

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Tese de Doutorado**

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO  
NA FORMAÇÃO DE REVESTIMENTOS “GA”  
SOBRE AÇOS COM CARACTERÍSTICAS  
DE *BAKE HARDENABILITY***

**Autor: Aldo Henrique de Almeida Barbosa**  
**Orientador: Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono**

**Junho/2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Aldo Henrique de Almeida Barbosa**

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA  
FORMAÇÃO DE REVESTIMENTOS “GA” SOBRE  
AÇOS COM CARACTERÍSTICAS DE *BAKE*  
*HARDENABILITY***

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO CURSO DE PÓS-  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MINAS DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Área de concentração: Metalurgia Física**  
**Orientador: Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono**

**Escola de Engenharia da UFMG**  
**Belo Horizonte**  
**Junho de 2010**

Dedico este trabalho à minha esposa Andréa,  
aos meus pais, Argeu e Air,  
às minhas filhas Lívia e Larissa,  
e aos meus enteados Pedro Henrique e Júlia.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono, pelo apoio e orientação na realização do doutorado.

À Diretoria de Pesquisa e Inovação da Usiminas e à Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento, pela oportunidade e confiança a mim concedida e pelo incentivo e facilitação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo Dr. Ricardo Miranda Alé, por quem tenho profunda admiração e gratidão, pelo apoio e incentivo na realização desse trabalho.

Às equipes de Processos de Revestimento e do Laboratório de Galvanização, em especial aos técnicos José Januário Zacarias e Adirceu de Melo Pereira, pela ajuda na realização dos testes de simulação do processo de galvanização, pelas discussões e valiosas contribuições técnicas.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	viii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xviii
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	xix
<b>RESUMO</b> .....	xx
<b>ABSTRACT</b> .....	xxii
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
3.1. Processo de Galvanização por Imersão a Quente .....	4
3.2. Técnicas para Caracterização dos Revestimentos Galvanizados .....	8
3.3. Constituição dos Revestimentos Galvanizados a Quente .....	13
3.3.1. Caracterização da Camada Inibidora .....	13
3.3.1.1. Constituição química e características morfológicas da camada inibidora .....	15
3.3.1.2. Mecanismos de formação da camada inibidora .....	18
3.3.1.3. Efeito dos parâmetros de processo na CGL sobre a camada inibidora .....	21
3.3.2. Caracterização do Revestimento <i>Galvannealed</i> .....	24
3.4. Mecanismo de Corrosão do Revestimento <i>Galvannealed</i> .....	35
3.4.1. Caminhos Difusionais no Diagrama Ternário Fe-Zn-Al.....	35
3.4.2. Desenvolvimento das Fases Zn-Fe durante o Processo de <i>Galvannealing</i> .....	41
<u>Presença da fase <math>\delta</math> em substituição à camada inibidora</u> .....	48
3.5. Efeito das Condições de Processamento na CGL Sobre a Qualidade do Revestimento <i>Galvannealed</i> .....	48
3.5.1. Efeito da Atmosfera dos Fornos da CGL.....	48
3.5.2. Efeito do Tratamento Térmico de <i>Galvannealing</i> na Qualidade do Revestimento Galvanizado a Quente.....	51
3.5.2.1. Aço sem boro e com baixa concentração de fósforo .....	53
3.5.2.2. Aço com elevadas concentrações de boro e fósforo .....	59
3.5.2.3. Aços com elevada concentração de manganês .....	60
3.6. Efeito do Substrato sobre a Qualidade do Revestimento <i>Galvannealed</i> .....	61
3.6.1. Efeito da Composição Química do Substrato na Qualidade do Revestimento <i>Galvannealed</i> .....	61
3.6.2. Efeito da Microestrutura e da Textura Cristalográfica do Substrato na Formação do Revestimento <i>Galvannealing</i> .....	64

<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	67
4.1. Material Utilizado .....	67
4.2. Ensaio Realizados .....	68
4.3. Análises Realizadas.....	75
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	81
5.1. Caracterização do Revestimento após Imersão do Substrato no Pote de Zn...81	
5.1.1. Microscopia eletrônica de varredura .....	81
Aspecto morfológico do revestimento .....	81
Caracterização química através de MEV/EDS/Line scan.....	82
5.1.2. Dissolução Eletroquímica .....	87
5.1.3. Dissolução Eletroquímica Associada às Técnicas de Espectrometria Auger e Microscopia Eletrônica de Varredura .....	88
5.2. Caracterização do Revestimento ao Longo de Ciclos de Tratamentos Térmicos de <i>Galvannealing</i> .....	95
5.2.1. Ciclo de <i>galvannealing</i> com baixo aporte térmico (BT) .....	95
5.2.1.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	95
Aspecto morfológico do revestimento.....	95
Caracterização química através de MEV/EDS/ <i>Line scan</i> .....	98
5.2.1.2. Análise quantitativa das fases Fe-Zn.....	103
5.2.1.3. Difração de raios X.....	107
5.2.1.4. Dissolução eletroquímica .....	109
5.2.1.5. Dissolução eletroquímica associada às técnicas de espectrometria Auger e microscopia eletrônica de varredura ..	111
5.2.1.6. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD) .....	117
5.2.2. Ciclo de <i>galvannealing</i> com aporte térmico intermediário (MT) .....	120
5.2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	120
Aspecto morfológico do revestimento.....	120
Caracterização química através de MEV/EDS/ <i>Line scan</i> .....	121
5.2.2.2. Análise quantitativa das fases Fe-Zn.....	125
5.2.2.3. Difração de raios X.....	127
5.2.2.4. Dissolução eletroquímica .....	128
5.2.2.5. Dissolução eletroquímica associada às técnicas de espectrometria Auger e microscopia eletrônica de varredura ..	130
5.2.2.6. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD) .....	133
5.2.3. Ciclo de <i>galvannealing</i> com elevado aporte térmico (AT) .....	135
5.2.3.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	135
Aspecto morfológico do revestimento.....	135
Caracterização química através de MEV/EDS/ <i>Line scan</i> .....	137
5.2.3.2. Análise quantitativa das fases Fe-Zn.....	139
5.2.3.3. Difração de raios X.....	141
5.2.3.4. Dissolução eletroquímica .....	142
5.2.3.5. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD) .....	144
5.3. Composição Química dos Revestimentos via Espectrometria de Plasma.....	146
5.4. Modelo de Formação do Revestimento <i>Galvannealed</i> .....	148
Amostra do pote de Zn .....	148
Tratamento de <i>galvannealing</i> praticado com temperatura de 530°C ..	149
Tratamento de <i>galvannealing</i> praticado com temperatura de 545°C ..	152
Tratamento de <i>galvannealing</i> praticado com temperatura de 580°C ..	153
Características gerais .....	155

<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>156</b>
<b>7. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO.....</b>	<b>159</b>
<b>8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....</b>	<b>160</b>
<b>9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>161</b>
<b>10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>162</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
FIGURA 3.1 Fluxograma esquemático de uma linha de Galvanização a Quente.	5
FIGURA 3.2: Modelo esquemático de um ciclo de tratamento térmico de <i>galvannealing</i> .	8
FIGURA 3.3: Esquema das regiões de interesse de análise para as técnicas de caracterização de superfícies e interfaces.	9
FIGURA 3.4: Micrografia da seção transversal de uma amostra galvanizada a quente, observada por microscopia eletrônica de varredura, revelando a existência de uma camada intermediária entre o zinco do revestimento e o ferro do substrato.	13
FIGURA 3.5: Micrografias da camada inibidora formada sobre aços IF-Ti, IF-Ti/Nb e IF-Ti/P, obtidas por MEV.	14
FIGURA 3.6: Resultados de MEV de camadas inibidoras após remoção do zinco em solução aquosa de HNO <sub>3</sub> , CrO <sub>3</sub> , ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O.	14
FIGURA 3.7: Representação esquemática das microestruturas de camadas inibidoras presentes em revestimentos <i>galvanized</i> formados sobre os aços IF, baixo carbono e refosforados.	17
FIGURA 3.8: Exemplos de análises realizadas por MET nas interfaces substrato/revestimento de aços <i>galvanized</i> .	18
FIGURA 3.9: Variação do teor de alumínio na camada inibora em função da concentração de alumínio na solução de zinco e do tempo de imersão da bobina no pote.	21
FIGURA 3.10: Efeito da concentração de alumínio na solução de zinco e do tempo de imersão da bobina no pote sobre o teor de alumínio na camada inibora, formada sobre o aço IF-Ti/Nb, à uma temperatura de 470°C.	22
FIGURA 3.11: Efeito do teor de alumínio no banho de zinco sobre a proporção de área de um substrato IF-Ti/P coberta por compostos Fe-Al.	23

- FIGURA 3.12: Efeito da temperatura de galvanização na vida útil da camada inibidora Fe-Al. 24
- FIGURA 3.13: Representação esquemática de um revestimento *galvannealing*, mostrando as diversas fases Zn-Fe que o compõe. 26
- FIGURA 3.14: Detalhe do diagrama de equilíbrio Fe-Zn para a região acima de 70% de Zn. 26
- FIGURA 3.15: Formação de compostos intermetálicos Zn-Fe no revestimento, evidenciando as diferenças de formato entres os cristais das fases  $\zeta$  e  $\delta$ . 28
- FIGURA 3.16: Efeito do tempo de tratamento térmico de *galvannealing* na espessura da fase  $\Gamma$ . 28
- FIGURA 3.17: Resultados de EPMA para as relações entre as variações de volume das fases  $\Gamma$  e  $\Gamma_1$  com o tempo e a temperatura de *galvannealing*. 30
- FIGURA 3.18: Micrografias da seção transversal de um revestimento GA, observadas no TEM, desde a superfície até a interface com o substrato de aço IF. a) superfície do revestimento; b) interface entre as fases  $\delta$  e uma mistura de fases ( $\delta$  e  $\Gamma_1$ ); c) mistura de fases  $\delta$  e  $\Gamma_1$ ; e d) fase  $\Gamma$ , na interface com o substrato. 31
- FIGURA 3.19: Micrografias da seção transversal de um revestimento GA, observadas no TEM, desde a superfície até a interface com o substrato de aço baixo C. a) superfície do revestimento; b) meio do revestimento; c) meio do revestimento mostrando grandes e pequenos grãos de fase  $\delta$ ; e d) fase  $\Gamma$ , junto ao substrato. 32
- FIGURA 3.20: Micrografias da seção transversal de um revestimento GA, observadas no TEM, desde a superfície até a interface com o substrato de aço IF refosforado. a) superfície do revestimento; b) meio do revestimento; c) fase  $\Gamma_{\square}$ , na interface com o substrato. 33
- FIGURA 3.21: Esquema representativo da microestrutura de revestimentos *galvannealed* formados sobre aços: a) IF-Ti/Nb; b) baixo carbono; c) IF-P. 34

FIGURA 3.22:	Caminhos difusionais no diagrama ternário Zn-Fe-Al (isoterma de 500°C).	36
FIGURA 3.23:	Representação esquemática da morfologia do revestimento de acordo com o caminho difusional 2-2 da FIGURA 3.23.	38
FIGURA 3.24:	Representação esquemática da morfologia do revestimento de acordo com o caminho difusional 4-2 da FIGURA 3. 23.	38
FIGURA 3.25:	Representação esquemática da morfologia do revestimento de acordo com o caminho difusional 3-2 da FIGURA 3. 23.	39
FIGURA 3.26:	Representação esquemática da morfologia do revestimento de acordo com o caminho difusional 5-1 da FIGURA 3. 23.	40
FIGURA 3.27:	Representação esquemática da morfologia do revestimento de acordo com o caminho difusional 5-2 da FIGURA 3. 23.	40
FIGURA 3.28:	Curvas de tempo de inibição vs. temperatura de <i>galvannealing</i> .	41
FIGURA 3.29:	<i>Outburst</i> formado nos contornos de grãos do substrato.	42
FIGURA 3.30:	Seção transversal de um <i>outburst</i> , revelando a erosão provocada no substrato e a ruptura da camada inibidora.	42
FIGURA 3.31:	Modelo proposto por Jordan para o desenvolvimento do processo de formação do revestimento <i>galvannealed</i> em substratos IF-Ti.	43
FIGURA 3.32:	Esquema de movimentação interfacial durante o crescimento das fases Zn-Fe.	44
FIGURA 3.33:	Desenvolvimento de fases durante o tratamento térmico de revestimentos <i>galvannealed</i> em aços IF.	45
FIGURA 3.34:	Modelo fenomenológico proposto por Simard para o desenvolvimento de fases Zn-Fe em substratos IF-TiNb.	46
FIGURA 3.35:	Modelo fenomenológico proposto por Lin para o desenvolvimento de fases Zn-Fe em substratos IF-P.	47
FIGURA 3.36:	Caminhos difusionais representando a evolução de microestruturas em banhos em equilíbrio com a fase $\delta$ .	48

FIGURA 3.37:	Modelos esquemáticos de formação de <i>powdering</i> e <i>flaking</i> .	52
FIGURA 3.38:	Micrografias observadas por MEV, mostrando os efeitos da temperatura e do tempo de tratamento de <i>galvannealing</i> na qualidade de revestimentos formados sobre o aço A, microligado com titânio e nióbio, sem boro e baixa concentração de fósforo.	54
FIGURA 3.39:	Efeitos das condições de tratamento térmico nas concentrações de ferro nos revestimentos GA do aço A.	54
FIGURA 3.40:	Efeito do teor de ferro no revestimento GA do aço A sobre o “índice de deslocamento”.	55
FIGURA 3.41:	Efeitos das condições de tratamento térmico no “índice de deslocamento” do revestimento GA no aço A.	56
FIGURA 3.42:	Efeitos das condições de tratamento térmico nas proporções entre as intensidades das fases $\zeta$ , $\delta$ e $\Gamma$ , obtidos por difração de raios X, considerando tempos de: a) 20 s; b) 30 s; e c) 40 s.	57
FIGURA 3.43:	Efeito da intensidade de fase $\Gamma$ no revestimento GA do aço A sobre o índice de deslocamento.	57
FIGURA 3.44:	Resultados de espectroscopia Mössbauer para a evolução das fases Fe-Zn em materiais GA.	58
FIGURA 3.45:	Micrografias observadas por MEV, mostrando os efeitos da temperatura e do tempo de tratamento de <i>galvannealing</i> na qualidade de revestimentos formados sobre o aço D.	59
FIGURA 3.46:	Efeitos das condições de tratamento térmico na: a) nas concentrações de ferro; e b) no “índice de deslocamento” dos revestimentos GA formados sobre o aço D.	59
FIGURA 3.47:	Efeito do tratamento térmico de <i>galvannealing</i> na reatividade de aços com: a) fósforo e boro e PO $-30^{\circ}\text{C}$ ; b) fósforo e boro e PO $+10^{\circ}\text{C}$ ; c) fósforo, boro, manganês e PO $-30^{\circ}\text{C}$ ; d) fósforo, boro, manganês e PO $+10^{\circ}\text{C}$ .	60
FIGURA 3.48:	Influência dos elementos de liga do aço no tempo de incubação para formação das fases intermetálicas Zn-Fe no revestimento GA de aços IF.	61

FIGURA 3.49:	Efeitos dos teores de fósforo do aço e do alumínio do banho na reação de galvanização.	63
FIGURA 3.50:	Cristais da fase $\delta$ nucleados na superfície do substrato de aços IF-P.	64
FIGURA 3.51:	Representação esquemática do efeito da orientação cristalográfica do substrato sobre as formações da camada inibidora e das ligas Fe-Zn nos revestimentos galvanizados a quente.	65
FIGURA 4.1:	Simulador de Galvanização a Quente Iwatani modelo EU AV.	69
FIGURA 4.2:	Desenho esquemático do corpo de prova utilizado no equipamento HDPS, com detalhes do local de soldagem dos termopares.	71
FIGURA 4.3:	Ciclos de <i>galvannealing</i> das amostras completamente processadas.	73
FIGURA 4.4:	Condições (temperatura e tempo) a partir das quais foram realizadas as interrupções dos ciclos de <i>galvannealing</i> .	73
FIGURA 4.5:	Micrografias de seção dos revestimentos <i>galvannealed</i> , sem ataque para revelar microestrutura, exemplificando as sequências de análise química realizadas por MEV/Line scan ao longo da espessura dos revestimentos.	77
FIGURA 4.6:	Micrografias de seção dos revestimentos <i>galvannealed</i> , revelando as diferentes formações cristalinas Fe-Zn na interface revestimento/substrato.	78
FIGURA 5.1:	Micrografia de seção do revestimento formado sobre aço <i>bake hardenable</i> , contendo fósforo e boro, obtida via MEV, após a imersão por 3 s em um banho de zinco, contendo 0,10% de alumínio.	82
FIGURA 5.2:	Perfil de concentração média de ferro ao longo da espessura do revestimento formado sobre aço <i>bake hardenable</i> , contendo fósforo e boro, obtido via MEV/EDS/Line Scan, após a imersão por 3 s em um banho de zinco, contendo 0,10% de alumínio.	83

- FIGURA 5.3: Análise via MEV/EDS/Line scan de diferentes formações cristalinas Fe-Zn, em regiões distintas da interface revestimento/substrato, após a imersão do aço *bake hardenable* por 3 s em um banho de zinco, contendo 0,10% de alumínio. a) Micrografias mostrando as regiões analisadas; b) Perfis de concentração de ferro ao longo das diferentes formações Fe-Zn. 84
- FIGURA 5.4: Detalhe do diagrama de equilíbrio termodinâmico de fases Fe-Zn (até 28,0% de ferro, em massa), obtido através do Thermo-Calc. 86
- FIGURA 5.5: Curva de dissolução eletroquímica obtida para a aço *bake hardenable*, contendo fósforo e boro, após a imersão por 3 s em um banho de zinco, contendo 0,10% de alumínio. 87
- FIGURA 5.6: Curva de dissolução eletroquímica do revestimento produzido após imersão do aço BH- fósforo e boro em um banho de zinco, evidenciando as condições de interrupção dos ensaios. 88
- FIGURA 5.7: Aspectos morfológicos observados nas camadas remanescentes do revestimento, após dissoluções eletroquímicas parciais, observados através de espectrometria Auger e MEV. 89
- FIGURA 5.8: Perfil de concentração média de alumínio ao longo da espessura do revestimento formado sobre aço *bake hardenable*, contendo fósforo e boro, obtido via MEV/EDS/Line Scan, após a imersão por 3 s em um banho de zinco, contendo 0,10% de alumínio. 93
- FIGURA 5.9: Micrografias de seção dos revestimentos *galvannealed* formados sobre o aço BH, contendo fósforo e boro, obtida via MEV, ao longo do ciclo de *galvannealing* com temperatura de aquecimento indutivo de 530°C (ciclo BT). 96
- FIGURA 5.10: Perfis de concentração média de ferro ao longo da espessura dos revestimentos produzidos durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte de calor (ciclo BT), obtidos via MEV/EDS/Line Scan. 99

- FIGURA 5.11: Análise via MEV/EDS/Line scan de diferentes formações cristalinas Fe-Zn, observadas em revestimentos ainda em fase de solidificação (amostras BT-530/0,0, BT-504/6,2 e BT472/13,2), durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte de calor (ciclo BT), evidenciando as regiões analisadas e os perfis de concentração de ferro ao longo das diferentes formações Fe-Zn. 100
- FIGURA 5.12: Proporção de fases Fe-Zn presentes ao longo da espessura dos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte térmico (ciclo BT). 104
- FIGURA 5.13: Contagens líquidas das fases Fe-Zn presentes nos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte térmico (ciclo BT), através das técnicas de difração de raios X. 107
- FIGURA 5.14: Proporção de fases Fe-Zn presentes nos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte térmico (ciclo BT), através das técnicas de difração de raios X e MEV/EDS/line scan. 108
- FIGURA 5.15: Curvas de dissolução eletroquímica obtidas para a aço *bake hardenable*, contendo fósforo e boro, durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte térmico. 110
- FIGURA 5.16: Curvas de dissolução eletroquímica dos revestimentos produzidos durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte térmico, evidenciando as condições de interrupção dos ensaios. 111
- FIGURA 5.17: Aspectos morfológicos observados nas camadas remanescentes do revestimento, após dissoluções eletroquímicas parciais, observados através de espectrometria Auger e MEV. 112
- FIGURA 5.18: Resultados dos ensaios de EBSD evidenciando as relações entre as microestruturas do substrato metálico e as dos revestimentos formados sobre as amostras: a) BT-530/0,0; b) BT-504/6,2 e c) BT-472/13,2. 118

- FIGURA 5.19: Micrografias de seção dos revestimentos *galvannealed* formados sobre o aço BH, contendo fósforo e boro, obtida via MEV, ao longo do ciclo de *galvannealing* com temperatura de aquecimento indutivo de 545°C (ciclo MT). 121
- FIGURA 5.20: Perfis de concentração média de ferro ao longo da espessura dos revestimentos produzidos durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte intermediário de calor (ciclo MT), obtidos via MEV/EDS/Line Scan. 122
- FIGURA 5.21: Análise via MEV/EDS/Line scan de diferentes formações cristalinas Fe-Zn, observadas em revestimentos formados sobre as amostras MT-545/0,0 e MT-530/6,8, no tratamento térmico de *galvannealing* com aporte intermediário de calor (ciclo MT), evidenciando as regiões analisadas e os perfis de concentração de ferro ao longo das diferentes formações Fe-Zn. 123
- FIGURA 5.22: Proporção de fases Fe-Zn presentes ao longo da espessura dos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte térmico intermediário (ciclo MT). 126
- FIGURA 5.23: Contagens líquidas das fases Fe-Zn presentes nos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte térmico intermediário, através das técnicas de difração de raios X. 127
- FIGURA 5.24: Proporção de fases Fe-Zn presentes nos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte térmico intermediário, através das técnicas de difração de raios X e MEV/EDS/line scan. 128
- FIGURA 5.25: Curvas de dissolução eletroquímica obtidas para o aço *bake hardenable*, contendo fósforo e boro, durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte térmico intermediário. 129
- FIGURA 5.26: Curva de dissolução eletroquímica do revestimento produzido sobre a amostra MT-545/0,0, durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte térmico intermediário, evidenciando as condições de interrupção dos ensaios. 130

- FIGURA 5.27: Aspectos morfológicos observados nas camadas remanescentes do revestimento formado sobre a amostra MT-545/0,0, após dissoluções eletroquímicas parciais, observados através de MEV. 131
- FIGURA 5.28: Resultados dos ensaios de EBSD evidenciando as relações entre as microestruturas do substrato metálico e as dos revestimentos formados sobre as amostras: a) MT-545/0,0 e b) MT-530/6,8. 134
- FIGURA 5.29: Micrografias de seção dos revestimentos *galvannealed* formados sobre o aço BH, contendo fósforo e boro, obtida via MEV, ao longo do ciclo de *galvannealing* com temperatura de aquecimento indutivo de 580°C (ciclo AT). 136
- FIGURA 5.30: Perfis de concentração média de ferro ao longo da espessura dos revestimentos produzidos durante o tratamento térmico de *galvannealing* com elevado aporte de calor, obtidos via MEV/EDS/Line Scan. 137
- FIGURA 5.31: Análise via MEV/EDS/Line scan de diferentes formações Fe-Zn, observada no revestimento formado após aquecimento a 580°C (amostra AT-580/0,0), evidenciando as regiões analisadas e os perfis de concentração de ferro ao longo das diferentes formações Fe-Zn. 138
- FIGURA 5.32: Proporção de fases Fe-Zn presentes ao longo da espessura dos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com elevado aporte térmico (ciclo AT). 140
- FIGURA 5.33: Contagens líquidas das fases Fe-Zn presentes nos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com elevado aporte térmico intermediário, através das técnicas de difração de raios X. 141
- FIGURA 5.34: Proporção de fases Fe-Zn presentes nos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com elevado aporte térmico, através das técnicas de difração de raios X e MEV/EDS/line scan. 142

- FIGURA 5.35: Curvas de dissolução eletroquímica obtidas para a aço *bake hardenable*, contendo fósforo e boro, durante o tratamento térmico de *galvannealing* com elevado aporte térmico. 143
- FIGURA 5.36: Resultados dos ensaios de EBSD evidenciando as relações entre as microestruturas do substrato metálico e as dos revestimentos formados sobre as amostras: a) AT-580/0,0 e b) AT-548/6,6. 145
- FIGURA 5.37: Variação da concentração de ferro no revestimento com o tempo de tratamento de *galvannealing*. 147
- FIGURA 5.38: Esquema ilustrativo da formação do revestimento durante a imersão de um aço *bake hardenable* por 3 s em um pote de zinco a 460°C, contendo 0,10% de alumínio. 149
- FIGURA 5.39: Esquema ilustrativo da formação do revestimento *galvannealed* ao longo do ciclo de *galvannealing* com temperatura de aquecimento indutivo de 530°C (ciclo BT). 151
- FIGURA 5.40: Esquema ilustrativo da formação do revestimento *galvannealed* ao longo do ciclo de *galvannealing* com temperatura de aquecimento indutivo de 545°C (ciclo MT). 153
- FIGURA 5.41: Esquema ilustrativo da formação do revestimento *galvannealed* ao longo do ciclo de *galvannealing* com temperatura de aquecimento indutivo de 580°C (ciclo AT). 154

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1:	Principais parâmetros de comparação das técnicas de caracterização aplicadas à materiais galvanizados.	11
TABELA 3.2:	Características das técnicas de caracterização aplicadas à materiais galvanizados.	12
TABELA 3.3:	Características e propriedades intermetálicas do sistema Fe-Zn.	25
TABELA 3.4:	Efeito do ponto de orvalho da atmosfera dos fornos da CGL na formação de óxidos.	49
TABELA 3.5:	Composições químicas dos aços.	53
TABELA 4.1:	Composição química básica do aço a ser estudado.	67
TABELA 4.2:	Condições de processamento praticadas até a saída do pote de zinco.	68
TABELA 4.3:	Parâmetros utilizados nas simulações dos ciclos térmicos de <i>galvannealing</i> .	74
TABELA 4.4:	Identificação das amostras utilizadas nas simulações dos ciclos térmicos de <i>galvannealing</i> e as respectivas técnicas de análises.	80
TABELA 5.1:	Potenciais medidos em relação ao eletrodo de calomelano saturado para fases Fe-Zn, comparativamente aos resultados de Angermayer <i>et al.</i> , 1993.	144
TABELA 5.2:	Composições químicas dos revestimentos produzidos.	146

## LISTA DE SÍMBOLOS

- CGL Linha contínua de galvanização a quente;
- $C_{Zn}$  Concentração de zinco na camada inibidora (%);
- GA Aço galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco;
- GI Aço galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco;
- IF Aço livre de elementos intersticiais;
- t Tempo de imersão (s);
- TTT Diagrama tempo-temperatura-transformação;
- $\mu_{Zn}$  Potencial químico do zinco (eV);
- $\mu_{Fe}$  Potencial químico do ferro (eV).

## RESUMO

O tratamento térmico de *galvannealing* exerce efeito significativo na qualidade do revestimento *galvannealed*, por afetar diretamente a constituição dos compostos intermetálicos Fe-Zn. Pequenos desajustes na temperatura e tempo desse processo produzem conseqüências que vão desde a má formação do revestimento, por insuficiência de aporte térmico, até o deslocamento, por excesso. Essa influência do tratamento térmico é ainda mais pronunciada em aços de alta resistência mecânica, contendo fósforo e boro, em função desses elementos reduzirem a reatividade do substrato, aumentando a necessidade de maior controle do aporte térmico para a continuidade do processo e para compensar perdas de produtividade.

Assim, foi proposto um estudo no sentido de determinar o efeito das condições de tratamento térmico de *galvannealing* na formação do revestimento galvanizado a quente *galvannealed* (GA) formado sobre aços de alta resistência contendo fósforo e B, com características de *bake hardenability*.

Para a condução desse estudo foram realizadas, em escala de laboratório, simulações do processo de *galvannealing*, variando-se a temperatura de aquecimento entre 530°C e 580°C. Em todas as simulações, além dos ciclos completos (amostras totalmente processadas), foram realizadas, também, interrupções do tratamento ao longo da etapa de encharque, através de resfriamentos bruscos das amostras, com o objetivo de se avaliar a microestrutura do revestimento ao longo de todo o tratamento.

Para a caracterização dos revestimentos produzidos foram realizadas análises por espectrometria de plasma, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria Auger, dissolução eletroquímica da camada de zinco, difração de raios X, e difração de elétrons retroespalhados (EBSD).

Os resultados do presente estudo permitiram estabelecer uma metodologia para o desenvolvimento de modelos de tratamento térmico de *galvannealing* e determinar o efeito das condições de *galvannealing* na formação do revestimento "GA", de maneira a se estabelecer condições otimizadas para o processamento do aço *bake hardenable*.

Além disso, as metodologias desenvolvidas nesse estudo, tanto de simulação do tratamento térmico quanto de caracterização do revestimento, poderão ser aplicadas a outros aços, principalmente os de mais elevada resistência mecânica, e para os quais os tratamentos de *galvannealing* não estão otimizados, com benefícios substanciais às suas qualidades.

**Palavras-chave:** Aços revestidos, tratamento de *galvannealing*, aços *galvannealed*, compostos intermetálicos Fe-Zn, simulador de galvanização a quente, zinco.

## ABSTRACT

Galvanizing heat treatment exerts a significant influence on the galvanized coating quality, once it affects the formation of Fe-Zn intermetallic compounds. Small variations on temperature and process time lead to consequences that go from coating malformation, due to the lack of thermal flux, to delamination, due to overheating. The heat treatment influence is more pronounced in high strength steels with P and B, once these elements reduce the substrate reactivity, increasing the necessity of a strict thermal flux control to promote the coating formation and to compensate productivity losses.

Thus, a study was proposed to determine the effects of heat treatment conditions on the galvanized coating formation on high strength steels with phosphorus and B, and bake hardenability. For that, a technique for developing galvanizing heat treatment models was established.

Galvanizing process simulations were carried out in laboratory scale varying heat treatment temperature from 530°C to 580°C. For all simulations, complete galvanizing cycles (fully processed samples) were produced, as well as, galvanizing cycles interrupted during the soaking stage, by fast cooling of the samples, aiming to evaluate the coating microstructure evolution during the treatment.

The coatings characterization was carried out by plasma spectrometry, scanning electron microscopy, Auger spectrometry, electrochemical stripping of zinc layer, X-ray diffraction and electron backscattered diffraction.

This study results allowed the determination of the galvanizing conditions effects on the galvanized coating formation, being possible to establish optimal conditions to the galvanizing heat treatment of high strength steels with phosphorus and B. Furthermore, the results also allowed the determination of a correlation between steel and coating microstructure, making possible to establish actions to minimize defects like craters, cracks and delamination.

Moreover, the heat treatment and characterization methodologies developed in this study will be applied to evaluate other steels, mainly the ones with high mechanical

strength, for which the galvannealing processes were not optimized, bringing remarkable benefits to them.

**Key words:** Coated steels, galvannealing treatment, galvannealed steels, Fe-Zn intermetallic compounds, hot dip galvanizing simulator, zinc.

## INTRODUÇÃO

O processo de galvanização por imersão a quente é utilizado para produzir revestimentos sobre substratos de aço, com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão. Dentre esses revestimentos destaca-se o tratado termicamente (*galvannealed* - GA), por possuir uma estrutura composta por fases ferro (Fe) – zinco (Zn), que lhe confere excelente desempenho na aplicação em peças de alta solicitação, como as de painéis externos de automóveis. Esse desempenho se deve às suas ótimas características de soldabilidade, conformabilidade, resistência à corrosão após a pintura e ancoramento da camada de tinta.

Dentre os fatores que afetam a qualidade do revestimento GA, relacionados ao substrato e às condições de processamento, o tratamento térmico de *galvannealing* é um dos que exerce efeito mais significativo, por afetar direta e predominantemente as condições de formação dos compostos intermetálicos Fe-Zn. O sistema Fe-Zn possui várias fases, com propriedades termodinâmicas muito similares, mas com propriedades físicas bastante distintas (devido às suas diferentes estruturas cristalinas). Essas características fazem com que pequenas alterações de temperatura e tempo de tratamento térmico produzam efeitos bastante significativos na qualidade do revestimento (que vão desde a má formação do revestimento, por insuficiência de aporte térmico, até o deslocamento, por excesso).

Esse efeito do tratamento térmico se torna ainda mais pronunciado em aços de alta resistência mecânica, contendo fósforo e boro, pelo fato desses elementos reduzirem a reatividade do substrato, aumentando a necessidade de maior aporte térmico para a continuidade do processo e para compensar perdas de produtividade.

Essas características peculiares aos aços contendo fósforo e boro, associadas à complexidade dos mecanismos e à grande quantidade de variáveis envolvidas na formação desse revestimento, além das limitações quanto às técnicas de análises (caráter apenas qualitativo de algumas delas, dimensões nanométricas e a necessidade de se analisar camadas sobrepostas, sem que haja interferência entre elas), contribuem para que não exista extensa literatura (e muitas delas incompletas e contraditórias), abordando a influência do tratamento térmico na formação e, conseqüentemente, na qualidade do revestimento GA formado sobre esses aços contendo fósforo e boro.

Portanto, torna-se essencial entender a formação do revestimento GA sobre aços de alta resistência, contendo fósforo e boro, de maneira a se determinar a influência das condições de tratamento térmico de *galvannealing* na sua qualidade, e poder estabelecer modelos otimizados de tratamentos térmicos para esses revestimentos, adequados às aplicações mais exigentes.

Para isso, foi selecionado um aço de alta resistência, de concepção ultrabaixo carbono com características de *bake hardenability*, contendo fósforo e boro, amostrado industrialmente na condição laminado a frio. A menor reatividade desse substrato, comparativamente a outras qualidades de aços revestidos, contribui para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos. As simulações do tratamento térmico de *galvannealing* foram realizadas em escala de laboratório, utilizando-se um simulador do processo de galvanização por imersão a quente IWATANI, variando-se as condições do tratamento térmico de *galvannealing*. Foram realizadas, também, interrupções dos tratamentos térmicos ao longo de todo o processamento, através de resfriamentos bruscos com gás He, de maneira a se avaliar a evolução das características microestruturais e químicas dos revestimentos.

Para caracterização dos revestimentos produzidos através das simulações foram realizadas análises utilizando-se as técnicas de (i) espectrometria de plasma (ICP); (ii) microscopia eletrônica de varredura (MEV); (iii) espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS/*Line scan*); (iv) espectrometria Auger; (v) dissolução eletroquímica da camada de Zn; (vi) difração de raios X; e (vii) difração de elétrons retroespalhados (EBSD).

## OBJETIVOS

Determinar o efeito das condições de tratamento térmico de *galvannealing* (temperatura após aquecimento indutivo e tempo de encharque) na formação do revestimento galvanizado a quente *galvannealed* formado sobre aços de alta resistência contendo fósforo e boro, com características de *bake hardenability*.

Determinar os mecanismos de formação e crescimento do revestimento *galvannealed* sobre aços contendo fósforo e boro com características de *bake hardenability*;

Determinar as reações que ocorrem na interface substrato/revestimento durante a formação dos compostos intermetálicos Fe-Zn, correlacionando-as com a microestrutura do substrato;

Desenvolver metodologia para o estabelecimento de modelos de tratamento térmico para os revestimentos *galvannealed*.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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

O processo de galvanização por imersão a quente é utilizado para produzir revestimentos sobre substratos de aço, com o objetivo precípuo de aumentar a resistência à corrosão. Dentre esses revestimentos destacam-se o *galvanized* (GI), que possui uma estrutura composta por uma solução de zinco com limitada solubilidade de ferro, e o *galvannealed* (GA), por possuir uma estrutura composta por fases Fe-Zn.

O processo básico para a produção desses revestimentos é muito simples. Consiste na imersão de uma tira de aço em um pote com uma solução de zinco líquido (contendo alumínio e ferro), após terem passado pelas seções de limpeza e de recozimento. Durante a imersão ocorrem reações físico-químicas (que variam em função da composição química da solução de zinco no pote), gerando revestimentos de zinco praticamente puro (GI), ou que, sendo termicamente tratados na sequência, resultam em uma mistura de fases Fe-Zn (GA).

A figura 3.1 mostra, esquematicamente, uma linha industrial contínua, constituída pelas seções de entrada, fornos de recozimento, revestimento de zinco, tratamento térmico da camada galvanizada (forno de indução), e saída (resfriamento, laminador de encruamento, pós-tratamentos e acabamento).

Por ser um processo contínuo a seção de entrada é constituída, normalmente, por duas desbobinadeiras, uma máquina de solda a ponto com sobreposição, um sistema de acúmulo de material, tesouras laterais para aparar de bordas, medidores de espessura e de planicidade, e um sistema de limpeza. Embora todas essas etapas e processos tenham sua importância relativa, vale destacar a da limpeza, que tem por objetivo remover quaisquer tipos de resíduos (óleos, graxas, finos de Fe) e de óxidos sobre a superfície da tira laminada a frio, de maneira a não comprometer a aderência do revestimento. Para isso possui, além dos sistemas alcalino e eletrolítico, um conjunto de rolos escovas, que possibilitam a remoção até de camadas subsuperficiais.

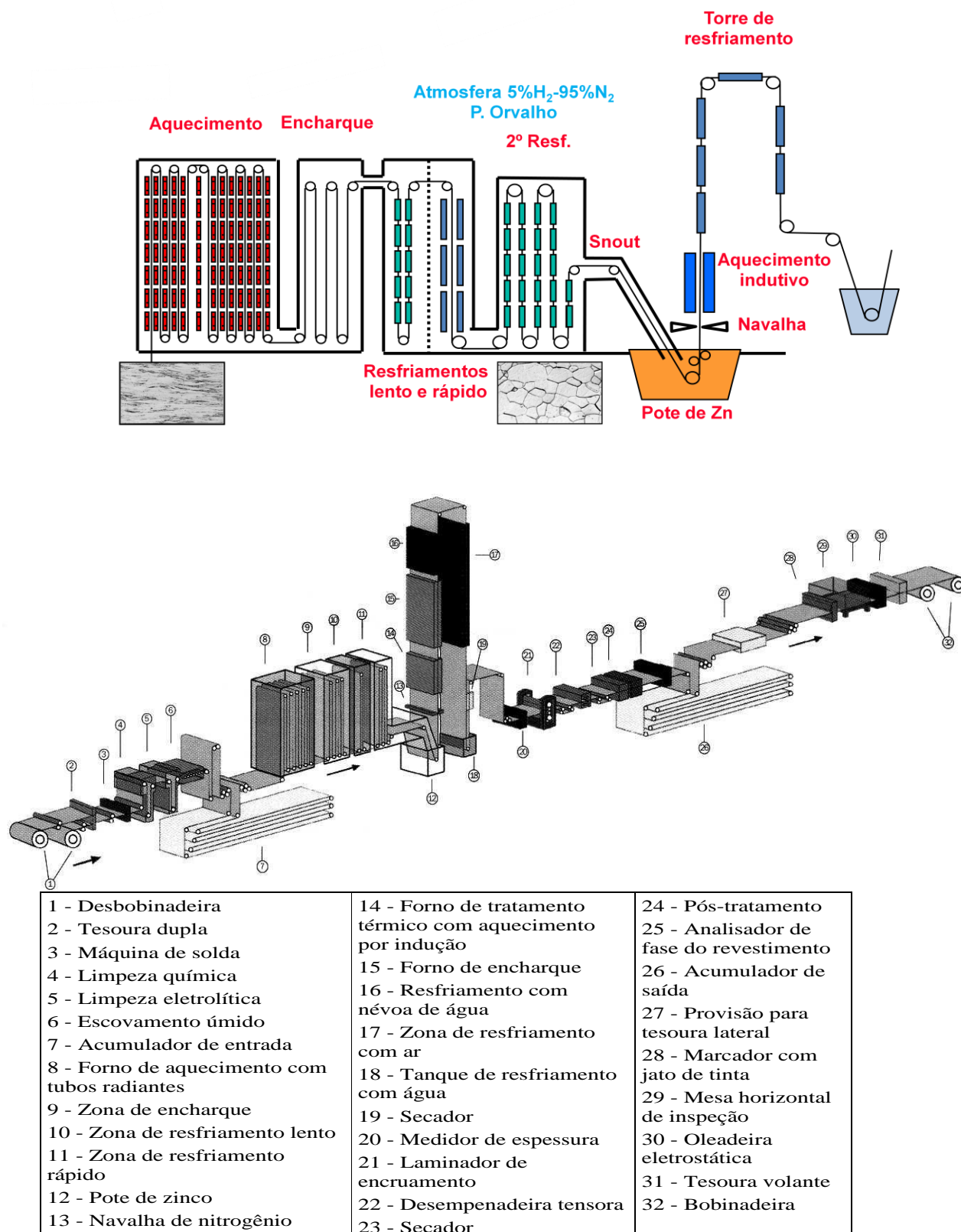


FIGURA 3.1: Fluxograma esquemático de uma linha de Galvanização a Quente.

Os fornos de recozimento são, de maneira geral, similares aos de uma linha de recozimento contínuo de produtos não revestidos. As principais diferenças estão na zona de resfriamento, onde a tira de aço é resfriada até aproximadamente 450°C (para entrar no pote de Zn), e no maior rigor com o controle das atmosferas dos fornos (tanto da composição química quanto da umidade), de maneira a se evitar a ocorrência de oxidação seletiva. Uma vez presentes sobre a superfície do aço, os óxidos podem afetar a formação dos revestimentos GI e GA, comprometendo a qualidade dos revestimentos. Em maior proporção, podem reduzir a molhabilidade do zinco sobre o aço, prejudicando a aderência da camada galvanizada.

A tira de aço sai do recozimento e entra no pote de zinco sem contato com o ar atmosférico. O tempo de imersão varia com a velocidade da linha, mas é muito pequeno, normalmente inferior a 3 segundos. Além do tempo de imersão, as principais variáveis de controle de processo nessa etapa são: a composição e a temperatura da solução de zinco no pote, e a temperatura do aço na entrada do pote. Outro parâmetro igualmente importante de ser controlado é a vibração da tira dentro do pote, embora, por estar associada à problemas de forma do material ou de desajustes nos equipamentos, possui um carácter transitório.

Imediatamente após a saída do pote, a tira de aço passa por um jato de nitrogênio pressurizado, chamado de “navalha”, onde se dimensiona a espessura/peso da camada de zinco, através de ajustes da vazão e da pressão do gás, e da abertura, do ângulo e da distância da navalha em relação à tira.

Exclusivamente para a produção do revestimento GA a bobina é submetida a um tratamento térmico, que possibilita a conversão do revestimento de zinco puro em uma liga Fe-Zn, contendo entre 10% e 12% de ferro na camada. O tratamento térmico é muito rápido e consiste na passagem da tira por um forno de indução (IH – *induction heater*), posicionado acima do jato de nitrogênio, seguido de resfriamentos, que ocorrem gradativamente desde a saída do forno através das unidades de encharque (EC), de resfriamento com névoa de água (NA), e de resfriamento com jatos de ar (JA). Portanto, embora algumas reações para formação do revestimento GA se iniciem no pote de zinco, a maior parte delas ocorrem na etapa de resfriamento, simplesmente por um fator cinético.

A figura 3.2 mostra, esquematicamente, um ciclo de tratamento de *galvannealing*. Vale destacar que os limites de processamento (temperatura e tempo) são determinados, basicamente, pela qualidade do aço e pela produtividade do processo (velocidade da linha). Por exemplo, aços mais reativos são processados com temperaturas mais baixas e velocidades de linha mais elevadas. Por outro lado, menores reatividades do substrato tornam necessário o aumento da temperatura e a redução da velocidade da linha.

Conforme já comentado, o ciclo de *galvannealing* é dividido em 4 etapas. Na primeira, de aquecimento, o revestimento alcança temperaturas próximas a 560°C. Na seguinte, de encharque, onde já se inicia o resfriamento, o objetivo é promover a nucleação e crescimento dos compostos intermetálicos Fe-Zn de maneira mais homogênea e uniforme possível. Essa formação se deve, conforme será melhor detalhado posteriormente, à dissolução de ferro do substrato e, portanto, deve ser controlada dentro de faixas bastante estreitas. Na etapa de névoa de água, posterior à de encharque, o objetivo é retardar o processo de crescimento das fases, de maneira a controlar o crescimento exagerado das fases mais ricas em ferro, que acima de determinada dimensão, podem produzir riscos à qualidade do revestimento, tornando-o susceptível à deslocamentos. A última fase, de resfriamento com jato de ar, visa preparar o material para as etapas subsequentes do processo, como a de encruamento do substrato. Presume-se que nessa fase já não ocorrem transformações significativas no revestimento, de forma a alterar sua qualidade final.

A seção de saída é constituída, basicamente, pelo laminador de encruamento (para impressão de rugosidade e eliminação do patamar de escoamento definido, quando necessário), desempenadeira tensora (para correção de planicidade em materiais críticos), aparador de bordas, sistema de medição de forma, e pelas estações de pós-tratamentos, inspeção e oleamento além, obviamente, das bobinadeiras.

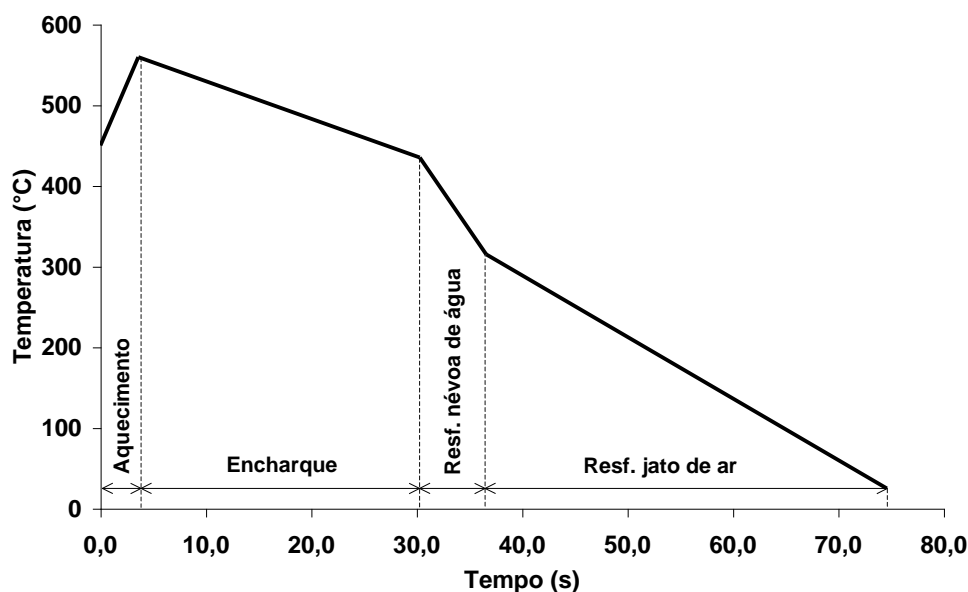


FIGURA 3.2: Modelo esquemático do ciclo de tratamento térmico de *galvannealing*.

