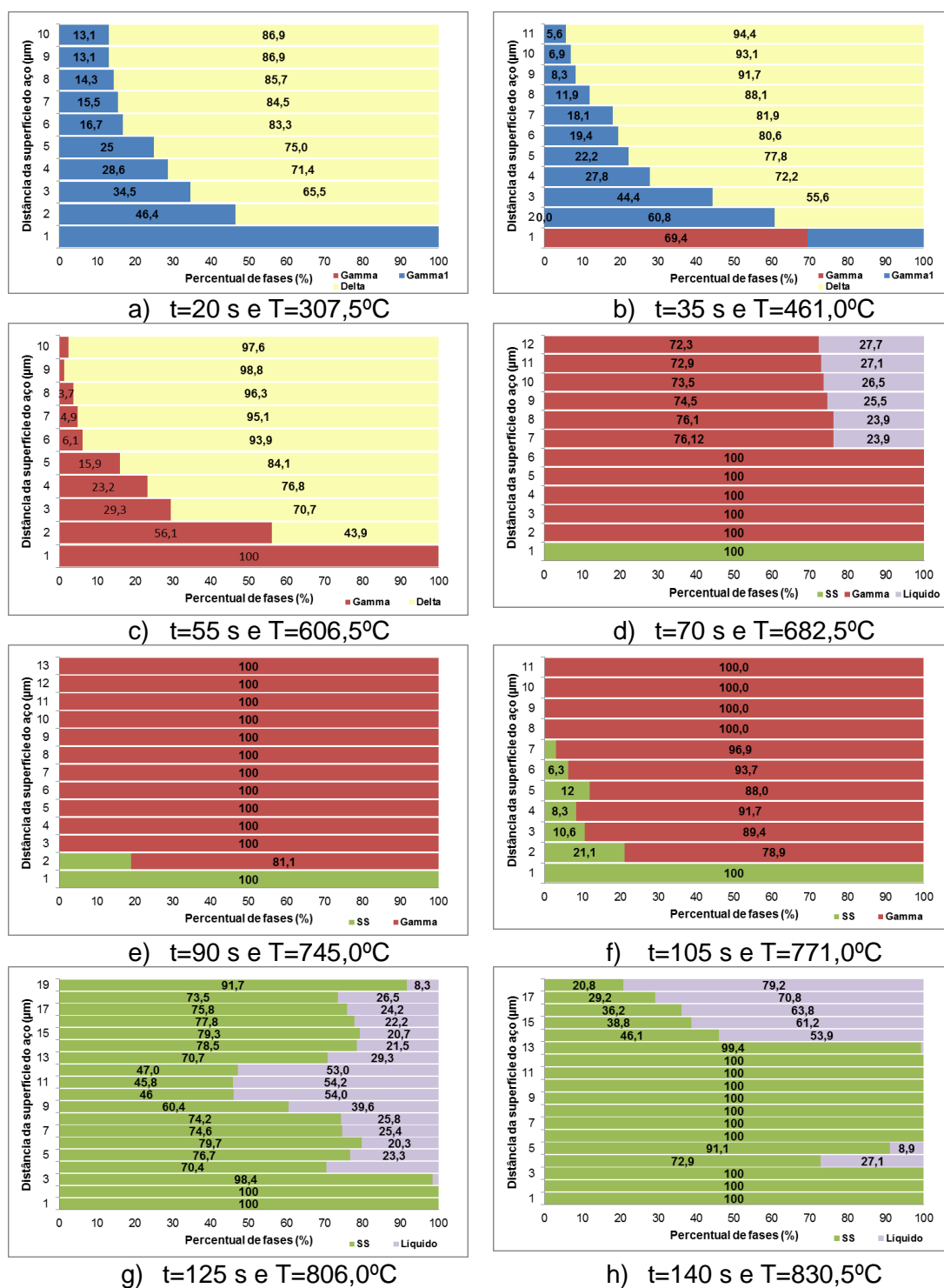
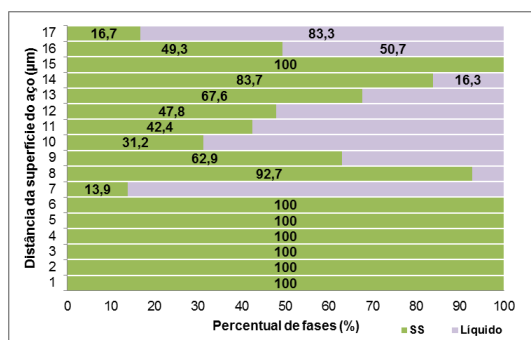
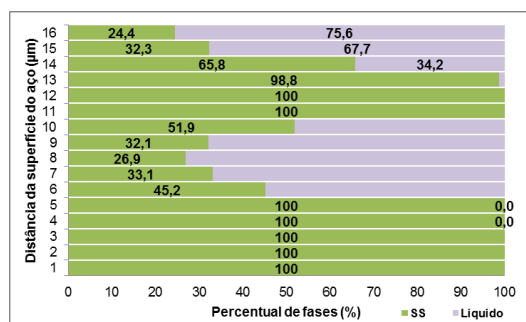


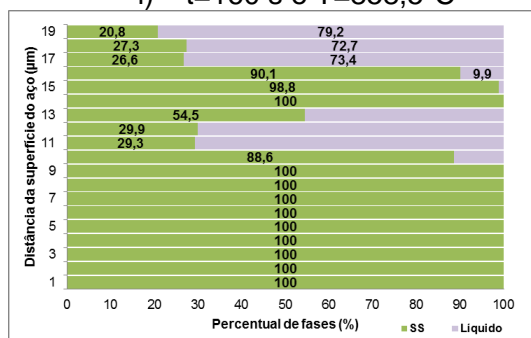
Figura A.13 – Proporção de fases formadas, estratificadas em forma de camadas, ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo BAT.



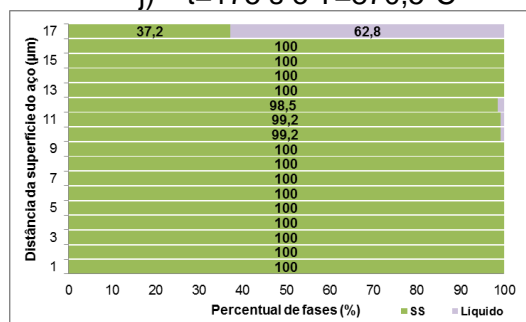
i) t=160 s e T=858,5°C



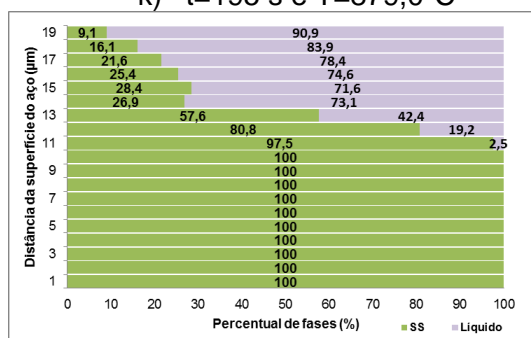
j) t=175 s e T=870,5°C



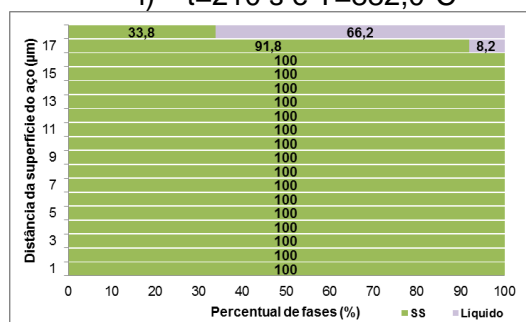
k) t=195 s e T=879,0°C



l) t=210 s e T=882,0°C



m) t=230 s e T=885,0°C



n) t=245 s e T=885,5°C

Figura A.13 – Continuação.

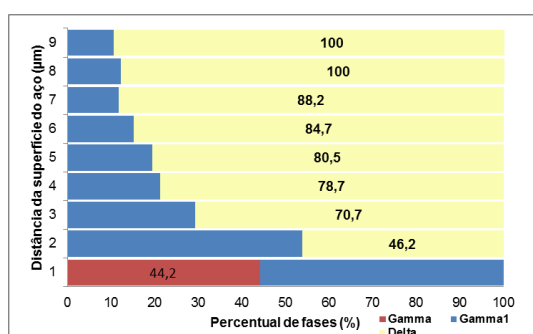
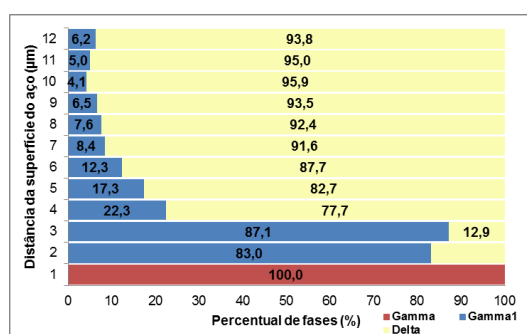
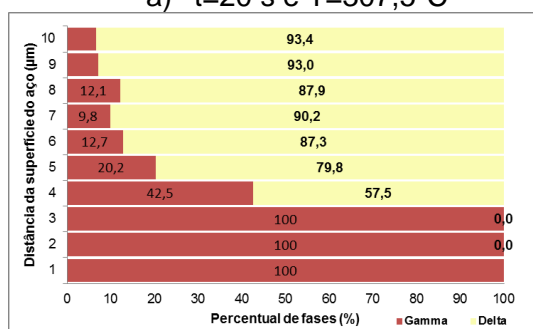
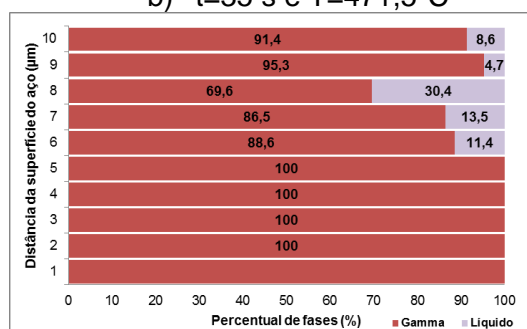
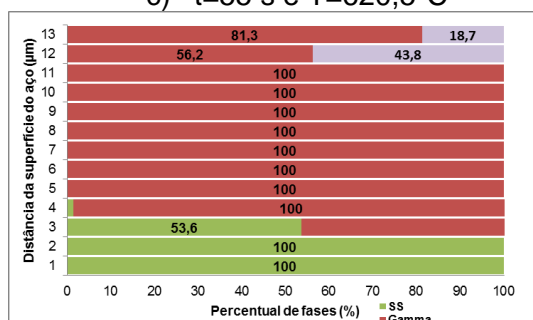
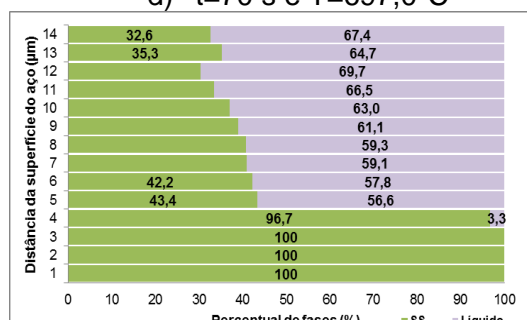
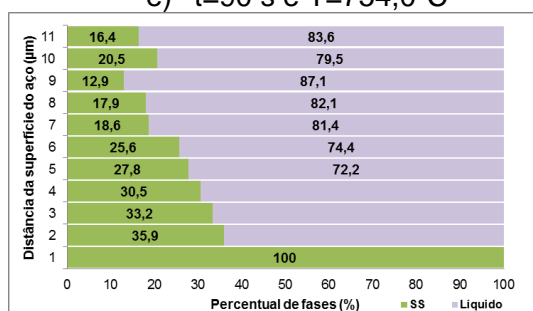
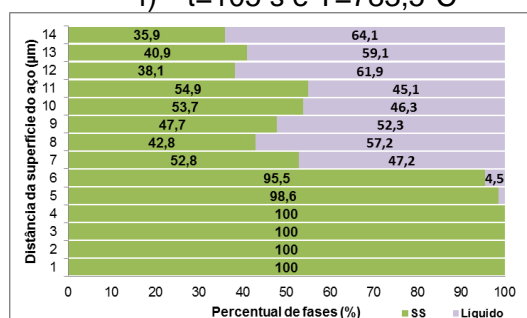
a)  $t=20$  s e  $T=307,5^{\circ}\text{C}$ b)  $t=35$  s e  $T=471,5^{\circ}\text{C}$ c)  $t=55$  s e  $T=620,5^{\circ}\text{C}$ d)  $t=70$  s e  $T=697,0^{\circ}\text{C}$ e)  $t=90$  s e  $T=754,0^{\circ}\text{C}$ f)  $t=105$  s e  $T=783,5^{\circ}\text{C}$ g)  $t=125$  s e  $T=822,0^{\circ}\text{C}$ h)  $t=140$  s e  $T=851,5^{\circ}\text{C}$ 

Figura A.14 – Proporção de fases formadas, estratificadas em forma de camadas, ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo ATI.