### 3.2. Técnicas para Caracterização dos Revestimentos Galvanizados

Antes de discutirmos sobre as características do revestimento *galvannealed* e os aspectos relativos à sua formação, é importante descrevermos as técnicas de análise utilizadas nessas caracterizações, de tal forma a facilitar a sua compreensão. Diversas são as técnicas empregadas. As mais frequentemente utilizadas são microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise elementar por espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*), difração de elétrons retroespalhados (EBSD – *Electron Backscatter Diffraction*), espectroscopia de elétrons Auger (AES – *Auger Electron Spectroscopy*), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), difração de raios X e dissolução eletroquímica. Além dessas, destacam-se na literatura consultada a utilização de microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de emissão óptica em descargas luminescentes (GDOS – *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*), microscopia de força atômica, microespectrometria Raman e espectrometria Mössbauer.

As principais dificuldades para utilização dessas técnicas estão associadas às dimensões nanométricas e à necessidade de se analisar camadas sobrepostas (revestimento, substrato e interface substrato/revestimento), sem que haja

interferência entre elas. Além disso, apesar de algumas delas serem quantitativas, a maior parte dessas técnicas fornece informações apenas qualitativas, de mapeamento de elementos, ou de perfis de composição química, que necessitam de alto grau de especialização e de criteriosa análise dos dados.

O estudo de superfícies e interfaces de materiais revestidos envolve a análise de diferentes regiões de interesse relacionadas à morfologia do revestimento, à sua estrutura, à interface revestimento/substrato e à microestrutura do substrato próxima à interface com o revestimento. Os principais aspectos de interesse de análise em cada uma dessas regiões estão condensados na figura 3.3 (SUGIYAMA, 1996).

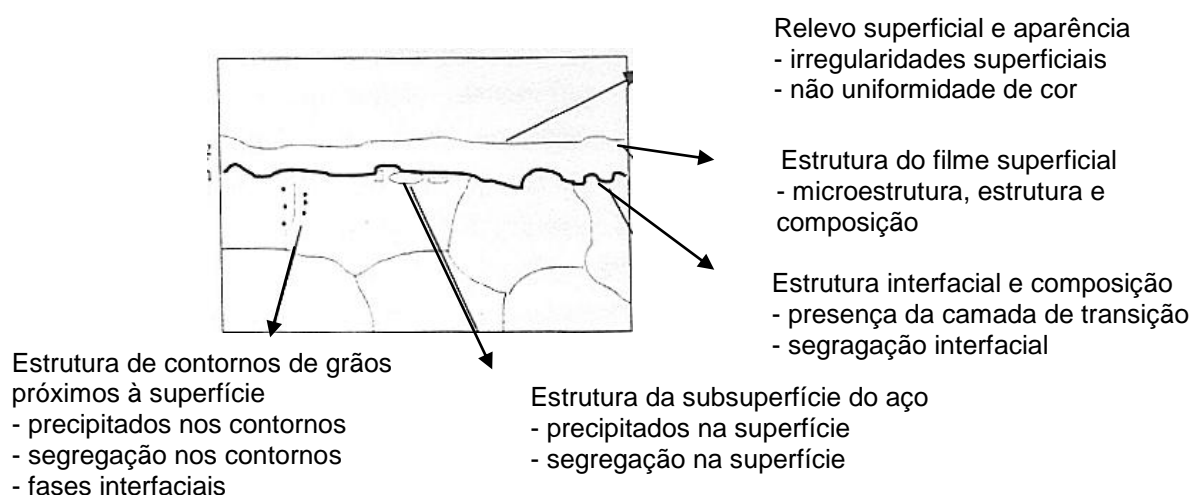


FIGURA 3.3: Esquema das regiões de interesse de análise para as técnicas de caracterização de superfícies e interfaces (SUGIYAMA, 1996).

A avaliação da morfologia do revestimento envolve a observação de aspectos, tais como, a presença de irregularidades superficiais, trincas, cavidades, planicidade/depressões na interface aço/revestimento, a existência de padrões periódicos e a não uniformidade de cores. Quanto à estrutura do revestimento, a observação da sua integridade, a determinação das fases presentes e a sua composição química são de interesse de análise. Com relação à interface revestimento/substrato, a verificação da presença de uma camada de transição, o mecanismo de ligação envolvido e a ocorrência de segregação interfacial são informações importantes. Quanto à microestrutura do substrato próxima à interface

com o revestimento, essa envolve a avaliação dos contornos de grão e regiões vizinhas, em que os principais aspectos de interesse são a verificação da presença de precipitados, de segregações e produtos de reação ou fases interfaciais. Para cada uma das regiões de análise existem técnicas de caracterização específicas capazes de avaliar os diversos aspectos de interesse mencionados.

As técnicas de caracterização podem ser mais ou menos sensíveis a determinados tipos de análises, o que facilita a escolha da técnica adequada e define a possibilidade de comparação entre resultados de diferentes técnicas ou mesmo de diferentes laboratórios. Os principais parâmetros de comparação das técnicas de caracterização são: a profundidade de medição, a resolução lateral, os elementos detectáveis, o limite de detecção, o tipo de informação fornecida sobre os elementos, a visualização da superfície analisada, o tipo de análise fornecida em termos de superfície ou do perfil de concentração ao longo da espessura do material, e a taxa de remoção de material. Esses parâmetros são apresentados nas tabelas 3.1 e 3.2 para as diversas técnicas de caracterização de materiais revestidos (ANGELI, 2002).

TABELA 3.1: Principais parâmetros de comparação das técnicas de caracterização aplicadas à materiais galvanizados (ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, 1994).

PARÂMETRO DE ANÁLISE		TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO									
		AES	XPS	ISS	RBS	SIMS	GDS	MEV/EDS/WDS	EPMA	MET	MÖSSBAUER
FONTE DE EXCITAÇÃO / SINAL DE DETECÇÃO		elétrons / elétrons Auger	Raios X / fotoelétrons	íons / íons	íons / íons	íons / íons secundários	íons / h $\lambda$ (ótico)	elétrons / elétrons secundários; retroespalhados	elétrons/ raio X	elétrons / elétrons transmitidos	raios $\Gamma$
ESPESSURA ANALISADA		2 nm a 20 nm	5 nm	0,1 nm	1 nm a 1000 nm	5 nm a 10 $\mu$ m	10 nm a 20 $\mu$ m	$\mu$ m	1 $\mu$ m	50 nm a 100 nm	1 $\mu$ m
RESOLUÇÃO LATERAL		$\geq$ 10 nm	$\geq$ 1 $\mu$ m	$\mu$ m	$\mu$ m	50 nm a 10 $\mu$ m	5 mm	$\sim$ 3 $\mu$ m	nm a $\mu$ m	$\sim$ 0,2 nm	1 $\mu$ m
LIMITE DE DETECÇÃO		0,1% a 1% atômico	0,1% a 1% atômico	0,1% atômico	0,1% atômico	ppm	ppm	EDS – 750 ppm WDS – 1000 ppm	ppm	ppm	ppm
DETECÇÃO	ELEMENTOS	todos, exceto H e He	todos, exceto H e He	todos, exceto H	todos, exceto H	todos	todos	EDS - Z > 4; WDS - Z > 11	Z > 5	Z > 5	cerca de 100 isótopos
	ISÓTOPOS	não	não	sim	sim	sim	não	não	não	não	sim
	ESTADO QUÍMICO	sim	sim	não	não	sim	não	não	não	não	não
VISUALIZAÇÃO		sim	limitada	não	não	não	não	sim	não	sim	não
DEPTH PROFILE	NÃO DESTRUTIVO	não	sim (< 5 nm)	não	sim	não	não	-	-	-	-
	DESTRUTIVO	sim	sim	sim	não	sim	sim	-	-	-	-

Obs: Z = número atômico.

ISS = Espectroscopia de íons espalhados

RBS = Espectroscopia de elétrons retroespalhados Rutherford

SIMS = Espectroscopia de íons secundários

EPMA = Microsonda Eletrônica

TABELA 3.2 Características das técnicas de caracterização aplicadas à materiais galvanizados (ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, 1994).

PARÂMETRO DE ANÁLISE	TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO									
	AES	XPS	ISS	RBS	SIMS	GDS	MEV/EDS/WDS	MET	EPMA	MÖSSBAUER
PRINCIPAL APLICAÇÃO	análise de superfície, filmes finos, fratura, <i>depth profile</i> , mapeamento de alta resolução	análise de superfície, filmes finos, estado químico	análise destrutiva de filmes finos	análise não destrutiva de filmes finos	análise de micro-quantidades, <i>depth profile</i> , mapeamento com alta sensibilidade	análise rápida de filmes finos; <i>depth profile</i> de camadas grossas	observação da morfologia; mapeamento elementar	estrutura de filmes finos com alta resolução	análise de micro-composição; mapeamento de áreas extensas	investigação das propriedades magnéticas e eletrônicas de materiais
OBSERVAÇÃO DA MORFOLOGIA	sim	não	não	não	não	não	sim	sim	não	não
ANÁLISE DE MICRO-REGIÃO	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
ANÁLISE DE SUPERFÍCIE	sim	sim	sim	sim	não	não	limitada	não	não	não
ANÁLISE DE PROFUNDIDADE	sim	sim	sim	sim	sim	sim	não	não	sim	sim
ANÁLISE DE MICRO-QUANTIDADE	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
ANÁLISE DO ESTADO QUÍMICO	sim	sim	não	não	não	não	não	não	não	não
VELOCIDADE DE ANÁLISE	baixa	baixa	média	média	média	alta	média	média	média	baixa

Obs: Z = número atômico.

ISS = Espectroscopia de íons espalhados

RBS = Espectroscopia de elétrons retroespalhados Rutherford

SIMS = Espectroscopia de íons secundários

EPMA = Microsonda Eletrônica

### 3.3. Constituição dos Revestimentos Galvanizados a Quente

#### 3.3.1. Caracterização da Camada Inibidora

A qualidade dos revestimentos galvanizados a quente GI e GA é intimamente dependente da formação de uma camada na interface revestimento/substrato, chamada “inibidora”. Essa camada, que a maior parte dos autores reporta como sendo uma ou mais fases Fe-Al, Fe-Al-Zn ou Fe-Zn, se forma muito rapidamente, ainda no pote de zinco, e tem por objetivo assegurar um efeito de inibição (total ou parcial) à formação de compostos intermetálicos Fe-Zn nos revestimentos. As figuras 3.4, 3.5 e 3.6 ilustram exemplos dessa camada, observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). No caso particular das figuras 3.5 e 3.6 nota-se diferenças entre elas, particularmente quanto a quantidade de cristais da fase Fe-Al e, conseqüentemente, a área de cobertura do substrato. A camada mostrada na figura 3.5 apresenta-se com falhas, enquanto a apresentada na figura 3.6 possui aspecto contínuo, formada por grandes cristais (1-2  $\mu\text{m}$ ).

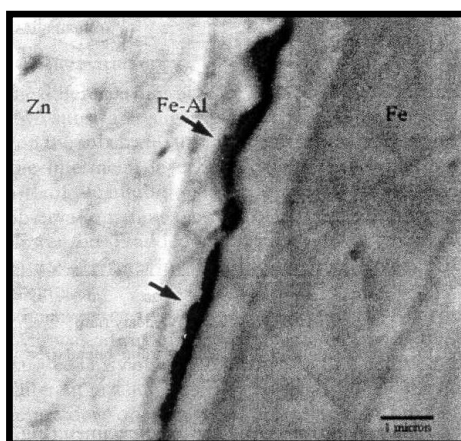


FIGURA 3.4: Micrografia da seção transversal de uma amostra galvanizada a quente, observada por microscopia eletrônica de varredura, revelando a existência de uma camada intermediária entre o zinco do revestimento e o ferro do substrato (McDEVITT *et al.*, 1997).

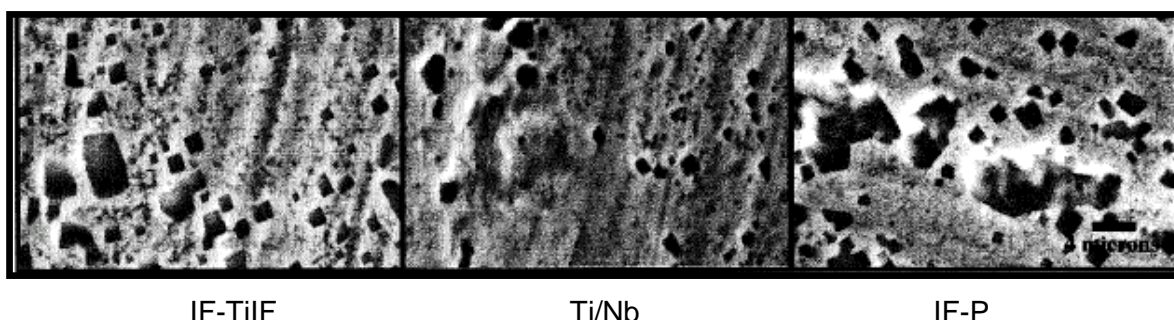


FIGURA 3.5: Micrografias da camada inibidora formada sobre aços IF-Ti, IF-Ti/Nb e IF-Ti/P, obtidas por MEV (MORIMOTO *et al.*, 1997).

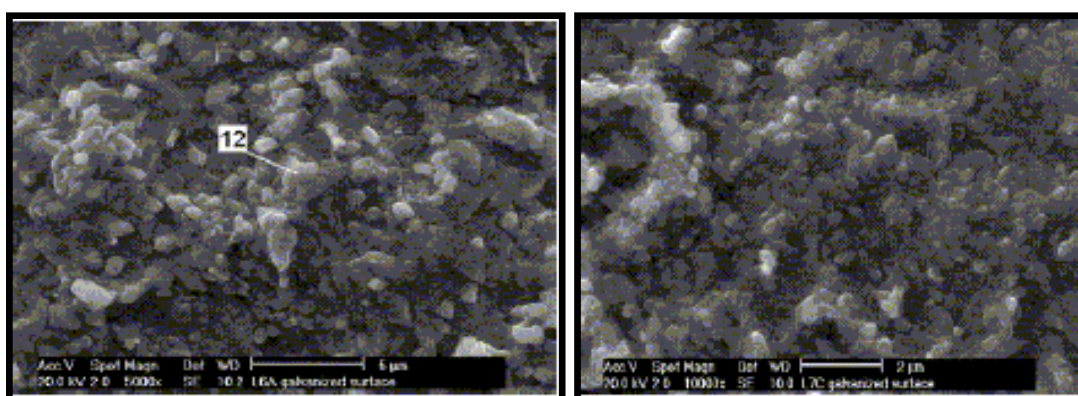


FIGURA 3.6: Resultados de MEV de camadas inibidoras após remoção do zinco em solução aquosa de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (DIONNE *et al.*, 2004).

As características da camada inibidora (composição química, quantidade e composição das fases presentes, espessura, área de cobertura sobre o substrato, proporção de falhas, estabilidade, etc), determinadas substancialmente pela concentração de alumínio no pote (embora associada a outros parâmetros como velocidade da linha, temperatura da bobina na entrada do pote e temperatura da solução de Zn), estabelecem a intensidade do seu efeito inibidor. No revestimento GI, por exemplo, a obtenção de uma camada com zinco quase puro (com baixo teor de Fe) só é possível devido à elevada concentração de alumínio no pote, normalmente acima de 0,20% (% em massa), que produz uma camada inibidora relativamente espessa (entre 20 nm e 300 nm), homogênea, estável (presente no produto final), contínua, com grande área de cobertura sobre a superfície do substrato, e que restringe substancialmente a interdifusão de zinco e Fe.

No revestimento GA, embora essa camada seja também chamada de inibidora, possui características bastante distintas. Normalmente é formada a partir de concentrações de alumínio no pote de zinco próximas de 0,10% (% em massa) sendo, por isso, menos espessa, bastante heterogênea, instável e descontínua, chegando a possuir, dependendo das condições de processo, muitas falhas sobre a superfície do substrato. Essas características podem realçar a formação de defeitos no revestimento GA, inerentes ao seu processamento, que necessita de um rigoroso controle para assegurar sua qualidade.

### **3.3.1.1. Constituição química e características morfológicas da camada inibidora**

A caracterização da camada inibidora é extremamente difícil por exigir técnicas de análises bastante sofisticadas, devido à sua espessura muito fina (entre 20 e 300 nm, comparativamente à camada galvanizada, da ordem de 10  $\mu\text{m}$ ), e por ter, no caso específico do revestimento GA, um caráter temporário.

Com isso, não há consenso na literatura quanto à constituição química e às características morfológicas dessa camada. Embora a maior parte dos autores a reportem como sendo uma camada constituída por uma, ou mais fases Fe-Al ( $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{FeAl}_3$  ou  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ), com ou sem a presença do zinco ( $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ ), existem os que afirmam se tratar de compostos intermetálicos Fe-Zn (fase  $\zeta$  e/ou fase  $\delta$ ), que no estágio inicial de formação atuam como inibidores ao crescimento das demais fases Fe-Zn.

De todos os compostos Fe-Al reportados como sendo os formadores da camada inibidora, o mais comum e frequentemente citado é o  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , seja como o principal (presente em maior proporção) ou o exclusivo (único) constituinte da camada inibidora. Segundo Gusak e Nazarov, 1992, a principal razão para isso se deve ao fato do  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  se formar até mesmo em condições termodinâmicas inadequadas (fora do seu campo de estabilidade no diagrama de equilíbrio), em decorrência das velocidades de difusão do ferro e do alumínio nessa fase serem de 10 a 100 vezes maior do que na fase  $\text{FeAl}_3$  e, aproximadamente, 1000 vezes superior do que no  $\text{FeAl}_2$ . Esses autores afirmaram que é possível ocorrer o crescimento preferencial de uma fase instável

quando a difusão dos constituintes nessa fase é mais rápida que nas outras fases concorrentes, mais estáveis.

Entretanto, de acordo com McDevitt *et al.*, 1997, essa camada é composta por regiões formadas pelas fases  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  e  $\text{FeAl}_3$ , e outras contendo apenas o  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Nessa primeira região encontraram uma camada inibidora com estrutura complexa, constituída por duas sub-camadas, com forte adesão entre elas. A primeira, que está em contato com o substrato metálico e mantém relações cristalográficas com ele, é a fase dominante (que corresponde à maior parte dessa camada), formada pelo  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ . A outra, observada acima dela (em contato com a camada de Zn) e sem orientação cristalográfica, seria o  $\text{FeAl}_3$ .

A morfologia dessa camada é uma mistura de grãos pequenos (60 nm de largura), altamente empacotados, equiaxiais (facetados) de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , com grãos maiores (300 nm a 600 nm de largura), planos e alongados (*pancake*) de  $\text{FeAl}_3$ . A espessura da fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  varia entre 50 nm e 150 nm, para uma espessura total de camada Fe-Al de aproximadamente 300 nm.

Nos aços refosforados, de acordo com Morimoto *et al.*, 1997, essa camada inibidora assume características distintas, apresentando uma estrutura composta exclusivamente pela fase  $\text{FeAl}_3$ , que cresce na forma de pilares em direção ao zinco líquido. Price *et al.*, 1999a, contribuíram afirmando que pequenas concentrações de fósforo nessa camada diminuem a sua espessura.

Lin *et al.*, 1995a, afirmaram que a composição da camada inibidora varia em função da qualidade do aço e identificaram diferentes constituintes, conforme esquematicamente mostrado na figura 3.7. O revestimento sobre o aço IF (figura superior) possui uma camada inibidora composta de duas fases: a  $\delta$  ( $\text{FeZn}_7$ ), mais espessa e em contato com o substrato, e um composto ternário Fe-Al-Zn. Nos aços refosforados (figura inferior), também identificaram cristais desse composto ternário, mas a fase  $\delta$  não foi percebida, tendo sido substituída pelo composto intermetálico  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Nos aços baixo carbono (figura do meio), esses autores não verificaram a formação da camada de inibição.

No caso da camada inibidora formada pela fase  $\delta$ , o teor de alumínio contido nessa fase é maior que o necessário para assegurar o seu equilíbrio com a ferrita. Então, o

equilíbrio da interface ferrita/ $\delta$  é satisfeito e, por isso, não é necessária a nucleação de outras fases Fe-Zn. Em outras palavras, a fase  $\delta$  rica em alumínio é tão capaz quanto o  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  em assegurar um efeito de inibição para o crescimento das demais fases Fe-Zn.

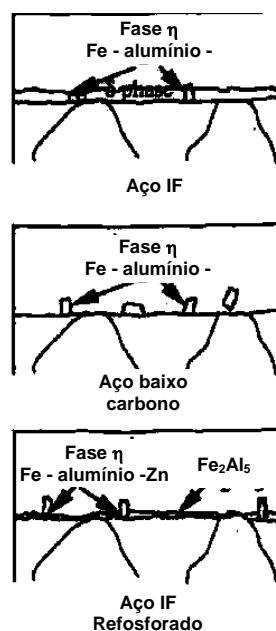


FIGURA 3.7: Representação esquemática das microestruturas de camadas inibidoras presentes em revestimentos *galvanized* formados sobre os aços IF, baixo carbono e refosforados (LIN *et al.*, 1995).

Barbosa *et al.*, 2007, postularam que independentemente da concepção do revestimento galvanizado a quente, *galvanized* ou *galvannealed*, a camada inibidora é falha e heterogênea, o que a torna em determinadas regiões, insuficiente para conter a interdifusão de ferro e de zinco. Meshii, 1998, mostrou que soluções de zinco contendo alumínio acima de 0,14% produzem, nas superfícies dos substratos, uma microestrutura formada por uma camada incompleta de Fe-Al, com 15% de vazios, recoberta por compostos intermetálicos Fe-Zn (fases  $\Gamma$  e  $\zeta$ ). Seguindo essa mesma linha de pensamento, Herteveldt *et al.*, 1998, afirmaram que banhos de zinco com concentrações de alumínio em torno de 0,13% produzem camadas inibidoras com falhas de até  $100 \mu\text{m}^2$ . Esses mesmos autores mostraram, também, que quando o teor de alumínio no banho de zinco é de 0,11%, a área de cobertura é muito pequena, de

apenas 25%, e que a cobertura completa não acontece, mesmo com concentrações mais elevadas de alumínio, próximas de 0,19%. Sylvie *et al.*, 2002, observaram que nas regiões em que as fases Fe-Zn se formam primeiro e com bastante intensidade, não há vestígios da camada inibidora. Resíduos dessa camada só foram observados em regiões onde as fases Fe-Zn se formam com atraso.

A figura 3.8 mostra um exemplo dessa heterogeneidade da camada inibidora em aços *galvanized* (onde a camada é mais espessa e permanece até o produto final). Por microscopia eletrônica de transmissão nota-se falhas de inibição, com a formação indevida de fase  $\Gamma$  na interface com a camada galvanizada.

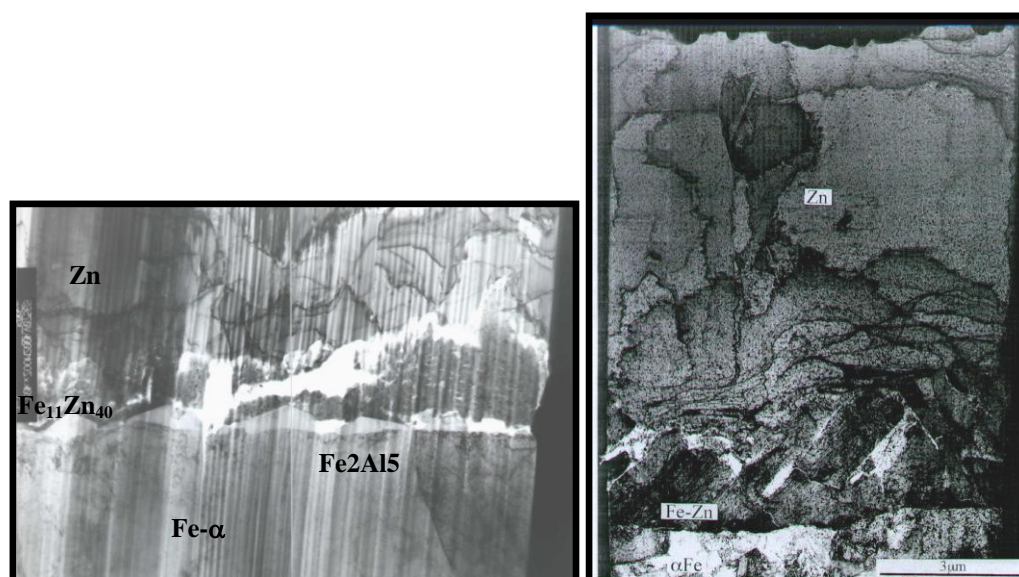


FIGURA 3.8: Exemplos de análises realizadas por MET nas interfaces substrato/revestimento de aços *galvanized* (KATO *et al.*, 1998).

### 3.3.1.2. Mecanismos de formação e ruptura da camada inibidora

Embora as observações citadas acima quanto a constituição da camada inibidora sejam as mais aceitas na bibliografia consultada, não são consensuais. Além disso, de acordo com Isoabe *et al.*, 1992, existe uma diversidade de mecanismos de formação e crescimento das camadas Fe-Al, que resultam em diferentes constituições química e morfológica dessa camada inibidora. Para a formação da camada constituída por

$\text{Fe}_2\text{Al}_5$  e  $\text{FeAl}_3$  esses autores propuseram duas alternativas. A primeira, que o  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  se nuclearia na superfície do aço e cresceria na direção do zinco líquido. À formação dessa fase se sucederia a nucleação e crescimento do  $\text{FeAl}_3$  na superfície da fase existente. Contudo, deve-se destacar que nessa condição a morfologia do  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  deveria ser característica de um sólido crescendo rapidamente em um líquido, o que não foi observado em nenhuma análise já reportada na literatura.

A segunda possibilidade é a de um processo onde o  $\text{FeAl}_3$  nuclearia primeiro, crescendo rapidamente dentro do zinco líquido, no sentido paralelo à superfície do substrato. Essa possibilidade é a mais factível por ser esse composto, dentro da faixa de concentração de alumínio para a produção de revestimentos galvanizados a quente, termodinamicamente mais estável que o anterior. Após a formação do  $\text{FeAl}_3$  inicia-se a nucleação do  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  na interface  $\text{FeAl}_3$ /substrato, que cresce no estado sólido consumindo a fase  $\text{FeAl}_3$  existente, que está no estado metaestável. O crescimento aleatório da camada superior ( $\text{FeAl}_3$ ) seria devido ao rápido decréscimo da saturação de ferro no banho de zinco, subsequente à precipitação da camada inferior ( $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ). A forte adesão entre essas duas camadas corrobora com a hipótese de que os cristais da camada superior estariam nucleando-se aleatoriamente, à medida que a saturação de ferro no banho de zinco decresce, devido à precipitação da camada inferior.

Embora o efeito da camada inibidora seja sempre transiente é importante destacar que a sua completa ruptura só ocorre durante o processamento dos aços GA. Contudo, apenas como exemplo, o coeficiente de difusão do zinco pela camada inibidora é de  $5,0 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , o que implica em um tempo de 1 s para o zinco atravessar uma camada de 70 nm de espessura a  $460^\circ\text{C}$ . Para camadas mais espessas, de 300 nm esse tempo é acrescido para apenas 3 s. Essas considerações permitem entender a ruptura da camada inibidora  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , uma vez que a permeabilidade é relativamente grande.

Alguns modelos genéricos de falha na camada inibidora são propostos na literatura e serão discutidos a seguir. Um deles é a difusão intergranular do zinco pela camada inibidora. Guttmann *et al.*, 1995, sugeriram que a destruição da camada inibidora resulta da difusão do zinco através de atalhos de curta distância na camada inibidora (caminhos difusionais de curto circuito).

Associando-se a microestrutura da camada inibidora à do substrato, esses autores perceberam uma tendência à epitaxia da fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  sobre a ferrita, evidenciando uma dependência da textura dos cristais de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  em relação à orientação dos grãos de ferrita adjacentes. Ou seja, a fase inibidora se forma em colônias com a mesma orientação dos grãos adjacentes do substrato. Com isso, quando essas colônias se formam sobre os grãos do substrato, portanto, fora da região de contornos, produzem contornos de baixo ângulo na camada inibidora (pouca desorientação). Embora pequena, essas descontinuidades entre os contornos de grãos da camada inibidora e do substrato ainda permitem alguma difusão do zinco, formando pequenos cristais das fases  $\zeta$  e/ou  $\delta$  (caracterizando a ruptura da inibição).

De maior efeito, contudo, é quando as colônias de camada inibidora se formam sobre os contornos de grãos do substrato ou sobre grãos de ferrita pouco favoráveis à epitaxia. Nesse caso, os grãos de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  apresentarão diferentes orientações, e os seus contornos serão de grande ângulo, favorecendo o processo difusional e, conseqüentemente, as reações explosivas de *outbursts*. Com isso, quanto menor o tamanho de grão do substrato, menor será, também, a estabilidade da camada inibidora, reduzindo o seu tempo de existência.

Corroborando com as explicações de Guttmann *et al.*, 1998, Lin *et al.*, 1995b, afirmaram que de acordo com o diagrama de fases ternário Fe-Zn-Al, a solução de zinco líquido com mais de 0,12% de alumínio fica saturada com respeito ao  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , e essa fase, uma vez formada, não se redissolve no líquido. Como a fase inibidora é transitória, a sua ruptura seria explicada pelas reações de *outbursts*, uma vez que não existem condições termodinâmicas para que ocorra a sua falha.

Uma última proposta para explicar a dissolução da camada inibidora é a dissolução do alumínio no substrato ao longo dos contornos de grãos (McDEVITT *et al.*, 1998). Esse mecanismo se deve à detecção de alumínio abaixo da superfície do aço. No entanto, essa possibilidade parece ser a mais difícil de ocorrer, devido ao fato da difusão do alumínio na fase líquida (revestimento) ser muito mais rápida do que na fase sólida (substrato).

### 3.3.1.3. Efeito dos parâmetros de processo na CGL sobre a camada inibidora

As características da camada inibidora, determinadas por seus aspectos morfológicos, área de cobertura sobre o substrato, constituição química, etc, são fortemente influenciadas pelas condições de processamento na CGL, tais como: teor de alumínio no pote, temperatura da bobina e o seu tempo de imersão no pote, saturação do banho de zinco em ferro, ciclos de tratamento térmico do revestimento, etc.

As figuras 3.9 e 3.10 mostram a variação do teor de alumínio na camada inibidora em função da sua concentração na solução de zinco do pote. De maior importância é a percepção de que abaixo de 0,14% de alumínio no pote a concentração de alumínio na camada inibidora é muito pequena, o que minimiza a sua espessura e o seu efeito, fazendo com que nos aços *galvannealed* não se obtenha uma efetiva inibição.

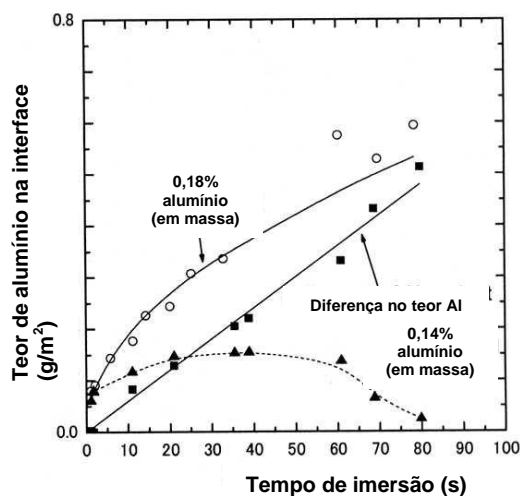


FIGURA 3.9: Variação do teor de alumínio na camada inibidora em função da concentração de alumínio na solução de zinco e do tempo de imersão da bobina no pote (TANIYAMA *et al.*, 2004).

As figuras 3.9 e 3.10 mostram, também, o efeito do tempo de imersão da bobina no pote de zinco sobre a formação da camada inibidora. O aspecto importante a salientar é o de que o tempo de imersão só afeta a formação da camada inibidora quando o teor de alumínio no pote é superior a 0,14%. Na faixa de concentração de alumínio para a produção de revestimentos *galvannealed* (alumínio  $\approx$  0,11%), o tempo de imersão passa a não afetar, ou influenciar significativamente menos, a formação da

camada inibidora. Herteveltdt *et al.*, 1998, também mostraram que para concentrações próximas à 0,11% de alumínio, o tempo de imersão não produz alterações na camada inibidora, que se forma instantaneamente, mas muito fina ( $\approx 10$  nm).

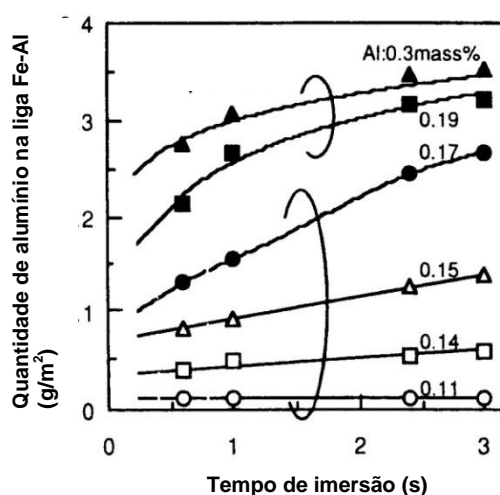


FIGURA 3.10: Efeito da concentração de alumínio na solução de zinco e do tempo de imersão da bobina no pote sobre o teor de alumínio na camada inibidora, formada sobre o aço IF-Ti/Nb, a uma temperatura de 470°C (KATO *et al.*, 1993).

Tang *et al.*, 1993, e Baril *et al.*, 1998, obtiveram conclusões similares às de Taniyama e Kato, 1993, reforçando que a camada inibidora  $Fe_2Al_5-Zn_x$  só se forma quando a concentração de alumínio na solução de zinco do pote for superior a 0,14% (% em massa). Abaixo dessa concentração esses autores afirmaram que a camada inibidora não se forma, sendo notada, na interface substrato/revestimento, as presenças das fases  $\zeta$  e  $\delta$ .

Para aços *galvannealed*, em contraposição à esse aumento de espessura da camada inibidora com o tempo de imersão, Tang *et al.*, 1993, chegaram a afirmar que o aumento do tempo de imersão ( $t$ ) provoca uma elevação na concentração de zinco dessa camada ( $C_{Zn}$ ), reduzindo a eficiência de inibição, conforme a equação:  $C_{Zn} = 0,28 t^{0,66}$ . O fato de o expoente ser próximo de 0,5 indica que o enriquecimento de zinco é controlado por difusão.

Como já mencionado, o efeito inibidor é produzido pelas características químicas e físicas da camada. Uma dessas características físicas é a proporção de área de cobertura sobre o substrato. A figura 3.11 apresenta a relação entre o teor de alumínio no banho e a área superficial do substrato (de um aço IF-Ti/P) coberta pela camada inibidora. Nota-se que quando o teor de alumínio no banho é de 0,11%, a área coberta é muito pequena, de apenas 25%, provocando o contato direto do substrato com o revestimento *galvannealed*.

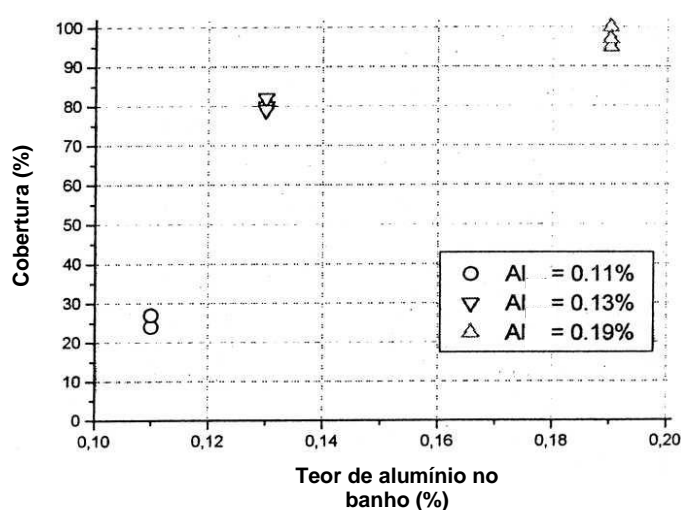


FIGURA 3.11: Efeito do teor de alumínio no banho de zinco sobre a proporção de área de um substrato IF-Ti/P coberta por compostos Fe-Al (HERTVELDT *et al.*, 1998).

Outra variável que afeta a formação da camada inibidora é a temperatura da bobina na entrada do pote. Paik *et al.*, 2004, afirmaram que o teor de alumínio na interface entre o substrato e o revestimento de zinco aumenta com a temperatura da tira, formando uma camada inibidora mais espessa. Faderl *et al.*, 1992, mostraram, também, que o aumento na diferença entre as temperaturas da tira e a do pote aumenta o teor de alumínio na camada inibidora. Contudo, Fossen *et al.*, 1995, concluíram que esse aumento da concentração de alumínio no revestimento com a elevação da temperatura da bobina é um fenômeno restrito aos aços *galvanized*, quando o teor de alumínio no pote é superior a 0,15% (% em massa). Nos aços *galvannealed*, o efeito é contrário. Tanto que já a 560°C há um aumento na quantidade de falhas de cobertura sobre o substrato.

A figura 3.12 mostra a vida da camada de alumínio (em segundos) em função da temperatura de tratamento térmico de *galvannealing* (para um banho de zinco a 460°C). Nota-se que para aços GA (teor de alumínio até 0,11%), e dentro das condições normalmente praticadas na galvanização (temperaturas acima de 480°C), a duração da camada inibidora Fe-Al é muito pequena. Oliveira, 1999, confirmou, estudando aços IF-Ti/Nb, que a dissolução dessa camada é completa quando a temperatura alcança 500°C, independentemente do tempo de tratamento térmico.

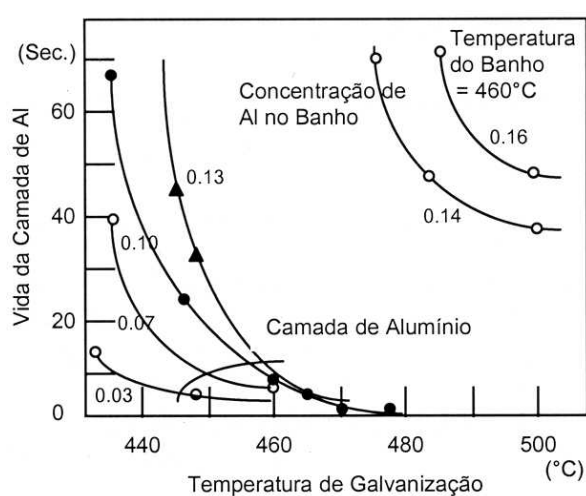


FIGURA 3.12: Efeito da temperatura de galvanização na vida útil da camada inibidora Fe-Al .

### 3.3.2. Caracterização do Revestimento *Galvannealed*

O revestimento galvanizado a quente GA se caracteriza por possuir uma estrutura composta por diferentes fases Fe-Zn, formadas por reações entre o zinco, proveniente do pote, e o ferro, proveniente da dissolução do substrato (seja ainda dentro do pote ou durante a própria formação do revestimento).

Essas reações de galvanização, que envolvem uma complexidade de fenômenos (dissolução de sólido no líquido, formação de fases intermetálicas na interface sólido/líquido e transformações de fases por difusão no estado sólido), geram uma diversidade de fases ( $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\delta$ ,  $\Gamma$  e  $\Gamma_1$ ) com entalpias e energias livres de formação muito pequenas e próximas entre si (tabela 3.3). Com isso, de modo geral,

as precipitações se desenvolvem muito rapidamente e de maneira instável, com uma frente de transformação não plana e multifásica. Pequenas perturbações no processo, alterações nas condições de tratamento térmico, na condição de energia superficial (como defeitos superficiais e/ou impurezas na superfície do substrato metálico), pequenas adições no banho de zinco, dentre outros, causam instabilidade no sistema, alterando a composição da camada galvanizada.

TABELA 3.3: Características e propriedades intermetálicas do sistema Fe-Zn (GUTTMANN, 1994), KATO *et al.*, 1993).

Fases	Sistema Cristalino	Teor de ferro (%) a 450°C	Fórmula Química	Fe-Zn	$\Delta H$ (kJ,mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ,mol <sup>-1</sup> )	Dureza (HV)
Eta- $\eta$	Hexagonal	<0,03	Zn	100	-	-	37
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
Ferrita- $\alpha$	CCC	95	Fe	-	-	-	150

A figura 3.13 mostra, esquematicamente, uma camada típica de revestimento GA, onde os compostos intermetálicos Fe-Zn aparecem, sequencialmente e estratificadamente, desde a fase  $\eta$ , junto à superfície externa do revestimento, até a fase  $\Gamma$ , na interface com o substrato. Esta sequência de compostos se forma com o aumento da concentração de ferro, de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases Fe-Zn, mostrado na figura 3.14. Vale destacar que para a galvanização a quente a região de interesse do diagrama encontra-se em concentrações de zinco acima de 70%.

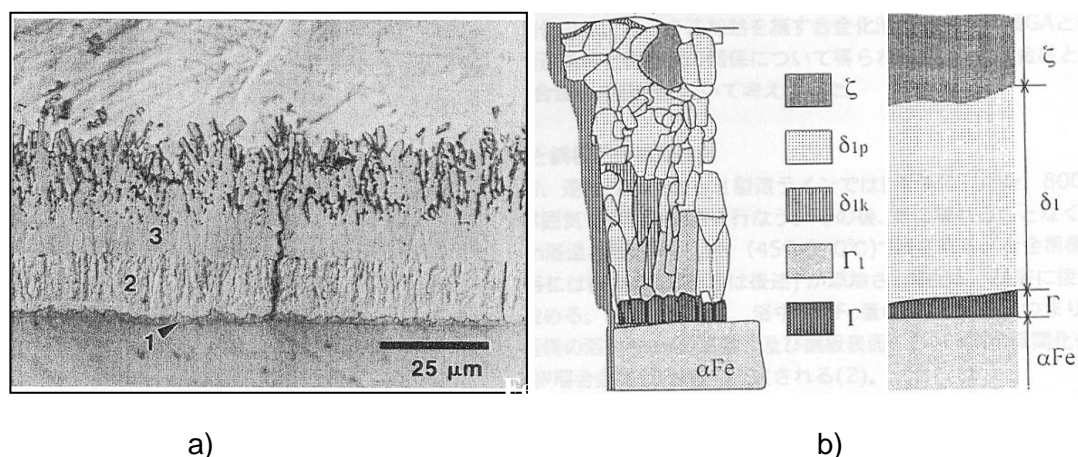


FIGURA 3.13: Representação esquemática de um revestimento *galvannealing*, mostrando as diversas fases Fe-Zn que o compõe. a) JORDAN *et al.*, 1997b; b) KATO *et al.*, 1998.

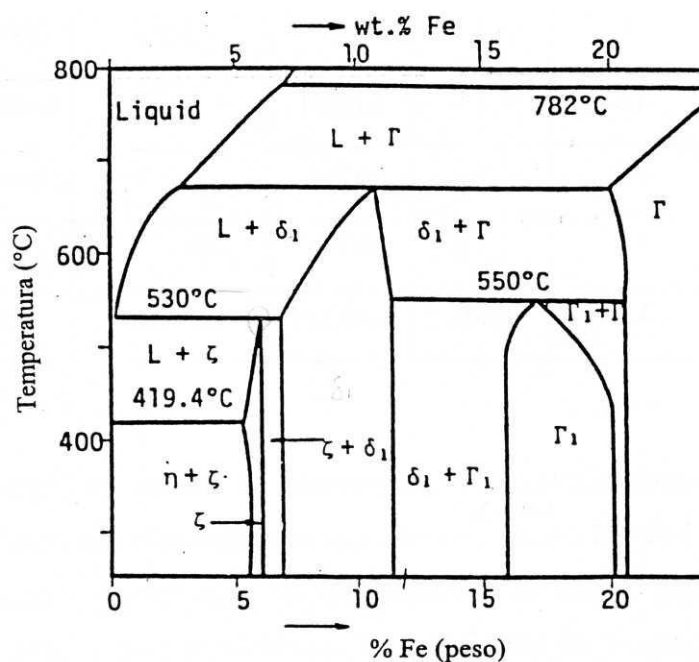


FIGURA 3.14 Detalhe do diagrama de equilíbrio Fe-Zn para a região acima de 70% de zinco (GELLINGS, 1980).

Em complementação às informações do diagrama de equilíbrio, Koga *et al.*, 1979, observaram que o máximo de dissolução de ferro e, conseqüentemente, crescimento de fases intermetálicas, ocorre dentro da faixa de temperatura de 490°C a 530°C, quando passa a ser controlada por reações de superfície sendo, portanto, proporcional

ao tempo de reação. O outro regime de crescimento das fases intermetálicas está compreendido na faixa de temperatura entre 530°C e 720°C. Nessa faixa passa a ser controlado por difusão (através dos intermetálicos já formados) e, portanto, proporcional a raiz quadrada do tempo de reação.

Mais especificamente sobre as fases presentes na camada galvanizada, a  $\eta$  é uma solução de zinco com limitada solubilidade de Fe. É a fonte de zinco no início do processo de *galvannealed*. Durante o tratamento térmico ela é gradualmente substituída pelas fases ricas em ferro, até ser completamente consumida. Segundo Nakamori *et al.*, 1988, a fase  $\eta$  desaparece completamente para teores de ferro no revestimento acima de 5%. Quando isso acontece o revestimento é chamado de completamente ligado.

De acordo com Lin *et al.*, 1995, existem dois tipos de fase  $\eta$ . Uma delas com concentração muito baixa de ferro e estrutura cristalina similar à do zinco puro, apresentando deslocamentos e maclas. A outra, que chamaram de fase  $\eta$  supersaturada, com um teor de ferro um pouco mais elevado e um maior parâmetro de rede (consistente com seu teor de ferro mais elevado), originado pela alta taxa de resfriamento do zinco líquido.

A fase  $\zeta$ , instável acima de 530°C, nucleia-se em contato com o substrato no início do processo de galvanização. Inagaki *et al.*, 1995, ressaltam o ponto peritético de formação da fase  $\zeta$  no diagrama Fe-Zn, onde uma fase líquida e uma outra sólida reagem para formação da fase  $\zeta$ . Essa fase geralmente cresce com uma interface não planar em direção à fase  $\eta$ , originando cristais com aparência prismática alongada.