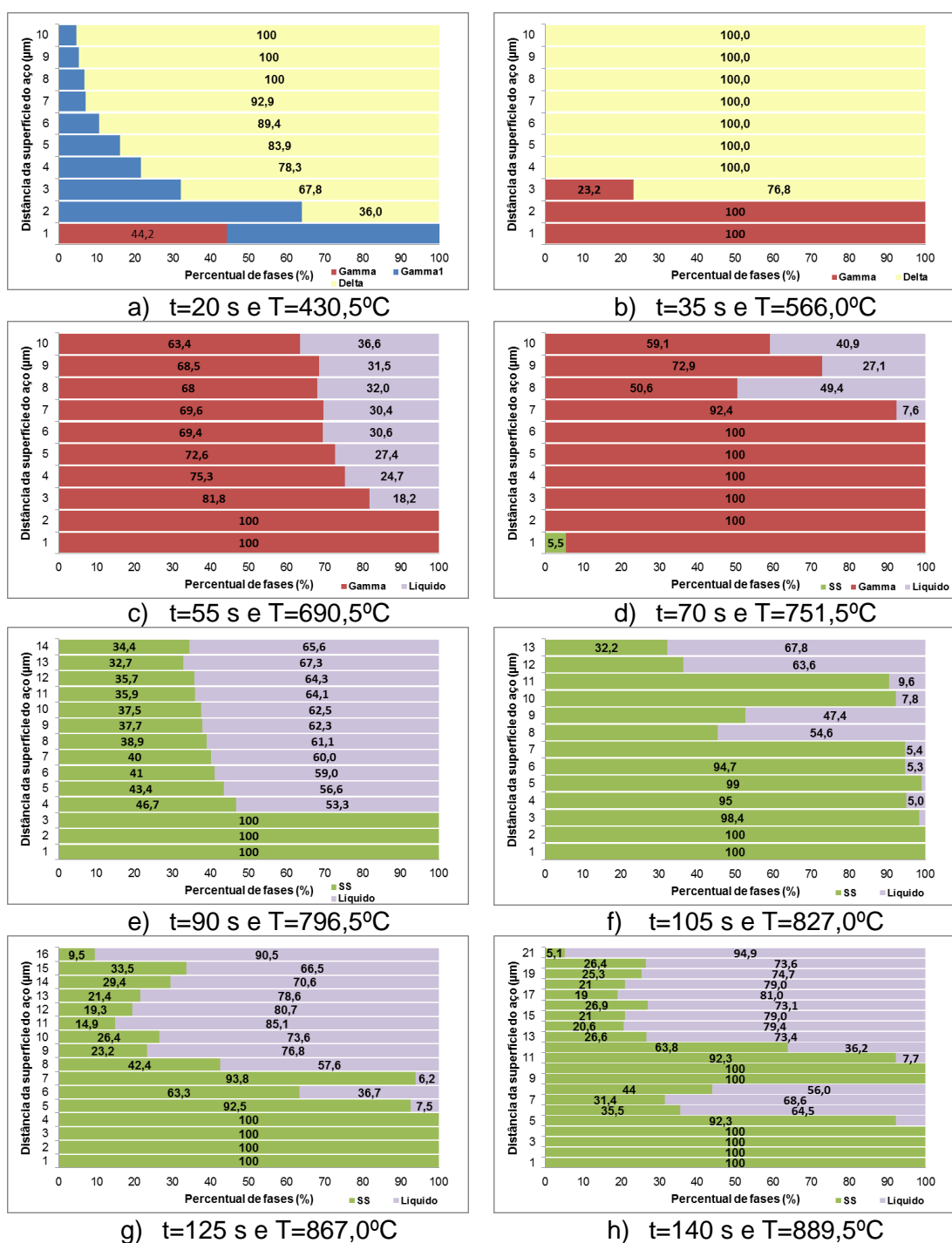
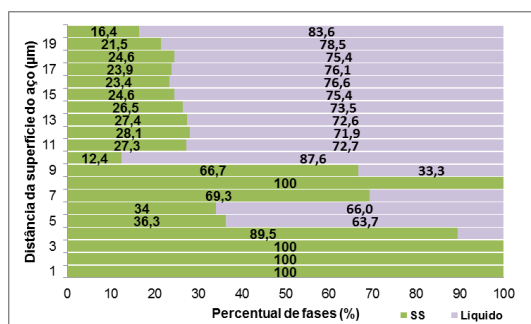
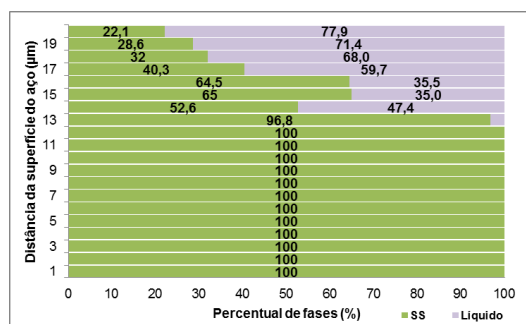


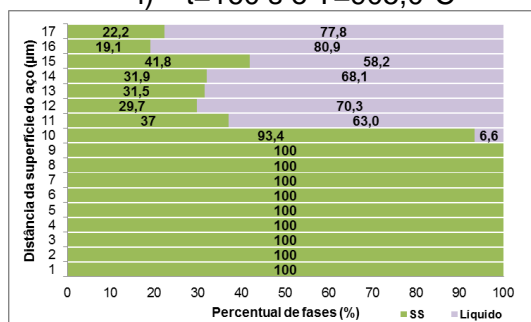
Figura A.15 – Proporção de fases formadas, estratificadas em forma de camadas, ao longo da seção transversal do revestimento processado com o ciclo ATE.



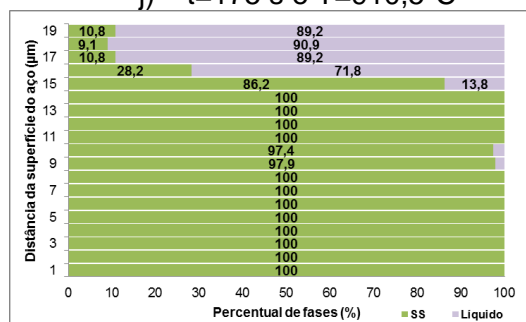
i) t=160 s e T=905,0°C



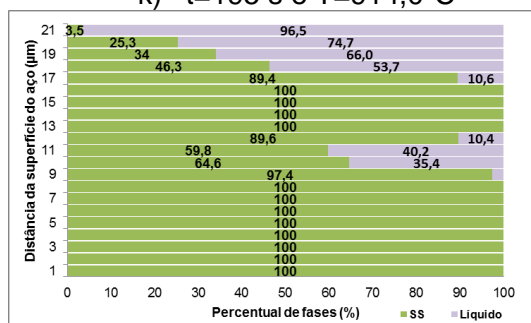
j) t=175 s e T=910,5°C



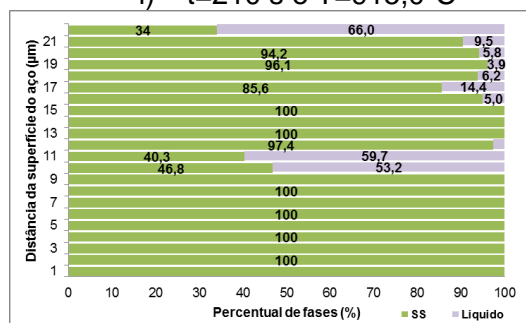
k) t=195 s e T=914,0°C



l) t=210 s e T=915,0°C



m) t=230 s e T=916,5°C

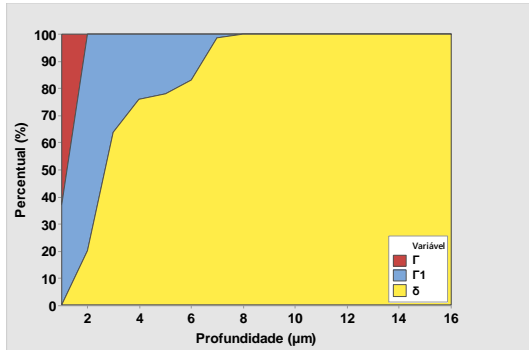


n) t=245 s e T=917,5°C

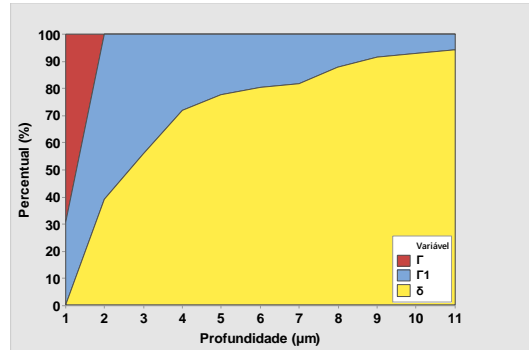
Figura A.15 – Continuação.

## APÊNDICE VI

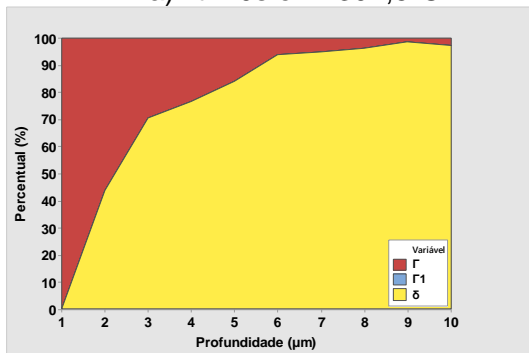
Proporção total de fases formadas na amostra