A fase  $\delta$ , hexagonal, é mais rica em ferro que as fases  $\eta$  e  $\zeta$ . Geralmente nucleia-se na interface  $\zeta$ /substrato e cresce, tanto no sentido das fases ricas em zinco ( $\eta$  e  $\zeta$ ), quanto no das fases ricas em ferro ( $\Gamma$  e  $\Gamma_1$ ). O consumo da fase  $\zeta$  é devido à limitada quantidade de fase  $\eta$ , que não é suficiente para suprir de zinco as demais fases, e garantir a existência simultânea de todas elas. Por outro lado, durante o seu crescimento, a fase  $\delta$  atinge seu valor de saturação em ferro em torno de 12,0% (em massa), que é suprido pelas fases  $\Gamma$  e  $\Gamma_1$ . A figura 3.15 mostra aspectos das fases  $\zeta$  e  $\delta$ .

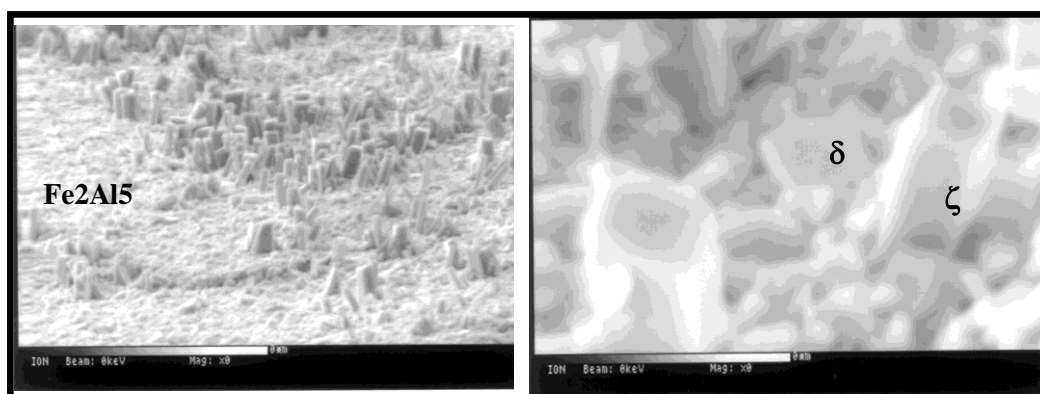


FIGURA 3.15: Formação de compostos intermetálicos Fe-Zn no revestimento, evidenciando as diferenças de formato entre cristais das fases  $\zeta$  e  $\delta$ .

A fase  $\Gamma$  é uma das mais ricas em Fe. Jordan *et al.*, 1993, propuseram a existência de três etapas de crescimento dessa fase interfacial, conforme mostrado na figura 3.16. No primeiro estágio, a camada de  $\Gamma$  se nucleia na interface com o substrato, cresce rapidamente até aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de espessura (às expensas da fase  $\eta$ , que é consumida). No estágio seguinte, chamado de estacionário, embora não haja crescimento significativo da camada de  $\Gamma$ , continua a ocorrer intensa difusão de zinco e Fe. Neste momento, as fases  $\eta$  e  $\zeta$  são consumidas pelo crescimento da fase  $\delta$ . No terceiro estágio, a fase  $\delta$  se satura em ferro, e permite que a fase  $\Gamma$  volte a crescer. Com a saturação da fase  $\delta$ , há um intenso enriquecimento de ferro na camada interfacial, que retém a maior parte do ferro difundido do substrato. Como consequência desse enriquecimento, a fase  $\delta$  passa a ser consumida, suprimindo o crescimento da fase  $\Gamma$ .

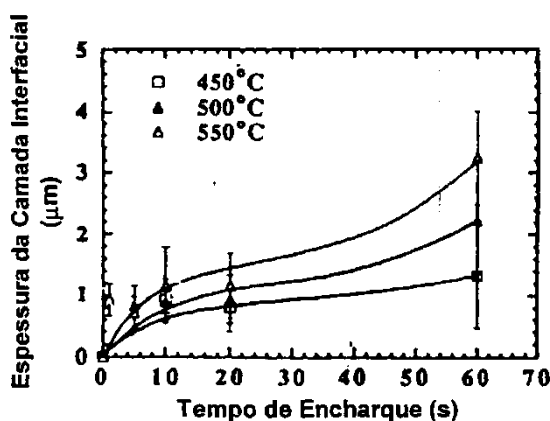
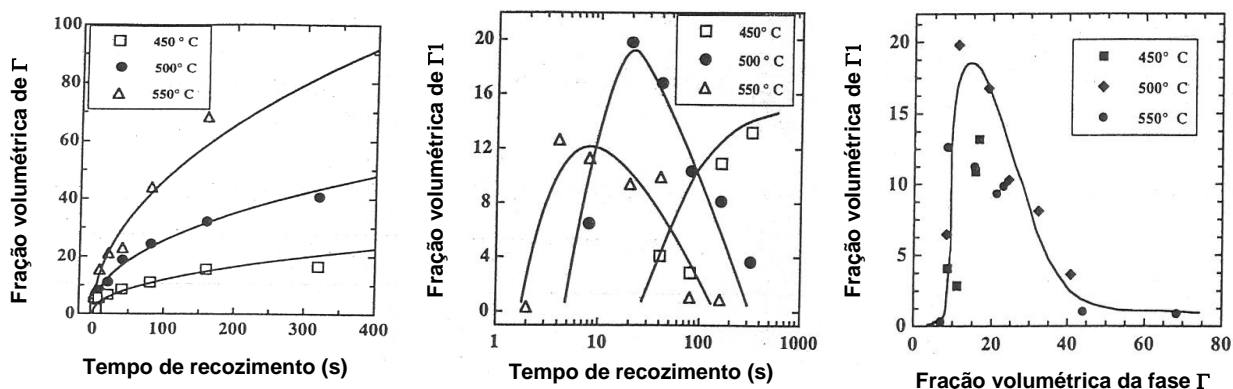


FIGURA 3.16: Efeito do tempo de tratamento térmico de *galvannealing* na espessura da fase  $\Gamma$  (JORDAN e MARDER, 1993).

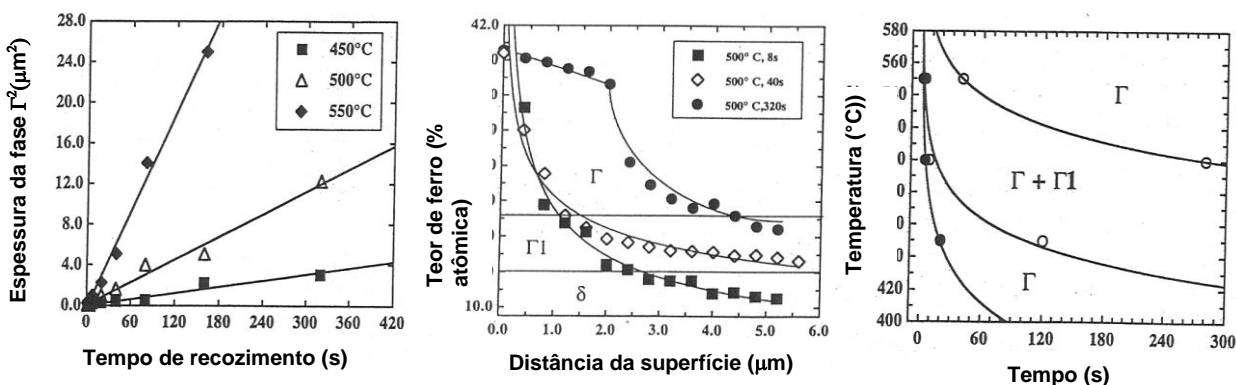
Acima da fase  $\Gamma$  pode existir outra fase, com teor de ferro ligeiramente inferior, mas com elevada dureza e baixa ductilidade, chamada  $\Gamma_1$ . Para concentrações da ordem de 12% de ferro (normalmente encontrado nos revestimentos GA), a fase  $\Gamma_1$  é a mais estável para baixas temperaturas de *galvannealing* (até 550°C), e a  $\Gamma$  para temperaturas acima desse limite. A identificação dessas duas fases não é simples, principalmente quando elas coexistem. Basicamente diferem quanto à estrutura cristalina (a fase  $\Gamma_1$  possui uma estrutura cúbica de face centrada e a fase  $\Gamma$  possui uma estrutura cúbica de corpo centrado), e ao parâmetro de rede (a fase  $\Gamma_1$  possui o dobro do parâmetro da fase  $\Gamma$ ).

Uma das técnicas utilizadas para se quantificar as fases presentes no revestimento *galvannealing* é a EPMA, embora a determinação das fases seja bastante dependente de uma boa distinção dessas através de ataque químico. A figura 3.17 mostra exemplos de resultados obtidos com microanálise por EPMA, empregada para a determinação das concentrações de ferro presentes nas fases  $\Gamma$  e  $\Gamma_1$ . A partir dessa análise foi possível determinar as seguintes relações: variações de volumes de  $\Gamma$  e  $\Gamma_1$  com o tempo de *galvannealing*; entre os volumes de fases; entre a espessura de  $\Gamma$  e o tempo de *galvannealing*; da concentração de ferro ao longo da interface aço/revestimento para diferentes tempo de *galvannealing*, permitindo também traçar o diagrama TTT (tempo-temperatura-transformação) que mostra as regiões nas quais as fases  $\Gamma$  e  $\Gamma_1$  são estáveis. (ALPAS, 1998).

Outras técnicas largamente utilizadas são a difração de raios X de ângulo rasante e a espectrometria de difração de raios X. Entretanto, existem dificuldades tanto na definição dos padrões das várias fases quanto na quantificação dessas, uma vez que essa relação não é linear com a intensidade de picos. A difração de raios X de ângulo rasante apresenta uma vantagem sobre a difração convencional com relação à sua geometria, a qual permite a análise de filmes finos em função de sua baixa profundidade de penetração.



a) Variação percentual de  $\Gamma$  com o tempo de *galvannealing*      b) Variação percentual de  $\Gamma_1$  com o tempo de *galvannealing*      c) Relação entre os volumes das fases  $\Gamma$  e  $\Gamma_1$



d) Relação linear entre  $\Gamma$  e o tempo de *galvannealing*      e) Variação do %Fe ao longo da espessura do revestimento      f) Diagrama TTT das regiões de estabilidade de  $\Gamma$  e  $\Gamma_1$

FIGURA 3.17: Resultados de EPMA para as relações entre as variações de volume das fases  $\Gamma$  e  $\Gamma_1$  com o tempo e a temperatura de *galvannealing* (ALPAS e INAGAKI, 1998).

Embora o efeito da composição química do substrato sobre a qualidade do revestimento GA vá ser discutido posteriormente nesse estudo, vale mostrar nessa etapa, as nuances na constituição e características dos revestimentos formados em função dos diferentes tipos de substratos. É evidente que análises comparativas dessa natureza são realizadas desconsiderando os efeitos do tratamento térmico; ou seja, realizadas sob mesmas condições de tratamento.

A figura 3.18 mostra uma série de micrografias da seção transversal de um revestimento GA analisado no MET, evidenciando as microestruturas em diferentes profundidades do revestimento formado sobre o aço IF. Nesse aço, em função de sua

elevada reatividade (maior dissolução de Fe), a primeira fase encontrada, na superfície do revestimento, foi a  $\delta$  (figura 3. 18a), que apresenta uma morfologia poligonal com um tamanho de grão médio de  $0,4 \mu\text{m}$  e uma espessura de camada de aproximadamente  $6 \mu\text{m}$ . A figura 3.18b foi obtida no meio do revestimento, e identifica a interface entre as regiões com fase  $\delta$  (camada superficial) com uma mistura de fases  $\delta$  e  $\Gamma_1$  (meio de revestimento). A figura 3.18c mostra o aspecto dessa mistura de fases  $\delta$  e  $\Gamma_1$ , posicionada entre as camadas de fase  $\delta$  (acima) e de fase  $\Gamma$  (abaixo), e cuja espessura é de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$ . O tamanho de grão da fase  $\delta$  nessa região ( $<0,1 \mu\text{m}$ ) é menor do que o encontrado próximo à superfície do revestimento ( $0,4 \mu\text{m}$ ). A figura 3.19d mostra a microestrutura da fase  $\Gamma$ , junto a interface com o substrato. Revela uma estrutura de grãos colunares com uma largura média de  $0,25 \mu\text{m}$  e uma espessura de  $0,7 \mu\text{m}$ .

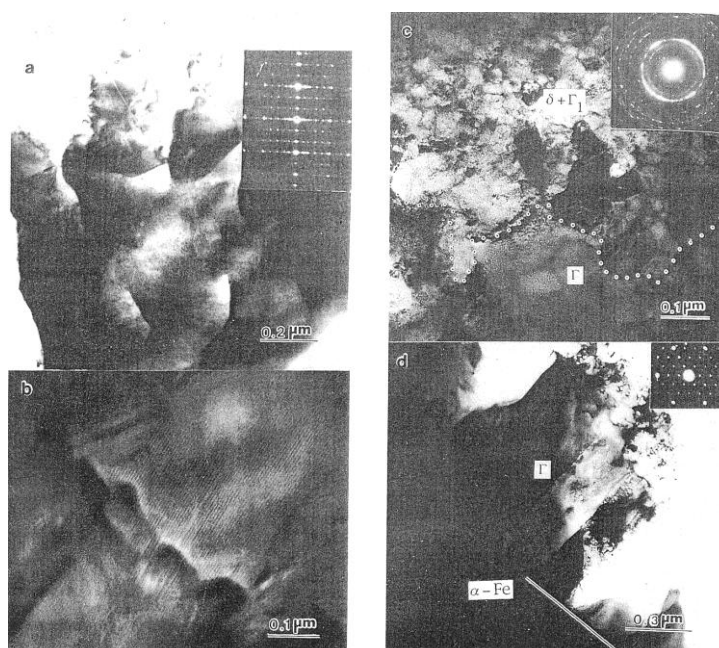


FIGURA 3.18: Micrografias da seção transversal de um revestimento GA, observadas no MET, desde a superfície até a interface com o substrato de aço IF. a) superfície do revestimento; b) interface entre as fases  $\delta$  e uma mistura de fases ( $\delta$  e  $\Gamma_1$ ); c) mistura de fases  $\delta$  e  $\Gamma_1$ ; e d) fase  $\Gamma$ , na interface com o substrato. (LIN e MESHII, 1994)

A figura 3.19 mostra micrografias obtidas por MET em revestimentos formados sobre aços baixo carbono de qualidade comercial. Por ser menos reativo que o aço IF, possui características de um revestimento menos transformado. Uma delas é a percepção de cristais não transformados da fase  $\zeta$ , associados aos da fase  $\delta$ , junto à superfície do revestimento. A fase  $\delta$  exibe uma estrutura de grãos poligonais com um tamanho médio de  $0,4 \mu\text{m}$  e a fase  $\zeta$  com grãos de  $0,1 \mu\text{m}$ . A outra característica é a de que apenas a fase  $\delta$  foi encontrada no meio do revestimento. Ou seja, não há condições para a fase  $\Gamma$  crescer até o meio da camada. A fase  $\Gamma$ , localizada apenas na interface com o substrato, exibe uma estrutura colunar, com uma espessura média de  $0,3 \mu\text{m}$ .

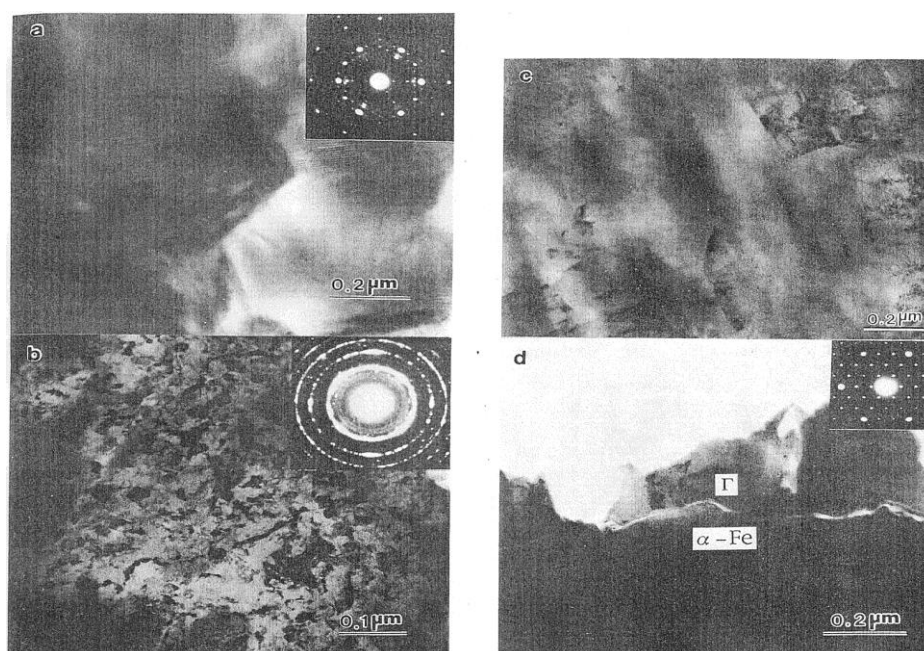


FIGURA 3.19: Micrografias da seção transversal de um revestimento GA, observadas no MET, desde a superfície até a interface com o substrato de aço baixo carbono. a) superfície do revestimento; b) meio do revestimento; c) meio do revestimento mostrando grandes e pequenos grãos de fase  $\delta$ ; e d) fase  $\Gamma$ , junto ao substrato. (LIN e MESHII, 1994)

A figura 3.20 mostra micrografias realizadas por MET em revestimentos formados sobre aços IF refosforados. Próximo à superfície do revestimento nota-se uma estrutura com grãos grandes ( $0,8 \mu\text{m}$ ), identificados como sendo da fase  $\delta$  (figura

3.20a). No centro do revestimento percebe-se uma mistura de grãos da fase  $\delta$ , com tamanhos que variam entre 0,5  $\mu\text{m}$  e 0,1  $\mu\text{m}$  (figura 3.20b). A figura 3.20c mostra a fase  $\Gamma_1$  na interface com o substrato. A morfologia dos grãos da fase  $\Gamma_1$  foi bastante irregular comparativamente com os da fase  $\Gamma$ , que sempre estiveram bem definidos com uma estrutura de grãos colunares. A espessura dessa camada foi estimada em 1,6  $\mu\text{m}$  por MET. Portanto, o revestimento de aços refosforados foi caracterizado como sendo uma estrutura formada por duas camadas; uma de 1,6  $\mu\text{m}$  da fase  $\Gamma_1$ , próxima ao substrato, e outra de 8,0  $\mu\text{m}$  da fase  $\delta$ .

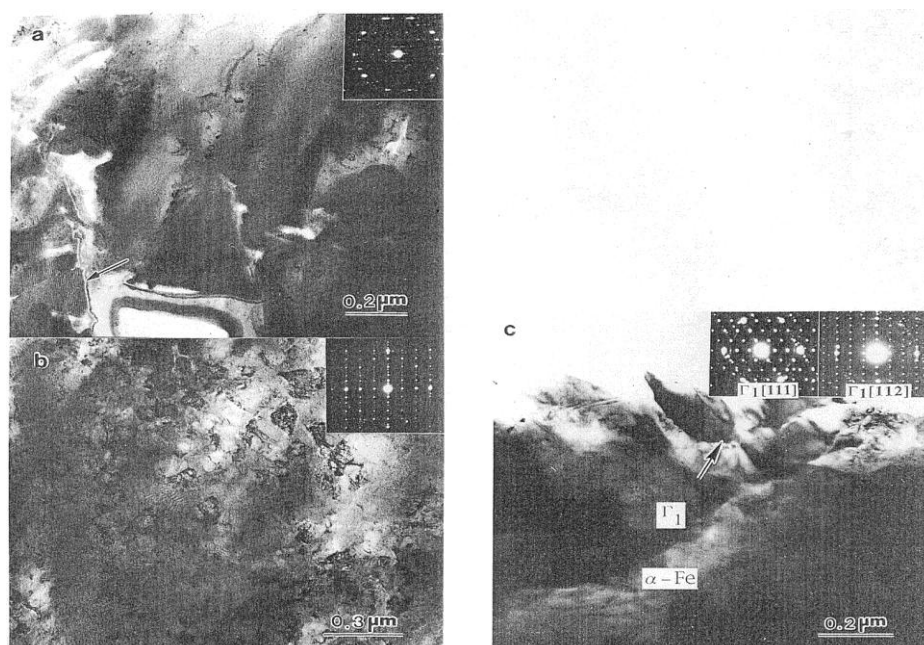


FIGURA 3.20: Micrografias da seção transversal de um revestimento GA, observadas no MET, desde a superfície até a interface com o substrato de aço IF refosforado. a) superfície do revestimento; b) meio do revestimento; c) fase  $\Gamma_1$ , na interface com o substrato (LIN e MESHII, 1994).

Baseado em observações de MET, Lin *et al.*, 1994, representaram, esquematicamente, as microestruturas dos revestimentos *galvannealed* formados sobre aços IF-Ti/Nb, baixo carbono e IF-P (figura 3.21). As amostras de aços IF-Ti/Nb apresentam 3 estruturas (figura 3.21a). Uma camada na superfície com pequenos e grandes grãos de fase  $\delta$ , uma camada de fase  $\Gamma$  na interface com o substrato, e entre essas uma região composta das fases  $\Gamma_1$  e  $\delta$ . Já os revestimentos formados sobre aços baixo

carbono (figura 3.21b), as duas camadas mais significativas ( $\Gamma$  e  $\delta$ ), não possuem uma região intermediária entre elas de  $\Gamma_1$  e  $\delta$ , conforme observado no aço IF-Ti/Nb.

No aço IF-P esses autores encontraram a fase  $\Gamma_1$  em substituição à fase  $\Gamma$  (figura 3.21c). Nesses aços, a fase presente em maior proporção é a  $\delta$ , com teor de ferro variando entre 10 e 12% (% em peso). É constituída de grãos relativamente grandes, próximos à superfície ( $0,4 \mu\text{m}$ ), e por grãos pequenos, próximos ao substrato ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ). Postula-se que a fase  $\delta$  consiste de duas fases distintas, embora com mesma estrutura cristalográfica,  $\delta_k$  (compacta e de grãos grandes) e  $\delta_p$  (de grãos pequenos), separada por uma região com mistura dessas duas fases ( $\delta_k + \delta_p$ ).

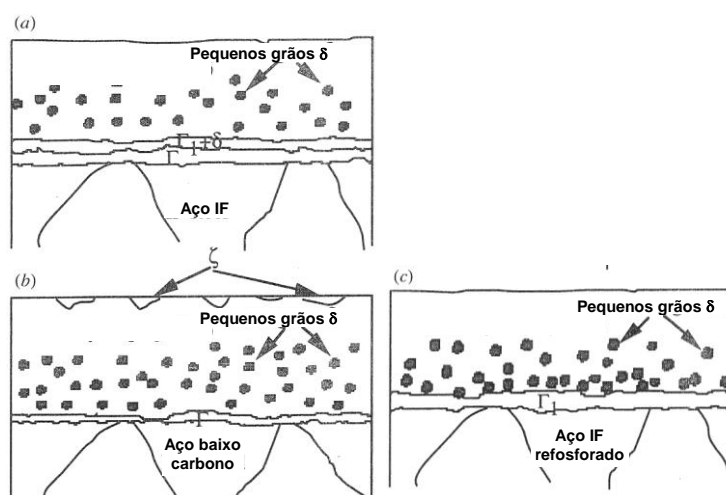


FIGURA 3.21: Esquema representativo da microestrutura de revestimentos *galvannealed* formados sobre aços: a) IF-Ti/Nb; b) baixo C; c) IF-P (LIN e MESHII, 1994).

Outra característica importante do revestimento *galvannealed* é a sua irregularidade morfológica na superfície, com formação de crateras. De acordo com Koesveld *et al.*, 1995, a ocorrência de *outbursts* ao longo dos contornos de grãos da ferrita, logo no início do tratamento térmico de *galvannealing*, provoca uma expansão volumétrica localizada da camada galvanizada, que é a força motriz para a formação de crateras na superfície do revestimento. À medida que o tratamento térmico evolui, há uma contração do revestimento associada ao prosseguimento das transformações de fases

de  $\zeta$  para  $\delta$  (mesmo havendo aumento de massa de Fe). Koesveld *et al.*, 1995, afirmaram, ainda, que essas regiões formadas pelos *outbursts* succionam o zinco puro da superfície que está em volta deles, por efeitos de capilaridade e de tensão superficial, formando as crateras. Esses autores destacaram, também, que essa rugosidade do substrato reduz a propensão às trincas no revestimento.

Barbosa *et al.*, 2007, também observaram esse fenômeno e perceberam que as crateras se originam no início da formação dos compostos intermetálicos Fe-Zn, quando o revestimento se expande nas regiões em que se formam os *outbursts*, associada à insuficiência de calor no tratamento térmico. Com o prosseguimento das reações o revestimento se contrai de maneira não uniforme, surgindo as crateras.

Essas crateras só desaparecem ao final da transformação das fases, quando a camada galvanizada se torna mais plana e homogênea, embora menos espessa que o revestimento original.

### **3.4. Mecanismo de Formação do Revestimento *Galvannealed***

#### **3.4.1. Caminhos Difusionais no Diagrama Ternário Fe-Zn-Al**

Nesse item serão apresentados os modelos propostos na literatura para explicar a formação do revestimento *galvannealed*. Contudo, para facilitar o entendimento desses mecanismos de nucleação e crescimento dos compostos intermetálicos Fe-Zn durante o tratamento térmico de *galvannealing*, é essencial introduzir o conceito de caminhos difusionais, que é a ferramenta dedicada ao estudo da reatividade e interdifusão no sistema ternário.

O conceito de caminho difusional foi inicialmente apresentado por Kirkaldy e Fedak, 1962, e, posteriormente, largamente utilizado por Yamaguchi e Hisamatsu, 1979 no sistema Fe-Zn-Al. Indica, dentro de uma isoterma em um sistema ternário, as variações de composição química a que está submetido o revestimento nas diversas posições da camada, desde o início da formação das ligas (etapa de nucleação) até a sua completa estabilização, passando pelas sucessivas transformações à medida em que transpõe os campos de estabilidade das fases presentes.

A proposição desses caminhos se baseia, fundamentalmente, na evolução microestrutural do revestimento ao longo do tratamento térmico. Entretanto, por ser um diagrama isotérmico, a análise fica restrita às variações de composição química ocorridas à uma temperatura específica. Portanto, adequada para avaliar a etapa inicial de nucleação das fases, que ocorre em temperaturas próximas a 500°C.

A partir disso, o que se pode é inferir sobre o prosseguimento das reações, uma vez que para uma análise completa da evolução microestrutural do revestimento (até o produto final), faz-se necessário considerar o resfriamento a que é submetida a camada galvanizada. Esse assunto será discutido posteriormente, através dos modelos de previsão da formação das ligas Fe-Zn.

A figura 3.22 mostra, em um diagrama ternário Fe-Zn-Al (isoterma de 500°C), 5 caminhos difusionais possíveis de ocorrerem em um aço baixo carbono, imerso por até 10 s em um banho de zinco com concentrações de alumínio entre 0,09% e 0,15% (em massa). A possibilidade de ocorrência desses diferentes caminhos foi atribuída às amplas faixas de tempo de imersão e de composição química no pote de zinco.

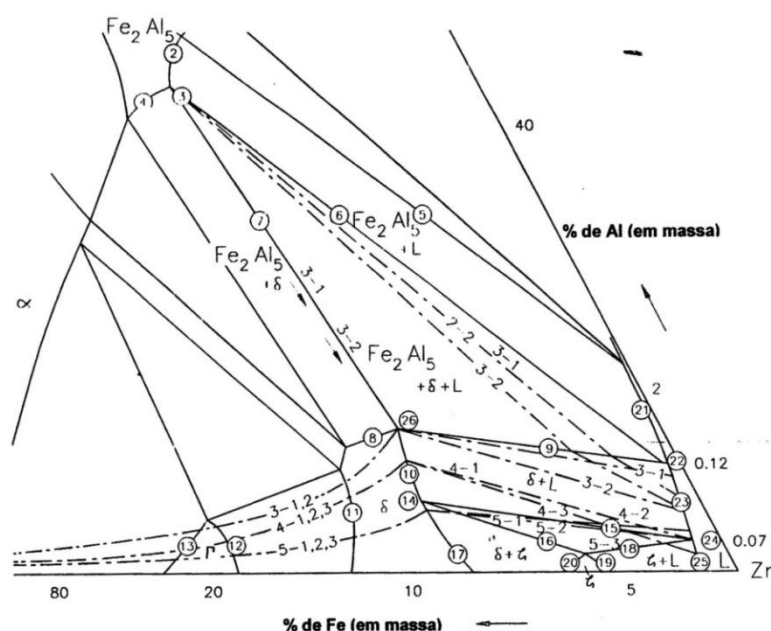


FIGURA 3.22: Caminhos difusionais no diagrama ternário Fe-Zn-Al (isoterma de 500°C) (YAMAGUCHI, 1979).

Nas figuras de 3.23 a 3.27 são representadas, esquematicamente, as variações das microestruturas resultantes desses caminhos difusionais, em função do teor de alumínio no pote. Vale enfatizar que essa análise é específica para a etapa de formação das ligas Fe-Zn, a 500°C, e não de todo o tratamento térmico, não podendo por isso, ser extrapolada para representar a microestrutura do produto final.

Para teores de alumínio próximos de 0,15%, a microestrutura observada foi a representada na figura 3.23, e o caminho difusional proposto foi o 2-2 da figura 3.22. Nesse pressuposto, a estrutura de fases presentes na camada galvanizada varia desde o ponto 3 (equilíbrio entre as fases  $Fe_2Al_5$ -camada inibidora,  $\delta$  e líquido), até a linha 23, que é o limite de solubilidade da fase líquida rica em zinco. Entre esses extremos, o caminho cruza o campo trifásico das fases  $Fe_2Al_5$ ,  $\delta$  e líquido (com substanciais variações dos teores de zinco, ferro e alumínio), alcança o campo bifásico  $\delta$  e líquido (linha 9), e o atravessa em direção à fase líquida (com o desaparecimento da camada inibidora  $Fe_2Al_5$ ).

Nesse caminho difusional, obtido com um teor de alumínio no pote de 0,15%, a camada inibidora, constituída basicamente da fase  $Fe_2Al_5$ , se forma muito rapidamente, ainda a 500°C. Embora essa camada inibidora se forme na interface revestimento/substrato, a maior parte do ferro para a sua formação é proveniente da solução do pote, e não da dissolução instantânea do substrato sob a camada galvanizada (YAMAGUCHI e HISAMATSU, 1979).

Embora a camada inibidora seja relativamente densa, em função do teor de alumínio no pote, simultaneamente à sua formação surgem, sobre a camada inibidora, os primeiros núcleos de compostos intermetálicos Fe-Zn, basicamente os da fase  $\delta$ . Com o prosseguimento do processo, a interdifusão de zinco e ferro pela camada inibidora se intensifica, provocando a ruptura da mesma através de reações explosivas nos contornos de grãos do substrato (*outbursts*). A ruptura da camada inibidora acelera a formação dessa fase, o que pode comprometer a homogeneidade e, conseqüentemente, a qualidade final do revestimento.

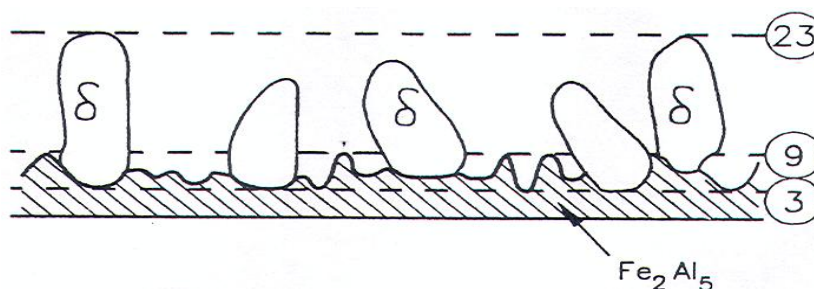


FIGURA 3.23: Representação esquemática da morfologia do revestimento de acordo com o caminho difusional 2-2 da figura 3.22 (YAMAGUCHI e HISAMATSU, 1979).

Para teores de alumínio no pote de 0,09%, abaixo do necessário para a formação da liga  $Fe_2Al_5$ , Yamaguchi e Hisamatsu, 1979, afirmaram que a formação do revestimento *galvanneal* se inicia pela fase  $\Gamma$ , que se transforma parcialmente em  $\delta$ , conforme mostrada na figura 3.24. Nesse caso, o desenvolvimento microestrutural sugerido foi o do caminho difusional 4-2 da figura 3.22. Ou seja, segue a seqüência 13-12-11-10-24. O ponto 24 é o equilíbrio entre as fases  $\delta$ ,  $\zeta$  e líquido, e situa-se sobre a curva do limite de solubilidade.

Com a ausência da camada inibidora  $Fe_2Al_5$  (em função da baixa concentração de alumínio no pote), há uma forte reação entre o zinco do revestimento e o ferro do substrato e, a microestrutura resultante, passa a ser constituída de uma espessa camada de fase  $\Gamma$ , sobreposta por uma camada contínua de fase  $\delta$ , em equilíbrio com poucos cristais de fase  $\zeta$  na superfície do revestimento.

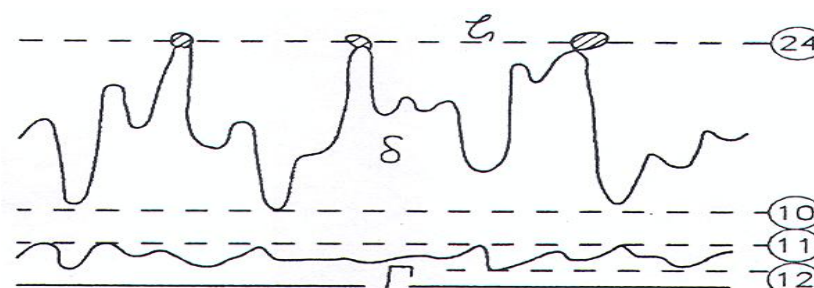


FIGURA 3.24: Representação esquemática da morfologia do revestimento de acordo com o caminho difusional 4-2 da figura 3.23 (YAMAGUCHI e HISAMATSU, 1979).

Para teores intermediários de alumínio no pote, entre 0,10% e 0,14%, Yamaguchi e Hisamatsu, 1979, encontraram uma microestrutura heterogênea, formada por regiões bastante distintas entre si. Uma delas constituída pela fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  e cristais de  $\delta$ , e a outra formada por camadas contínuas das fases  $\Gamma$  e  $\delta$ , sem a camada inibidora  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (figura 3.25).

O caminho difusional proposto para se alcançar essa morfologia foi o 3-2 da figura 3.22. A microestrutura da região à esquerda dessa figura é similar à apresentada na figura 3.23, e ambas seguem o mesmo caminho difusional. Já a microestrutura mostrada à direita, baseia-se no caminho que considera o ataque do substrato pelo banho de Zn. O caminho inicia-se, portanto, no substrato. Segue através do campo bifásico  $\text{Fe-}\alpha + \Gamma$ , cruza a linha 13, e continua através do campo monofásico da fase  $\Gamma$ . Esta etapa produz a formação da fase  $\Gamma$  na interface revestimento/substrato. O caminho segue através da linha 12, que é o limite do campo monofásico  $\Gamma$  com o campo bifásico  $\delta + \Gamma$ , promovendo a formação da fase  $\delta$ . O caminho continua através do campo monofásico  $\delta$ , cruzando-o nas linhas 11 e 26, sendo esse último o ponto de equilíbrio entre as fases  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\delta$  e líquido. Finalmente, o caminho cruza o campo bifásico  $\delta + \text{líquido}$  e atinge a linha do limite de solubilidade, 23.

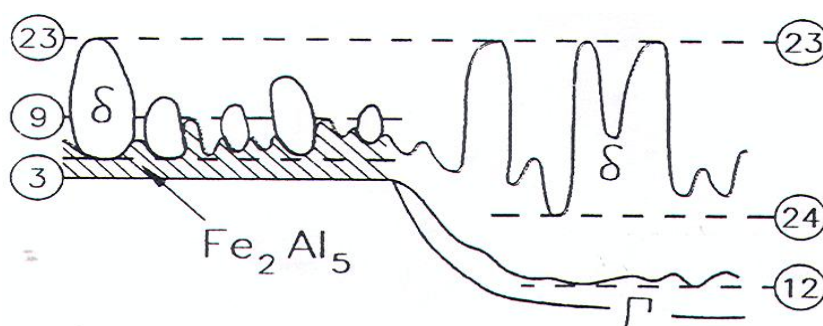


FIGURA 3.25: Representação esquemática da morfologia do revestimento de acordo com o caminho difusional 3-2 da figura 3.23 (YAMAGUCHI e HISAMATSU, 1979).

Foram propostas ainda, duas outras alternativas aos caminhos apresentados acima. Um deles, o 5-1 da figura 3.22, explica a morfologia apresentada na figura 3.26. O

o caminho se inicia no substrato e cruza as linhas 13, 12, 11 e 17. Segue através do campo bifásico  $\delta + \zeta$  e cruza a linha 16, que limita o campo trifásico  $\delta + \zeta + \text{líquido}$ . Então, cruza-o em 15, que é outro limite desse campo trifásico, para atingir, finalmente, a curva do limite de solubilidade em 23. Esse caminho resulta na formação da fase  $\Gamma$  na interface com o substrato (porém menos espessa que na amostra imersa em um banho sem alumínio), e no aprisionamento de ilhas de fase  $\zeta$  no interior da camada de fase  $\delta$ .

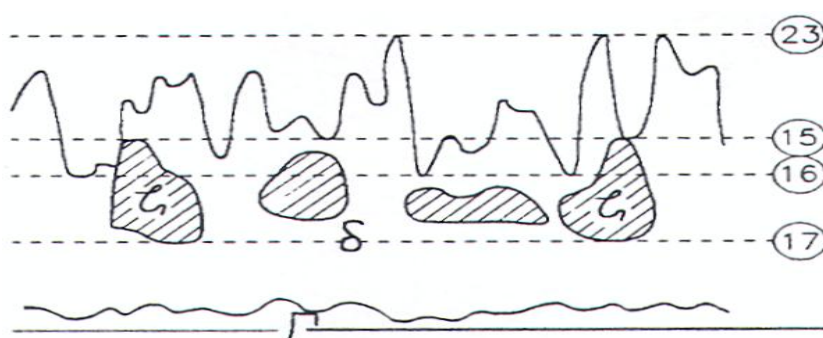


FIGURA 3.26: Representação esquemática da morfologia do revestimento de acordo com o caminho difusional 5-1 da figura 3.23 (YAMAGUCHI e HISAMATSU, 1979).

O último caminho, o 5-2, explica a morfologia esquematizada na figura 3.27. A microestrutura é bastante similar à anterior, se diferenciando apenas na menor quantidade de fase  $\Gamma$  e na maior proporção de fase  $\zeta$ . O caminho também é similar ao anterior (13-12-11-17), embora se desloque para um teor de alumínio mais baixo após cruzar a linha 16, atingindo a curva do limite de solubilidade em 24.

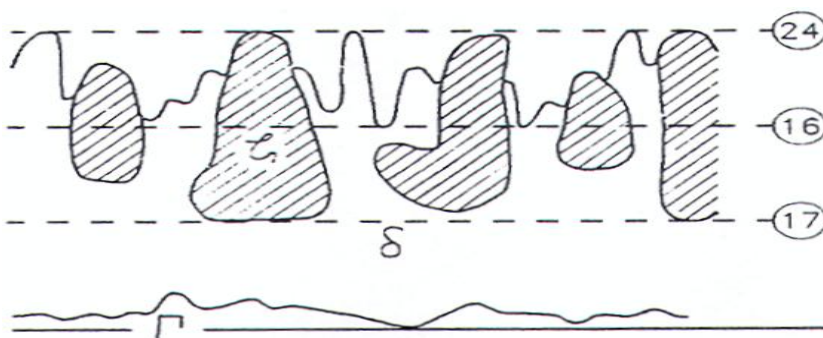


FIGURA 3.27: Representação esquemática da morfologia do revestimento de acordo com o caminho difusional 5-2 da figura 3.23 (YAMAGUCHI, 1979).

### 3.4.2. Desenvolvimento das Fases Fe-Zn durante o Processo de *Galvannealing*

Conforme visto anteriormente, a formação do revestimento *galvannealed* se inicia pela formação da camada inibidora Fe-Al, ainda durante a imersão da tira no pote de zinco, em função da afinidade química entre o alumínio (do pote) e o Fe. Entretanto, de acordo com Meshii, 1998, indiferente do momento de sua formação, a sua vida é muito curta, conforme pode ser percebido através da figura 3.28. A existência ou não da camada inibidora, seja pela sua ruptura ou por não ter se formado por toda a superfície do substrato, afeta a formação e o desenvolvimento dos compostos Fe-Zn subsequentes e, conseqüentemente, a aplicação do produto *galvannealed*.

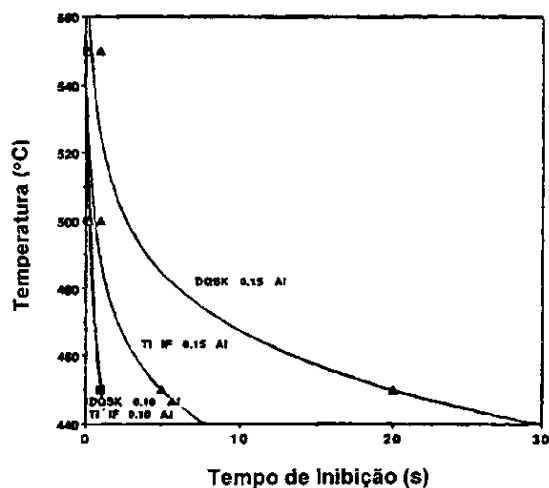


FIGURA 3.28: Curvas de tempo de inibição vs. temperatura de *galvannealing* (JORDAN *et al.*, 1992).

De maneira geral, à medida que o tratamento térmico prossegue, intensifica-se a difusão de zinco pela camada inibidora. Como os átomos de zinco se acumulam nos contornos de grãos, as fases Fe-Zn se formam por reações explosivas chamadas *outbursts*, e rompem a camada Fe-Al. Os *outbursts* crescem consumindo átomos ferro que estão abaixo dele. De acordo com Koesveld *et al.*, 1995, esse consumo causa uma depressão de aproximadamente 10% da espessura total do revestimento. As figuras 3.29 e 3.30 mostram exemplos dessa formação.

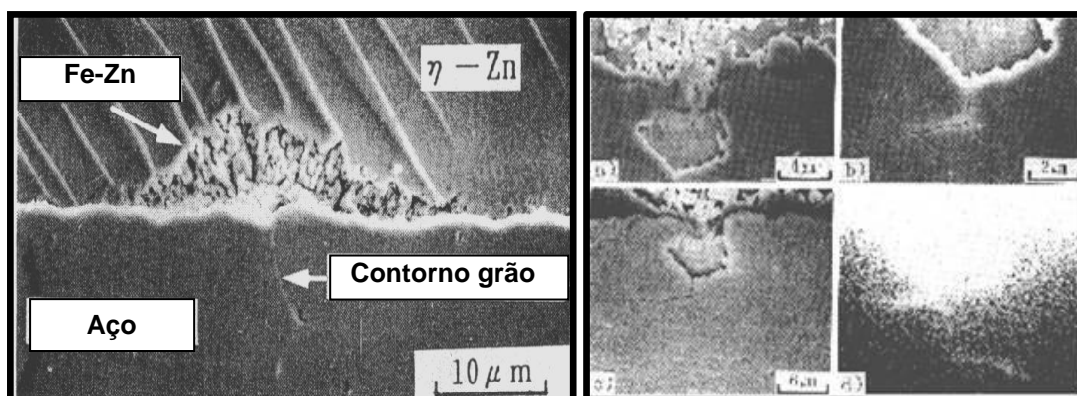


FIGURA 3.29: *Outburst* formado nos contornos de grãos do substrato. (SAITO, 1991).

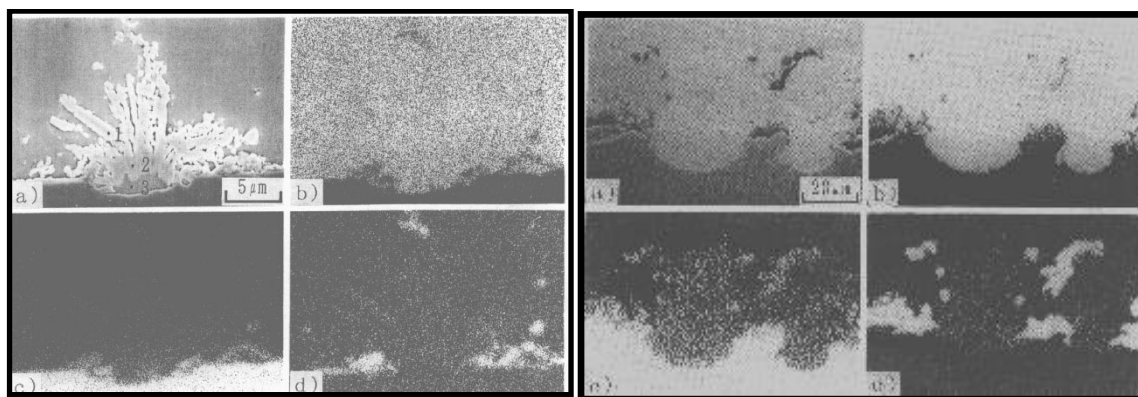


FIGURA 3.30: Seção transversal de um *outburst*, revelando a erosão provocada no substrato e a ruptura da camada inibidora (SAITO, 1991).

Contudo, não há consenso na literatura quanto ao mecanismo de formação dos compostos intermetálicos Fe-Zn. Alguns desses modelos fenomenológicos são apresentados a seguir.

Um deles é o de Jordan e Marder, 1993, baseado em amostras de aços IF-Ti, galvanizadas em banhos de zinco com teores de alumínio entre 0,10% e 0,20% (em massa), à temperatura de 460°C. As etapas, esquematicamente mostradas na figura 3.31, se referem à:

- formação da camada de inibição Fe-Al ( $t_0$ );

- difusão de ferro pela interface revestimento/substrato e ruptura da camada inibidora Fe-Al através da formação de *outbursts* gerando, como consequência, a nucleação das fases  $\zeta$  e  $\delta$  ( $t_1$ );
- no estágio seguinte ( $t_2$ ), a difusão de ferro prossegue e a fase  $\delta$  cresce com morfologia colunar. Enquanto a concentração de ferro do revestimento aumenta, a fase  $\Gamma$  surge na interface revestimento/substrato;
- no estágio ( $t_3$ ) a fase  $\eta$  é consumida pelo crescimento da fase  $\zeta$ , que se desloca para a superfície do revestimento;
- a partir disso, uma parte considerável da fase  $\zeta$  é consumida pelo crescimento da fase  $\delta$  ( $t_4$ ). Como a fase  $\delta$  tem, em média, uma cinética mais rápida, ela acaba por crescer às expensas das fases vizinhas;
- a fase  $\delta$  se torna supersaturada em ferro e algumas trincas começam a se desenvolver. Em alguns casos, os cristais de fase  $\zeta$  permanecem na superfície. Finalmente, o crescimento da fase  $\Gamma$  é novamente ativado às expensas da fase  $\delta$  ( $t_5$ ).