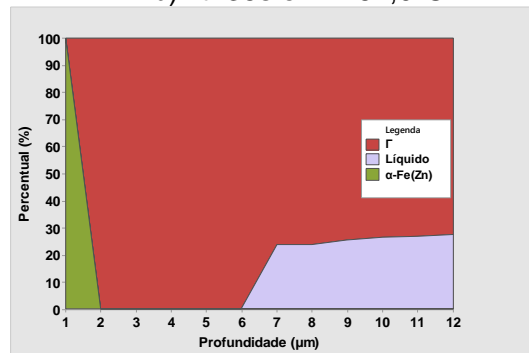
a)  $t=20s$  e  $T=307,5^{\circ}C$



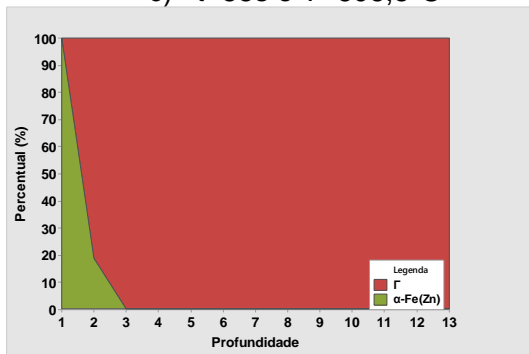
b)  $t=35s$  e  $T=461,0^{\circ}C$



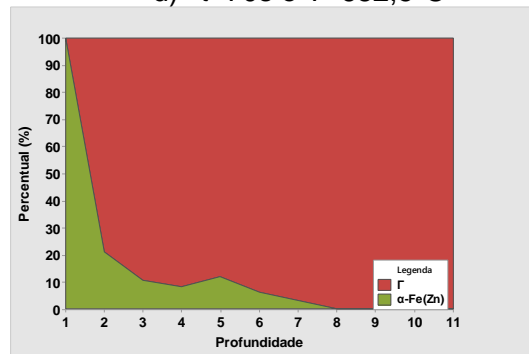
c)  $t=55s$  e  $T=606,5^{\circ}C$



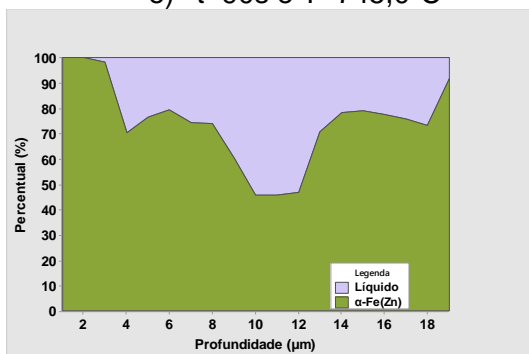
d)  $t=70s$  e  $T=682,5^{\circ}C$



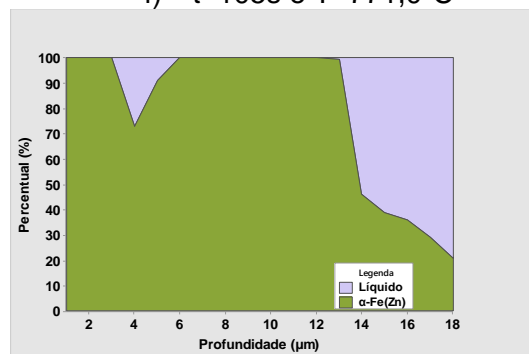
e)  $t=90s$  e  $T=745,0^{\circ}C$



f)  $t=105s$  e  $T=771,0^{\circ}C$



g)  $t=125s$  e  $T=806,0^{\circ}C$



h)  $t=140s$  e  $T=830,5^{\circ}C$

Figura A.16 – Gráfico de área da proporção de fases formadas no revestimento processado com o ciclo BAT.

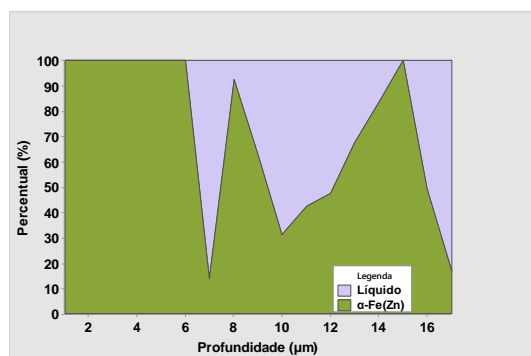
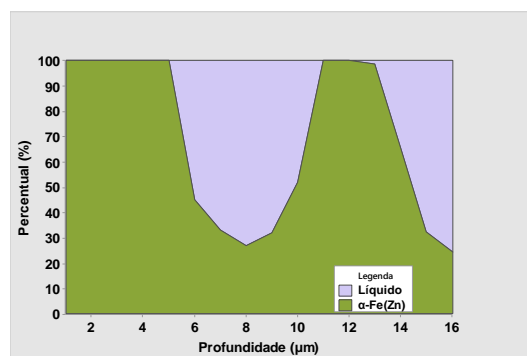
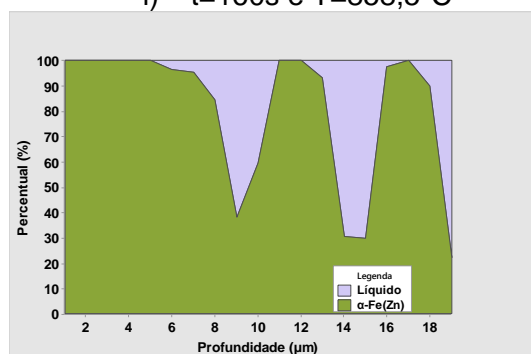
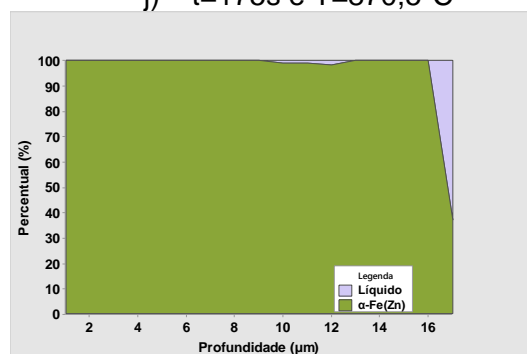
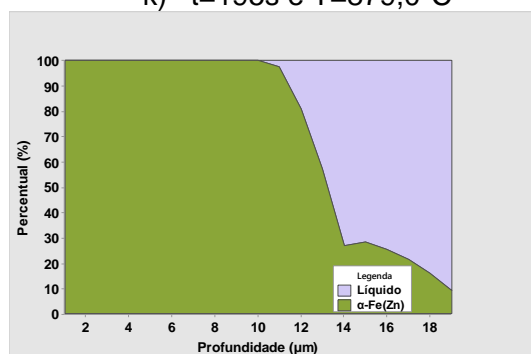
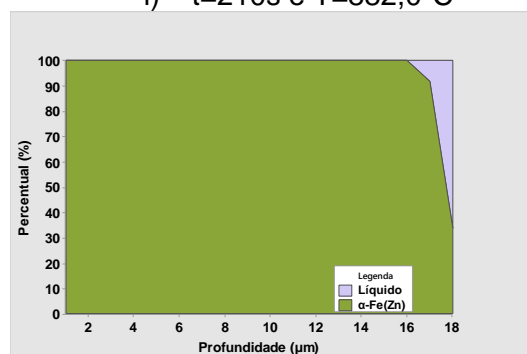
i)  $t=160s$  e  $T=858,5^{\circ}C$ j)  $t=175s$  e  $T=870,5^{\circ}C$ k)  $t=195s$  e  $T=879,0^{\circ}C$ l)  $t=210s$  e  $T=882,0^{\circ}C$ m)  $t=230s$  e  $T=885,0^{\circ}C$ n)  $t=245s$  e  $T=885,5^{\circ}C$ 

Figura A.16 – Continuação.

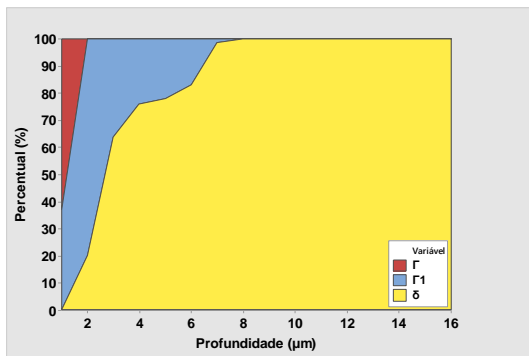
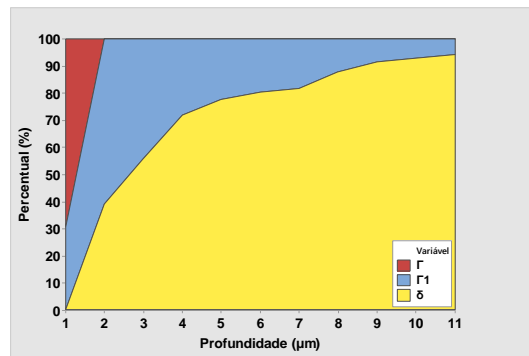
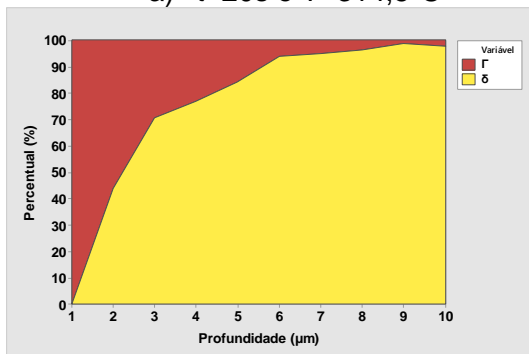
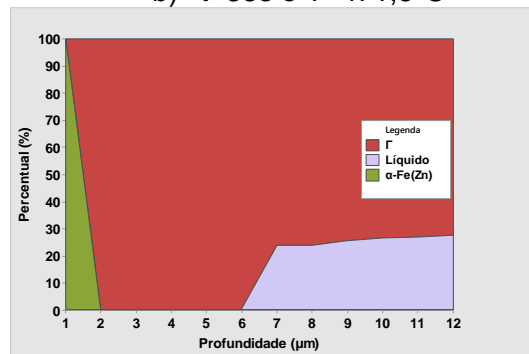
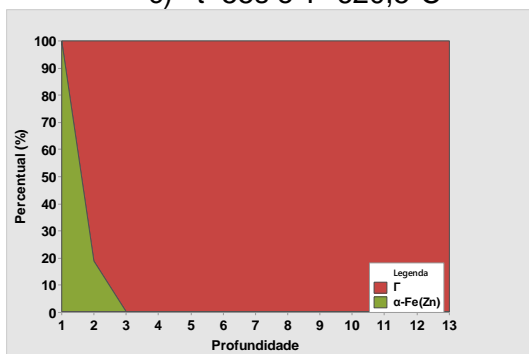
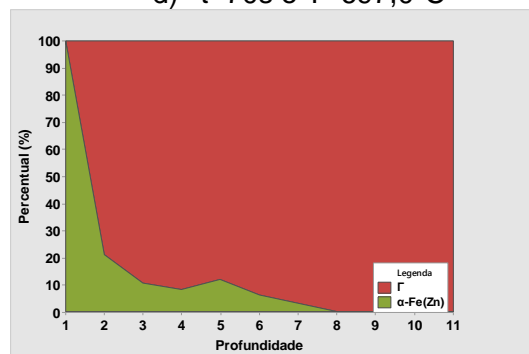
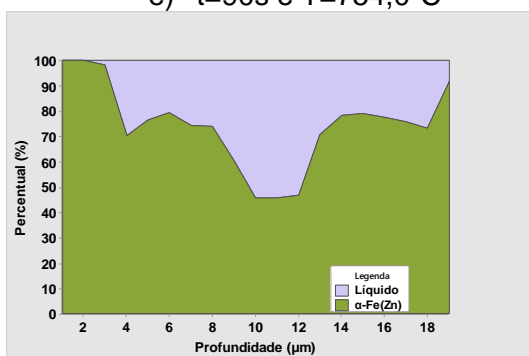
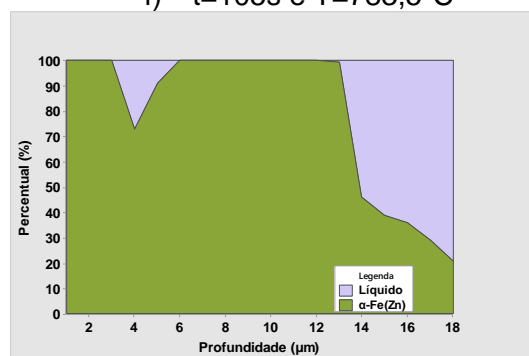
a)  $t=20s$  e  $T=314,5^{\circ}C$ b)  $t=35s$  e  $T=471,5^{\circ}C$ c)  $t=55s$  e  $T=620,5^{\circ}C$ d)  $t=70s$  e  $T=697,0^{\circ}C$ e)  $t=90s$  e  $T=754,0^{\circ}C$ f)  $t=105s$  e  $T=783,5^{\circ}C$ g)  $t=125s$  e  $T=822,0^{\circ}C$ h)  $t=140s$  e  $T=851,5^{\circ}C$ 

Figura A.17 – Gráfico de área da proporção de fases formadas no revestimento processado com o ciclo ATI.