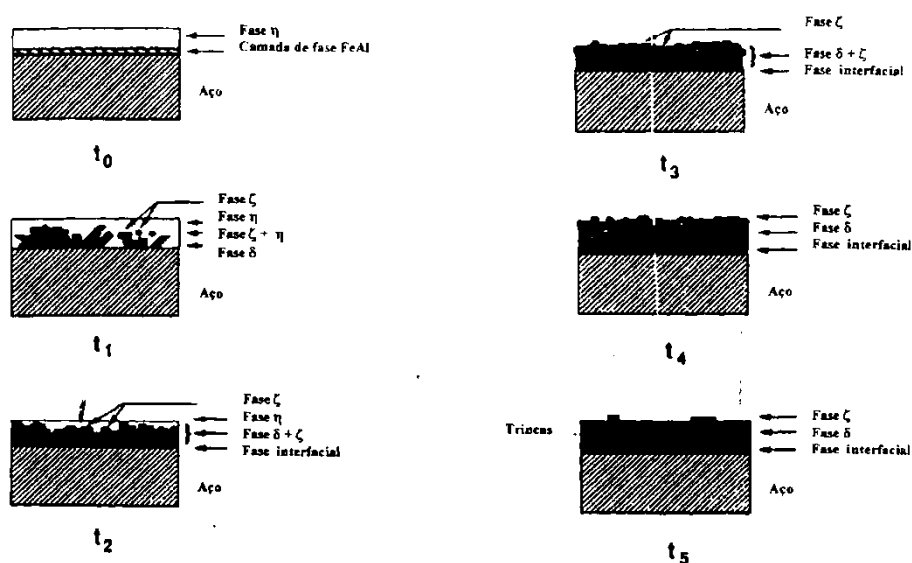


Figura 3.31: Modelo proposto por Jordan para o desenvolvimento do processo de formação do revestimento *galvannealed* em substratos IF-Ti (JORDAN e MARDER, 1993).

É importante reforçar que não apenas o substrato é fonte de ferro para o revestimento mas, também, as fases ricas nesse elemento ( $\Gamma$  e  $\Gamma_1$ ). Da mesma forma, a fase  $\zeta$  e, não apenas a fase  $\eta$ , supre de zinco o crescimento das demais. O movimento da interface entre essas fases durante o processo de formação de ligas Fe-Zn é mostrado, esquematicamente, na figura 3.32.

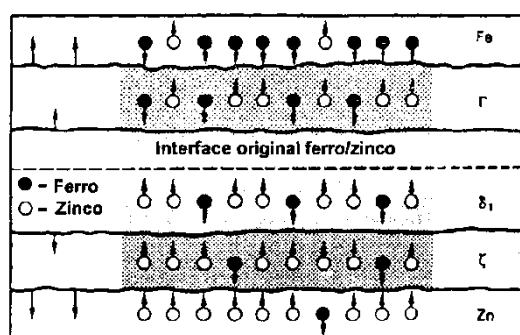


FIGURA 3.32: Esquema de movimentação interfacial durante o crescimento das fases Fe-Zn (MORGAN, 1985).

Outro modelo para descrever a formação do revestimento *galvannealed* em aços IF foi proposto por Lin *et al.*, 1995. Esses autores utilizaram amostras galvanizadas imersas por 4 s em um banho de zinco a 460°C, com 0,14% de alumínio (em massa). O tratamento térmico foi realizado a 500°C por tempos de 5 s a 30 s (figura 3.33). O modelo pode ser resumido como se segue:

- no início do processo (condição conseguida com o resfriamento rápido da amostra), a camada galvanizada apresenta uma mistura de fases Fe-Al e Fe-Zn na interface revestimento/substrato, sem formação de *outbursts*. Isto indica que a formação de compostos intermetálicos Fe-Zn ocorre simultaneamente à da camada inibidora, e antes da ocorrência dos *outbursts*.
- o enriquecimento de ferro é muito rápido e bastante intenso, sendo que com apenas 5 s de tratamento térmico o revestimento já possui todas as fases Fe-Zn, inclusive a  $\Gamma_1$ .

– com 10 s de tratamento térmico não se observa grandes alterações na microestrutura do revestimento. A fase  $\delta$  continua presente em maior proporção, e uma mistura das fases  $\Gamma_1$  e  $\delta$  permanece acima da fase  $\Gamma$  (colunar).

– com a evolução do tratamento térmico até 30 s, a principal alteração é a transformação de parte da fase  $\delta$  em  $\Gamma_1$ . Além disso, a fase  $\Gamma$  cresce as expensas da fase  $\Gamma_1$ , e assume a espessura relativa à soma das espessuras iniciais das camadas  $\Gamma$  e  $\Gamma_1$ .

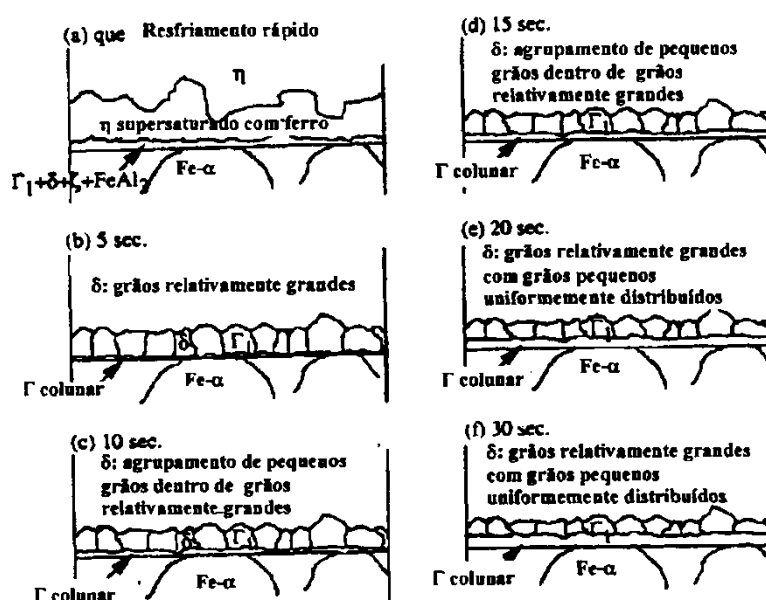


FIGURA 3.33: Desenvolvimento de fases durante o tratamento térmico de revestimentos *galvannealed* em aços IF (LIN *et al.*, 1995).

O modelo desenvolvido por Simard *et al.*, 1993, foi proposto para os aços IF-TiNb, galvanizados em banhos de zinco com alumínio entre 0,11% e 0,14%, a 465°C e com tempos de imersão na faixa de 0,6 s a 3,5 s. O tempo de tratamento térmico utilizado foi de 1,2 s a 3,4 s, a temperaturas entre 455°C e 532°C. O modelo, representado esquematicamente na figura 3.34, pode ser resumido da seguinte forma:

– no início do processo, ainda dentro do pote de zinco, duas reações competem, simultaneamente, para ocupar a superfície do substrato. Uma delas entre o ferro e o

zinco, formando cristais da fase  $\zeta$ , e a outra entre o alumínio livre e o ferro do substrato, para formar a camada de inibição Fe-Al;

– uma vez nucleado, o crescimento dos cristais da fase  $\zeta$  passa a ser controlado pela difusão de átomos de ferro no estado sólido, antes mesmo que a camada Fe-Al avance para a interface  $\zeta$ /substrato. Paralelamente à formação dos cristais de  $\zeta$  ocorre uma expansão da camada inibidora, que se estende para junto da interface  $\zeta$  /substrato, inibindo o crescimento subsequente da mesma;

– com a expansão da camada inibidora, o crescimento adicional da fase  $\zeta$  é atenuado. Contudo, com o prosseguimento do tratamento térmico as reações para formação das ligas Fe-Zn prosseguem com a formação da fase  $\delta$  desestabilizando a camada inibidora.

– uma vez rompida a camada inibidora, o zinco disponível ao redor dos cristais da fase  $\zeta$  passa a ser drenado para o substrato, acelerando a formação de novas fases e o desenvolvimento das existentes. Com isso, as interfaces dessas fases se movem no sentido do substrato, e os cristais originais de fase  $\zeta$  são impelidos para a superfície do revestimento.

– após todo o zinco puro ser consumido, as interfaces  $\delta/\zeta$  e  $\Gamma/\zeta$  se movem para a superfície do revestimento, controladas pela difusão de Fe. Então, as fases  $\zeta$  e  $\delta$  são consumidas pelas reações ferro +  $\zeta = \delta$ , e  $\delta + \text{ferro} = \Gamma$ .

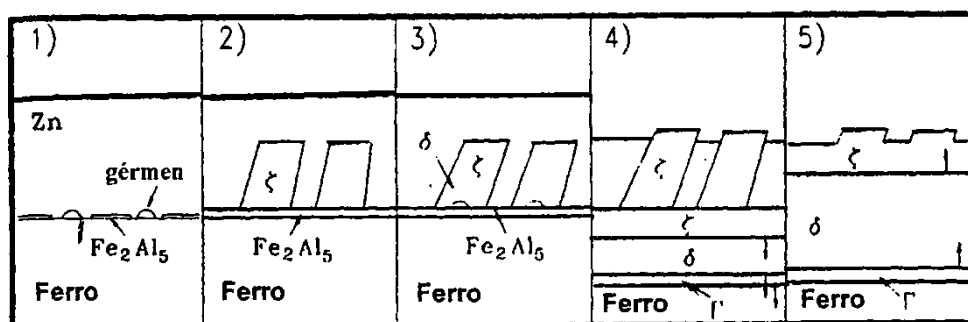


FIGURA 3.34: Modelo fenomenológico proposto por Simard para o desenvolvimento de fases Fe-Zn em substratos IF-TiNb (SIMARD, 1993).

Lin *et al.*, 1995, propuseram um segundo modelo considerando especificamente aços refosforados (IF-P). Eles estudaram a formação de ligas em amostras galvanizadas a quente, imersas por 4 s em um banho de zinco com 0,14% de alumínio (em massa), à 460°C. O substrato de aço IF-P (0,045% de P, em massa) foi tratado termicamente por tempos de 5 s a 30 s (figura 3.35). Propuseram que nesses aços refosforados há uma maior susceptibilidade à formação de fase  $\Gamma_1$ , em detrimento da  $\Gamma$ , e que a sua nucleação e crescimento ocorre diretamente a partir da fase líquida. O modelo pode ser resumido da seguinte maneira:

- no início do processo (amostra resfriada rapidamente), ainda durante a imersão no pote de zinco, o revestimento apresenta-se com uma fina camada de fase  $\Gamma_1$ , na interface revestimento/substrato, e uma espessa camada de fase  $\eta$ .
- com 5 s, o revestimento já possui uma estrutura composta por três fases, estruturadas com a fase  $\delta$  situada entre as previamente existentes  $\Gamma_1$  e  $\eta$ . Nesse momento, não há fase  $\zeta$ .
- com 10 s há uma pequena evolução das fases. Somente aos 15 s inicia-se a nucleação da fase  $\Gamma$ . Desse momento em diante, a evolução das fases é semelhante ao observado para substratos IF.

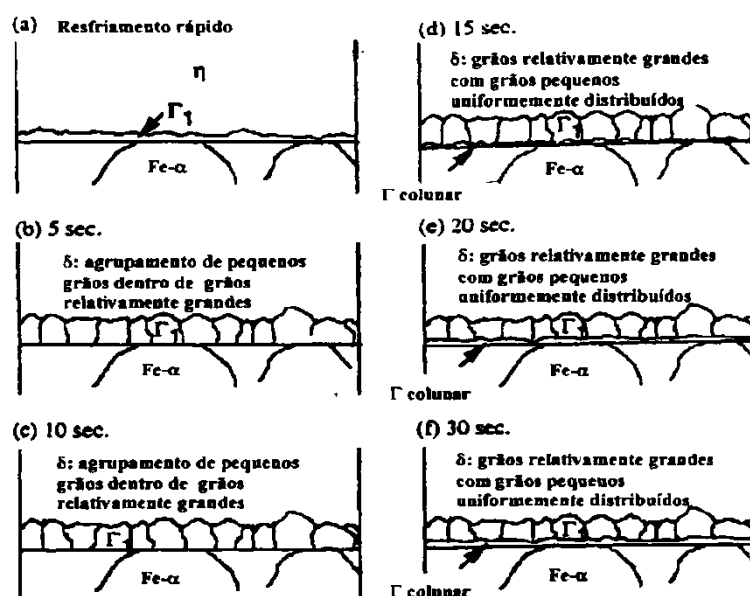


FIGURA 3.35: Modelo fenomenológico proposto por Lin para o desenvolvimento de fases Fe-Zn em substratos IF-P (LIN *et al.*, 1995).



A explicação para que ocorra oxidação seletiva dentro dos fornos de recozimento foi apresentada por Meshi, 1998, e está associada, dentre outros fatores, às variações na atmosfera dos fornos da CGL. A atmosfera deve possuir natureza redutora que garanta a remoção dos óxidos presentes sobre a superfície da bobina, e os fornos uma estanqueidade muito eficiente, para evitar a penetração de oxigênio durante o processo.

Parezanovic e Spiegel, 2005, estudando ciclos térmicos de aços de alta resistência na CGL, mostraram que sob diferentes pressões parciais de oxigênio dentro dos fornos, alcançados com alterações no ponto de orvalho (PO), pode haver oxidação seletiva do alumínio, manganês, silício, fósforo, além de segregação de enxofre, nitrogênio e boro na superfície do substrato metálico. A tabela 3.4 explicita essas formações.

TABELA 3.4: Efeito do ponto de orvalho da atmosfera dos fornos da CGL na formação de óxidos (PAREZANOVIC e SPIEGEL, 2005).

Aço	Ponto de Orvalho								
	-60°C			-30°C			-0°C		
PH020	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , MnO, AlN			Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , MnO, pouca Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NbC, TiN			Fosfato de Mn, óxidos de Mn, MnS		
PH040	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , MnO, AlN, TiN			Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ou MnSiO <sub>3</sub> , MnO, MnS			Fosfato de Mn, óxidos de Mn, MnS		
IF-TiNb	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO, TiN, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BN			Óxidos complexos de Mn/B MnO			Fosfato de Mn, óxidos de Mn, SiO <sub>2</sub>		
Aço	Composição química (% em peso)								
	C	Si	Mn	P	S	Nb	Al	Ti	B
PH020	0,0039	0,007	0,192	0,0119	0,0063	0,028	0,0209	0,020	-
PH040	0,0600	0,012	0,386	0,0142	0,0143	-	0,0318	0,001	-
IF-TiNb	0,0032	0,017	0,750	0,0770	0,0120	0,025	0,041	0,027	0,0013

Nessa tabela, o primeiro aspecto importante destacado por Parezanovic e Spiegel, 2005, foi a formação de óxidos durante o processamento de materiais na CGL, independentemente do PO da atmosfera dos fornos. Até mesmo quando se utilizou uma atmosfera muito seca (PO -60°C), a quantidade de O<sub>2</sub>, embora pequena, foi suficiente para provocar a formação de óxidos sobre a superfície dos materiais.

Outra peculiaridade do processamento na CGL com atmosferas muito secas (PO de  $-60^{\circ}\text{C}$ ), é a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  junto aos contornos de grãos da superfície. De acordo com Parezanovic, 2004, a oxidação do alumínio ocorre nos contornos de grãos, porque fora deles o  $\text{N}_2$ , absorvido da atmosfera devido à baixa pressão parcial de oxigênio, exerce um efeito de blindagem para a adsorção de  $\text{O}_2$ .

Parezanovic e Spiegel, 2005, também afirmaram que nos aços contendo boro, a quantidade de oxigênio obtido com o PO de  $-60^{\circ}\text{C}$  é suficiente para a formação de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Além de comprometer a aderência do revestimento, esse óxido, formado preferencialmente nos contornos de grãos próximos à superfície, altera o processo difusional na interface revestimento/substrato, provocando defeitos como “crateras”.

Com relação ao efeito quantitativo da oxidação provocada pelo boro, Drillet *et al.*, 2004, afirmaram que mesmo em pequenas quantidades (5 ppm), aumenta a quantidade de óxidos em 33% (em relação ao aço sem boro), passando a cobrir aproximadamente 32% da superfície dos substratos. Contudo, esses mesmos autores destacam que a molhabilidade do zinco é mais afetada pela natureza e distribuição dos óxidos do que pela sua quantidade sobre a superfície, que só passa a influenciar a aderência do revestimento acima de 40% de cobertura do substrato.

Embora a quantidade de oxigênio em atmosferas com PO de  $-60^{\circ}\text{C}$  seja suficiente para provocar a formação de óxidos, nessas condições é ainda menor do que a de nitrogênio adsorvida sobre a superfície das bobinas. A baixa pressão parcial de oxigênio na atmosfera (10-28 bar) reduz a sua adsorção sobre a tira, permitindo a contaminação pelo nitrogênio. Além do baixo potencial de oxigênio na atmosfera, a presença de nitrogênio adsorvido na superfície da tira inibe uma subsequente oxidação do material, pelo fato de ambos serem elementos tenso ativos. Nesse caso, a presença de um deles inibe a adsorção do outro.

Uma vez presente na superfície, o nitrogênio, originado da contaminação pelo gás HN da atmosfera dos fornos, irá combinar com elementos segregados como alumínio, titânio e/ou boro, formando  $\text{AlN}$ ,  $\text{TiN}$  e  $\text{BN}$ . Desses precipitados o efeito mais pronunciado é o do  $\text{BN}$ , que tem um efeito altamente maléfico sob o ponto de vista da aderência dos revestimentos galvanizados, por afetar a molhabilidade do zinco.

À medida que se eleva a umidade dentro dos fornos, alterando-se o PO para  $-30^{\circ}\text{C}$ , a adsorção de O supera à de nitrogênio, aumentando, de acordo com Parezanovic, 2004, a quantidade de óxidos na superfície do substrato, principalmente de manganês e silício. Com isso, reduz-se a detecção de boro e de nitrogênio, além da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que tende a se formar internamente no substrato (10 a 50 nm), abaixo da superfície (profundidade de até 500 nm). Portanto, a formação de óxidos na subsuperfície dos aços, decorrente da difusão de O para o interior do substrato, quando a sua pressão parcial é elevada, explica o fato da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não ser encontrada nas análises da interface substrato/revestimento.

A formação de óxidos na subsuperfície não foi bem explicada por Parezanovic *et al.*, 2005. Contudo, sugerem a existência de uma diferença de potencial químico entre as camadas superficial e subsuperficial. Com o aumento da difusão de O para as camadas internas do substrato, em decorrência da elevação do potencial de oxigênio da atmosfera, inicia-se a formação dos primeiros óxidos subsuperficialmente. Com isso, há uma diminuição da atividade de alguns elementos nessa região, que passam a difundir de camadas mais internas, aumentando a oxidação.

Além da diferença de potencial químico, Drillet *et al.*, 2004, afirmaram de maneira mais contundente, a existência de um bloqueio dos contornos de grãos (que são caminhos preferenciais para a difusão), pelos primeiros óxidos formados, inibindo a difusão de elementos oxidáveis para a superfície. Em aços contendo boro, por exemplo, o O difundido e segregado nos contornos de grãos, bloqueia a difusão de boro, que passa a oxidar nesses contornos. A partir disso, os contornos de grãos são bloqueados às difusões dos demais elementos que, também, são oxidados nesses contornos. Essa segregação ocorre pelo decréscimo da energia superficial causada pelas reações na superfície e por um relaxamento na energia elástica, devido à redução de átomos intersticiais e substitucionais da estrutura (RANGARAJAN *et al.*, 1998).

### **3.5.2. Efeito do Tratamento Térmico de *Galvannealing* na Qualidade do Revestimento *Galvannealed***

Um dos principais efeitos do tratamento térmico de *galvannealing* se reflete na ocorrência dos fenômenos de deslocamentos (*powdering* e *flacking*). O *powdering*, assim como o *flacking*, são fenômenos relacionados à perda de aderência do

revestimento metálico. No primeiro podem ocorrer quebras na fase  $\Gamma$  quando a tira é submetida a forças de compressão, tais como dobramento, resultando na formação de pequenos lascamentos. A espessura da fase  $\Gamma$ , mais dura e, portanto frágil, é decisiva na formação desse defeito. Já o *flaking*, uma fina camada de fase  $\zeta$  é agarrada na matriz de estampagem durante o trabalho de prensagem da tira revestida. Quando forças de fricção na superfície do material excedem a força de adesão da interface da liga, ocorrem lascamentos denominados *flaking*. A figura 3.37 mostra, esquematicamente, esses modelos de formação do *powdering* e *flaking*.

As diferenças entre os dois fenômenos estão relacionadas ao grau de deformação praticada (*powdering* com pequenas deformações e *flaking* para grandes deformações) e ao tamanho da partícula gerada (*powdering* gera partículas de revestimento inferiores a 50  $\mu\text{m}$ , e o *flaking* superiores a 50  $\mu\text{m}$ ). O *powdering* não compromete diretamente a conformabilidade do material, prejudicando apenas a aparência da superfície, ao deixá-la escura, devido ao pó gerado.

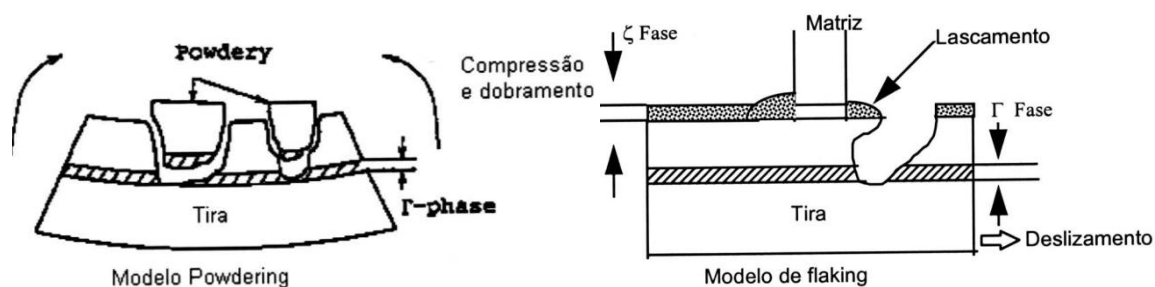


FIGURA 3.37: Modelos esquemáticos de formação de *powdering* e *flaking*.

Com o objetivo de avaliar os efeitos do tratamento térmico de *galvannealing* sobre a qualidade dos revestimentos galvanizados a quente formados sobre aços com diferentes composições químicas, mais especificamente sobre os mecanismos de formação das fases intermetálicas Fe-Zn e a geração de “crateras” e “desplacamentos”, Vieira, 2007, realizou uma série de simulações em escala de laboratório, variando a temperatura e o tempo de tratamento térmico de *galvannealing* em 4 diferentes tipos de aços: (i) microligado com titânio e nióbio, sem boro e com baixa concentração de fósforo (aço A); (ii) microligado com titânio e nióbio, sem boro, mas com elevada concentração de fósforo (aço B); (iii) com alto teor de boro e valores

intermediários de fósforo (aço C); e (iv) com elevadas concentrações de boro e fósforo (aço D), cujas composições químicas básicas são mostradas na tabela 3.5.

Essas simulações, realizadas na máquina de ensaios termomecânicos Gleeble, contemplaram variações de temperatura, na faixa de 520°C a 580°C, e de tempo, entre 20 s e 40 s (na etapa de encharque, posterior ao aquecimento indutivo).

TABELA 3.5: Composições químicas dos aços (VIEIRA, 2007).

Aço	Composição Química (% em peso)					
	C	Mn	P	Ti	Nb	B
A	0,0025	0,10	0,010	0,020	0,015	-
B	0,0026	0,45	0,045	0,020	0,015	-
C	0,0014	0,30	0,027	-	-	0,0020
D	0,0014	0,65	0,045	-	-	0,0020

O primeiro aspecto importante ressaltado por esse autor é o de que o efeito do tratamento térmico varia com a composição química do substrato. Por isso, as análises foram extraficadas por tipo de aço.

### 3.5.2.1. Aços sem boro e com baixa concentração de fósforo

A figura 3.38 mostra aspectos morfológicos observados por MEV nas seções dos revestimentos GA formados sobre o aço A (microligados com titânio e nióbio, sem boro e com baixa concentração de fósforo), após os diversos tratamentos térmicos de *galvannealing*. Os resultados dessas simulações permitiram identificar a existência de limites para o tratamento térmico (faixas de temperatura e tempo), abaixo dos quais o revestimento não está completamente transformado em GA, e acima dos quais ocorre um crescimento excessivo da fase  $\Gamma$ . O crescimento anormal dessa fase, resultante da maior dissolução de ferro do substrato, aumenta significativamente a propensão à ocorrência de “deslocamentos”. Entre esses limites, as diferenças morfológicas obtidas com os aumentos de temperatura e de tempo evidenciam um aumento na taxa de reação das fases Fe-Zn na medida em que há um maior aporte de energia ao sistema.

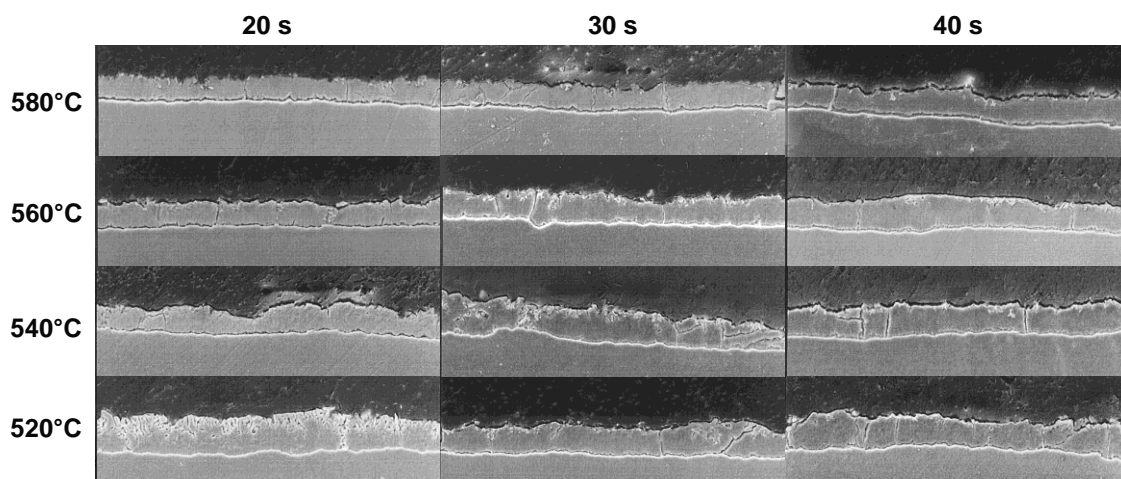


FIGURA 3.38: Micrografias observadas por MEV, mostrando os efeitos da temperatura e do tempo de tratamento de *galvaneling* na qualidade de revestimentos formados sobre o aço A, microligado com titânio e nióbio, sem boro e baixa concentração de fósforo (VIEIRA, 2007).

Por ser de concepção ultrabaixo carbono, microligado com titânio e nióbio e sem elevadas concentrações de fósforo ou boro, possui contornos de grãos extremamente limpos. Essa condição contribui para que a dissolução de ferro do substrato para o revestimento seja bastante intensa e rápida (acima de 10% de ferro desde a pior condição de aporte térmico), acelerando a formação do revestimento GA nesse aço (figura 3.39).

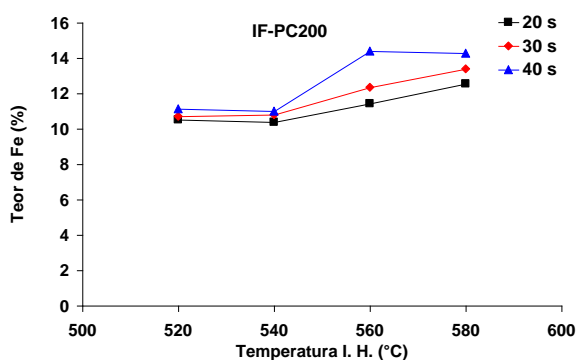


FIGURA 3.39: Efeitos das condições de tratamento térmico nas concentrações de ferro nos revestimentos GA do aço A. (VIEIRA, 2007).

A importância de se analisar o teor de ferro no revestimento reside no fato de ser um dos parâmetros utilizados para se compreender a ocorrência de defeitos como o deslocamento. Entretanto, essa relação entre a ocorrência de deslocamento e o teor de ferro no revestimento, mostrada na figura 3.40, não é simples de ser analisada, pelo comportamento aparentemente diferenciado entre esses parâmetros em resposta ao tratamento térmico. Enquanto o teor de ferro é pouco dependente das condições de tratamento térmico, entre 10% e 14% de ferro em toda a faixa de tratamento (figura 3.39), o “índice de deslocamento” é significativamente afetado, principalmente pelo aumento da temperatura (figura 3.41).

Confirma-se que a dissolução de ferro nesse aço é bastante rápida e intensa, uma vez que em nenhuma das amostras tratadas termicamente foi obtida concentração inferior a 10,0%. Por outro lado, já a partir de teores pouco acima de 10% de ferro, há uma forte degradação do revestimento. Portanto, evidencia-se para esse aço, a existência de uma estreita faixa de concentração de ferro, entre 10,0% e 11,0%, abaixo da qual não ocorre transformação completa de fases e, acima da qual, há ocorrência de deslocamento.

Contudo, a existência de diferentes qualidades de revestimentos e de uma grande variação no “índice de deslocamento”, ambos dentro de uma estreita faixa de concentração de ferro (10,0% a 11,0%), mostrado na figura 3.40, sugerem a formação de compostos intermetálicos Fe-Zn, especificamente da fase  $\Gamma$ , para explicar a ocorrência de deslocamento.

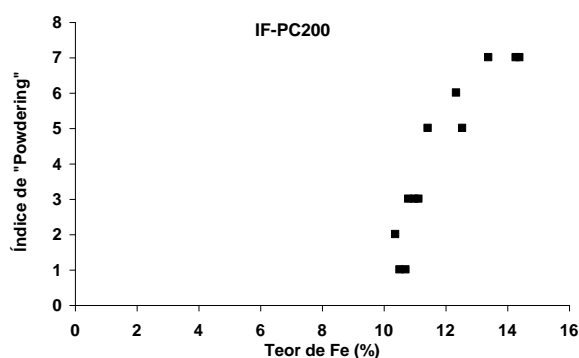


FIGURA 3.40: Efeito do teor de ferro no revestimento GA do aço A sobre o “índice de deslocamento” (VIEIRA, 2007).

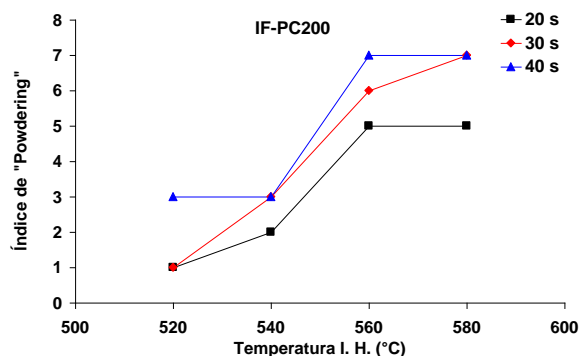


FIGURA 3.41: Efeitos das condições de tratamento térmico no “índice de deslocamento” do revestimento GA no aço A. (VIEIRA, 2007).

A figura 3.42 mostra a proporção entre as intensidades das fases  $\zeta$ ,  $\delta$  e  $\Gamma$ , obtidos por difração de raios X. Nota-se que no tratamento realizado com baixo aporte térmico, no qual o revestimento não havia sido completamente transformado, a maior proporção é da fase  $\delta$  (figura 3.42a). A elevação da temperatura promoveu um aumento na proporção de  $\Gamma$  e queda de  $\delta$ , permanecendo a fase  $\zeta$  praticamente inalterada.

Esses resultados sugerem que a primeira fase a se formar é a  $\delta$ , através de reações de *outburst* que ocorrem nos contornos de grãos do substrato. Após esse estágio inicial, o enriquecimento de ferro se concentra na interface revestimento/substrato, aumentando a proporção de fase  $\Gamma$ .

Esse aumento na proporção de fase  $\Gamma$  significa, também, que a dissolução de ferro passa a ocorrer de forma bastante intensa, não se limitando às reações nos contornos de grãos, mas em toda a superfície do substrato metálico. Essas reações são responsáveis pela alteração da topografia do substrato, com formação de depressões, e pela deterioração do revestimento decorrente da formação de deslocamento (figura 3.43).

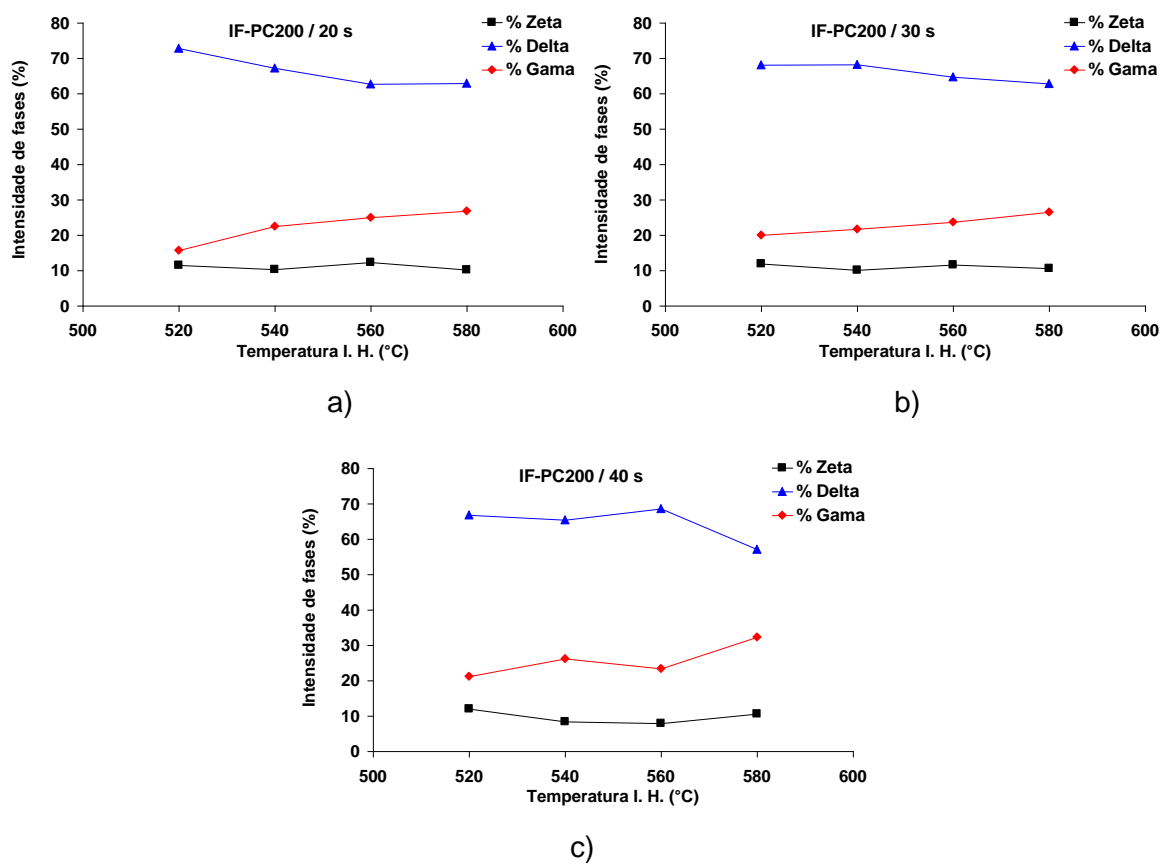


FIGURA 3.42: Efeitos das condições de tratamento térmico nas proporções entre as intensidades das fases  $\zeta$ ,  $\delta$  e  $\Gamma$ , obtidos por difração de raios X, considerando tempos de: a) 20 s; b) 30 s; e c) 40 s (VIEIRA (2007)).

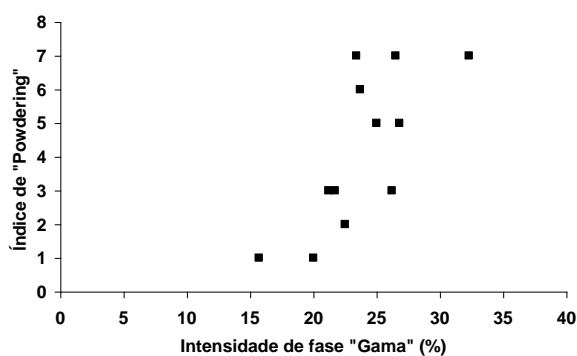


FIGURA 3.43: Efeito da intensidade de fase  $\Gamma$  no revestimento GA do aço A sobre o índice de deslocamento (VIEIRA, 2007).

Cook, 2001, também estudou a formação do revestimento *galvannealed* nesse tipo de aço (IF-Ti/Nb). Para isso, quantificou a evolução das fases Fe-Zn durante o tratamento térmico utilizando espectroscopia Mössbauer. Na figura 3.44 são mostrados os

resultados dessa formação do revestimento. Nota-se que o revestimento é constituído das  $\zeta$ ,  $\delta$ ,  $\Gamma$  e  $\Gamma_1$ . Frações aproximadamente iguais de  $\zeta$  e  $\delta$  são formadas (40% de cada uma) para o tempo de 4 s, aparecendo  $\delta$  que compõe cerca de 80% do revestimento aos 25 s. Tem-se também aproximadamente 20% de  $\Gamma$ , a qual permaneceu constante entre 4 s e 25 s.

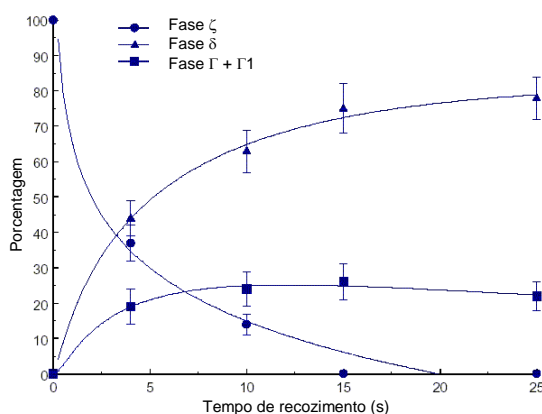


FIGURA 3.44: Resultados de espectroscopia Mössbauer para a evolução das fases Fe-Zn em materiais GA (COOK, 2001).

### 3.5.2.2. Aços com elevadas concentrações de boro e fósforo

As figuras 3.45 e 3.46 mostram, respectivamente, as micrografias observadas por MEV das seções transversais dos revestimentos e os efeitos das condições de tratamento térmico na concentração de ferro e no “índice de deslocamento” dos revestimentos formados sobre o aço D (com elevadas concentrações de boro e fósforo). Nota-se nesse aço, comparativamente ao A, uma maior dificuldade para formação do revestimento, evidenciando uma menor reatividade do substrato e, conseqüentemente, a necessidade de um maior aporte de calor ao sistema para que o revestimento possa se completar.

Nesse aço é possível analisar com um pouco mais de detalhes, a sequência de reações que origina o revestimento GA. Percebe-se que com baixo aporte de calor, antes mesmo de surgirem as primeiras reações de *outburst*, começam a se formar cristais de liga Fe-Zn na interface revestimento/substrato. Esses cristais são pequenos, não afloram para a superfície do revestimento e não chegam a causar

alterações de espessura da camada galvanizada. Se distribuem aleatoriamente em toda a superfície do substrato, sem espaçamento definido, indicando estarem dissociados dos contornos de grãos. A sua percepção se deve ao atraso nas reações de *outburst*, em função dos contornos de grãos do substrato estarem “sujos”, com a presença de elementos de liga, principalmente do fósforo e do boro.

Contudo, a presença desses compostos intermetálicos na interface com o substrato, associado à necessidade de um maior aporte térmico para formação do revestimento, explicam o menor deslocamento desse aço na faixa de tratamento térmico estudada.

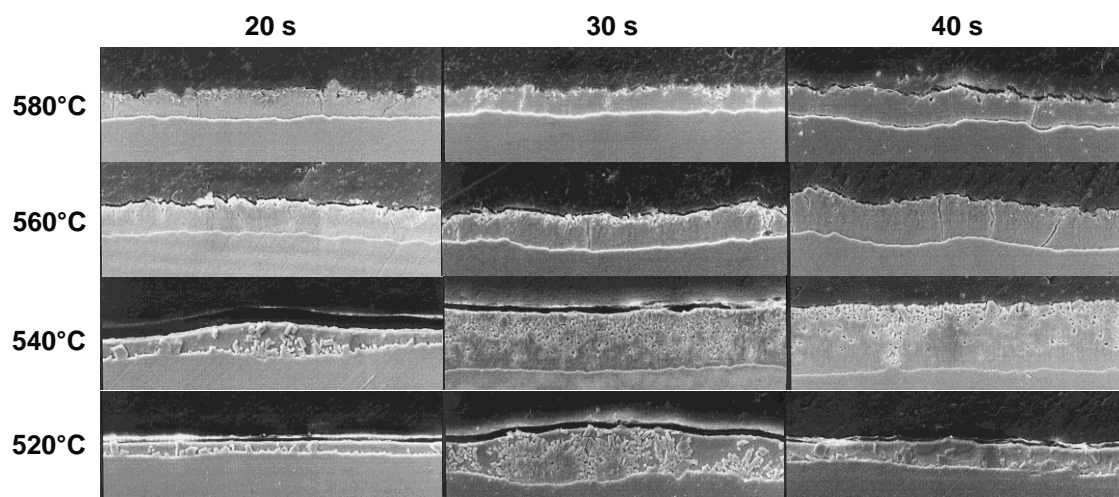


FIGURA 3.45: Micrografias observadas por MEV, mostrando os efeitos da temperatura e do tempo de tratamento de *galvanizing* na qualidade de revestimentos formados sobre o aço D (VIEIRA, 2007).

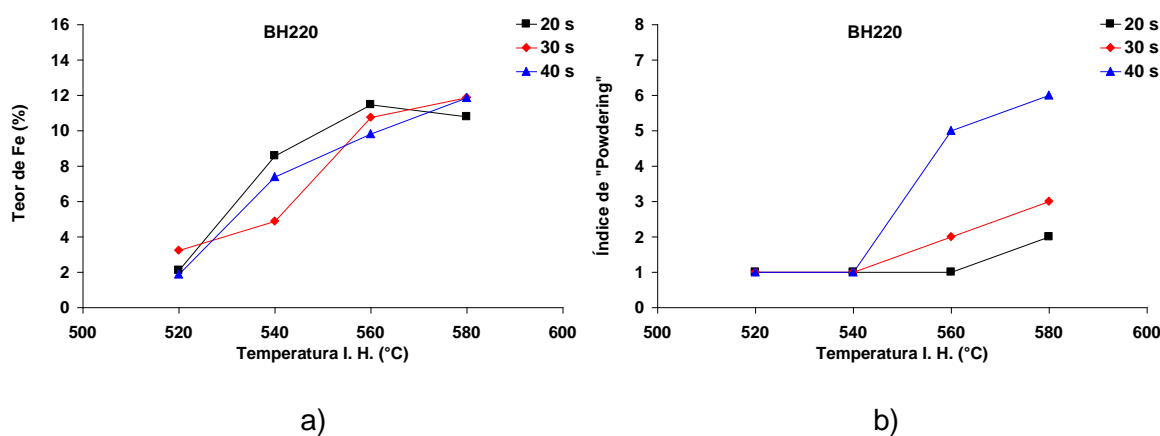


FIGURA 3.46: Efeitos das condições de tratamento térmico na: a) nas concentrações de Fe; e b) no “índice de deslocamento” dos revestimentos GA formados sobre o aço D (VIEIRA, 2007).

### 3.5.2.3. Aços com elevada concentração de manganês

A figura 3.47 mostra a reatividade dos aços contendo fósforo e boro comparativamente a outros contendo fósforo, boro e manganês, ao longo de tratamentos térmicos realizados com temperaturas entre 480°C e 530°C. A presença de manganês nesses aços é suficiente para produzir uma elevação na reatividade do substrato. Considerando que fósforo e boro competem nos contornos de grãos ferríticos, retardando a difusão de ferro para o revestimento, o pequeno aumento na reatividade se deve ao bloqueio do boro pelos óxidos de manganês, formados em camadas subsuperficiais no substrato. Hertveldt *et al.*, 2001a, constataram que esse efeito só não é maior porque com a ausência do boro (bloqueado pelo manganês na subsuperfície), ocorre segregação de fósforo nos contornos de grãos ferríticos próximos a superfície, inibindo a difusão de zinco para esses contornos.

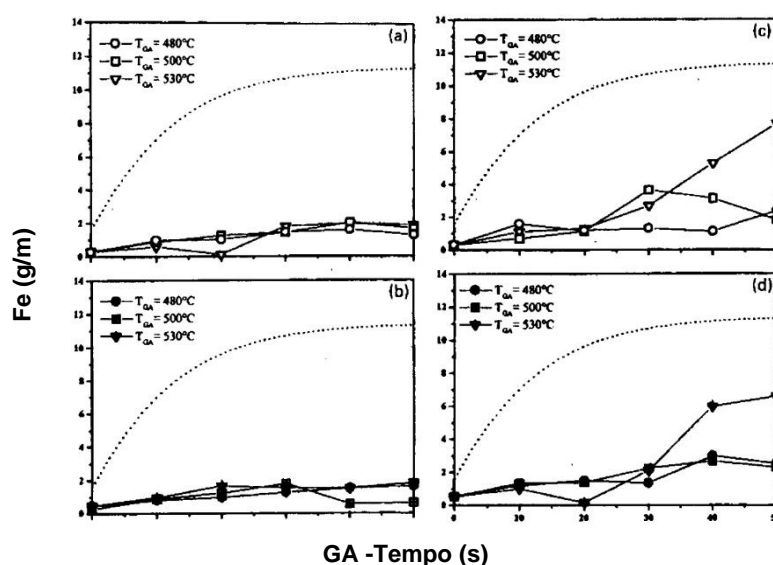


FIGURA 3.47: Efeito do tratamento térmico de *galvannealing* na reatividade de aços com: a) fósforo e boro e PO  $-30^{\circ}\text{C}$ ; b) fósforo e boro e PO  $+10^{\circ}\text{C}$ ; c) fósforo, boro, manganês e PO  $-30^{\circ}\text{C}$ ; d) fósforo, boro, manganês e PO  $+10^{\circ}\text{C}$  (HERTVELDT *et al.*, 2001).