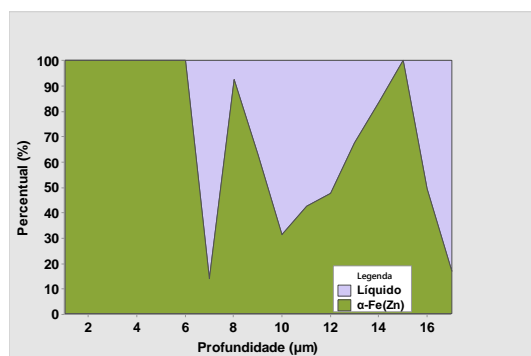
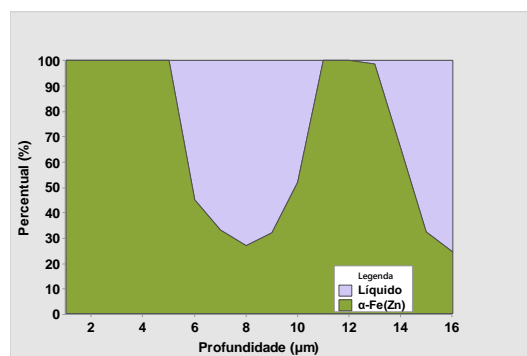
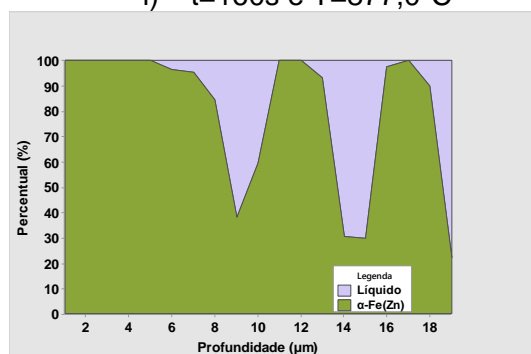
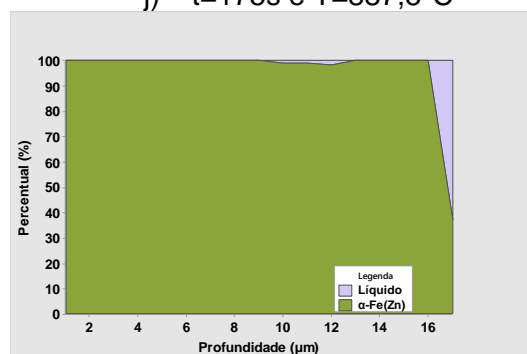
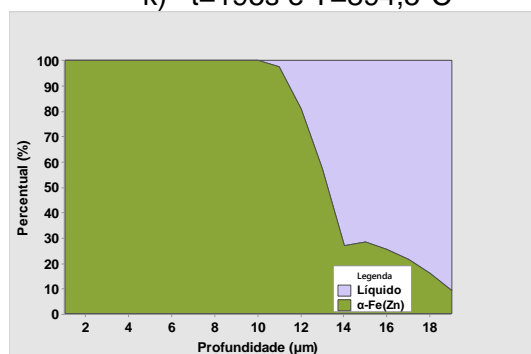
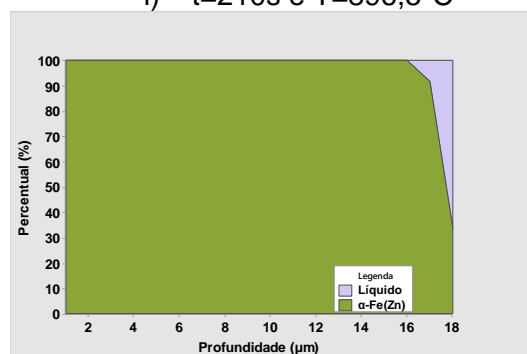
i)  $t=160s$  e  $T=877,0^{\circ}C$ j)  $t=175s$  e  $T=887,5^{\circ}C$ k)  $t=195s$  e  $T=894,5^{\circ}C$ l)  $t=210s$  e  $T=896,5^{\circ}C$ m)  $t=230s$  e  $T=897,0^{\circ}C$ n)  $t=245s$  e  $T=897,5^{\circ}C$ 

Figura A.17 – Continuação.

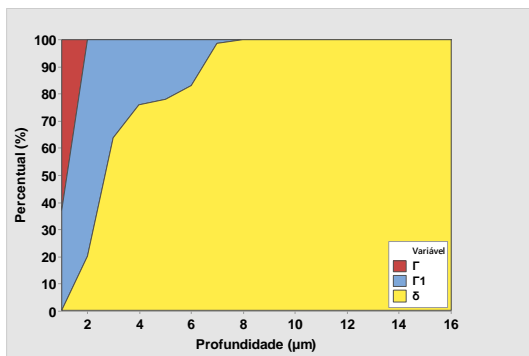
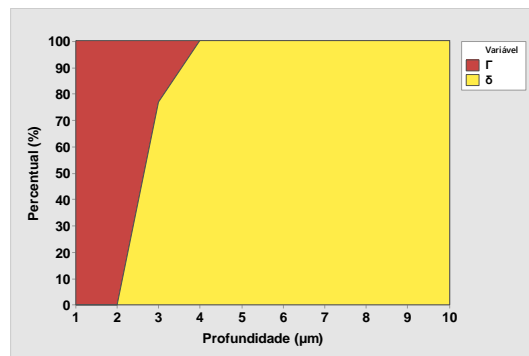
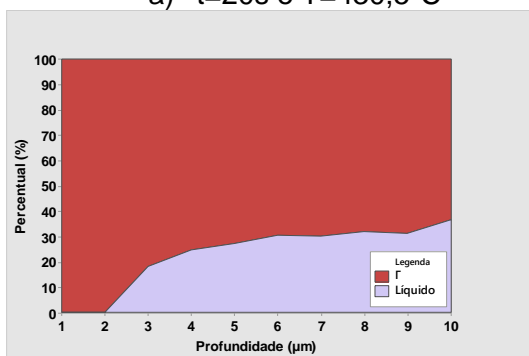
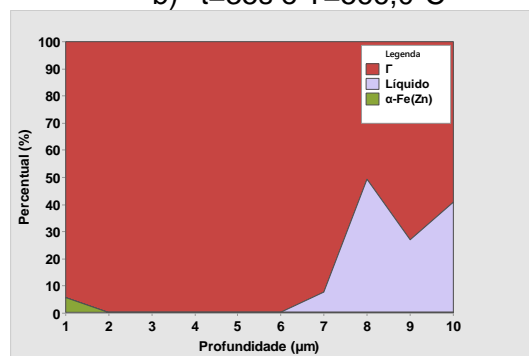
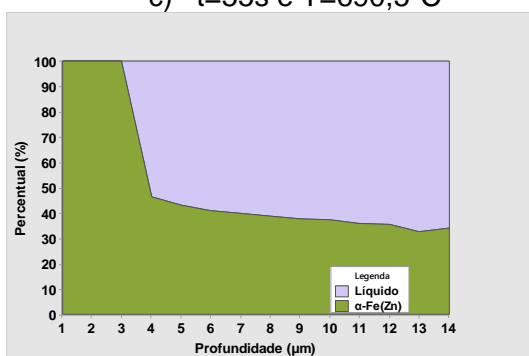
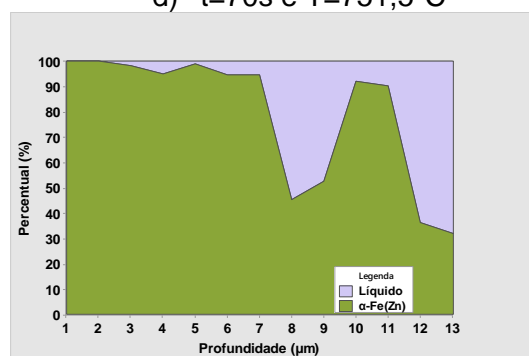
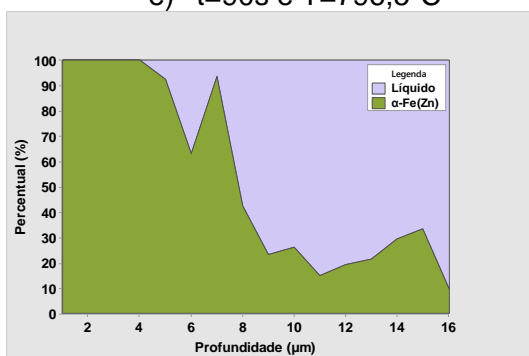
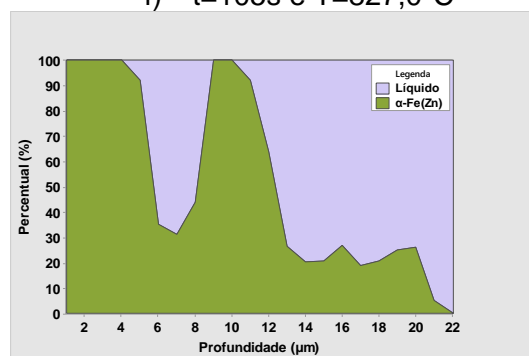
a)  $t=20s$  e  $T=430,5^{\circ}C$ b)  $t=35s$  e  $T=566,0^{\circ}C$ c)  $t=55s$  e  $T=690,5^{\circ}C$ d)  $t=70s$  e  $T=751,5^{\circ}C$ e)  $t=90s$  e  $T=796,5^{\circ}C$ f)  $t=105s$  e  $T=827,0^{\circ}C$ g)  $t=125s$  e  $T=867,0^{\circ}C$ h)  $t=140s$  e  $T=889,5^{\circ}C$ 