### 3.6. Efeito do Substrato sobre a Qualidade do Revestimento *Galvannealed*

#### 3.6.1. Efeito da Composição Química do Substrato na Qualidade do Revestimento *Galvannealed*

O efeito que a composição química do substrato exerce sobre a qualidade do revestimento galvanizado a quente se deve, basicamente, às alterações que provoca na reatividade do aço e na sua susceptibilidade à ocorrência de oxidação seletiva.

Especificamente sobre a reatividade, a figura 3.48 mostra as influências dos elementos carbono, fósforo, titânio, nióbio, e boro, presentes no aço IF, no tempo de incubação para formação dos compostos intermetálicos Fe-Zn no revestimento GA. Nota-se que o tempo de incubação aumenta com as elevações dos teores de carbono e fósforo, e diminui com as concentrações de titânio e nióbio (embora o efeito do titânio seja mais pronunciado do que o do nióbio). Com relação ao boro esses autores não perceberam um efeito claro, não se verificando variações significativas no tempo de incubação.

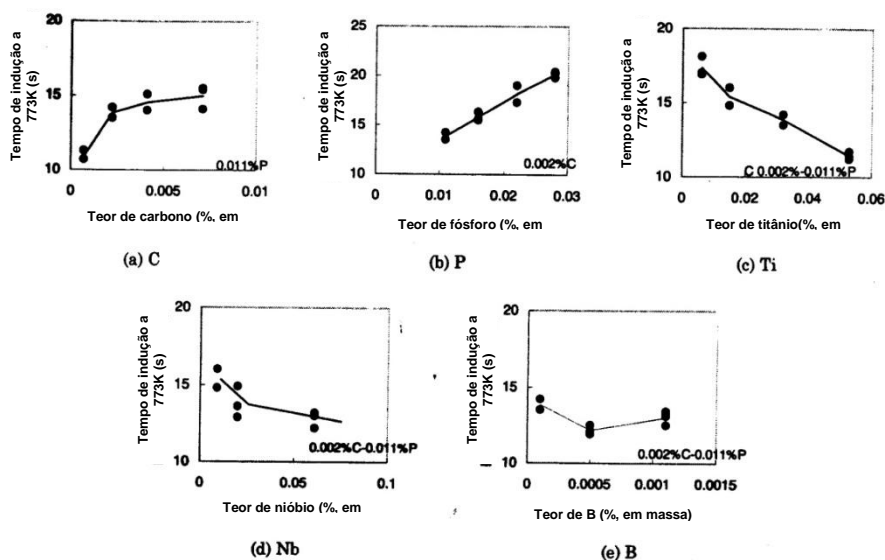


FIGURA 3.48: Influência dos elementos de liga do aço no tempo de incubação para formação das fases intermetálicas Fe-Zn no revestimento GA de aços IF (MIYASAKA e MATSUMURA, 1998).

O carbono, por exemplo, por segregar nos contornos de grãos, inibe a difusão de zinco, onde se inicia a formação do revestimento pelas reações explosivas de *outburst*. Portanto, quanto maior a concentração de carbono, mais estável será a camada inibidora (uma vez que a sua dissolução por mecanismos que envolvam difusão será dificultada), e mais homogêneo será o revestimento.

De fato, a reatividade de aços sem elementos intersticiais nos contornos de grãos ferríticos é muito elevada, principalmente pela ausência de precipitação e/ou segregação de carbono. Essa “pureza” química dos contornos de grãos é a responsável por uma maior atividade dos átomos de ferro nesses locais.

Com relação ao fósforo, os seus efeitos em retardar a cinética de formação de ligas Fe-Zn em revestimentos *galvannealed*, e/ou provocar o deslocamento em revestimentos “GI”, são amplamente conhecidos. Contudo, há desacordo quanto ao mecanismo que provoca esses efeitos. Muitos autores (NISHIMOTO *et al.*, 1986, LEPRÊTRE e MANTAIGNE, 1998, e JORDAN, 1997a, aceitam que o fósforo ao segregar nos contornos de grãos da ferrita, dificulta a interdifusão de zinco e Fe.

Experiências no sentido de comprovar essas hipóteses foram realizadas por Jordan *et al.*, 1997b, implantando íons de fósforo na superfície de um aço carbono comum. Verificaram que nesses aços com P, a composição da camada inibidora não variou, nem mesmo em função do teor de alumínio do pote de zinco. Essa constatação de que o fósforo segregado na superfície do substrato não influencia a formação das ligas Fe-Al-Zn, levaram os autores a postularem que o efeito do fósforo nos contornos de grãos deve ser o principal controlador da cinética de nucleação e crescimento das fases Fe-Zn, por retardar a difusão do zinco ao longo dos contornos.

Em oposição a Jordan *et al.*, 1997b, Guttmann *et al.*, 1994, sugeriram que o fósforo se solubiliza na camada líquida de revestimento ao mesmo tempo que o ferro. Em razão da baixa solubilidade do fósforo no  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , é segregado nos contornos de grãos da camada de inibição durante sua formação. Uma vez segregado nesses locais, o fósforo pode frear a difusão de zinco e retardar a ruptura da camada de inibição, em particular ao longo das interfaces desorientadas entre o  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  e os óxidos superficiais.

Esses autores propuseram, ainda, a existência de um efeito sinérgico entre o fósforo e o alumínio do banho. Afirmaram que o efeito do fósforo em retardar a formação das

ligas Fe-Zn diminui à medida que se reduz a concentração de alumínio no pote, conforme mostrado na figura 3.49.

Já Lin *et al.*, 1995b, sugeriram um mecanismo alternativo, no qual o fósforo retarda a cinética de galvanização por segregar na superfície da camada de inibição (evitando a sua dissolução), e alterar a energia superficial na interface com o revestimento. Comparando-se substratos de aços IF com e sem P, eles relataram que no primeiro (IF-Ti/P) a formação da fase  $\Gamma_1$  na interface revestimento/substrato ocorre quase que imediatamente, ainda durante a imersão da tira no pote de Zn. Já nos aços sem P, a fase  $\Gamma_1$  foi retardada, formando-se apenas durante o tratamento térmico. Acredita-se que a fase  $\Gamma_1$  seja a responsável pelo atraso na transferência dos átomos de ferro para o banho de zinco, isto é, agiria como uma barreira efetiva, similar ao comportamento atribuído à camada intermetálica Fe-Al.

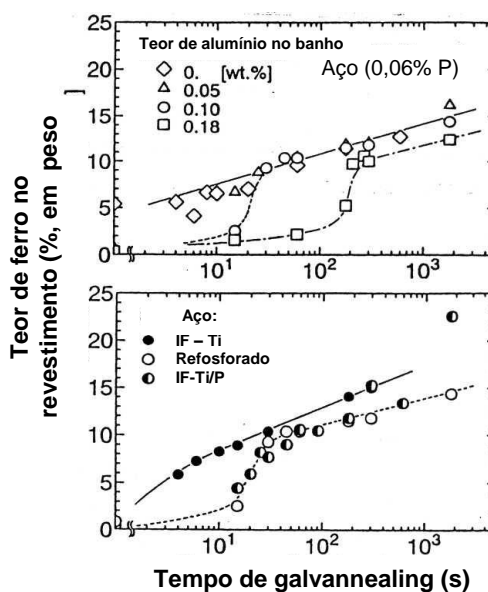


FIGURA 3.49: Efeitos dos teores de fósforo do aço e do alumínio do banho na reação de galvanização (GUTTMANN, 1995).

O fósforo no aço parece promover a formação da fase  $\Gamma_1$  ou retardar a formação de fase  $\Gamma$ . Embora restrinja a formação de fase  $\Gamma_1$  torna o teor de ferro na fase  $\delta$  no aço IF refosforado (IF-P) maior do que em aços IF. Isso indica que a difusão em aços IF refosforados pode ser maior do que nos aços IF. Portanto, o atraso na formação das

fases Fe-Zn se deve menos à segregação de fósforo nos contornos de grãos do substrato, e mais à segregação do fósforo na superfície do substrato, que promove a nucleação da fase  $\Gamma_1$ , prevenindo a formação da fase  $\Gamma$ .

Leprêtre *et al.*, 1998, mostraram que a quantidade de *outbursts* diminui com o aumento do teor de fósforo no aço, e que antes deles se formarem, surgem os primeiros cristais de fase  $\delta$ , claramente percebidos pelo formato facetado hexagonal, dissociados dos contornos de grãos do substrato (figura 3.50). Uma vez formados, essa camada de fase  $\delta$  passa a exercer a função de inibição à formação dos demais compostos intermetálicos Fe-Zn, reduzindo a formação de *outbursts*. No caso de aços contendo altas concentrações de P, não existem condições para a nucleação da fase  $\Gamma$ , porque a interface  $\delta$ /substrato está em equilíbrio com qualquer concentração de Zn.

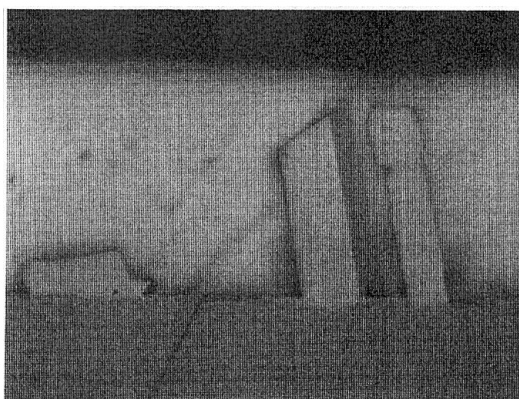


FIGURA 3.50: Cristais da fase  $\delta$  nucleados na superfície do substrato de aços IF-P. (LEPRÊTRE *et al.*, 1998).

### 3.6.2. Efeito da Microestrutura e da Textura Cristalográfica do Substrato na Formação do Revestimento *Galvannealed*

É reportada na literatura a existência de uma relação de orientação entre as texturas cristalográficas do substrato e do revestimento galvanizado a quente. Segundo Adachi *et al.*, 1992, as fases Fe-Zn se formam preferencialmente sobre os grãos ferríticos orientados segundo o plano (101), em detrimento das outras orientações, principalmente os planos (111), (113) e (313).

Contribuindo com essa informação, Nakamori *et al.*, 1995, complementaram que as reações de formação das ligas Fe-Zn, que formam as depressões na superfície do substrato, são retardadas nos grãos com orientação (111). Ou seja, a dissolução do ferro e, conseqüentemente, as reações de *outburst* para formação do revestimento *galvannealed*, são atrasadas nos grãos com orientação (111).

A figura 3.51 ilustra o exposto acima. Nota-se que em revestimentos com baixas concentrações de alumínio (à esquerda da figura 3.51), a dissolução do substrato foi menos intensa nos grãos com orientação (111). Nas demais orientações (001) e (101), essa dissolução foi mais intensa, produzindo maiores depressões no substrato. Nos revestimentos com altas concentrações de alumínio (à direita da figura 3.52), a maior estabilidade do composto intermetálico  $Fe_2Al_5$  sobre os grãos de ferrita com orientação (111), além de mantê-los com características físicas próximas das originais (antes do processo de galvanização), produz na superfície do revestimento baixos relevos, conhecidos como “crateras”.

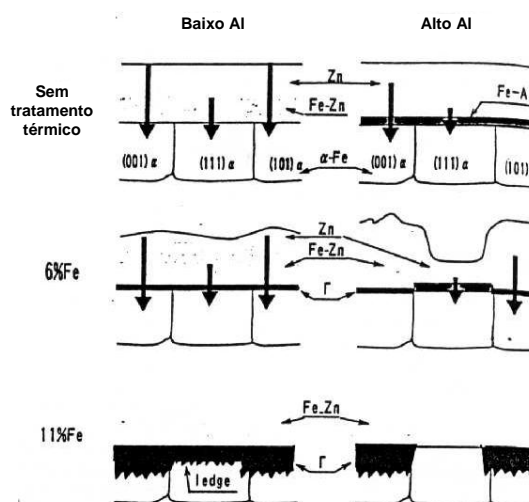


FIGURA 3.51: Representação esquemática do efeito da orientação cristalográfica do substrato sobre as formações da camada inibidora e das ligas Fe-Zn nos revestimentos galvanizados a quente (NAKAMORI *et al.*, 1995).

Essas relações de orientações entre o substrato e o revestimento também foram caracterizadas por Lin e Meshii, 1994. Várias relações entre a fase  $\Gamma$  e o substrato foram observadas. As relações mais frequentemente observadas por esses autores

foram  $[\bar{1}11]_{\Gamma} // [\bar{1}12]_{\text{Fe-}\alpha}$  e  $(330)_{\Gamma} // (110)_{\text{Fe-}\alpha}$ , para aços IF-Ti/Nb,  $[100]_{\Gamma} // [130]_{\text{Fe-}\alpha}$  e  $(013)_{\Gamma} // (001)_{\text{Fe-}\alpha}$ , para aços baixo carbono. Para aços IF-P a relação mais frequente foi encontrada entre a fase  $\Gamma_1$  e o aço, estabelecida como  $[\bar{1}12]_{\Gamma_1} // [57\bar{3}]_{\text{Fe-}\alpha}$  e  $(1\bar{5}3)_{\Gamma_1} // (2\bar{1}1)_{\text{Fe-}\alpha}$ .

Microestruturas mais refinadas são mais reativas, pelo fato da nucleação das fases inibidoras iniciar-se nos contornos de grãos do aço (JORDAN *et al.*, 1997). Ou seja, a taxa de formação dessas fases é maior nos aços com menor tamanho de grão. Entretanto, uma vez formada, o aumento do tamanho de grão do substrato estabiliza a camada inibidora, por retardar a difusão dos elementos como ferro e zinco por ela.

A reatividade do substrato dependerá, também, da capacidade de segregação dos elementos nos contornos de grãos do substrato. Contornos de grãos mais limpos não produzem barreiras à difusão do zinco e do ferro, enquanto contornos segregados reduzirão a atividade desses sítios, diminuindo os *outbursts* e a dissolução da camada inibidora.

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesse ítem serão discutidos os aspectos relativos aos materiais e ensaios que foram utilizados para se determinar o efeito das condições de tratamento térmico na formação do revestimento *galvannealed* formado sobre aços de alta resistência contendo fósforo e boro, com características de *bake hardenability*. Basicamente, a metodologia experimental compreendeu duas etapas principais: a de simulação dos processos de galvanização e de tratamento térmico de *galvannealing*, e a de caracterização dos revestimentos produzidos nessas simulações.

### 4.1. Material Utilizado

Para a realização dos trabalhos experimentais foi amostrado, em escala industrial na condição laminado a frio, um aço de concepção ultrabaixo carbono com características de *bake hardenability*, contendo fósforo e boro, cuja composição química básica é mostrada na tabela 4.1. Esse aço foi escolhido por possuir baixa reatividade (menor dissolução de ferro do substrato para formação do revestimento, comparativamente à outras qualidades de aços IF) e, em decorrência disso, ser bastante susceptível às variações dos ciclos de tratamentos térmicos. Essa menor reatividade, obtida pelas presenças de fósforo e de boro no aço, retarda o desenvolvimento dos compostos intermetálicos Fe-Zn, contribuindo para uma melhor percepção dos fenômenos envolvidos na sua formação.

TABELA 4.1: Composição química básica do aço estudado.

Aço	Composição Química (% em massa)								
	C	Mn	Si	P	Al	Ti	Nb	B	N
<b>Aço P/B</b>	0,0020	0,65	0,010	0,050	0,050	<0,005	0,005	0,0010	0,0025

## 4.2. Ensaio Realizados

Os ensaios consistiram em simulações do processo de galvanização a quente, em escala de laboratório, em um equipamento Iwatani modelo EU AV, variando-se as condições do tratamento térmico de *galvannealing*. Esse tipo de equipamento é o único capaz de realizar tal tipo de experimento, e que simula com fidedignidade o processamento industrial. Vale destacar que todas as demais condições de processamento anteriores ao tratamento de *galvannealing*, tais como os ciclos de recozimento do aço, a composição da atmosfera dos fornos da CGL e as condições no pote de zinco e no jato de nitrogênio foram mantidas constantes, conforme mostradas na tabela 4.2.

TABELA 4.2: Condições de processamento praticadas até a saída do pote de Zn.

ETAPA	PARÂMETRO	
AQUECIMENTO	Taxa média	10°C/s
ENCHARQUE	Temperatura	780°C
	Tempo	70 s
RESFRIAMENTO	Taxa média	5°C/s
POTE DE ZN	Concentração de alumínio	0,10%
	Temperatura do banho	460°C
	Tempo de imersão	3 s
ATMOSFERA DOS FORNOS	Composição química	95% N <sub>2</sub> ; 5% H <sub>2</sub>
	Ponto de orvalho	-45°C
CAMADA DE REVESTIMENTO	Espessura	10 μm (em cada face)

O Simulador do Processo de Galvanização a Quente (HDPS - Hot Dip Process Simulator), mostrado esquematicamente na figura 4.1, possibilitou uma ótima reprodutibilidade do processo industrial. Basicamente, o equipamento possui duas câmaras, superior e inferior, separadas por um sistema de válvula gaveta com bomba de vácuo. Na câmara superior ficam os compartimentos de carregamento e de resfriamento dos corpos de prova, e os sistemas de aquecimento por radiação infravermelho e por indução.

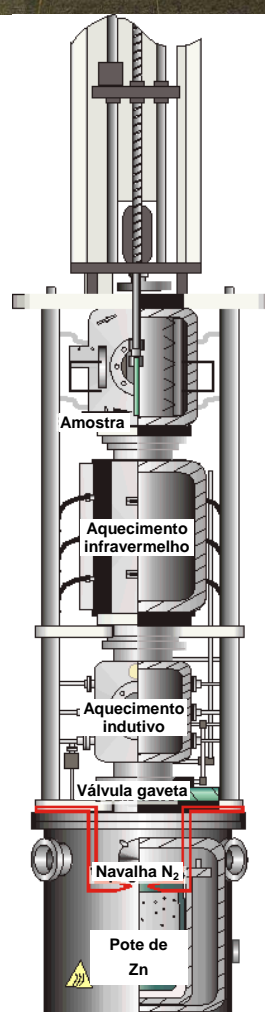


FIGURA 4.1: Simulador de Galvanização a Quente Iwatani modelo EU AV.

O processo de galvanização das amostras ocorre na câmara inferior. É nessa câmara que estão o pote com zinco líquido, um sistema automático de remoção de *dross* (partículas Fe-Al/Zn precipitadas no banho quando as concentrações de ferro e/ou alumínio excedem o limite de solubilidade no zinco) região de imersão da amostra, e a navalha de nitrogênio. A estação de preparação do banho de zinco inclui cadinho de grafite de 30 kg, resistência elétrica Kanthal (a temperatura alcança até 850°C, com um controle de  $\pm 2^\circ\text{C}$ ), e jaqueta refrigerada a água. O controle da composição química do banho é feita através de adições controladas de zinco e alumínio. A amostra é imersa no pote até uma profundidade máxima de 170 mm, direcionada por rolos guias, posicionados acima do pote. Na mesma estrutura desses rolos está a faca de nitrogênio, que tem por objetivo ajustar a espessura/massa da camada galvanizada (15 a 200 g/m<sup>2</sup> em cada face). Os ajustes são realizados através de controles da distância à amostra (ajustável entre 5 e 25 mm), da vazão e temperatura de nitrogênio (até 500 l/min, aquecido até 400°C), do ângulo da “navalha” de nitrogênio ( $\pm 10^\circ$ ) e da abertura do bico (0 a 2 mm).

A separação entre as câmaras superior e inferior é feita por um sistema de válvula gaveta. Essa válvula permite que as atmosferas dessas duas câmaras sejam controladas independentemente (composição e vazão dos gases e ponto de orvalho) para o recozimento e a galvanização. A atmosfera da câmara superior pode ser controlada com relação a sua composição (desde 100% de nitrogênio até 100% de hidrogênio), e ponto de orvalho ( $-60^\circ\text{C}$  a  $+30^\circ\text{C}$ ). Na câmara inferior também é possível controlar o ponto de orvalho entre  $-60^\circ\text{C}$  a  $+30^\circ\text{C}$ .

As simulações iniciam-se com a colocação do corpo de prova (CP), devidamente limpo e desengraxado, no compartimento de carregamento de amostras. Nessa câmara, o corpo de prova, cujas dimensões são 220,0 mm de comprimento, 120,0 mm de largura e espessuras que variam entre 0,3 mm e 3,2 mm, é fixado por um de seus lados a uma haste com sistema de movimentação, que possibilita um perfeito controle de oscilação da amostra (tanto da frequência quanto da amplitude), e uma elevada velocidade de transferência pelas diferentes partes do equipamento (velocidade de 0,1 m/s a 1,5 m/s). A esse CP é soldado um termopar tipo K/PT100/1000. O esquema de soldagem do termopar, e o de fixação do CP à haste, é mostrado na figura 4.2.

O sistema de resfriamento, localizado no mesmo compartimento de carregamento das amostras, é projetado com duas placas paralelas, com furos, entre as quais o CP fica posicionado, que produzem uma homogeneidade térmica satisfatória. O resfriamento é controlado através da frequência e amplitude de oscilação do CP entre as placas (na direção vertical), e pela vazão, pressão e tipo de gás utilizado ( $N_2$ , Ar ou He). Não se utiliza água para esse resfriamento da amostra, e são obtidas taxas de até  $120^\circ\text{C/s}$ , dependendo do gás utilizado.

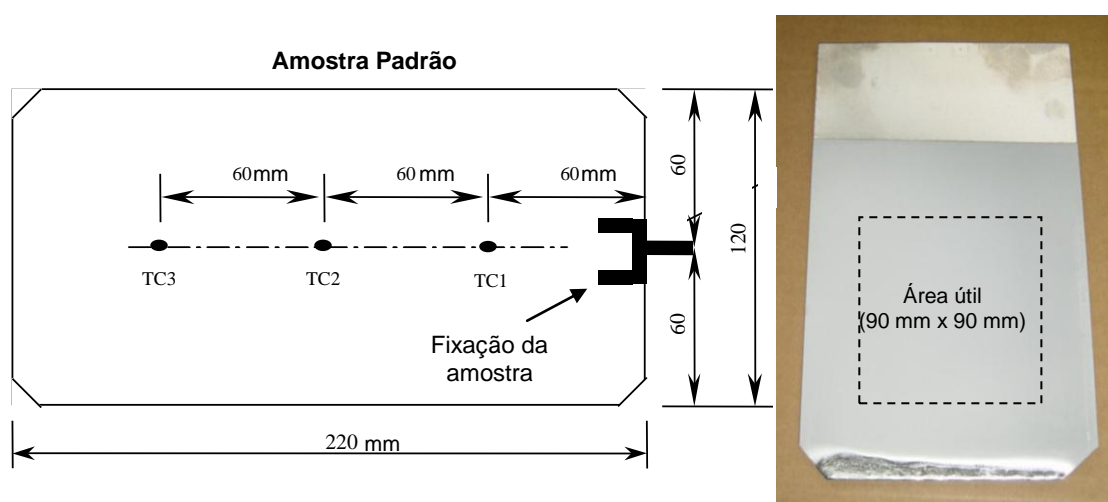


FIGURA 4.2: Desenho esquemático do corpo de prova utilizado no equipamento HDPS, com detalhes do local de soldagem dos termopares.

O forno de aquecimento infravermelho fica posicionado abaixo do sistema de resfriamento, e possui 3 zonas, totalizando 54 kW de potência. A taxa máxima de aquecimento é de  $35^\circ\text{C/s}$ . Durante o encharque é possível alcançar temperaturas de até  $1125^\circ\text{C}$  (por 60 s) e a diferença de temperatura na área útil do corpo de prova (figura 4.2) é de  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

O aquecimento indutivo é utilizado apenas quando se processa revestimentos *galvannealed*. Esse sistema, que utiliza um indutor térmico STATITRON, 50 kW, 50–200 kHz (ajustável), permite a obtenção de taxas de aquecimento de até  $180^\circ\text{C/s}$ , alcançando temperaturas de até  $760^\circ\text{C}$ . A uniformidade de temperatura no encharque desse tratamento é de  $\pm 5^\circ\text{C}$ , dentro da área útil no corpo de prova (90 mm x 90 mm).

As simulações dos ciclos térmicos de *galvannealing* foram realizadas com o objetivo de se avaliar a nucleação e o crescimento dos compostos intermetálicos Fe-Zn durante a formação do revestimento *galvannealed*, associando os fenômenos envolvidos no crescimento das fases Fe-Zn aos aportes térmicos durante os ciclos de tratamentos praticados. Em função disso, os ciclos de *galvannealing* foram simulados com uma etapa de “resfriamento lento” (chamado de encharque) após o aquecimento indutivo. Esses ciclos foram determinados pela similaridade com o processamento industrial, levando-se em consideração o peso de camada do revestimento, a composição química da solução de zinco no pote, as dimensões do material e a velocidade da linha, embora não tenham ficado restritos ao mesmo.

Além da condição inicial do revestimento, analisada a partir de uma amostra retirada no pote de zinco, foram estudados 3 ciclos, denominados AT (alta temperatura no aquecimento indutivo, 580°C), MT (média temperatura, 545°C) e BT (baixa temperatura, 530°C), todos com uma taxa média de resfriamento de 4,5°C/s na etapa de encharque, posterior ao aquecimento indutivo. Em todos eles, além dos ciclos completos de *galvannealing* (amostras AT-T, MT-T e BT-T, representadas na figura 4.3) foram realizadas, também, interrupções do tratamento ao longo da etapa de encharque, através de resfriamentos bruscos das amostras até a temperatura ambiente, com gás He, à taxas de 120°C/s. O objetivo dessas interrupções, cujas condições experimentais são mostradas na figura 4.4, é determinar a microestrutura do revestimento, a partir de uma determinada condição desejada, de forma a se avaliar a evolução das características do revestimento. Na tabela 4.3 são apresentados os parâmetros utilizados nesses ciclos (temperatura no aquecimento indutivo, temperatura, tempo e taxa de resfriamento nas diferentes etapas do tratamento de *galvannealing*), incluindo-se a amostra do pote, as com interrupções na etapa de encharque e as completamente processadas.

Com relação à identificação das amostras as duas primeiras letras dos códigos indicam a temperatura do aquecimento indutivo, sendo AT, MT e BT. Os números posteriores significam a temperatura e o tempo nos quais foram feitas as interrupções dos ciclos durante a etapa de encharque. Por exemplo, a amostra AT-580/0,0 foi obtida imediatamente após a passagem pelo aquecimento a 580°C. Já a amostra AT-548/6,6 foi obtida aos 6,6 s de tratamento, já com a temperatura de 548°C. A letra T ao final do código significa ser a amostra completamente processada, ou seja, ser submetida às etapas posteriores à de encharque (tabela 4.3), até alcançar 25°C.

Vale destacar que por se tratarem de ciclos interrompidos com resfriamento brusco (taxas de até 120°C/s), o tempo total de processamento foi muito próximo ao praticado até o encharque. Reforçando que, como a cada incremento de tempo as amostras foram submetidas à mesma condição de resfriamento, não há perda significativa para o estudo de evolução microestrutural do revestimento.

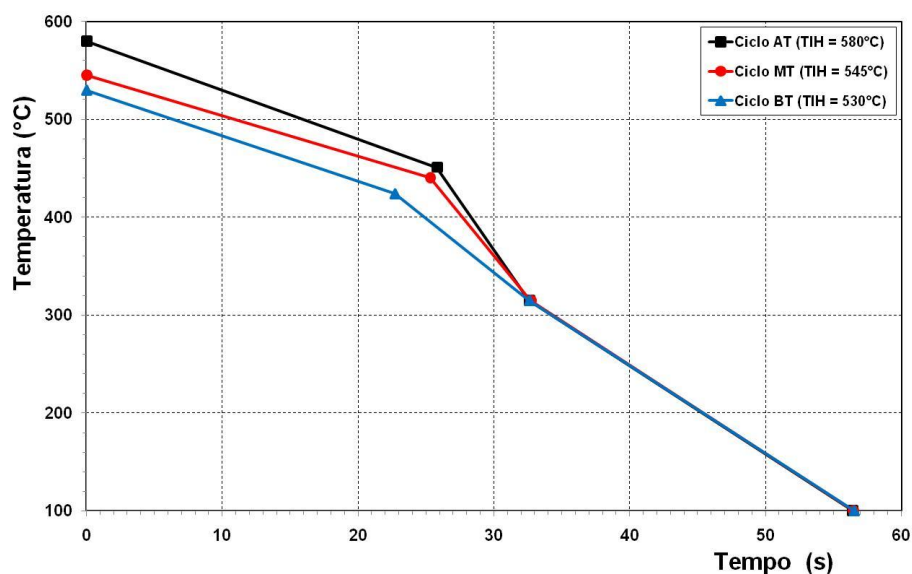


FIGURA 4.3: Ciclos de *galvannealing* das amostras completamente processadas.

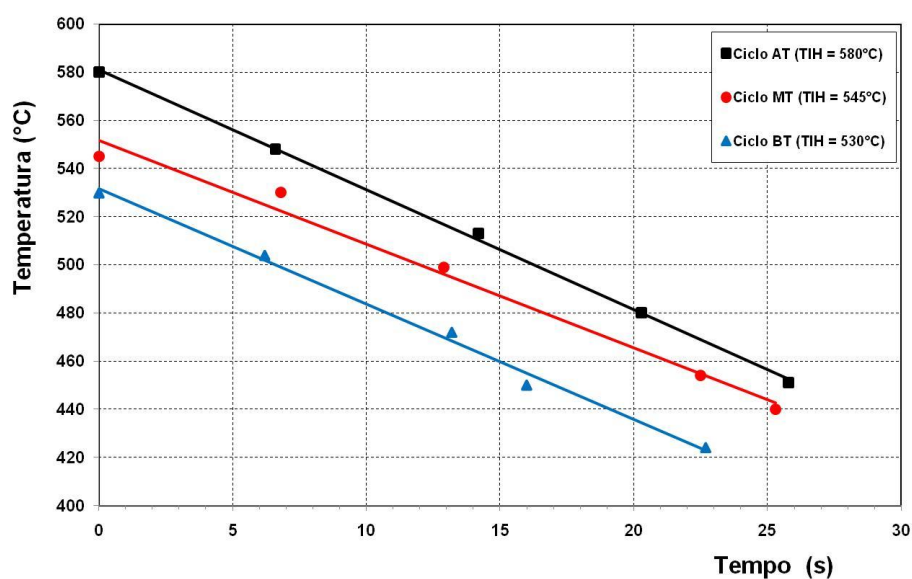


FIGURA 4.4: Condições (temperatura e tempo) a partir das quais foram realizadas as interrupções dos ciclos de *galvannealing*.

TABELA 4.3: Parâmetros utilizados nas simulações dos ciclos térmicos de *galvannealing*.

Ciclo – Temperatura aquecimento indutivo (°C)	Amostra	Primeiro resfriamento			Segundo resfriamento			Terceiro resfriamento	
		Temperatura (°C)	Taxa resfriamento (°C/s)	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Taxa resfriamento (°C/s)	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
AT – 580°C	AT-580/0,0	580,0							
	AT-548/6,6	548,0	4,8	6,6					
	AT-513/14,2	513,0	5,0	14,2					
	AT-480/20,3	480,0	5,0	20,3					
	AT-451/25,8	451,0	5,0	25,8					
	AT-T	580,0	4,8	26,0	315,0	20,6	6,8	100,0	23,8
MT – 545°C	MT-545/0,0	545,0							
	MT-530/6,8	530,0	4,4	6,8					
	MT-499/12,9	499,0	4,4	12,9					
	MT-454/22,5	454,0	4,5	22,5					
	MT-440/25,3	440,0	4,4	25,3					
	MT-T	545,0	4,5	25,2	315,0	16,3	7,4	100,0	23,8
BT – 530°C	BT-530/0,0	530,0							
	BT-504/6,2	504,0	4,4	6,2					
	BT-472/13,2	472,0	4,7	13,2					
	BT-450/16,0	450,0	4,7	16,0					
	BT-424/22,7	424,0	4,8	22,7					
	BT-T	530,0	4,5	25,5	315,0	15,6	6,4	100,0	23,9
POTE	POTE	460,0							

### 4.3. Análises Realizadas

Para caracterização dos revestimentos produzidos através das simulações no simulador de galvanização a quente foram realizadas análises através das técnicas descritas a seguir.

- Espectrometria de emissão ótica por plasma: foram realizadas análises de composição química dos revestimentos, especificamente de ferro, alumínio e zinco, em todas as amostras produzidas através das simulações, incluindo: (i) a amostra sem tratamento térmico (POTE); (ii) as imediatamente após o aquecimento indutivo; (iii) as que sofreram interrupções durante a etapa de resfriamento lento, e (iv) as que foram submetidas aos ciclos completos (completamente processadas). Foi possível determinar, para cada ciclo térmico, a evolução da composição química ao longo de todo o tratamento, e a faixa de concentração de ferro, associada à formação das fases Fe-Zn, ideal para se obter um revestimento GA de boa qualidade. A camada galvanizada foi removida com ácido clorídrico 1:1 com adição de 13,5 g/L de hexametilenotetramina ( $C_6H_{12}N_4$ ), e a solução analisada por espectrometria de emissão ótica por plasma, com o auxílio do Spectroflame Modula da Spectro GMBH.

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV): essa técnica aplicada em todas as amostras produzidas, bem como o EDS (espectrômetro por dispersão de energia), permitiu caracterizar aspectos morfológicos, estruturas metalográficas e composições químicas dos revestimentos produzidos e, também, das fases que os compõem. Para tal, foram realizadas análises nas seções transversais de todas as amostras, após terem sido atacadas para revelar a microestrutura do revestimento. Foram realizadas, também, análises nas seções transversais dos revestimentos após remoções parciais da camada galvanizada, por dissolução eletroquímica. As dissoluções eletroquímicas foram interrompidas em vários níveis de profundidade do revestimento, o que permitiu caracterizar morfológica e quimicamente as fases presentes ao longo de toda a espessura da camada de revestimento, detalhando aspectos desde a nucleação no pote até a completa transformação. Utilizou-se nessa avaliação o microscópio eletrônico de varredura, modelo EV050, da Zeiss, acoplado a espectrômetro por dispersão de energia (EDS), modelo INCA350, da Oxford Instruments.

Os elementos ferro e alumínio foram quantificados ao longo das espessuras dos revestimentos, através da técnica *Line scan*. Para esse tipo de análise a técnica

adotada foi a de realizar três sequências de medições (a cada 0,5  $\mu\text{m}$  ao longo da espessura, desde a superfície do revestimento até a interface com o substrato), cada uma dessas sequências em diferentes regiões da amostra, sendo essas não atacadas para revelar as fases Fe-Zn. O objetivo de não conhecer previamente o aspecto dos cristais foi o de obter a concentração média desses elementos (das 3 medições), sem nenhuma possibilidade de escolha da região a ser quantificada na análise por MEV/*Line scan*. A figura 4.5 exemplifica uma sequência de análise onde foram realizadas as medidas em cada uma das amostras.

Ainda utilizando-se a técnica *Line scan*, porém após ataque ácido para revelar a microestruturas dos revestimentos, foram realizadas nas amostras parcialmente transformadas (nas quais a formação dos compostos intermetálicos estava se iniciando, figura 4.6), análises das concentrações de ferro em algumas formações cristalinas Fe-Zn típicas da interface substrato/revestimento.

A análise desses resultados de concentração de ferro, obtidos por *Line scan*, baseada no diagrama de equilíbrio termodinâmico de fases Fe-Zn (obtido com Thermo Calc), permitiu determinar a proporção de cada fase Fe-Zn presente nos revestimentos, seja nas camadas estratificadas ao longo da sua espessura (nas amostras sem ataque ácido), ou especificamente nos compostos intermetálicos (nas amostras atacadas para revelar microestrutura do revestimento). Esses resultados de proporção de fases foram comparados com os obtidos através da análise por difratometria de raios X.

- Difração de elétrons retroespalhados (EBSD): essa técnica contribuiu para se determinar as influências que a microestrutura e a textura cristalográfica do substrato exercem na formação do revestimento. Foi aplicada à amostra do pote e às obtidas nos primeiros instantes de formação do revestimento *galvannealed* (amostras submetidas ao resfriamento brusco na etapa de encharque). O equipamento acoplado ao MEV possui uma câmera NORDLYS IIS, da HKL.

- Espectrometria Auger: essa técnica contribuiu para determinar aspectos morfológicos e quantificar a composição química dos cristais Fe-Zn. As análises foram realizadas após remoção estratificada das camadas de revestimento, por dissoluções eletroquímicas parciais, utilizando-se um equipamento Microlab 310F, da VG Scientific.

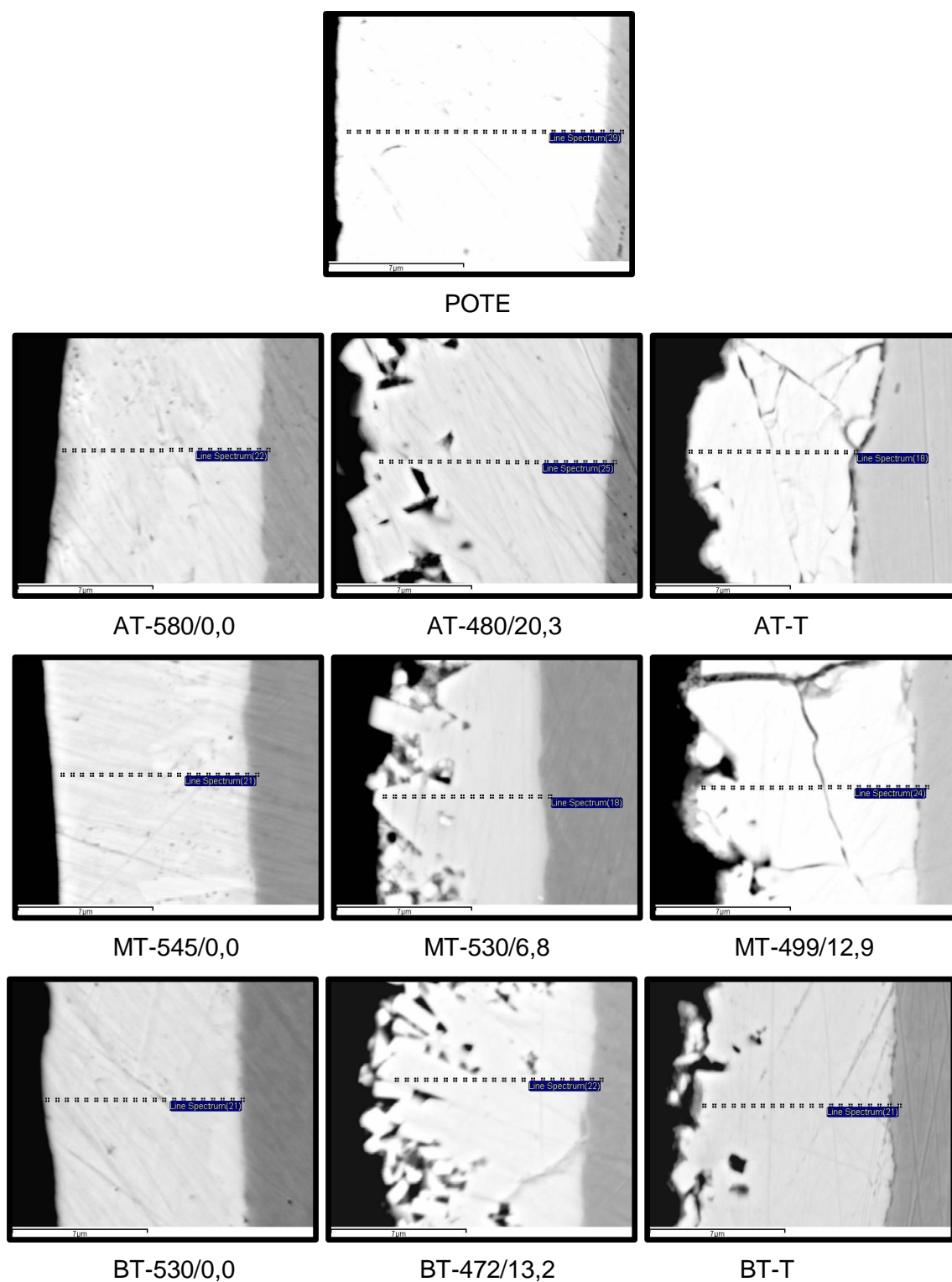


FIGURA 4.5: Micrografias de seção dos revestimentos galvannealed, sem ataque para revelar microestrutura, exemplificando as sequências de análise química realizadas por MEV/Line scan ao longo da espessura dos revestimentos.

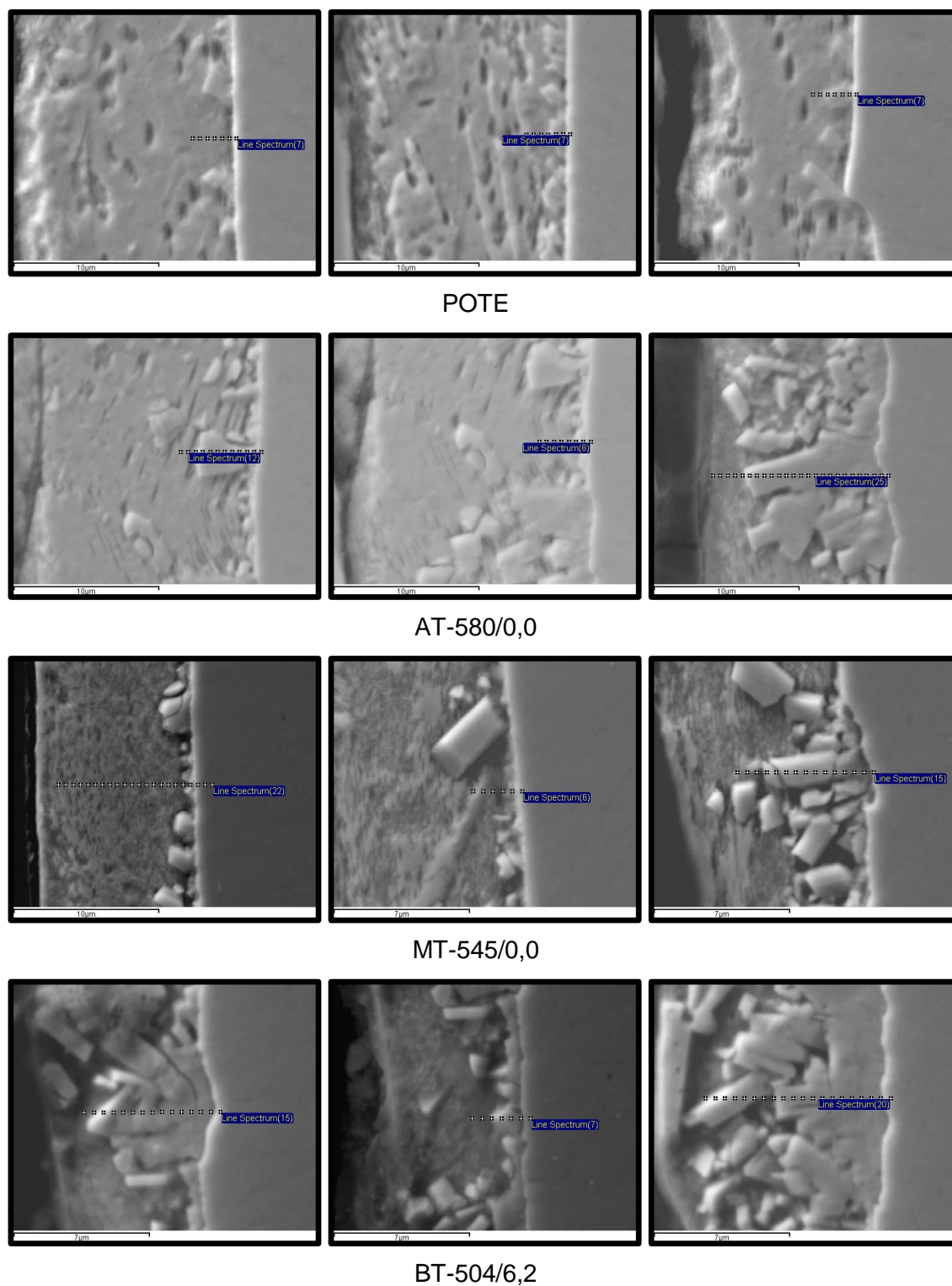


FIGURA 4.6: Micrografias de seção transversal dos revestimentos *galvannealed*, revelando as diferentes formações cristalinas Fe-Zn na interface revestimento/substrato.

- Dissolução eletroquímica da camada de Zn: as dissoluções foram realizadas com uma solução de eletrólito com concentração de 100 g/L de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 200 g/L de NaCl, pH de 4,5, com uma densidade de corrente galvanostática de  $2 \text{ mA/cm}^2$ . O eletrodo de referência foi o de calomelano saturado. Essa técnica contribuiu para a determinação das fases Fe-Zn presentes na camada de revestimento.

- Difractometria raios X: essa técnica, utilizada em todas as amostras, permitiu analisar semiquantitativamente as fases Fe-Zn presentes nos revestimentos. O difratômetro utilizado foi da Rikaku, série Geigerflex, com tubo de cobre, tensão de trabalho de 40 kV, corrente de 20 mA, tempo de contagem de 1 s e com espaçamento de aquisição de dados de  $0,02^\circ$ .

A tabela 4.4 detalha para todas as amostras simuladas as respectivas técnicas de análises utilizadas.

TABELA 4.4: Identificação das amostras utilizadas nas simulações dos ciclos térmicos de *galvannealing* e as respectivas técnicas de análises.

Ciclo	Amostra	Espectrometria de Plasma	Técnica Gravimétrica	Microscopia Eletrônica de Varredura					Espectroscopia Auger	Difratometria de raios X	Dissolução eletroquímica
				Superfície do Revestimento	Seção do Revestimento						
		Composição Química do revestimento	Massa de camada do revestimento		Após dissolução eletroquímica parcial	Sem ataque químico	Com ataque químico para revelar microestrutura				
EDS <i>Line scan</i>	Morfologia			EDS <i>Line scan</i>		EBSD					
POTE	POTE	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
AT	AT-580/0,0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	AT-548/6,6	x	x		x	x		x		x	x
	AT-513/14,2	x	x		x	x				x	x
	AT-480/20,3	x	x		x	x				x	x
	AT-451/25,8	x	x		x	x				x	x
	AT-T	x	x		x	x				x	x
MT	MT-545/0,0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	MT-530/6,8	x	x		x	x	x	x		x	x
	MT-499/12,9	x	x		x	x				x	x
	MT-454/22,5	x	x		x	x				x	x
	MT-440/25,3	x	x		x	x				x	x
	MT-T	x	x		x	x				x	x
BT	BT-530/0,0	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	BT-504/6,2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	BT-472/13,2	x	x		x	x	x	x		x	x
	BT-450/16,0	x	x		x	x				x	x
	BT-424/22,7	x	x		x	x				x	x
	BT-T	x	x		x	x				x	x

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão mostrados os efeitos das condições de tratamento térmico de *galvannealing* nas evoluções microestrutural e química de revestimentos *galvannealed* produzidos sobre aços de alta resistência contendo fósforo e boro, com características de *bake hardenability*. Para isso, serão mostrados os resultados das análises do processo de formação dos compostos intermetálicos Fe-Zn, desde a imersão do aço no pote de zinco, passando por diferentes tratamentos térmicos de *galvannealing*, até o completo processamento do revestimento, utilizando-se diferentes técnicas descritas na metodologia (microscopia eletrônica de varredura-MEV/EDS/*Line scan*, difração de elétrons retroespalhados-EBSD, difração de raios X, dissolução eletroquímica do revestimento, espectrometria Auger e espectrometria de plasma), que associadas, permitiram determinar um modelo de evolução de fases Fe-Zn durante o processo de *galvannealing*.

### 5.1. Caracterização do Revestimento *Galvannealed* após Imersão do Substrato no Pote de Zn

#### 5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

##### Caracterização morfológica do revestimento

Na figura 5.1 é mostrado o aspecto morfológico da seção transversal da camada de revestimento formado sobre aço *bake hardenable*, contendo fósforo e boro, observado via MEV, imediatamente após a imersão do substrato de aço por 3 s, no banho de zinco contendo 0,10% de alumínio.

Percebe-se que já no pote, existe a formação junto à interface com o substrato, de uma fina camada de cristais Fe-Zn (em média 1,5  $\mu\text{m}$  de espessura), bastante heterogênea quanto ao tamanho, quantidade, área de concentração e aspecto morfológico dos cristais. Contudo, não foram notados *outbursts* ou depressões no substrato, que caracterizassem uma forte dissolução de ferro para a formação das fases Fe-Zn.

A percepção dessa camada cristalizada de fases Fe-Zn formada dentro do pote de zinco é relevante por evidenciar a heterogeneidade na formação da camada inibidora,

sua ineficiência de inibição, ou por indicar que a sua ruptura ocorre muito rapidamente, não chegando a afetar a nucleação dos compostos intermetálicos Fe-Zn. Em ambos os casos produz, como consequência, uma grande heterogeneidade dessa camada formada. Contudo, difere de vários autores como McDevitt *et al.*, 1997, Gusak *et al.*, 1992, Morimoto *et al.*, 1997, e Price *et al.*, 1999, dentre outros, que afirmaram a existência de uma camada inibidora, seja constituída por uma liga binária Fe-Al, ou por uma liga ternária Fe-Al-Zn.

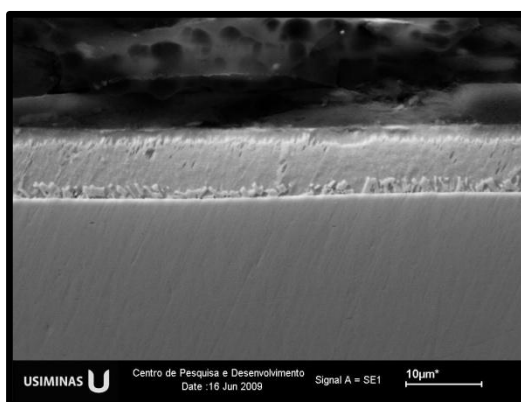


FIGURA 5.1: Micrografia de seção do revestimento formado sobre aço *bake hardenable*, contendo fósforo e boro, obtida via MEV, após a imersão por 3 s em um banho de zinco, contendo 0,10% de alumínio.

### Caracterização química do revestimento através de MEV/EDS/*Line scan*

Na figura 5.2 é mostrado o perfil de concentração média de ferro ao longo da espessura do revestimento produzido após a imersão do aço no pote de zinco (medidas a cada 0,5 µm, a partir da interface com o substrato), via MEV/EDS/*Line scan*. O objetivo dessa técnica é determinar, quantitativamente, a composição química, notadamente do ferro, ao longo de toda a espessura do revestimento. Através dessa análise é possível estimar, baseado em condições termodinâmicas de equilíbrio (*Thermo Calc*), quais as fases Fe-Zn presentes nos revestimentos, a espessura média de cada uma delas e a proporção entre elas.

Vale enfatizar, já destacado no capítulo de metodologia experimental, que a concentração de ferro foi obtida pela média aritmética de 3 medições, todas realizadas sem ataque para revelar a microestrutura do revestimento (figura 4.5). Esse

procedimento garante que a escolha das regiões do revestimento, para realizar a varredura, seja a mais aleatória possível, sem um prévio conhecimento de suas características químicas e morfológicas.

Através da figura 5.2 percebe-se que a difusão de ferro do substrato para o revestimento já se inicia no pote, e com intensidade relativamente elevada. Próximo à interface com o substrato, até 1,5  $\mu\text{m}$  do aço (camada com cristais, observada pela análise morfológica, figura 5.1), o teor médio de ferro no revestimento varia entre aproximadamente 7,0% e 5,0% (em massa), o que já é suficiente para a formação de fases Fe-Zn. A partir dessa região, a concentração média de ferro diminui gradativamente até alcançar valores próximos a 2,0%, já na fase líquida. Como não existem fases cristalizadas nessa camada do revestimento, conclui-se que normalmente o zinco líquido possui uma concentração de aproximadamente 2,0% de ferro, e antes de se transformar em cristais de Fe-Zn, se satura com até aproximadamente 5,0% de Fe.

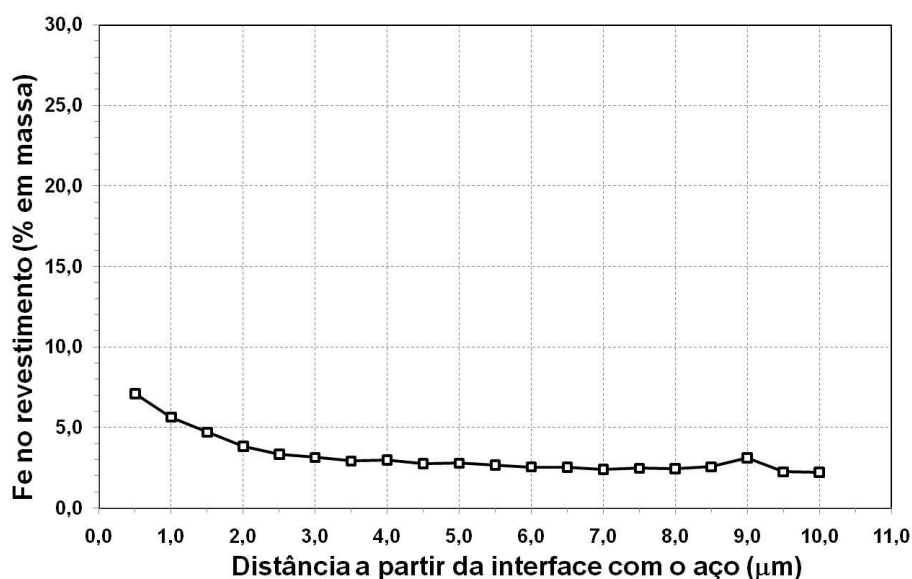
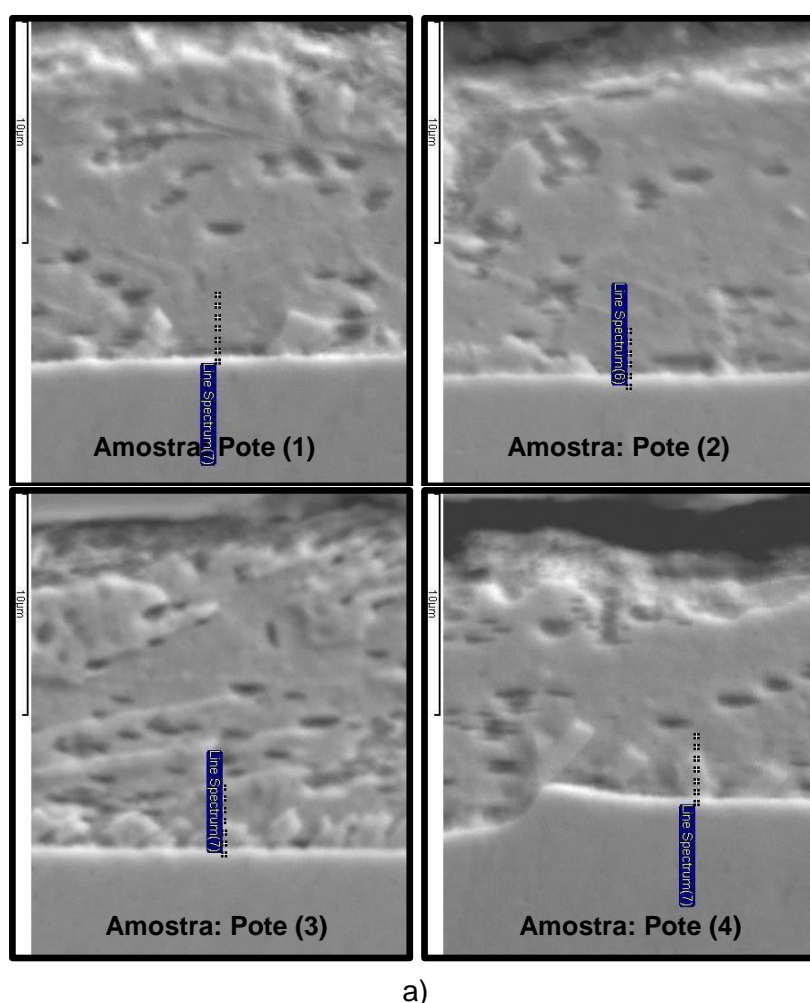


FIGURA 5.2: Perfil de concentração média de ferro ao longo da espessura do revestimento formado sobre aço *bake hardenable*, contendo fósforo e boro, obtido via MEV/EDS/*Line scan*, após a imersão por 3 s em um banho de zinco, contendo 0,10% de alumínio.

Já na figura 5.3 são mostrados resultados semelhantes aos observados na figura 5.2, porém após o ataque do revestimento para revelar a microestrutura. São mostrados perfis de concentração de ferro ao longo das diferentes formações cristalinas Fe-Zn, observadas em regiões distintas da superfície do aço, realçando a heterogeneidade existente nessa região, principalmente nos primeiros estágios de formação do revestimento. Esse procedimento tem como objetivo caracterizar quimicamente as diferentes formações de cristais ao longo da interface revestimento/substrato.



a)

FIGURA 5.3: Análise via MEV/EDS/Line scan de diferentes formações cristalinas Fe-Zn, em regiões distintas da interface revestimento/substrato, após a imersão do aço *bake hardenable* por 3 s em um banho de zinco, contendo 0,10% de alumínio. a) Micrografias mostrando as regiões analisadas; b) Perfis de concentração de ferro ao longo das diferentes formações Fe-Zn.

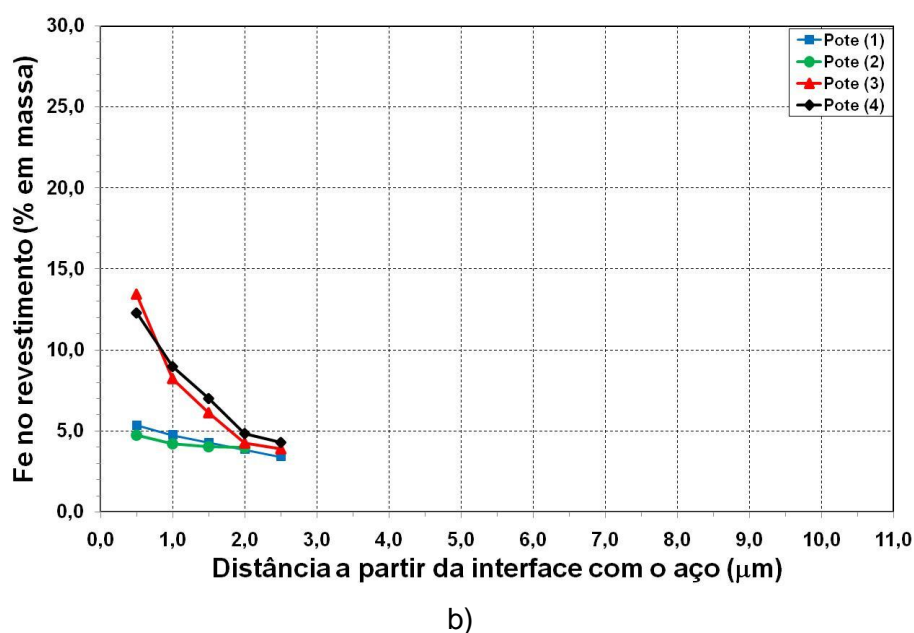


FIGURA 5.3: CONTINUAÇÃO

Percebe-se através da figura 5.3 regiões da interface com e sem a formação de compostos intermetálicos Fe-Zn. Nas que possuem, os cristais são normalmente pequenos (até 2,0  $\mu\text{m}$ ), segmentados (não possuem uma formação compacta), e com aspecto morfológico variado (embora prevaleça a forma de bastonetes), evidenciando as heterogeneidades da interface e do processo de formação do revestimento GA.

Essa heterogeneidade pode ser consequência das características da camada de inibição, postulada por Herteveldt *et al.*, 1998, e por Meshii, 1998, como sendo falha e insuficiente para conter, em determinadas regiões, as difusões de ferro e de Zn.

A análise quantitativa dos teores de ferro, especificamente nessas formações cristalinas, revela concentrações entre 12,0% e 14,0% (em massa), próximas à base (até 0,5  $\mu\text{m}$ ), 8,0% a 9,0% no meio, e entre 6,0% e 7,0% no topo (1,5  $\mu\text{m}$ , a partir da base). Essas constatações indicam que essas formações possuem concentrações variadas ao longo do seu comprimento, se constituindo em aglomerados de pequenos cristais com diferentes fases Fe-Zn.

Analisando-se essas concentrações de ferro correlacionando-as com o diagrama de equilíbrio termodinâmico de fases Fe-Zn (figura 5.4), nota-se que o maior

enriquecimento de ferro na base, em função do seu contato com o substrato de aço, produz nessa camada a formação das fases  $\Gamma$  e  $\delta$ . À medida que se distancia da interface, a menor concentração de ferro, produzida pelo processo difusional e pelo invólucro de zinco líquido a que fica submetido o topo dessas formações, produz a formação de fases menos ricas em ferro, basicamente de fase  $\delta$ , no meio, e de fase  $\zeta$ , na parte superior dessas formações. Portanto, o que se percebe através dessa análise como sendo uma única fase, na realidade é um agrupamento de vários compostos Fe-Zn, originados de um único cristal, que se separara através de interfaces/trincas, em função do enriquecimento diferenciado de ferro ao longo do seu comprimento.

Nas regiões sem formações cristalinas, as concentrações de ferro variam desde valores próximos a 5,0%, na interface com o aço, até aproximadamente 2,0% na fase líquida. Isso confirma que a saturação de ferro no zinco líquido, sem a formação de fases Fe-Zn, pode chegar a valores de aproximadamente 5,0%.

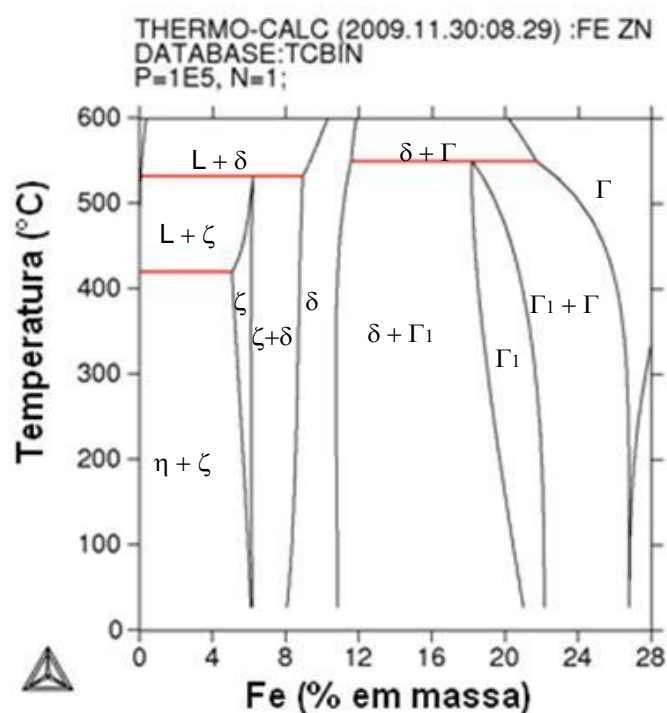


FIGURA 5.4: Detalhe do diagrama de equilíbrio termodinâmico de fases Fe-Zn (até 28,0% de ferro, em massa), obtido através do *Thermo-Calc*.

### 5.1.2. Dissolução Eletroquímica

Na figura 5.5 é mostrada a relação entre o potencial de dissolução eletroquímica do revestimento formado durante a imersão no pote de zinco e o tempo para essa dissolução. A forte inclinação da curva de dissolução eletroquímica entre os potenciais da fase  $\eta$  (entre  $-0,96$  V e  $-0,95$  V) e do aço ( $\sim -0,52$  V), sem a existência de patamares intermediários bem definidos (potenciais eletroquímicos mais constantes com o tempo), mostra a inexistência de uma camada composta substancialmente por uma única fase Fe-Zn. Ou seja, a concentração de ferro reforça a indicação de haver uma mistura de fases Fe-Zn nesse revestimento, sem interface definida entre elas.

A transição entre a região com fase  $\eta$  e a com compostos Fe-Zn é facilmente percebida na figura 5.5 pela elevada inclinação da curva de dissolução, imediatamente após o primeiro patamar (fase  $\eta$ , entre  $-0,96$  V e  $-0,95$  V). Na sequência, a primeira camada com compostos intermetálicos,  $\delta$  e  $\zeta$ , na superfície da região cristalizada do revestimento, foi encontrada entre os potenciais de  $-0,87$  V e  $-0,81$  V. Entre essa camada e o substrato, o potencial eletroquímico se eleva quase que instantaneamente para a faixa de  $-0,70$  V e  $-0,69$  V, indicando a existência de uma pequena região rica em ferro. Vale destacar que essa técnica não nos permite inferir sobre a sequência de formação dos compostos intermetálicos Fe-Zn, mas apenas sobre as fases presentes.

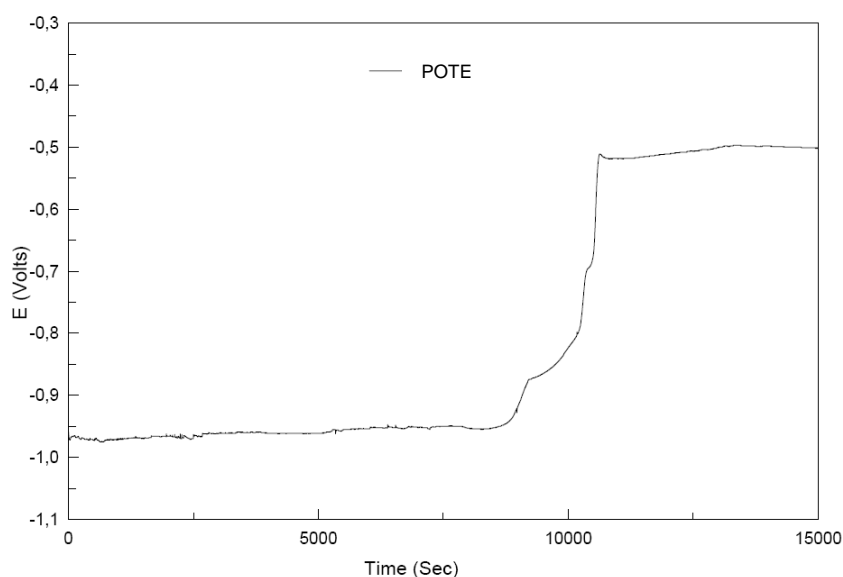


FIGURA 5.5: Curva de dissolução eletroquímica obtida para a aço *bake hardenable*, contendo fósforo e boro, após a imersão por 3 s em um banho de zinco, contendo 0,10% de alumínio.

### 5.1.3. Dissolução Eletroquímica Associada às Técnicas de Espectrometria Auger e Microscopia Eletrônica de Varredura

Na figura 5.6 são mostradas na curva de dissolução eletroquímica do revestimento produzido após imersão do aço BH no pote de zinco, as condições em que os ensaios foram interrompidos, com os respectivos potenciais eletroquímicos e tempos de dissolução. Já na figura 5.7 são mostrados aspectos morfológicos observados através de espectrometria Auger e MEV, nas camadas remanescentes do revestimento, após as dissoluções eletroquímicas parciais realizadas dentro das condições mostradas na figura 5.6.

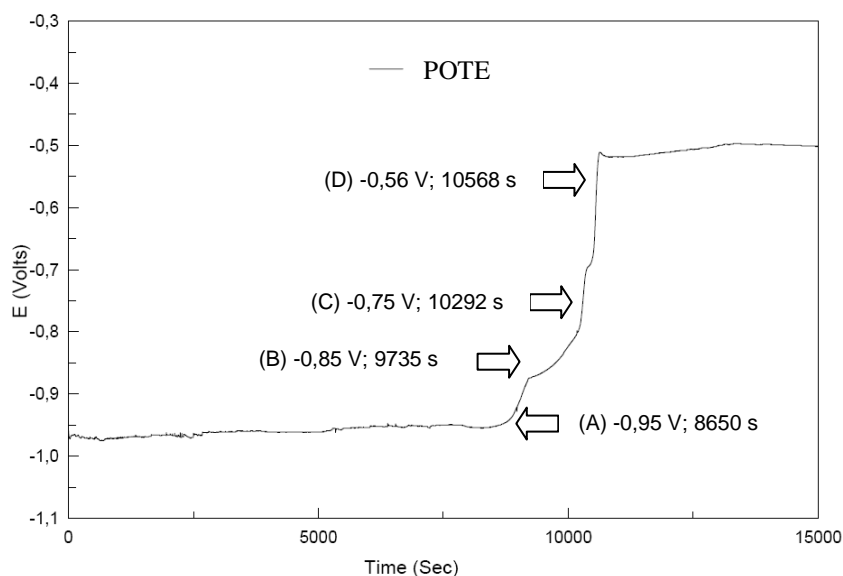
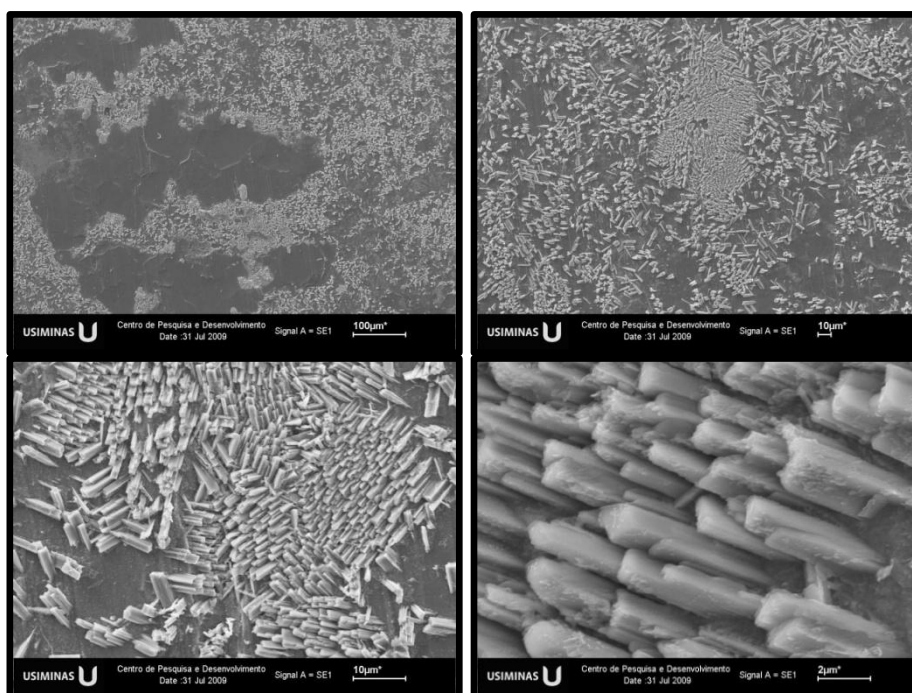
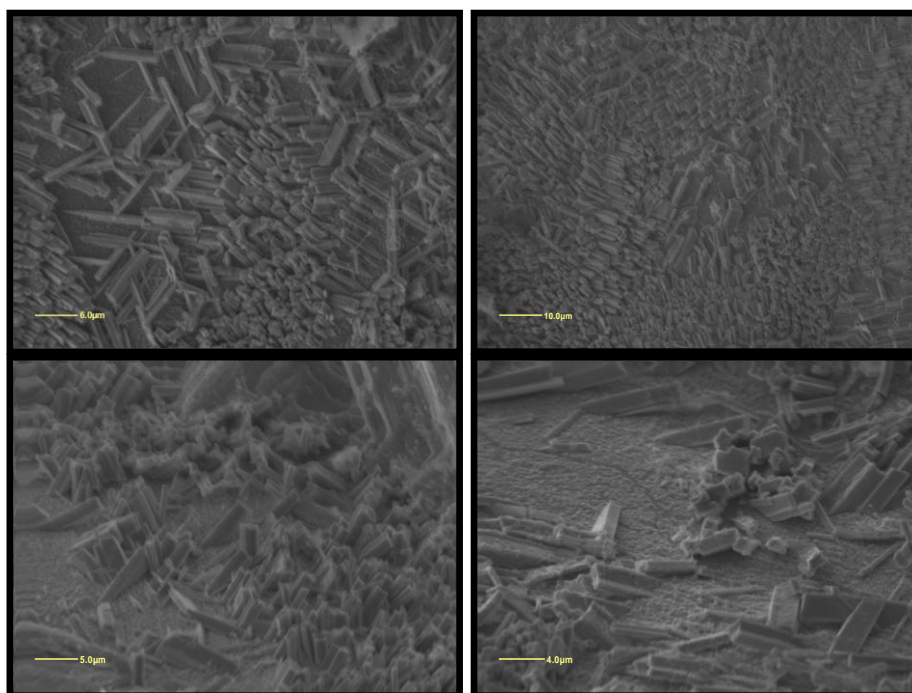


FIGURA 5.6: Curva de dissolução eletroquímica do revestimento produzido após imersão do aço BH-fósforo/boro em um banho de zinco, evidenciando as condições de interrupção dos ensaios.



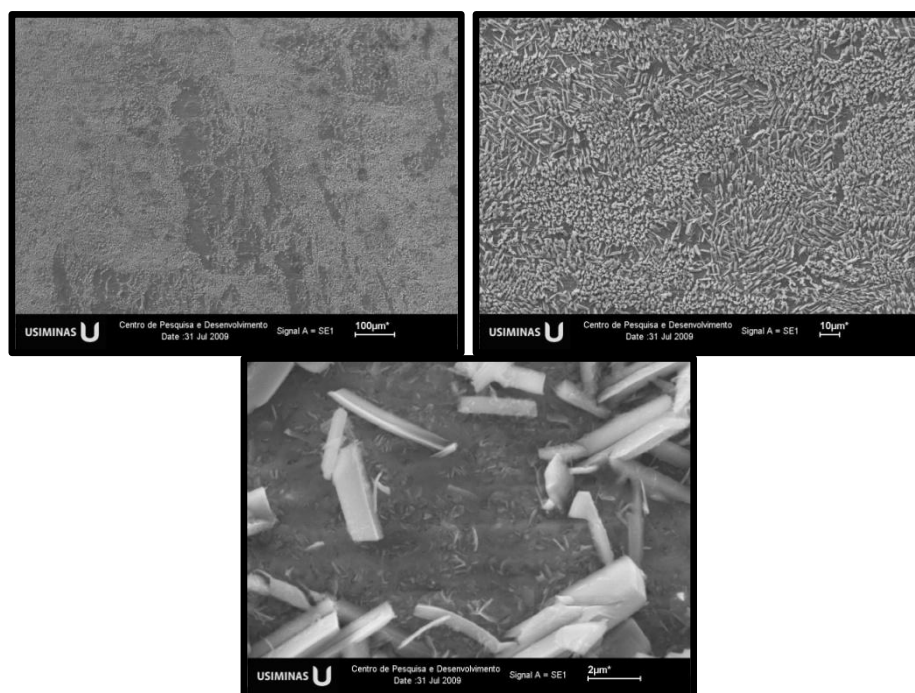
MEV



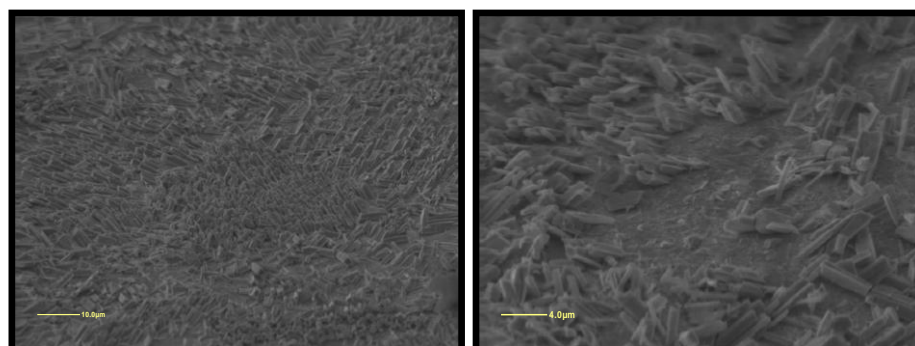
Espectrometria Auger

a) Ponto A (-0,95 V / 8650 s)

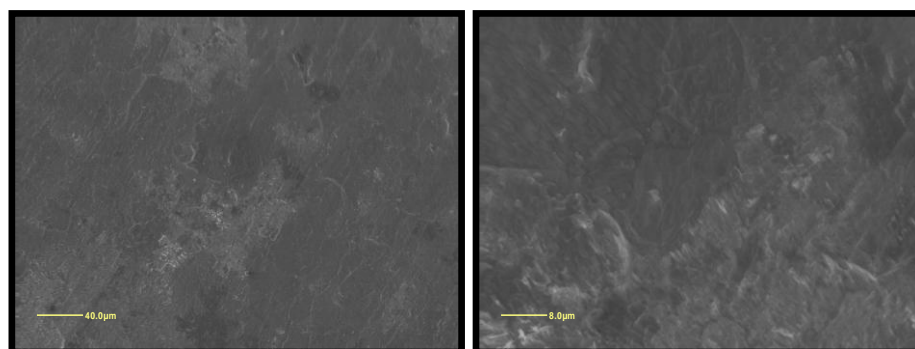
FIGURA 5.7: Aspectos morfológicos observados nas camadas remanescentes do revestimento, após dissoluções eletroquímicas parciais, observados através de MEV e espectrometria Auger.



b) Ponto B (-0,85 V / 9735 s)



c) Ponto C (-0,75 V / 10292 s)



d) Ponto D (-0,56 V / 10568 s)

FIGURA 5.7: CONTINUAÇÃO.

Nota-se pela figura 5.7a que a formação de cristais Fe-Zn não ocorre de forma homogênea sobre toda a superfície do substrato, tanto sob o aspecto da área de cobertura (distribuição), quanto os de forma, orientação e adensamento dos compostos intermetálicos formados.

O primeiro aspecto que confirma essa afirmação é a percepção de regiões sem cristais, logo após a dissolução da camada de zinco puro, ao final do primeiro patamar da curva de dissolução eletroquímica (ponto A na figura 5.6). Essas falhas na formação das fases Fe-Zn (figuras 5.7a a 5.7d), percebidas nas análises por MEV e espectrometria Auger como sendo zinco (fase  $\eta$ ), são originadas por: (i) um atraso na difusão de ferro do substrato, provocado pela estabilização da camada inibidora, que não se rompe em algumas regiões da superfície do substrato; (ii) pela nucleação dos compostos intermetálicos Fe-Zn em regiões menos reativas do substrato, que produzem um crescimento menos acelerado das fases; ou (iii) pela formação de óxidos e/ou nitretos na interface aço/revestimento. A intensidade dessas barreiras pode produzir defeitos superficiais no revestimento GA como, por exemplo, falhas de revestimentos ou crateras.

Nas regiões com cristais, alguns deles se formam em colônias, bastante adensadas, com uma estrutura de sub colônias (aparentemente com regiões que se assemelham à contornos), e cada uma delas com uma orientação preferencial. Outros cristais se formam mais espalhados, bastante dispersos, sem uma orientação preferencial. Comum entre os cristais dessas duas regiões apenas o aspecto morfológico, normalmente com formato acicular, de bastonetes.

Essas características contribuem para o postulado por Adachi *et al.*, 1992, que reportaram a existência de uma relação de orientação entre as texturas cristalográficas do substrato e do revestimento *galvannealed*.

Análises quantitativas das concentrações de ferro ao longo do comprimento desses cristais, através de MEV/EDS, mostraram se tratar da fase  $\zeta$  na região do topo (em média 6,0% de ferro) e de fase  $\delta$  na base (em média 10,0% de Fe).

Na camada imediatamente abaixo, obtida com o prosseguimento da dissolução eletroquímica em direção do substrato até o ponto B da figura 5.6 (potencial de  $-0,85$  V e tempo de 9735 s), embora o aspecto de bastões prevaleça na maior parte dos cristais, surgem compostos Fe-Zn com outras formas poliédricas. Como a faixa de

potencial eletroquímico dessa camada de revestimento corresponde aos das fases  $\zeta$  e  $\delta$  (Angermayer *et al.*, 1993), confirma-se que as duas fases possuem o mesmo aspecto morfológico, embora possua a fase  $\delta$  uma estrutura cristalina hexagonal. Portanto, o formato de bastões dos cristais das fases  $\zeta$  e  $\delta$  são mantidos, em função do processo de solidificação da camada de revestimento, mesmo com o prosseguimento do processo de enriquecimento do revestimento em ferro e da alteração da estrutura cristalina das fases.

Na amostra obtida com potencial de  $-0,75$  V e tempo de 10292 s (figura 5.7c), embora a maior parte dos cristais esteja na forma de bastões, observam-se muitos cristais com formato hexagonal, formados sobre uma camada plana, lisa e com concentração de alumínio mais elevada que nas demais camadas do revestimento (figura 5.8). As análises de MEV/EDS nos cristais com formato de bastões são idênticas às já comentadas. Ou seja, no topo dos cristais uma concentração de ferro que indica a fase  $\zeta$ , e na base dos mesmos cristais, uma concentração de ferro que indica a fase  $\delta$ . Já nos cristais com formato hexagonal, a concentração de ferro indica se tratar exclusivamente da fase  $\delta$ . O fato da fase  $\zeta$  possuir uma estrutura cristalina monoclinica, e da fase  $\delta$  estar presente com duas morfologias diferentes, leva a considerar que a fase  $\delta$  pode se nuclear diretamente do substrato, possuindo nesse caso, um formato hexagonal, ou se formar a partir do enriquecimento em ferro dos cristais de  $\zeta$ , que se formam primeiramente, assumindo a forma de bastões.

Com relação à camada aparentemente plana e lisa, próxima à interface com o substrato, a sua concentração de alumínio, mais elevada do que no restante do revestimento, sugere tratar-se da camada inibidora Fe/Al. A existência de uma interface substrato/revestimento rica em alumínio, simultaneamente à presença de fases Fe-Zn, e a constatação de que as concentrações de alumínio nos compostos intermetálicos Fe-Zn são razoavelmente elevadas, indicam que em algumas regiões da superfície do substrato a camada inibidora Fe/Al e os cristais Fe-Zn se formam simultaneamente no pote de zinco e, a partir da nucleação, o crescimento dessas fases consome a camada inibidora.

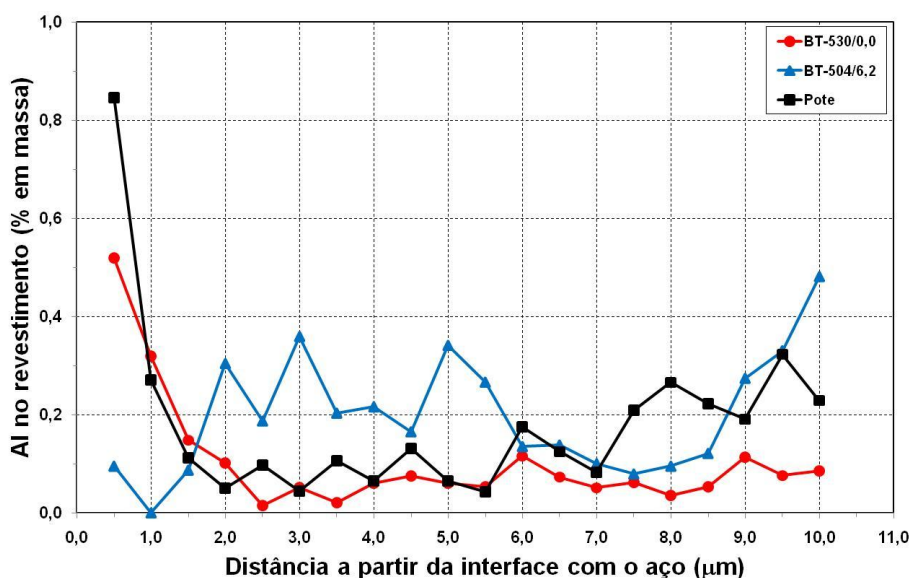


FIGURA 5.8: Perfil de concentração média de alumínio ao longo da espessura do revestimento formado sobre aço *bake hardenable*, contendo fósforo e boro, obtido via MEV/EDS/*Line scan*, após a imersão por 3 s em um banho de zinco, contendo 0,10% de alumínio.

Corroborando com isso, Baril *et al.*, 1998, afirmaram que a camada Fe/Al se forma durante a imersão do aço no pote de zinco. Contudo, o ferro dissolvido não é completamente consumido pela reação Fe/Al e cristais de  $\delta$  e  $\zeta$  se formam simultaneamente. Além disso, afirmaram que para concentrações de alumínio no pote inferiores a 0,15% existe intensa difusão de ferro e zinco pela camada inibidora, fazendo com que se rompa pela transformação em fases Fe-Zn.

Já Maigne, 2007, afirmaram que a camada inibidora é a própria fase  $\delta$  saturada em alumínio. Com o tempo, zinco e ferro se difundem através de  $\delta$  (camada inibidora), por não existir equilíbrio termodinâmico entre  $\delta$  e Fe- $\alpha$ . A temperatura é baixa para provocar *outbursts*, mas a concentração de zinco na interface  $\delta$ /Fe- $\alpha$  aumenta e se acumula nos contornos de grãos da superfície, até que depois de certo tempo a concentração é tão alta que  $\Gamma_{\square}$  se nucleia nessa região. A nucleação de  $\Gamma_{\square}$  induz à uma expansão local de volume e à quebra da camada inibidora.

A existência de uma camada inibidora e o fato dela possuir falhas de recobrimento da superfície auxilia explicar as diferenças de orientação e adensamento dos cristais Fe-Zn, observadas na figura 5.7. Nas regiões de falhas existe uma relação de orientação cristalográfica entre os grãos do substrato e o revestimento, além de se formarem em

grande quantidade e concentradas. Sobre a camada inibidora, as fases tendem a se formarem aleatoriamente (sem uma relação de orientação) e espaçadas.

Em resumo, percebeu-se que na camada de revestimento formado sobre aços *bake hardenable*, contendo fósforo e boro, após 3 s de imersão em um pote contendo zinco, com 0,10% de alumínio, à temperatura de 460°C, formam-se as fases  $\zeta$ ,  $\delta$ ,  $\Gamma_{\square}$  e a camada inibidora Fe/Al. De todos esses compostos, apenas o  $\Gamma_{\square}$  não foi percebido através de todas as técnicas utilizadas (não foi observado através de caracterização morfológica via MEV e Auger, após dissoluções eletroquímicas parciais).

No pote, a nucleação dos compostos intermetálicos Fe-Zn não ocorreu de forma explosiva, através de *outbursts*, como reportado por Hisamatsu, 1989. A fase  $\zeta$  surge em colônias de grãos compartilhando orientações com os grãos dos substratos, simultaneamente às formações da fase  $\Gamma_{\square}$  e da camada inibidora Fe/Al. Como não existe equilíbrio termodinâmico entre  $\Gamma_{\square}$  e o líquido, ou entre  $\Gamma_{\square}$  e  $\zeta$ , o surgimento de  $\Gamma_{\square}$  exigirá, necessariamente, a formação de  $\delta$ . Da mesma forma não existe equilíbrio entre  $\delta$  e líquido, fazendo com que a fase  $\delta$  se forme na base de  $\zeta$ , assumindo o mesmo aspecto morfológico de  $\zeta$  durante a solidificação (bastonetes).

Ao final do processo  $\zeta$  permanece na parte superior da região cristalizada (a aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$  do substrato), em contato com o líquido saturado em ferro (até 5,0%, em massa), e por isso, constituindo-se em uma camada descontínua. Abaixo, formam-se as fases  $\delta$  e  $\Gamma_{\square}$ . Contudo, o que na análise da seção do revestimento, via MEV, aparentemente é uma única fase, é um conjunto de pequenos cristais com fases distintas. Ou seja, embora existam camadas do revestimento com maior concentração de determinada fase, conforme citado acima, não existe uma interface plana e bem definida entre elas, podendo haver cristais de todas as fases ao longo de todo o revestimento.

## 5.2. Caracterização do Revestimento *Galvannealed* ao Longo de Ciclos de Tratamentos Térmicos de *Galvannealing*

### 5.2.1. Ciclo de *Galvannealing* com Baixo Aporte Térmico (BT)

#### 5.2.1.1. Microscopia eletrônica de varredura

##### Caracterização morfológica do revestimento

Na figura 5.9 são mostradas micrografias de seção dos revestimentos *galvannealed* formados sobre aços *bake hardenables*, contendo fósforo e boro, obtidas via MEV, ao longo de um ciclo de tratamento térmico de *galvannealing* realizado com baixo aporte térmico, ou seja, com temperatura de aquecimento indutivo de 530°C (ciclo BT, figuras 4.3 e 4.4). Em outras palavras, são apresentados aspectos morfológicos observados nas seções dos revestimentos, durante a formação das fases Fe-Zn, desde a passagem do revestimento pelo aquecimento indutivo a 530°C, passando pela etapa de encharque (imediatamente após o aquecimento indutivo), até o seu completo processamento.

Imediatamente após a passagem do revestimento pelo aquecimento indutivo, ainda com a temperatura de 530°C (amostra BT-530/0,0), o revestimento já se constitui de uma fina camada de cristais Fe-Zn, bastante mais heterogênea quanto ao tamanho, forma e áreas de adensamento de cristais do que a obtida no pote de Zn. De modo geral, os cristais são pequenos, segmentados (com muitas trincas), e possuem formatos poliédricos, evidenciando as heterogeneidades da interface e do processo de formação do revestimento GA.

Também não há nessa etapa do ciclo, a formação de reações explosivas de *outbursts*, normalmente caracterizadas pela forma típica dos cristais Fe-Zn e por depressões no substrato, sob esses cristais. Portanto, nessa condição de tratamento térmico, a nucleação desses cristais não se inicia pela formação dos *outbursts*. De acordo com Maitagne, 2007, a 530°C a temperatura é baixa para ativar a difusão de zinco dentro dos contornos de grãos ferríticos e, por isso, não são formados os *outbursts*.

Por outro lado, vale destacar que esse tratamento térmico a 530°C se mostrou inviável para essa qualidade de aço em função da baixa qualidade superficial que proporciona, com uma superfície bastante irregular e com forte propensão à formação de crateras.

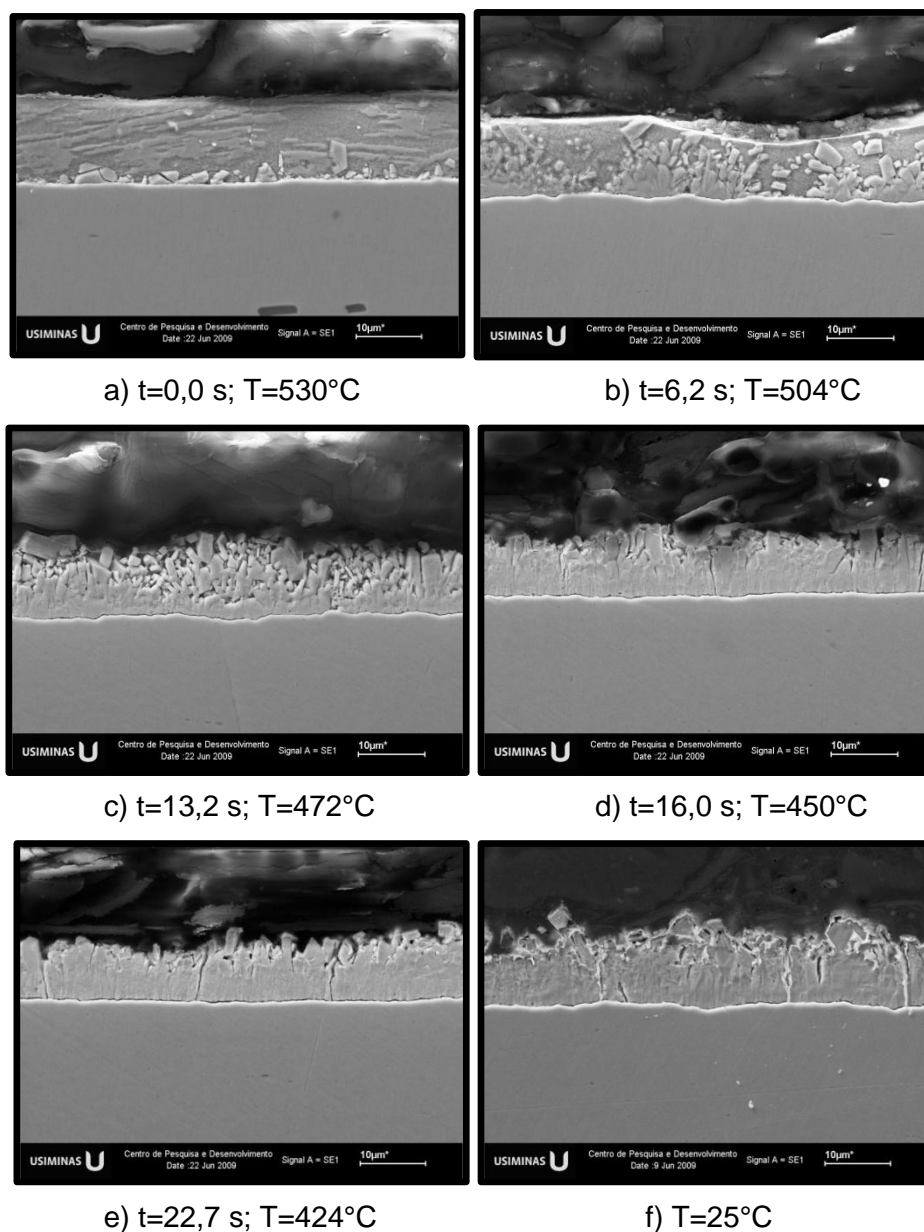


FIGURA 5.9: Micrografias de seção dos revestimentos *galvannealed* formados sobre o aço BH, contendo fósforo e boro, obtida via MEV, ao longo do ciclo de *galvannealing* com temperatura de aquecimento indutivo de  $530^{\circ}\text{C}$  (ciclo BT).