Figura A.18 – Gráfico de área da proporção de fases formadas no revestimento processado com o ciclo ATE.

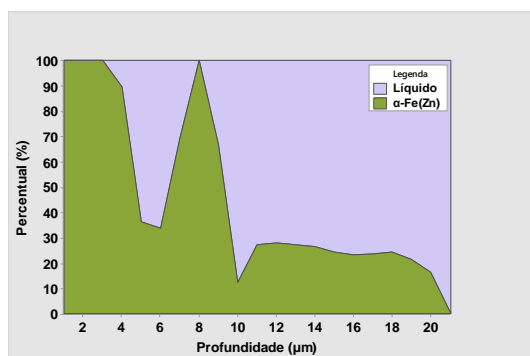
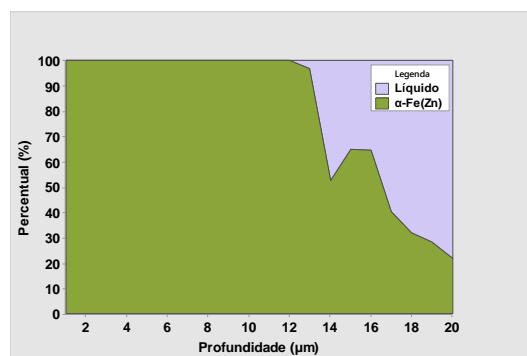
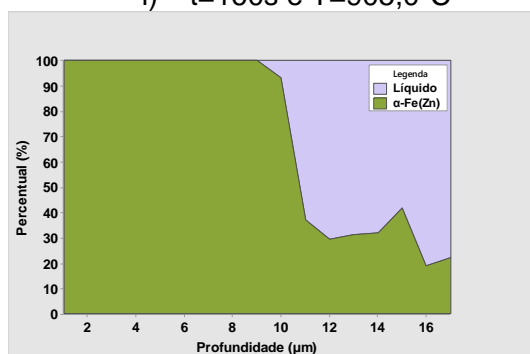
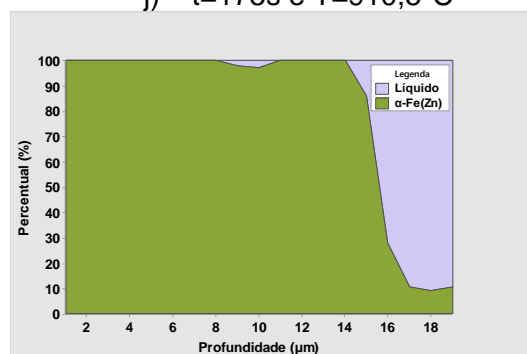
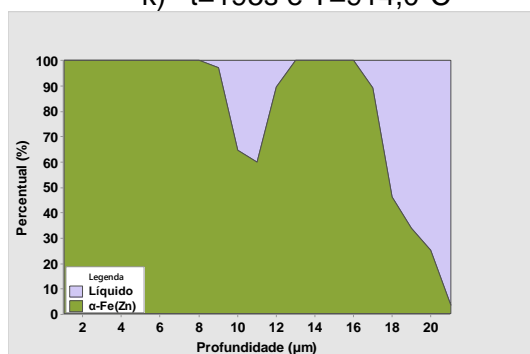
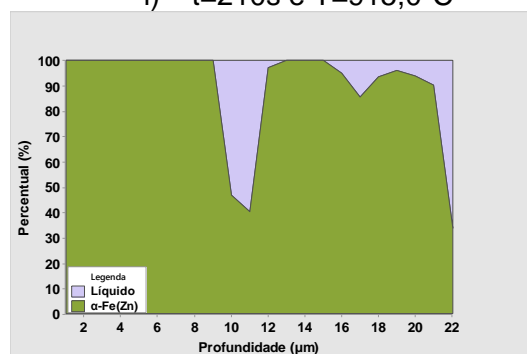
i)  $t=160s$  e  $T=905,0^{\circ}C$ j)  $t=175s$  e  $T=910,5^{\circ}C$ k)  $t=195s$  e  $T=914,0^{\circ}C$ l)  $t=210s$  e  $T=915,0^{\circ}C$ m)  $t=230s$  e  $T=916,5^{\circ}C$ n)  $t=245s$  e  $T=917,5^{\circ}C$ 

Figura A.18 – Continuação.