As reações de *outbursts* só surgem após certo tempo de tratamento térmico, após 6,2 s, já com a temperatura do revestimento de  $504^{\circ}\text{C}$  (amostra BT-504/6,2). Nessa condição a interface substrato/revestimento se torna bastante heterogênea, com regiões com diferentes intensidades dessas reações e outras isentas delas. Uma vez nucleados, os *outbursts* passam a influenciar todo o processo de formação das fases Fe-Zn, promovendo um crescimento mais acentuado delas.

Morfologicamente, esses *outbursts* possuem diferenças do centro para as bordas. Enquanto a base é mais compacta, produz depressões na superfície do aço (resultante de uma dissolução de ferro intensa e localizada), e se assemelha às regiões com revestimento completamente transformado, a sua parte externa é descontínua, os compostos formados possuem formato acicular, e se assemelha à de uma superfície não transformada. Entre essas formações permanece a fase líquida, desde a interface com o substrato até a superfície. Dependendo da intensidade com que os *outbursts* ocorrem (podendo ocupar toda a espessura da camada de zinco, produzindo um pequeno aumento na sua espessura); da heterogeneidade na sua formação (regiões com formação intensa ao lado de outras, sem essas formações); e da taxa de resfriamento do revestimento (que pode atrasar a formação de compostos Fe-Zn nas regiões com zinco líquido remanescente), podem provocar relevos na superfície da camada de revestimento. Essas características evidenciam que o mecanismo de formação do revestimento passa pelo crescimento e transformação das fases nucleadas pelas reações explosivas de *outbursts*.

Aos 13,2 s de tratamento térmico, e com temperatura em 472°C (amostra BT472/13,2), o revestimento ainda não se encontra completamente transformado, mas os compostos Fe-Zn já alcançam a superfície da camada de revestimento, não sendo mais possível visualizar a fase líquida. Nota-se um revestimento bastante irregular, com cristais na camada superior do revestimento ainda na forma de bastões, e com formação de depressões que sugerem o início da formação de crateras.

À medida que o tratamento de *galvannealing* prossegue até alcançar 450°C, aos 16,0 s (amostra BT-450/16), ocorre um crescimento dos cristais, tornando a superfície com aspecto mais compacto. Contudo, somente aos 22,7 s de tratamento, com a temperatura de 424°C, é que o revestimento assume o aspecto morfológico de uma camada completamente transformada, semelhante à da amostra BT-T.

Também aos 16,0 s torna-se mais nítida a percepção de formas aciculares e de coloração esbranquiçada próximas à interface com o substrato. Essa formação é reportada por Alpas e Inagaki, 2000, como sendo a fase  $\Gamma_2$ .

A percepção das morfologias das amostras BT-472/13,2 e BT-450/16,0 indica que os cristais das fases Fe-Zn passam por uma etapa de crescimento até alcançarem a superfície. Em seguida coalescem, formando uma camada compacta, com interfaces menos nítidas entre os cristais. Nesse instante, a partir de 16 s nesse tratamento,

surtem as trincas, indicando que elas são nucleadas a partir da superfície, durante a etapa de crescimento das fases, provavelmente por diferenças nas características físico-químicas das fases e do processo de crescimento da cada uma delas.

Embora a análise da evolução morfológica do revestimento seja importante, ela é limitada em função da técnica metalográfica não permitir distinguir claramente as fases Fe-Zn presentes no revestimento. Por isso, serão analisadas, a seguir, as concentrações de ferro ao longo da espessura dos revestimentos, através de MEV/EDS/*Line scan*, que associadas ao diagrama de equilíbrio termodinâmico, permitem identificar as fases presentes nas camadas (composições e proporções).

### **Caracterização química do revestimento através de MEV/EDS/*Line scan***

Na figura 5.10 são mostrados os perfis de concentração média de ferro ao longo da espessura dos revestimentos produzidos durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte de calor (ciclo BT, cuja temperatura foi de 530°C).

Já a figura 5.11 mostra perfis de concentração de ferro ao longo de diferentes formações cristalinas Fe-Zn, observadas em revestimentos ainda em fase de solidificação (amostras BT-530/0,0, BT-504/6,2 e BT472/13,2), durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte de calor (ciclo BT).

No tratamento de *galvannealing* com menor aporte de calor (ciclo BT), imediatamente após o aquecimento indutivo (amostra BT-530/0,0), a concentração média de ferro na camada mais próxima ao substrato (até 0,5  $\mu\text{m}$ ) é de 13,0%, em massa (figura 5.10), o que corresponde no diagrama de equilíbrio zinco – ferro, à presença das fases  $\Gamma_{\square}$  e  $\delta$ . A partir dessa camada, o teor médio de ferro decresce substancialmente até aproximadamente 5,0%, quando termina a camada com fases Fe-Zn (a aproximadamente 2,0  $\mu\text{m}$  do aço) e, depois, alcança a fase líquida saturada com 2,0% de Fe. A variação brusca do teor de ferro corresponde à interface entre a camada constituída de fases intermetálicas Fe-Zn e o zinco líquido, rico em Fe. Portanto, nessa etapa do tratamento térmico (imediatamente após o aquecimento no IH), as fases presentes no revestimento são  $\Gamma_{\square}$ ,  $\delta$  e  $\zeta$ , além da fase zinco líquido saturado em Fe.

Esses resultados diferem dos obtidos por Lin e Meshii, 1994, que identificaram as presenças apenas das fases  $\delta$  (83%) e  $\Gamma_1$  (17%) nos revestimentos *galvannealed* formados sobre aços refosforados.

Analisando-se particularmente os compostos intermetálicos Fe-Zn formados imediatamente após o aquecimento indutivo (figura 5.11a), percebe-se que nos maiores cristais (figura 5.11a (3) e (4)) a concentração de ferro próximo à interface com o aço (até 0,5  $\mu\text{m}$ ) varia entre 14,0% e 16,0%, indicando que a base dessas formações, em contato com o substrato, é constituída das fases  $\Gamma_\square$  e  $\delta$ . No corpo ou meio dessas formações a fase predominante é a  $\delta$ , e no topo existe uma pequena faixa de concentração de ferro, que caracteriza a presença da fase  $\zeta$ . Nos cristais menores, as concentrações entre 9,0% e 10,0% de ferro, diretamente sobre o aço, indicam ser a fase  $\delta$  a primeira a se nuclear, antes mesmo da fase  $\Gamma_\square$ .

A 530°C não há fusão dos cristais de  $\delta$  e  $\Gamma_1$  formados no pote, razão pela qual os diferentes compostos intermetálicos possuem a mesma morfologia. Ou seja, cristais com diferenças de composição química ao longo de seu comprimento. Propõe-se, em função disso, que a parte externa dos cristais seja constituída de fase  $\zeta$ , o que preserva o equilíbrio termodinâmico nessa temperatura.

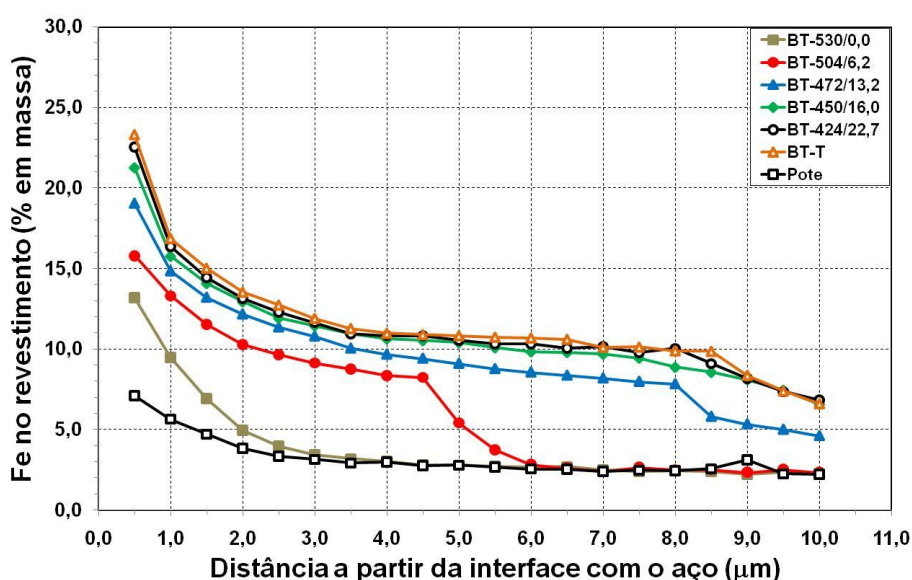
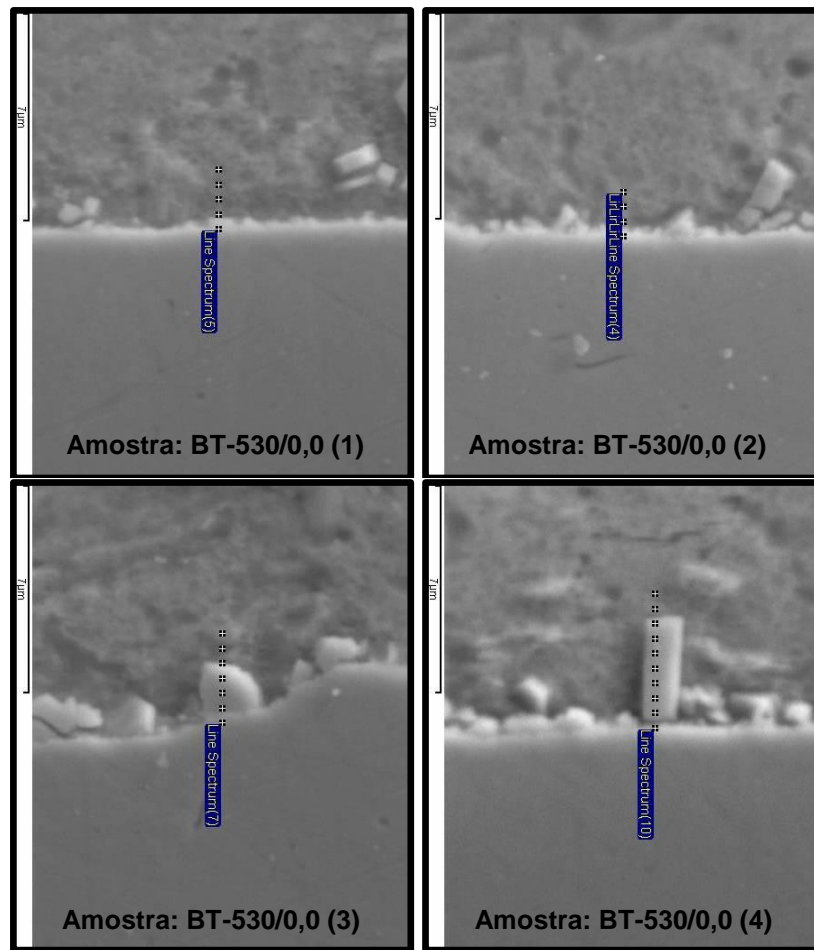
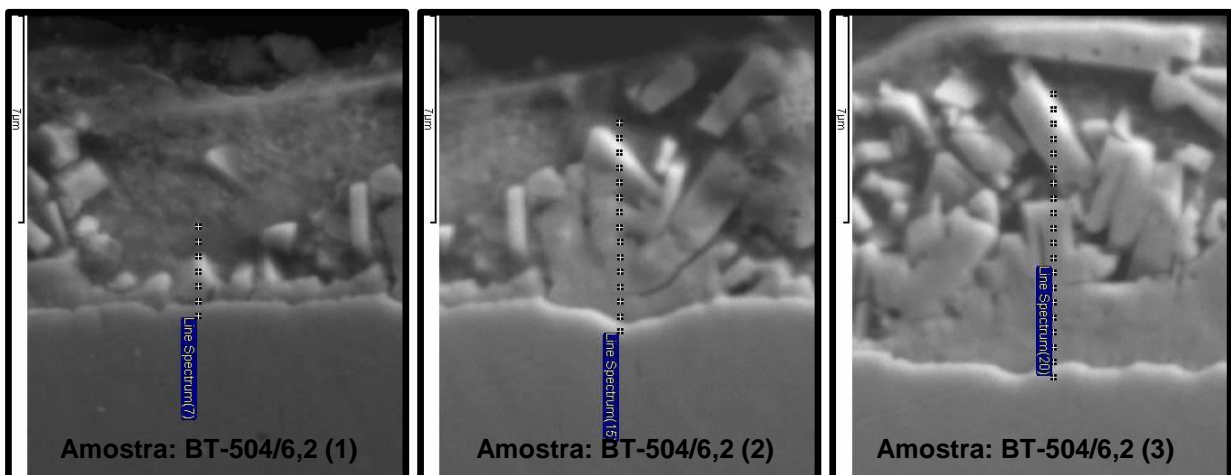


FIGURA 5.10: Perfis de concentração média de ferro ao longo da espessura dos revestimentos produzidos durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte de calor (ciclo BT), obtidos via MEV/EDS/*Line scan*.

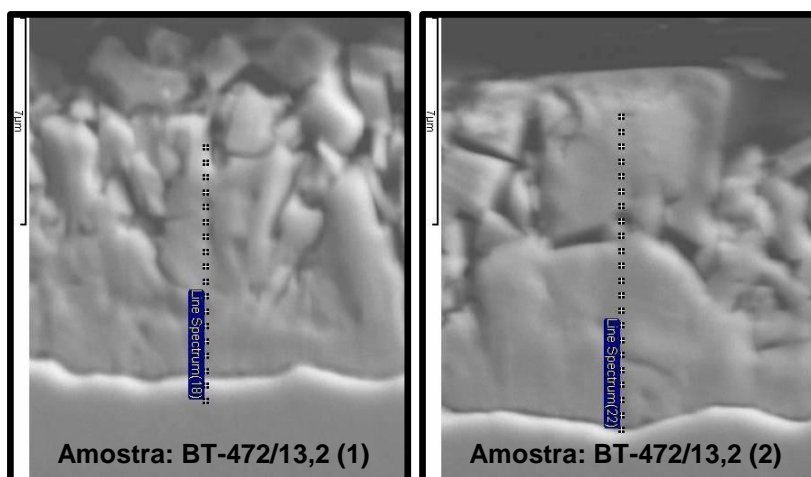


a) Amostra BT-530/0,0



b) Amostra: BT-504/6,2

FIGURA 5.11: Análise via MEV/EDS/Line scan de diferentes formações cristalinas Fe-Zn, observadas em revestimentos ainda em fase de solidificação (amostras BT-530/0,0, BT-504/6,2 e BT472/13,2), durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte de calor (ciclo BT), evidenciando as regiões analisadas e os perfis de concentração de ferro ao longo das diferentes formações Fe-Zn.



c) Amostra: BT-472/13,2

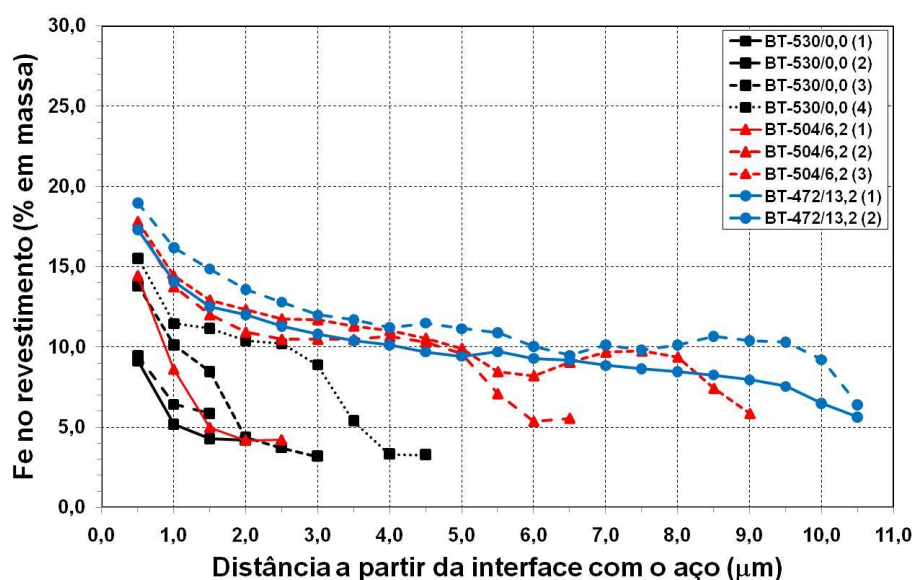


FIGURA 5.11: CONTINUAÇÃO.

Uma característica importante observada nessas amostras é a formação de compostos Fe-Zn em toda a superfície do aço, diferentemente do ocorrido na amostra do pote de Zn. Contudo, ainda permanece uma grande heterogeneidade de formas e tamanhos nessas formações cristalinas, reforçando a existência de regiões da superfície do substrato com grandes diferenças de reatividade.

Aos 6,2 s de tratamento, com a temperatura de 504°C, já surgem os *outbursts*. Nessa condição, junto à interface com o substrato (primeiro 0,5 µm), o teor médio de ferro aumenta de 13,0%, após o aquecimento, para 16,0%, representando um aumento na proporção de fase  $\Gamma_{\square}$ , em detrimento da fase  $\delta$ . Mais relevante, contudo, é o aumento

na proporção de fase  $\delta$  na camada cristalizada, evidenciando ser a principal fase constituinte dos *outbursts*.

Através das análises da composição química nas formações cristalizadas (figura 5.11b), percebe-se que o teor de ferro na base dos *outbursts* varia entre 15,0% e 18,0%, constituindo-se em uma mistura de fases  $\Gamma$  e  $\delta$ . No meio dos *outbursts* nota-se uma região compacta, margeada por uma grande quantidade de cristais fragmentados e com tamanhos variados. A composição desses cristais revela se tratar, principalmente, de fase  $\delta$ , margeada na superfície por cristais da fase  $\zeta$ . As menores formações são as mesmas encontradas na amostra BT-530/0,0, após a passagem do revestimento pelo aquecimento indutivo à 530°C. O rápido crescimento dos *outbursts* se deve ao fato de  $\delta$  (dos *outbursts*) não alcançar o equilíbrio com o zinco líquido sem nuclear  $\zeta$ .

Aos 13,2 s, com a temperatura de 472°C, embora o revestimento não esteja completamente transformado, a formação de fases Fe-Zn já alcança a superfície da camada de revestimento. A concentração de ferro nessa camada de aglomerado de cristais confirma que a maior parte desses cristais é da fase  $\delta$ , mas na sua superfície ainda existe uma quantidade de fase  $\zeta$ . Ainda não há formação de  $\Gamma$  na base do revestimento.

À medida que o tratamento de *galvannealing* prossegue aumenta-se, conforme esperado, a quantidade de ferro no revestimento. Contudo, considerando-se o modelo de tratamento térmico adotado, com resfriamento do revestimento após sua passagem pelo aquecimento indutivo, essa elevação da concentração de ferro é mais pronunciada até os 16,0 s, quando surgem os primeiros cristais de  $\Gamma$  e a partir do qual as concentrações de ferro se tornam muito próximas, até mesmo à do produto final.

Esse atraso no aparecimento da fase  $\Gamma$ , bem como na formação dos *outbursts*, também foi observado por Leprêtre e Maigne, 1998, que reportaram a presença do fósforo no aço como sendo o principal responsável por esses retardos. Diferentemente desses autores, contudo, é a constatação de que a camada cristalizada de compostos Fe-Zn, que se forma antes dos *outbursts*, não exerce efeito de inibição para o crescimento do revestimento *galvannealed*. Em outras palavras, ficou evidenciado que o atraso na formação dos *outbursts* é pouco afetado pela formação de cristais no pote.

### 5.2.1.2. Análise quantitativa das fases Fe-Zn

Extratificando-se os resultados de concentração de ferro apresentados na figura 5.10 por faixas de camadas de revestimento, e associando-os aos campos de fases Fe-Zn mostrados na figura 5.4 (obtidos pela análise do diagrama de equilíbrio binário Fe-Zn, através do *Thermo-Calc*), foi possível determinar a proporção de cada fase intermetálica presente ao longo de todo o revestimento GA (figura 5.12).

Vale destacar que por considerar um diagrama de equilíbrio binário, esse tipo de análise considera, para cada camada de revestimento, extratificada a cada 0,5  $\mu\text{m}$ , apenas as duas fases presentes em maior proporção. Contudo, sabe-se que outras fases estão também presentes, sem que sejam percebidas nesse tipo de análise. Além disso, em função dessa análise ser resultante do teor médio de ferro (3 medições na camada, conforme já citado), em algumas regiões do revestimento poderão existir fases cristalizadas um pouco distintas das determinadas através dessa técnica.

Alguns aspectos da variação das fases Fe-Zn são óbvios e largamente discutidos na literatura. Um deles é o avanço da precipitação das fases Fe-Zn à medida que o tratamento térmico evolui, em detrimento da fase líquida. Outro aspecto é a presença de fases mais ricas em ferro nas camadas de revestimento mais próximas ao substrato metálico e vice-versa.

Mais importante, contudo, é perceber algumas especificidades desse tratamento de *galvannealing*. No ciclo com baixo aporte térmico, imediatamente após a passagem pelo aquecimento já se forma uma camada de fases cristalizadas. Junto à interface com o aço são nucleados cristais das fases  $\delta$  e  $\Gamma_{\square}$ , sendo a maior proporção de fase  $\delta$ . A presença da fase  $\Gamma_{\square}$  se limita à essa primeira camada de revestimento (0,5  $\mu\text{m}$  de espessura). A fase  $\delta$  possui uma espessura média de 1,5  $\mu\text{m}$ , sendo que na camada superior (0,5  $\mu\text{m}$ ) estarão presentes pequenos cristais da fase  $\zeta$ .

À medida que o tratamento térmico prossegue, aos 6,2 s, com 504°C (amostra BT-504/6,2), as três fases crescem rapidamente em direção à superfície da camada de revestimento, em detrimento da fase líquida. As fases  $\Gamma_{\square}$  e  $\zeta$  passam a ocupar uma faixa média de 1,5  $\mu\text{m}$  cada uma, enquanto a fase  $\delta$  ocupa uma faixa média de 4,5  $\mu\text{m}$ .

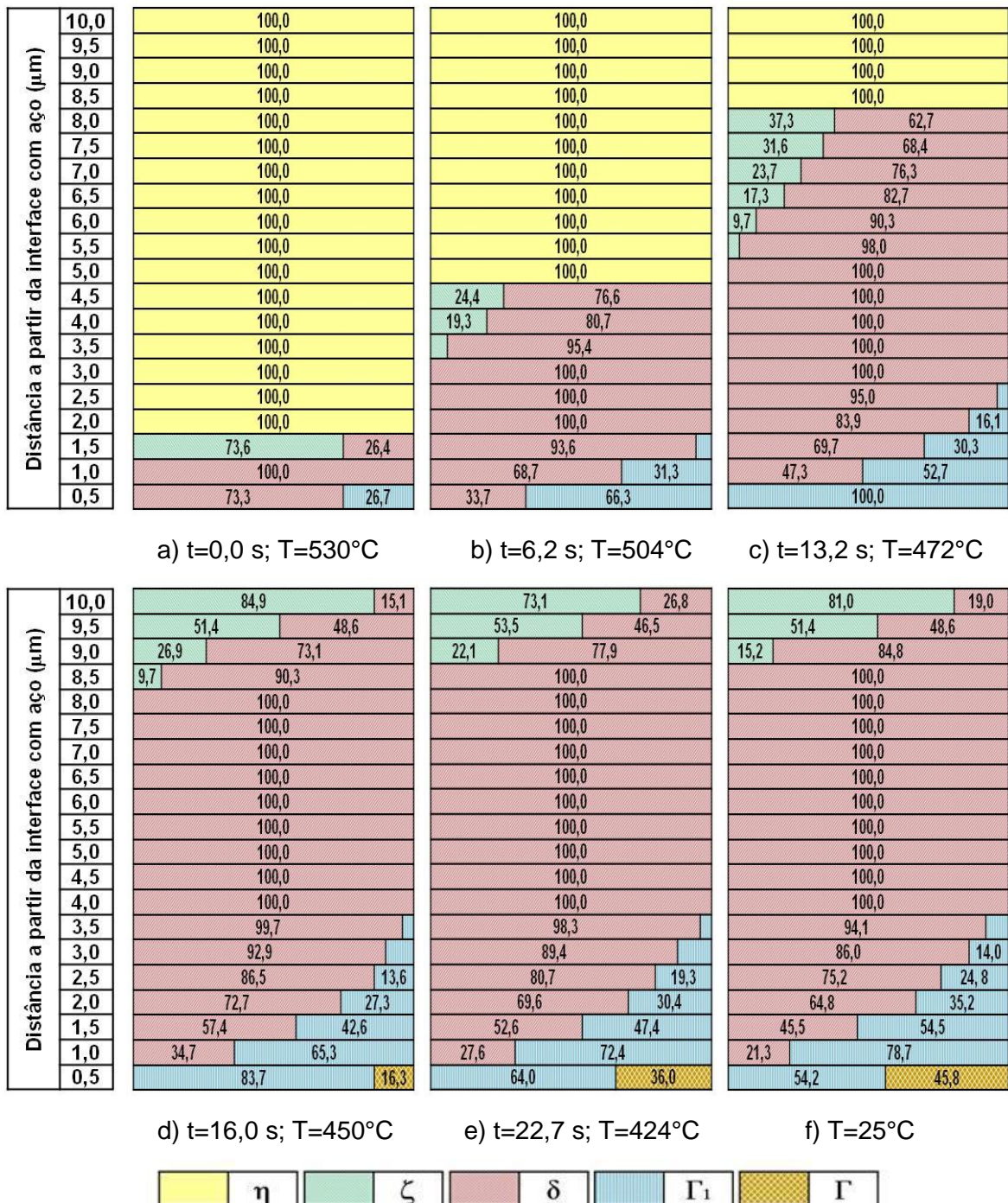


FIGURA 5.12: Proporção de fases Fe-Zn presentes ao longo da espessura dos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte térmico (ciclo BT).

Associando-se à essas características o fato de nessa etapa do tratamento surgirem os *outbursts*, confirma-se que essas formações se constituem, basicamente, da fase  $\delta$ , margeada na superfície por cristais da fase  $\zeta$ , e na base por uma mistura de fases  $\Gamma_{\square}$  e  $\delta$ . O rápido crescimento da fase  $\zeta$  advém do fato de não existir equilíbrio termodinâmico entre a fase  $\delta$  dos *outbursts*, e o zinco líquido, nucleando rapidamente a fase  $\zeta$ .

Na condição seguinte, amostra BT-472/13,2, as espessuras das 3 fases aumentam (2,5  $\mu\text{m}$  para fase  $\Gamma_{\square}$ , 7,5 $\mu\text{m}$  para fase  $\delta$  e 3,0  $\mu\text{m}$  para fase  $\zeta$ ), além da completa transformação de  $\delta$  em  $\Gamma_{\square}$  na camada interfacial com o substrato.

Somente aos 16 s de tratamento, com a temperatura em 450°C (amostra BT-450/16,0), é que as fases cristalizadas  $\zeta$  e  $\delta$  alcançam a superfície, com a completa solidificação do revestimento, e se percebe a fase  $\Gamma$ , na interface com o substrato. Além do surgimento da fase  $\Gamma$  na base da camada, há também o crescimento da fase  $\Gamma_{\square}$  (para 3,5  $\mu\text{m}$ ) e da fase  $\delta$  (para 9,5  $\mu\text{m}$ ). Entretanto,  $\zeta$  começa a decrescer em espessura de camada.

Após a completa solidificação do revestimento (amostra BT-424/22,7), há uma estabilização da fase  $\Gamma_{\square}$  (a interface  $\Gamma_{\square}/\delta$  permanece estática) e uma redução da espessura de  $\zeta$ . Com o prosseguimento do processo difusional, o enriquecimento em ferro nas camadas de revestimento produz um aumento na proporção de fase  $\Gamma$ , que cresce junto à base consumindo  $\Gamma_{\square}$ . Após o encharque, não houve alterações significativas entre as proporções dos compostos intermetálicos para o produto final (amostra BT-T).

Embora não tenha sido avaliado nesse estudo, em função do tratamento térmico não ter sido isotérmico, percebe-se que à medida que a solidificação se desenvolve, a taxa geral de crescimento dos compostos Fe-Zn diminui devido, provavelmente, à difusão no estado sólido, redução da área de contato com o zinco líquido (que passa a ser apenas na superfície), redução do suprimento de ferro no líquido remanescente, e redução da difusão de ferro pelo aumento das fases  $\Gamma_{\square}$  e  $\Gamma$ .

Com o constante resfriamento do revestimento, e à medida que as fases Fe-Zn vão crescendo até alcançarem a superfície, a difusão passa a ocorrer em meio sólido,

concentrando ferro nas camadas inferiores do revestimento e favorecendo a formação da fase  $\Gamma$ , em detrimento da fase  $\Gamma_{\square}$ .

Particularizando-se a análise da figura 5.12 para cada fase Fe-Zn, nota-se em relação às fases mais ricas em ferro ( $\Gamma$  e  $\Gamma_{\square}$ ), que no início do tratamento térmico a única a se formar é a  $\Gamma_{\square}$ , embora em pequena proporção (apenas 26,72% junto a interface com o substrato).  $\Gamma_{\square}$  se forma preferencialmente à  $\Gamma$  em função da menor solubilidade de ferro nessa fase.

Com o prosseguimento do processo difusional, há um aumento na proporção de  $\Gamma_{\square}$ , tanto em relação à sua espessura quanto em área de recobrimento do substrato (aos 13,2 s ocupa 100% da superfície do aço). Essa fase cresce até a total solidificação do revestimento (completo desaparecimento da fase líquida), aos 16,0 s e temperatura de 450°C, quando surgem os primeiros cristais da fase  $\Gamma$ . A partir desse momento  $\Gamma$  passa a crescer próximo à base do revestimento, em detrimento da fase  $\Gamma_{\square}$ . Já nas camadas intermediárias do revestimento,  $\Gamma_{\square}$  cresce a expensas do empobrecimento de ferro na fase  $\delta$ .

A fase  $\zeta$  surge imediatamente após o aquecimento do revestimento. Nesse instante, como o aporte de ferro para o revestimento é limitado  $\zeta$  se concentra em uma faixa muito estreita (apenas 0,5  $\mu\text{m}$  de espessura), no topo da camada cristalizada. Até os 13,2 s, cresce em espessura consumindo zinco líquido (alcançando 2,5  $\mu\text{m}$ , sempre no topo dos cristais), e se eleva para regiões mais próximas à superfície do revestimento (5,5  $\mu\text{m}$  da interface). Aos 16,0 s a fase  $\zeta$  alcança a superfície do revestimento e decresce em espessura (2,0  $\mu\text{m}$ ). Ao final da etapa de encharque, aos 22,7 s, a fase  $\zeta$  decresce ainda mais (1,5  $\mu\text{m}$ ), sendo consumida pela formação da fase  $\delta$ . Vale destacar a presença da fase  $\zeta$  mesmo na amostra completamente processada.

O crescimento de  $\zeta$  quando em contato com a fase líquida, e o seu decréscimo, após a solidificação do revestimento, indicam que o avanço dessa fase no início do processo se deve à difusão em meio líquido. Ao existir um esvaziamento de ferro nas camadas superiores da fase  $\zeta$ , para transformação do zinco líquido, a difusão de ferro das camadas inferiores a partir da fase  $\delta$  corrobora para o consumo de  $\zeta$  em favor do crescimento de  $\delta$ .

Sobre a fase  $\delta$ , a sua proporção ao longo da camada de revestimento é relativamente menor no topo e base de suas formações, passando por um máximo na região intermediária. Na base, a menor proporção dessa fase se deve ao fato de  $\Gamma_{\square}$  crescer a expensas de  $\delta$ . Na parte superior, pelo fato dela alimentar de ferro a fase líquida, transformando-a em  $\zeta$ . Já na base, a solubilidade do ferro na fase  $\Gamma_{\square}$  é maior que na fase  $\delta$ , o que não torna a explicação para ocorrência desse fenômeno trivial. Para o crescimento de  $\Gamma_{\square}$  é preciso existir um forte incremento de ferro do substrato. Com esse aporte de ferro, os cristais de  $\Gamma_{\square}$  crescem, consumindo os de  $\delta$ .

### 5.2.1.3. Difração de raios X

Nas figuras 5.13 e 5.14 são mostradas, respectivamente, as variações das contagens líquidas das fases Fe-Zn, e as proporções de cada uma delas, nos revestimentos produzidos durante o ciclo de *galvannealing* com baixo aporte térmico, analisadas pela técnica de difração de raios X. Ainda na figura 5.14, os resultados de proporção de fases, avaliados através da técnica de difração de raios X, são comparados com os obtidos através da técnica de MEV/EDS/*Line scan*.

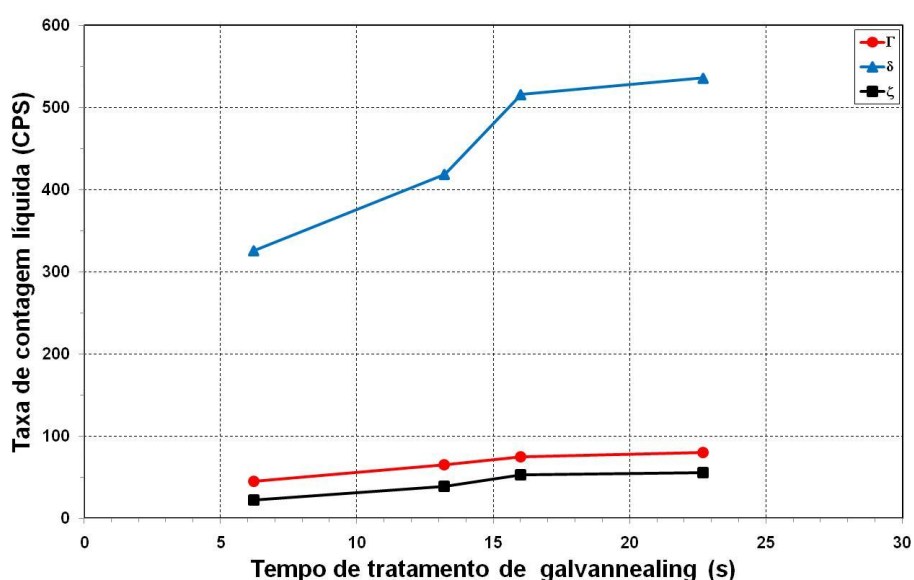
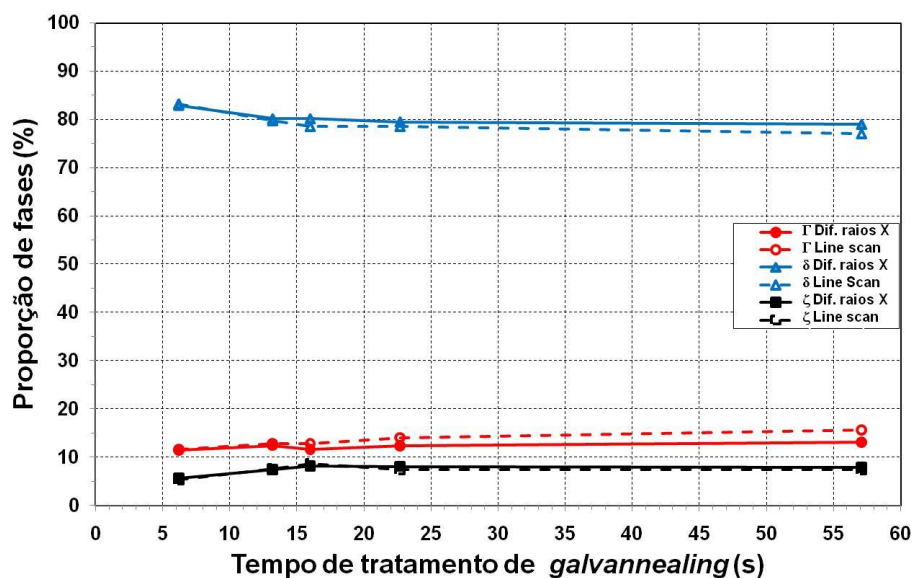


FIGURA 5.13: Contagens líquidas das fases Fe-Zn presentes nos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte térmico (ciclo BT), através das técnicas de difração de raios X.



Tempo (s)	Fase	Proporção entre as fases Fe-Zn (%)		
		Difração raios X	MEV/Line scan	Dif. rel. DRX (%)
6,2	ζ	5,6	5,3	-5,7%
	δ	83,0	83,2	0,2%
	Γ + Γ1	11,5	11,6	0,9%
13,2	ζ	7,5	7,6	1,3%
	δ	80,1	79,7	-0,5%
	Γ + Γ1	12,4	12,8	3,1%
16,0	ζ	8,2	8,6	4,7%
	δ	80,1	78,5	-2,0%
	Γ + Γ1	11,6	12,8	9,4%
22,7	ζ	8,2	7,4	-10,8%
	δ	79,5	78,5	-1,3%
	Γ + Γ1	12,4	14,1	12,1%
57,1	ζ	7,9	7,4	-6,8%
	δ	78,9	77,0	-2,5%
	Γ + Γ1	13,2	15,7	15,9%

FIGURA 5.14: Proporção de fases Fe-Zn presentes nos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte térmico (ciclo BT), através das técnicas de difração de raios X e MEV/EDS/*Line scan*.

Na análise por MEV/EDS/*Line scan* as proporções das fases  $\Gamma$  e  $\Gamma_{\square}$  foram somadas, e onde se lê  $\Gamma$  é na realidade um somatório entre as proporções das fases  $\Gamma_{\square}$  e  $\Gamma$ . Esse resultado de proporção de fases é obtido somando-se as proporções de cada fase em todas as camadas, dividindo-se pelo somatório total de todas elas.

Nota-se que desde o início do tratamento térmico, a fase presente em maior proporção é a  $\delta$  (em média próximo de 80%), seguida das fases  $\Gamma$  (em média 12%), e  $\zeta$  (em média 8%). A partir do momento que são formados os *outbursts*, aos 6,2 s, há um

rápido crescimento de  $\delta$ , muito maior que o das demais fases. Contudo, o crescimento dos *outbursts* também contribui para o aumento das demais fases, o que provoca uma diminuição na proporção relativa da fase  $\delta$ .

Com os *outbursts*, os primeiros compostos Fe-Zn a se formarem são os mais ricos em Fe. Contudo, por não existir equilíbrio termodinâmico entre líquido e  $\Gamma$  ou  $\Gamma_{\square}$  o primeiro composto intermetálico a se formar é o  $\delta$ , e em grande intensidade. Mas como também não existe equilíbrio termodinâmico entre  $\delta$  e Fe- $\alpha$ , inicia-se a formação de fase  $\zeta$  na superfície de  $\delta$ , em contato com o líquido. Ao mesmo tempo, zinco e ferro se difundem através de  $\delta$  e, depois de certo tempo,  $\Gamma_{\square}$  se nucleia abaixo de  $\delta$ . Com a formação de *outbursts*, a camada de  $\Gamma_{\square}$ , até então abaixo de  $\delta$  e sem contato com o líquido, é rompida e um fluxo de ferro para o líquido se estabelece. Esse rápido aumento na concentração de ferro é consumido pela formação de compostos Fe-Zn.

Um aspecto importante a salientar é que a partir de 16,0 s de tratamento térmico, não ocorrem alterações significativas nas fases, ou seja, as fases Fe-Zn crescem rapidamente no início do tratamento (até a solidificação) e tendem a se estabilizar antes mesmo do término da etapa de resfriamento.

Comparando-se as técnicas de difração de raios X e MEV/EDS/*Line scan*, observam-se resultados bastante similares. A técnica de difração de raios X confirma os resultados de MEV/EDS/*Line scan*.

#### 5.2.1.4. Caracterização através da técnica de dissolução eletroquímica

Na figura 5.15 são mostradas as curvas de dissolução eletroquímica obtidas durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte térmico. Nota-se na amostra BT-530/0,0, cuja camada superior de revestimento é composta exclusivamente pela fase  $\eta$ , a existência de um grande patamar cujo potencial eletroquímico varia próximo de  $-1,02$  V. Nessa amostra, a transição da fase líquida para a região de fases Fe-Zn é similar à descrita para a amostra do pote. Quando se inicia a dissolução das fases Fe-Zn ( $-1,00$  V), a diferença está no tempo e faixa de dissolução, ou seja, no comprimento e inclinação dessa região da curva.

Nos ciclos com baixo aporte de calor, as dissoluções são rápidas e as curvas bastante inclinadas, significando que o revestimento está em formação, a variação de concentração de ferro é muito elevada, e as camadas com formação exclusiva de uma única fase são muito pequenas. Ou seja, como o revestimento está em formação e a difusão de ferro é intensa, não existe uma camada cujo potencial é constante.

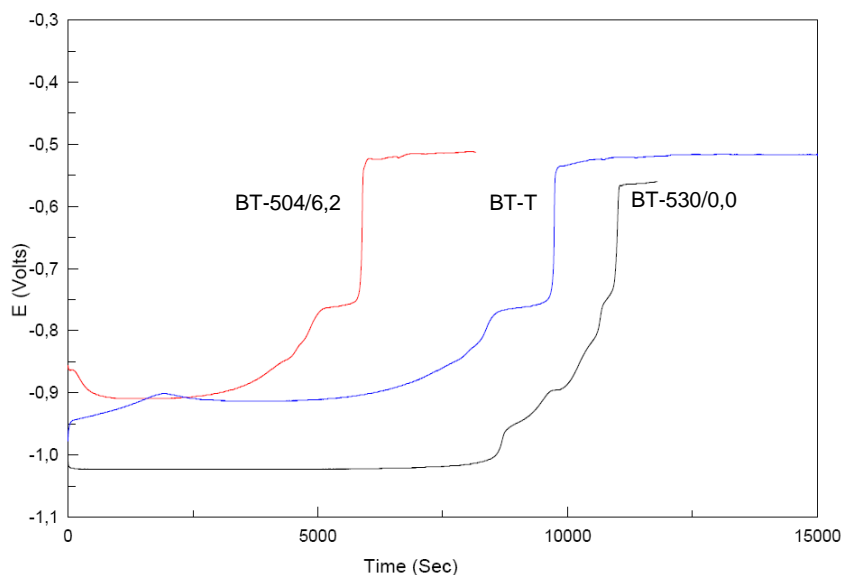


FIGURA 5.15: Curvas de dissolução eletroquímica obtidas para a aço *bake hardenable*, contendo fósforo e boro, durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte térmico.

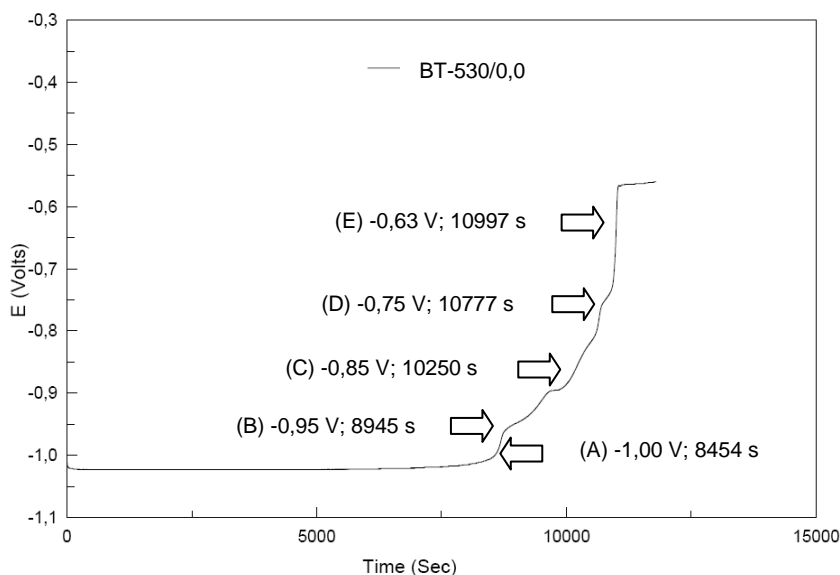
Na amostra com formação de *outbursts* em meio ao zinco líquido (BT-504/6,2), com as presenças conjugadas da fase  $\eta$  e de compostos intermetálicos Fe-Zn, o primeiro patamar da curva é menor do que o observado na amostra anterior, e com um potencial eletroquímico mais elevado, próximo de  $-0,91$  V. Ou seja, os valores de potencial medidos representam o potencial médio de uma mistura de fases.

Na amostra completamente transformada (ao final do tratamento térmico-BT-P), a faixa de potencial eletroquímico da camada superficial é a mesma obtida na amostra com presença de fase  $\eta$  na superfície, aproximadamente  $-0,91$  V. Como através das outras técnicas de análises não foi observada a presença de fase  $\eta$  ao final do tratamento térmico, confirma-se que o potencial eletroquímico correspondente à essa primeira camada superficial ( $-0,91$  V) corresponde a um aglomerado de compostos Fe-Zn e não somente de uma única fase. Nessa amostra, a fase Fe-Zn localizada mais

proximamente ao substrato ( $\Gamma_{\square}$ ), foi identificada dentro da faixa de potencial eletroquímico entre  $-0,77$  V e  $-0,75$  V. Nas amostras desse tratamento, o substrato foi alcançado com a faixa de potencial entre  $-0,57$  V (BT-530/0,0) e  $-0,52$  V (BT-P).

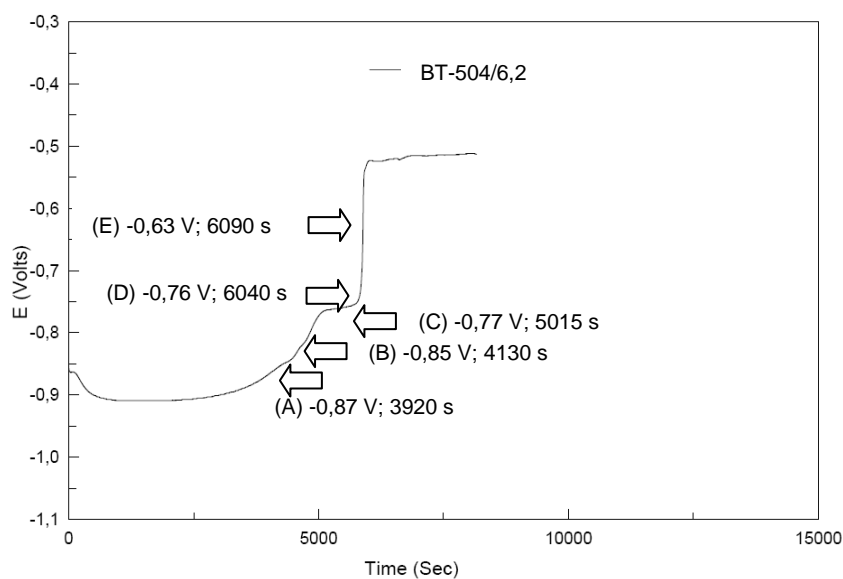
#### 5.2.1.5.. Dissolução eletroquímica associada às técnicas de espectrometria Auger e microscopia eletrônica de varredura

Na figura 5.16 são mostradas, sobre a curva de dissolução eletroquímica dos revestimentos produzidos durante o tratamento térmico de *galvannealing* com baixo aporte térmico (amostras BT-530/0,0 e BT-504/6,2), as condições em que os ensaios foram interrompidos, com os respectivos potenciais eletroquímicos e tempos de dissolução. Já na figura 5.17 são mostrados aspectos morfológicos observados através de espectrometria Auger e MEV, nas camadas remanescentes do revestimento, após as dissoluções eletroquímicas parciais realizadas dentro das condições mostradas na figura 5.16.



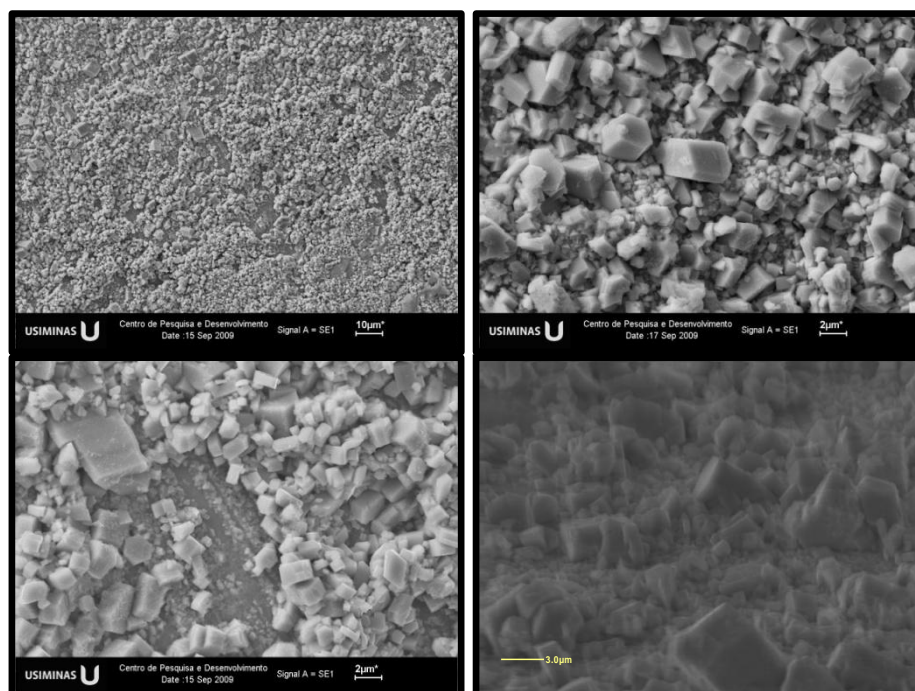
a) Amostra BT-530/0,0

FIGURA 5.16: Curvas de dissolução eletroquímica dos revestimentos produzidos durante o tratamento térmico de galvannealing com baixo aporte térmico, evidenciando as condições de interrupção dos ensaios.



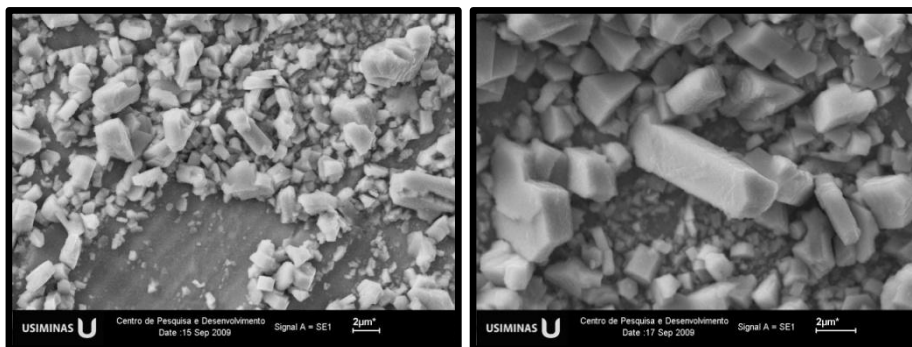
b) Amostra BT-504/6,2

FIGURA 5.16: CONTINUAÇÃO.

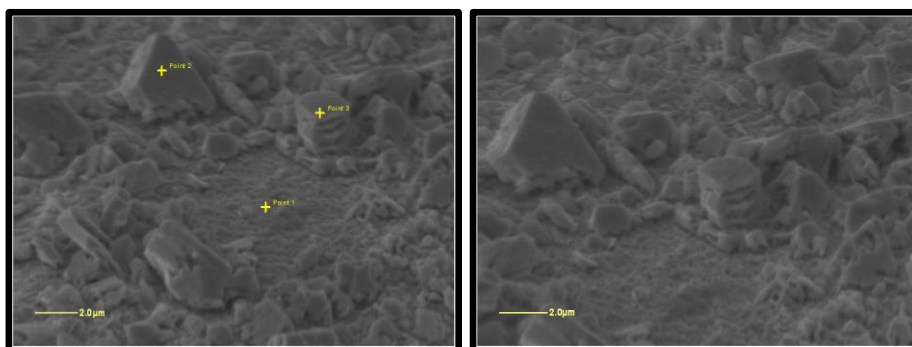


Ponto A (-1,00 V / 8454 s); Amostra BT-530/0,0

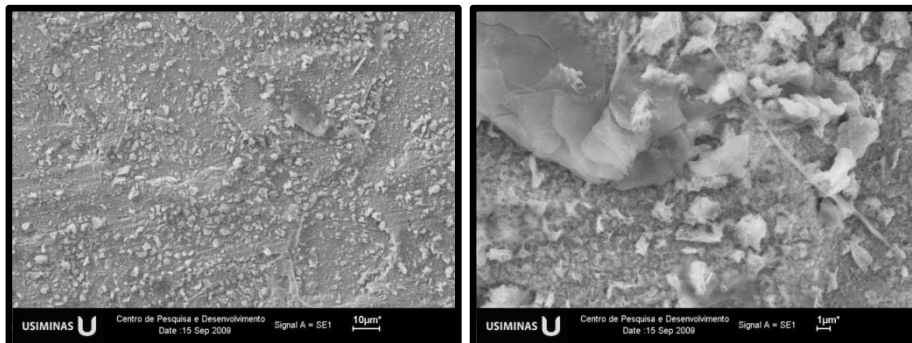
FIGURA 5.17: Aspectos morfológicos observados nas camadas remanescentes do revestimento, após dissoluções eletroquímicas parciais, observados através de espectrometria Auger e MEV.



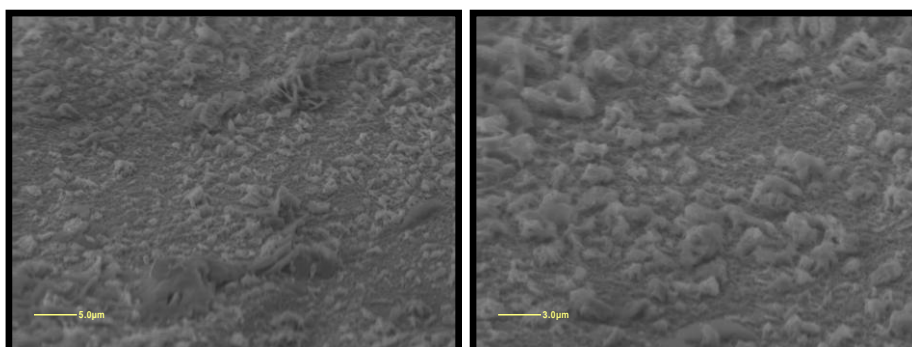
Ponto B ( $-0,95$  V / 8945 s); Amostra BT-530/0,0



Ponto C ( $-0,85$  V / 10250 s); Amostra BT-530/0,0

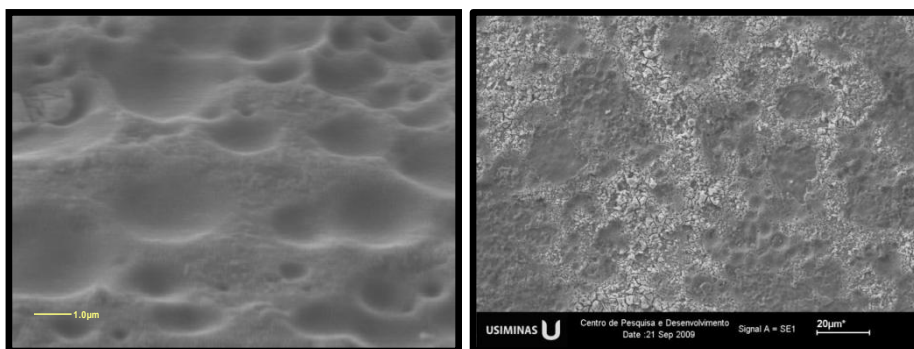


Ponto D ( $-0,75$  V / 10777 s); Amostra BT-530/0,0

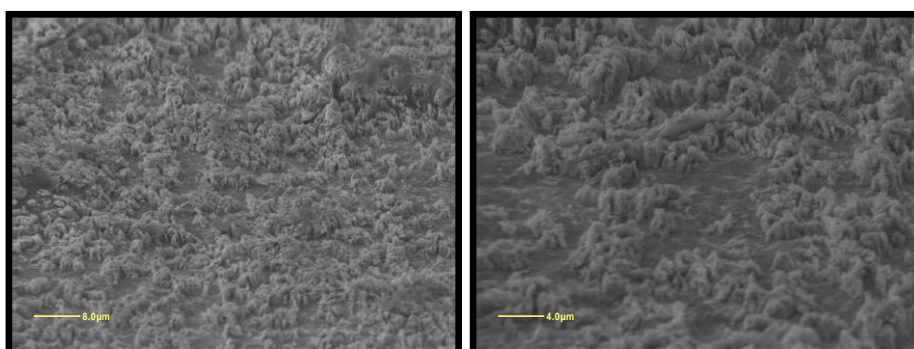


Ponto E ( $-0,63$  V / 10997 s); Amostra BT-530/0,0

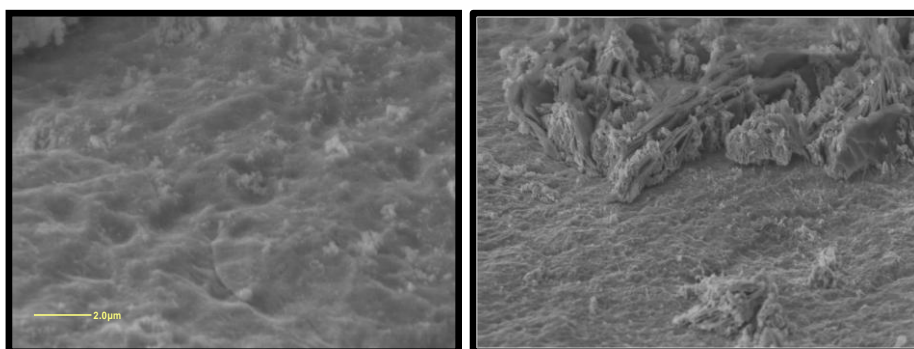
FIGURA 5.17: CONTINUAÇÃO.



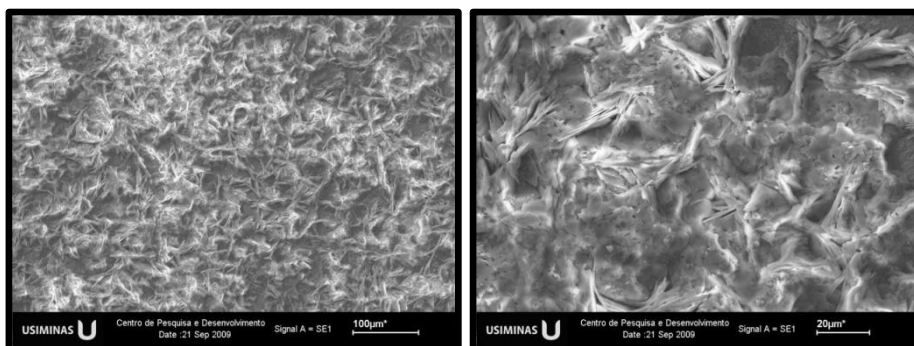
Ponto A ( $-0,87$  V / 3920 s); Amostra BT-504/6,2



Ponto B ( $-0,85$  V / 4130 s); Amostra BT-504/6,2

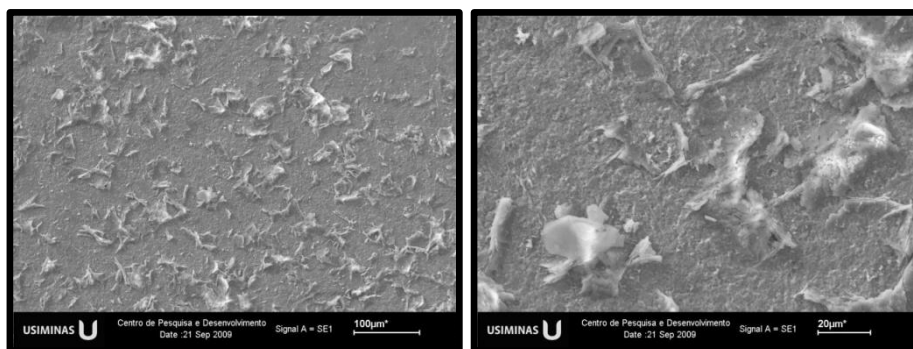


Ponto C ( $-0,77$  V / 5015 s); Amostra BT-504/6,2



Ponto D ( $-0,76$  V / 6040 s); Amostra BT-504/6,2

FIGURA 5.17: CONTINUAÇÃO.



Ponto E ( $-0,63$  V / 6090 s); Amostra BT-504/6,2

FIGURA 5.17: CONTINUAÇÃO.

Diferentemente da amostra do pote, em que a maior parte dos cristais possui aspecto morfológico de bastonetes, na amostra após aquecimento a  $530^{\circ}\text{C}$  a maior parte dos cristais já se transformou e alterou seu formato. Após a retirada da camada de zinco puro (ponto A da figura 5.16.a), percebe-se uma grande variedade de formas e tamanhos de cristais. De maior importância, contudo, é a existência, no topo da camada cristalizada de cristais hexagonais, de fase  $\delta$  juntamente com os da fase  $\zeta$ , com formato de pequenos bastões (mas não longilíneos como os da amostra do pote). Ambos os compostos foram determinados pela análise quantitativa por MEV/EDS.

Como a maior parte dos cristais de  $\delta$  possuem formato hexagonal, propõe-se que tenham se formado dentro do líquido saturado em ferro, e não do crescimento dos cristais de  $\zeta$  formados previamente no pote de Zn. Nessa condição, o aquecimento indutivo a  $530^{\circ}\text{C}$ , embora rápido, foi capaz de promover a fusão parcial dos cristais de  $\zeta$  formados no pote, enriquecendo em ferro a camada de líquido remanescente. Caso fossem formados a partir dos cristais de  $\zeta$ , nucleados no pote de zinco, seria de se esperar que tivessem um formato mais próximo dos bastonetes encontrados na amostra do pote.

Vale destacar, também, a observação de crateras na superfície dessa camada, caracterizando ser o topo das formações um aglomerado de compostos Fe-Zn.

Com o avanço da dissolução do revestimento até camadas mais ricas em ferro (pontos B e C da figura 5.16a), embora ainda existam cristais com os mesmos formatos da camada superior ( $\delta$ -hexagonal e  $\zeta$ -bastões), a maior parte possui formato poliédrico.

Particularmente os da fase  $\delta$  apresentam-se maiores e com uma estrutura facetada hexagonal junto à interface revestimento/aço, e com grãos menores, nas camadas acima. Propõe-se que os grãos de  $\delta$  junto à base do revestimento possuam esse formato em função de haver uma grande variação de composição química nessa região. Nas camadas restantes, à medida que  $\delta$  vai se formando, a difusão de ferro deixa de ocorrer no estado líquido para ocorrer no estado sólido, dentro dos cristais de  $\delta$ . O suprimento de ferro no líquido diminui com isso, reduzindo o gradiente de concentração na interface sólido/líquido. A partir disso, formam-se os menores grãos de  $\delta$ , randomicamente, com uma grande heterogeneidade de formas.

A fase  $\Gamma_1$  só foi percebida a partir do ponto D, que são as formações alinhadas na base do revestimento, já parcialmente dissolvidas. O formato de picos (ou quase piramidal) dessa fase, associado aos fatos da sua nucleação ser muito rápida (ainda no pote de Zn) e o seu crescimento cessar após a completa solidificação do revestimento, induz à conclusão de que  $\Gamma_1$  se nucleia diretamente da fase líquida e não da transformação de  $\delta$ .

Durante a solidificação, na amostra BT-504/6,2, após a retirada da camada de zinco puro (pontos A e B da figura 5.16.b), percebe-se as formações mais elevadas das fases Fe-Zn, ou seja, o topo dos *outbursts*, com uma variedade de formas e tamanhos de cristais. Como a 530°C não há fusão dos cristais de  $\delta$  e  $\Gamma_1$  formados no pote de zinco, o surgimento dos *outbursts* quebram essa camada cristalizada e contribuem para produzir o efeito morfológico observado e a grande dispersão de fases Fe-Zn ao longo da espessura da camada de revestimento.

Nota-se também, áreas com baixo relevo, com diâmetro médio aproximado de 25,0  $\mu\text{m}$ , evidenciando o início do processo de formação de crateras na superfície do revestimento.

Somente com o prosseguimento da dissolução até o ponto D é que são percebidos os cristais de  $\Gamma_1$ , abaixo dos cristais de  $\delta$  e  $\zeta$ , e formados sobre uma região plana, sem elevações significativas no seu relevo. A evidência do ponto D corresponder ao potencial de dissolução da fase  $\Gamma_1$  foi confirmada pelo fato do potencial obtido no ponto E ser suficiente para dissolver essa fase, observando-se a superfície do aço.

### 5.2.1.6. Caracterização através da técnica de EBSD

De maneira geral, os resultados de EBSD apresentados na figura 5.18 evidenciam uma relação entre as microestruturas do substrato metálico e as dos revestimentos formados sobre as amostras BT-530/0,0, BT-504/6,2 e BT-472/13,2. Nota-se que os compostos intermetálicos Fe-Zn se formam nas regiões do substrato com menores tamanhos de grãos, nucleando-se preferencialmente sobre os contornos de grãos. Nessas regiões o revestimento fica melhor definido e com sua superfície mais homogênea. Sobre os maiores grãos é possível observar falhas ou crateras nos revestimentos. Portanto, quanto mais homogênea a microestrutura de um aço, mais homogênea será a microestrutura do seu revestimento. Da mesma forma, quanto mais refinados forem os grãos, mais rápido será o processo de formação da camada de revestimento nesse aço.

Essa relação entre as microestruturas do aço e do revestimento também se mantém quando há formação de *outbursts*. Na figura 5.18.c percebe-se que os *outbursts* surgem sobre as regiões com maior concentração de pequenos grãos. Já as crateras, decorrentes da formação de intensos *outbursts*, surgem sobre os maiores grãos ferríticos. Esses resultados são corroborados com a observação de Jordan *et al.*, 1997, que reportaram que microestruturas muito refinadas são mais reativas.

Associando-se esses resultados aos das análises por MEV/EDS/*Line scan* e difração de raios X, que indicaram que a maior parte dos *outbursts* é constituída da fase  $\delta$ , propõe-se que essa é a fase a se formar preferencialmente junto aos contornos de grãos ferríticos do substrato.

Uma relação menos evidente, mas igualmente importante, é entre a microestrutura do revestimento e a orientação cristalográfica dos grãos ferríticos do aço. Os compostos intermetálicos Fe-Zn parecem se nuclear preferencialmente fora dos grãos cuja família de planos  $\{111\}$  é paralela ao plano da chapa.

Corroborando com essa observação, Nakamori *et al.*, 1995, afirmaram que a dissolução do substrato é menos intensa nos grãos cuja a família de planos  $\{111\}$  é paralela ao plano da chapa, e facilitada nos demais planos, produzindo localizadamente nessas regiões, depressões no substrato. Ou seja, a formação do revestimento pelas reações de *outburst* não se inicia sobre os grãos do substrato com plano  $\{111\}$ . Koesveld *et al.*, 1995, afirmaram existir uma relação de epitaxia entre os

grãos ferríticos do substrato e os do revestimento galvanizado. Com isso, as reações de formação dos compostos Fe-Zn se tornam lentas sobre os grãos ferríticos com planos  $\{111\}$ , e rápidas nos demais planos. Em raciocínio análogo, as crateras se formam preferencialmente sobre os grãos ferríticos com orientação  $\{111\}$ .

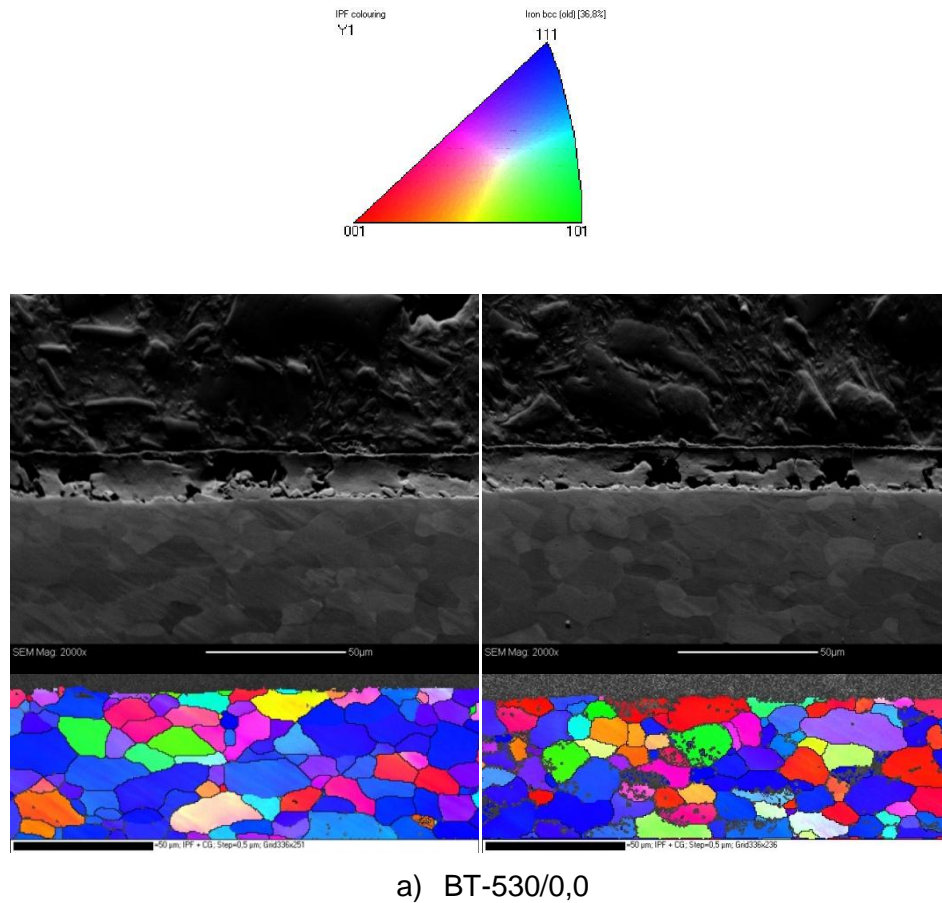
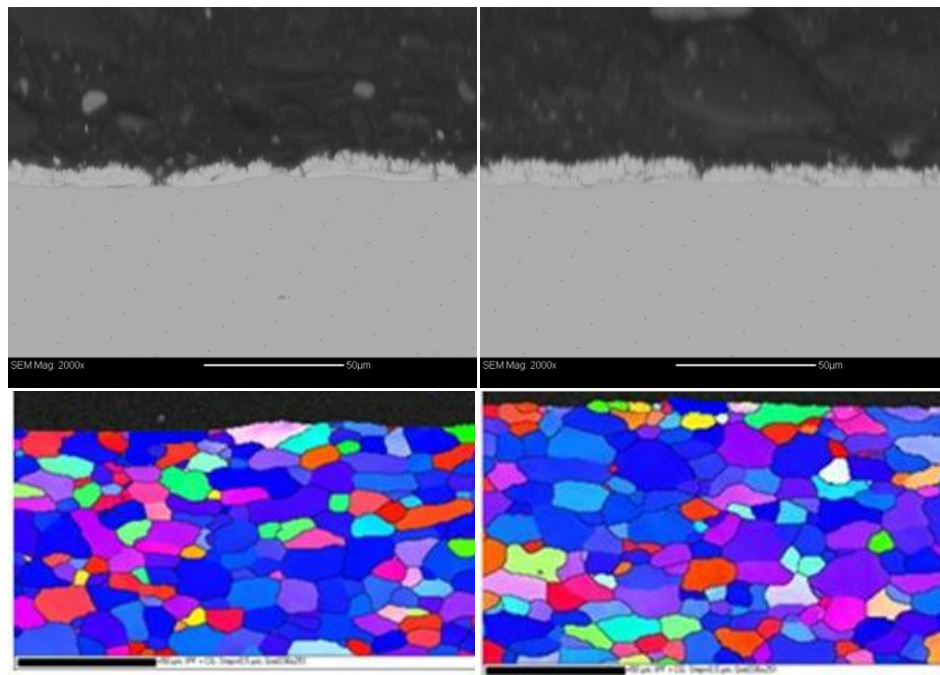
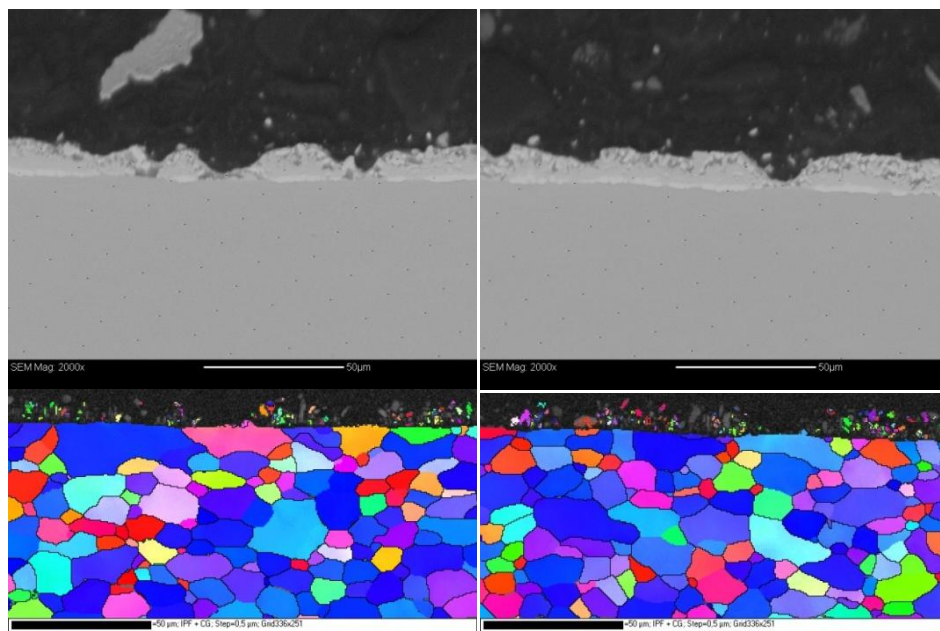


FIGURA 5.18: Resultados dos ensaios de EBSD evidenciando as relações entre as microestruturas do substrato metálico e as dos revestimentos formados sobre as amostras: a) BT-530/0,0; b) BT-504/6,2 e c) BT-472/13,2.



b) BT-504/6,2



c) BT-472/13,2.

FIGURA 5.18: CONTINUAÇÃO.

## 5.2.2. Ciclo de *Galvannealing* com Aporte Térmico Intermediário (MT)

### 5.2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura

#### Caracterização morfológica do revestimento

Na figura 5.19 são mostradas micrografias de seção dos revestimentos *galvannealed* formados sobre aços *bake hardenables*, contendo fósforo e boro, obtidas via MEV, ao longo de um ciclo de tratamento térmico de *galvannealing* realizado com aporte térmico intermediário, ou seja, com temperatura de aquecimento indutivo de 545°C.

Por envolverem processo difusional, a formação das fases Fe-Zn no revestimento *galvannealed* é fortemente dependente do calor aportado à camada galvanizada. Por isso, comparativamente ao ciclo BT, no ciclo MT há uma óbvia aceleração na formação das fases Fe-Zn. Imediatamente após o aquecimento do revestimento (amostra MT-545/0,0), há um aumento na proporção e tamanho dos cristais das fases Fe-Zn, embora persista uma grande heterogeneidade em relação à forma e à localização das formações desses cristais sobre o substrato de aço. Além disso, diferentemente da amostra aquecida a 530°C, nesse ciclo de *galvannealing* a formação dos compostos intermetálicos Fe-Zn se inicia através das reações de *outbursts*, e imediatamente após o aquecimento.

Com o aporte térmico fornecido nesse tratamento, a formação do revestimento prossegue rapidamente, sendo que com 6,8 s e 530°C (amostra MT-530/6,8) o revestimento já se encontra parcialmente transformado, embora junto à superfície sejam observadas formações cristalinas descontínuas, ainda em forma de bastões.

Já com 12,9 s e com a temperatura em 499°C (amostra MT-499/12,9), ocorre a completa transformação morfológica do revestimento, que adquire aspecto bastante semelhante ao do revestimento completamente tratado, observado na amostra MT-T. Contudo, surgem as trincas transversais à seção do revestimento, ao longo de toda a camada.

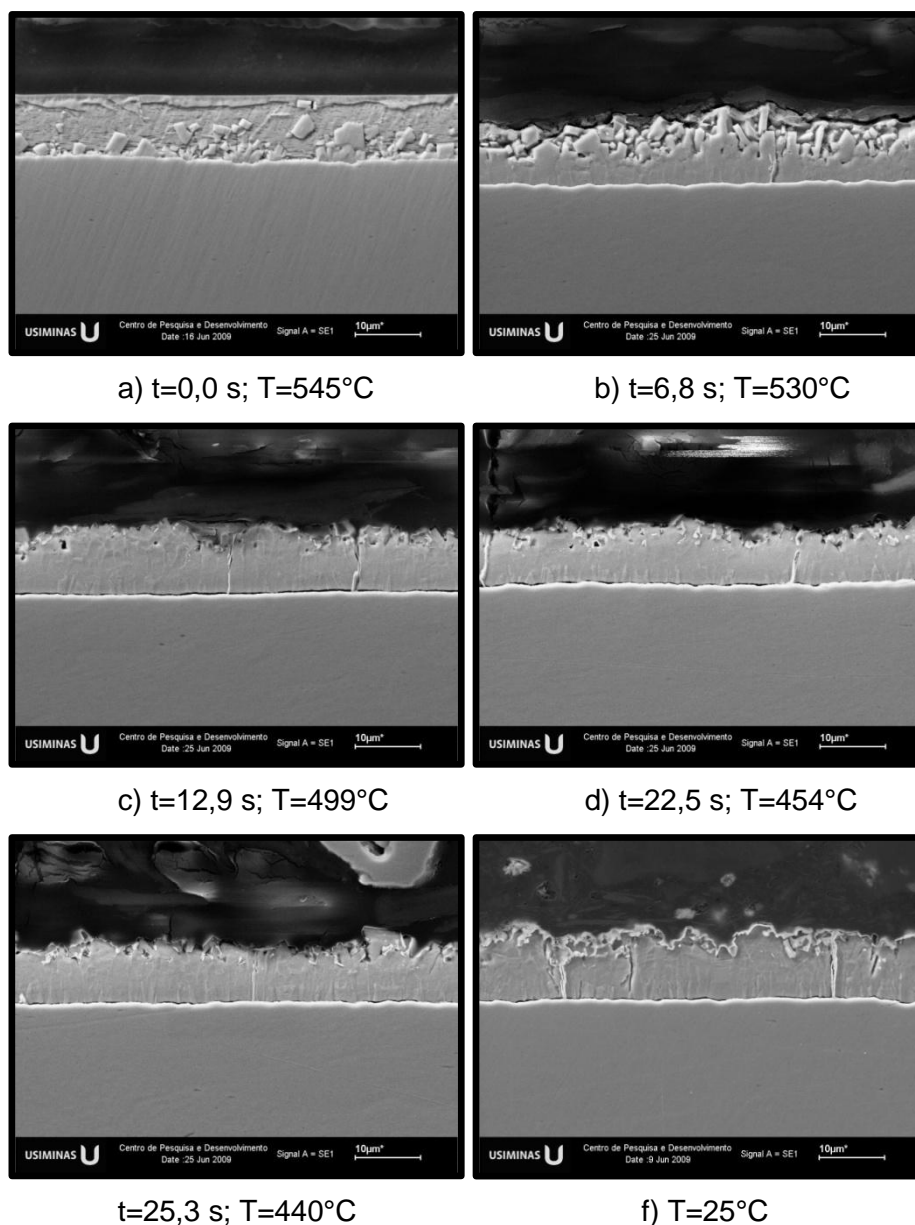


FIGURA 5.19: Micrografias de seção dos revestimentos *galvannealed* formados sobre o aço BH, contendo fósforo e boro, obtida via MEV, ao longo do ciclo de *galvannealing* com temperatura de aquecimento indutivo de  $545^{\circ}\text{C}$  (ciclo MT).

#### Caracterização química do revestimento através de MEV/EDS/Line scan

Na figura 5.20 são mostrados os perfis de concentração média de ferro ao longo da espessura dos revestimentos produzidos durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte intermediário de calor (ciclo MT, cuja temperatura foi de  $545^{\circ}\text{C}$ ). Já a figura 5.21 mostra perfis de concentração de ferro ao longo de diferentes formações cristalinas Fe-Zn, observadas em revestimentos morfologicamente não

completamente transformados (amostras MT-545/0,0 e MT-530/6,8), durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte intermediário de calor.

Comparativamente ao ciclo com baixo aporte de calor (BT), nota-se que imediatamente após o aquecimento a 545°C, além da elevação na espessura ocorre um aumento do teor médio de ferro na camada de fases cristalizadas. Contudo, o aporte térmico não é suficiente para promover a completa transformação do revestimento *galvannealed*, permanecendo uma grande quantidade de fase líquida, evidenciada pela substancial diferença entre as concentrações médias de ferro entre 2,5  $\mu\text{m}$  e 3,5  $\mu\text{m}$  de espessura do revestimento. Embora a concentração de ferro do revestimento da amostra MT-545/0,0 seja maior do que a da amostra BT-530/0,0, a estrutura de fases é praticamente a mesma. Na sua camada inferior o teor de ferro alcança valores próximos de 16,0%, indicando as presenças das fases  $\Gamma_{\square}$  e  $\delta$  (baseado no diagrama de equilíbrio termodinâmico de fases). A maior parte da camada é composta por cristais de fase  $\delta$  e, no topo do revestimento, cristais de fase  $\zeta$ .

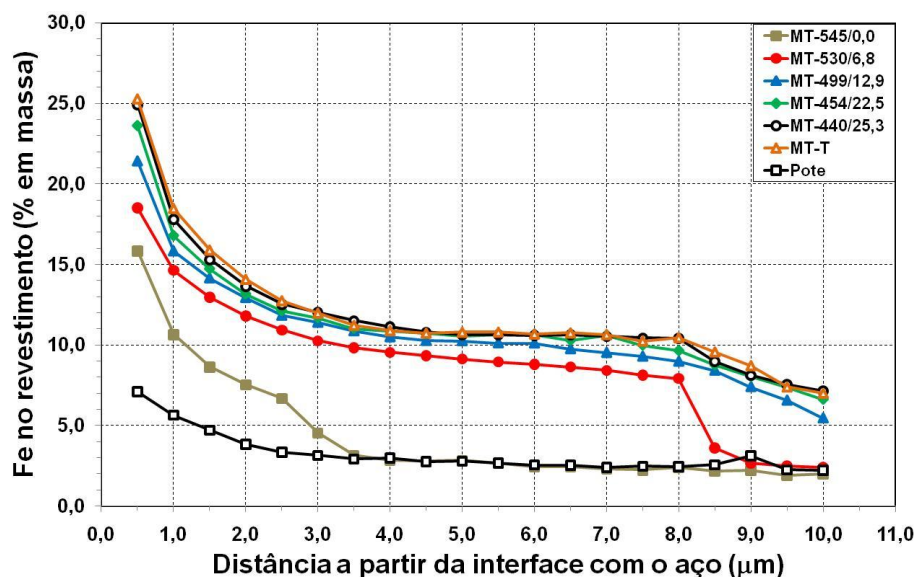
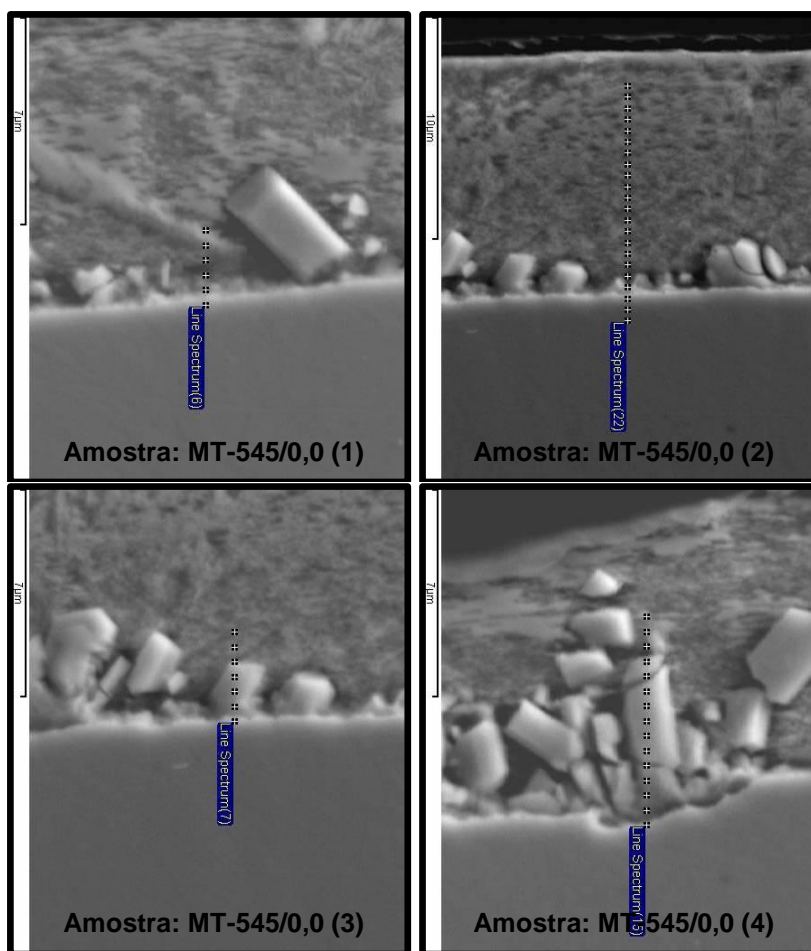
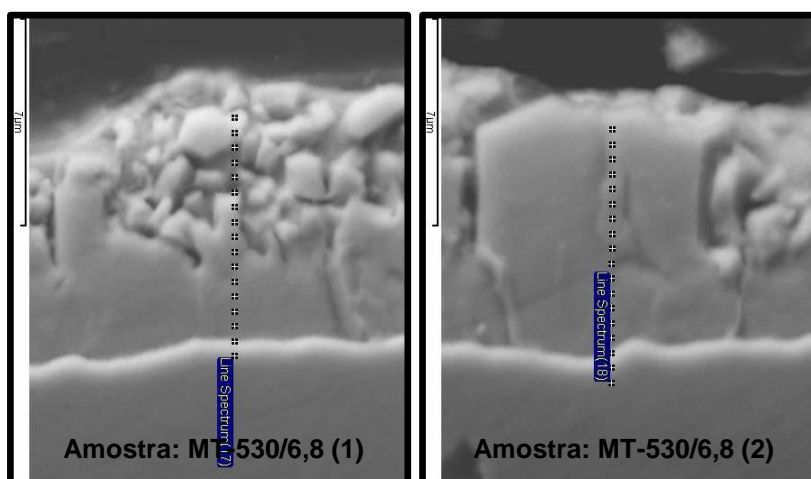


FIGURA 5.20: Perfis de concentração média de ferro ao longo da espessura dos revestimentos produzidos durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte intermediário de calor (ciclo MT), obtidos via MEV/EDS/*Line scan*.



a) Amostra MT-545/0,0



b) Amostra MT-530/6,8

FIGURA 5.21: Análise via MEV/EDS/Line scan de diferentes formações cristalinas Fe-Zn, observadas em revestimentos formados sobre as amostras MT-545/0,0 e MT-530/6,8, no tratamento térmico de *galvannealing* com aporte intermediário de calor (ciclo MT), evidenciando as regiões analisadas e os perfis de concentração de ferro ao longo das diferentes formações Fe-Zn.

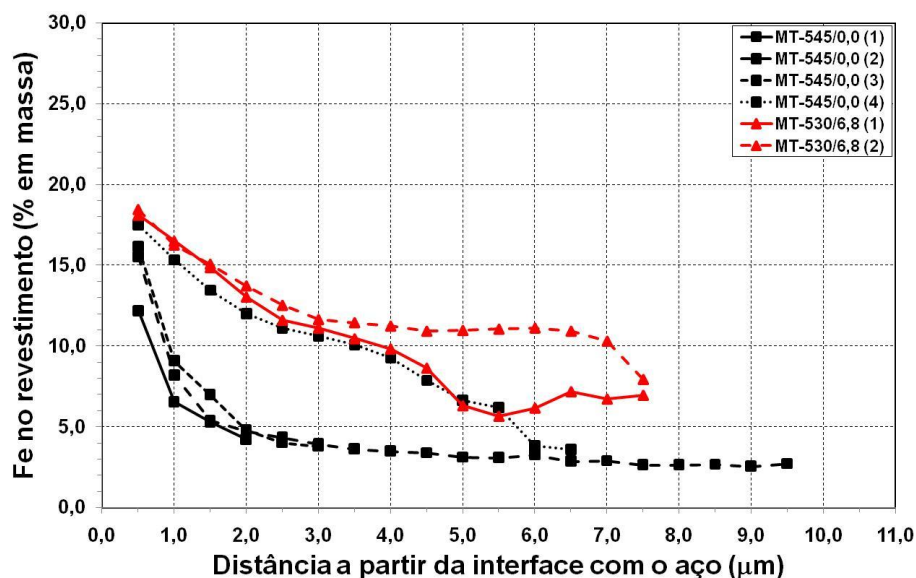


FIGURA 5.21: CONTINUAÇÃO.

A análise das formações cristalinas, mostrada na figura 5.21a, confirma o exposto acima. Tanto as maiores formações, que são pequenos *outbursts*, quanto as menores, são constituídas das fases  $\Gamma$ ,  $\delta$  e  $\zeta$ . A mudança de fase ocorre pelo enriquecimento em ferro da base do cristal, em relação ao seu topo. Uma vez alcançada a concentração mínima para formação da fase, o cristal original se rompe, havendo um destacamento de seus limites externos, que passa a constituir um novo cristal de uma fase menos rica em Fe.

As menores formações de *outbursts* observadas no início desse ciclo se devem, contrariamente ao que ocorre no ciclo com baixo aporte térmico, à existência de equilíbrio termodinâmico entre a fase  $\delta$  e o líquido (não há a barreira dos intermetálicos, nem o período de incubação para formação). Com isso, as reações ocorrem mais lentamente do que fora do estado de equilíbrio.

A maior elevação na concentração de ferro ocorre até 6,8 s, quando o revestimento se solidifica. Nesse intervalo de tempo, o enriquecimento de ferro na camada de revestimento é intenso pela existência de uma camada de fase ainda líquida (difusão na interface sólido/líquido), e com menor concentração de ferro que nas fases cristalizadas.

Com o prosseguimento do tratamento térmico, embora a difusão de ferro continue acontecendo na interface sólido/sólido entre os cristais, as alterações significativas de composição química do revestimento cessam a partir de 12,9 s, quando a sua composição fica muito próxima do revestimento completamente processado.

Vale destacar que perfis de concentração de ferro ao longo do revestimento, semelhantes ao obtido com 12,9 s, foram encontrados no tratamento BT a partir de 16,0 s, portanto, com aproximadamente 3 s de antecedência, o que representa um considerável aumento de produtividade de processamento com a prática do ciclo MT em relação ao ciclo BT.

#### 5.2.2.2. Análise quantitativa das fases Fe-Zn

A figura 5.22 mostra a proporção de fases Fe-Zn presentes ao longo da espessura dos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte térmico intermediário (ciclo MT). Também nesse ciclo de tratamento térmico os primeiros cristais a se formarem, ainda durante o aquecimento indutivo, são os das fases  $\Gamma_{\square}$  (~ 0,5  $\mu\text{m}$ , junto à base do revestimento),  $\delta$  (~ 3,0  $\mu\text{m}$ , iniciando-se junto à base) e  $\zeta$ . (~ 1,5  $\mu\text{m}$ , na superfície da camada). Comparando-se esses resultados com os da amostra inicial do ciclo BT, nota-se que o maior aporte de calor e, conseqüentemente, maior difusão de ferro, promove um aumento nas espessuras das camadas  $\delta$  e  $\zeta$ . A fase  $\Gamma_{\square}$ , embora esteja presente apenas na camada inferior, está em maior proporção do que no tratamento BT.

Com o prosseguimento do tratamento de *galvannealing* percebe-se, já aos 6,8 s de tratamento térmico (com a temperatura de 530°C), a fase  $\Gamma$  junto à interface com o substrato, representando aproximadamente 9,0 s de antecedência em relação à sua detecção no tratamento BT (apenas na amostra BT-450/16,0). Uma vez formado,  $\Gamma$  cresce em direção a  $\Gamma_{\square}$ , absorvendo-a na base do revestimento.

A partir da amostra inicial, todas as fases crescem em espessura e/ou proporção. A fase  $\delta$ , que é a que mais cresce em função de ter-se nucleado através de *outbursts*, passa a ocupar a maior parte da camada galvanizada, chegando aos 12,9 s a ocupar 90,0% da espessura da camada e aos 22,5 s, a ocupar 95,0%. O crescimento de  $\Gamma_{\square}$  também é proeminente nesse tratamento, alcançando aproximadamente 35% da

espessura da camada de revestimento ao final da solidificação. Ou seja,  $\Gamma_1$  cresce até a completa solidificação do revestimento.

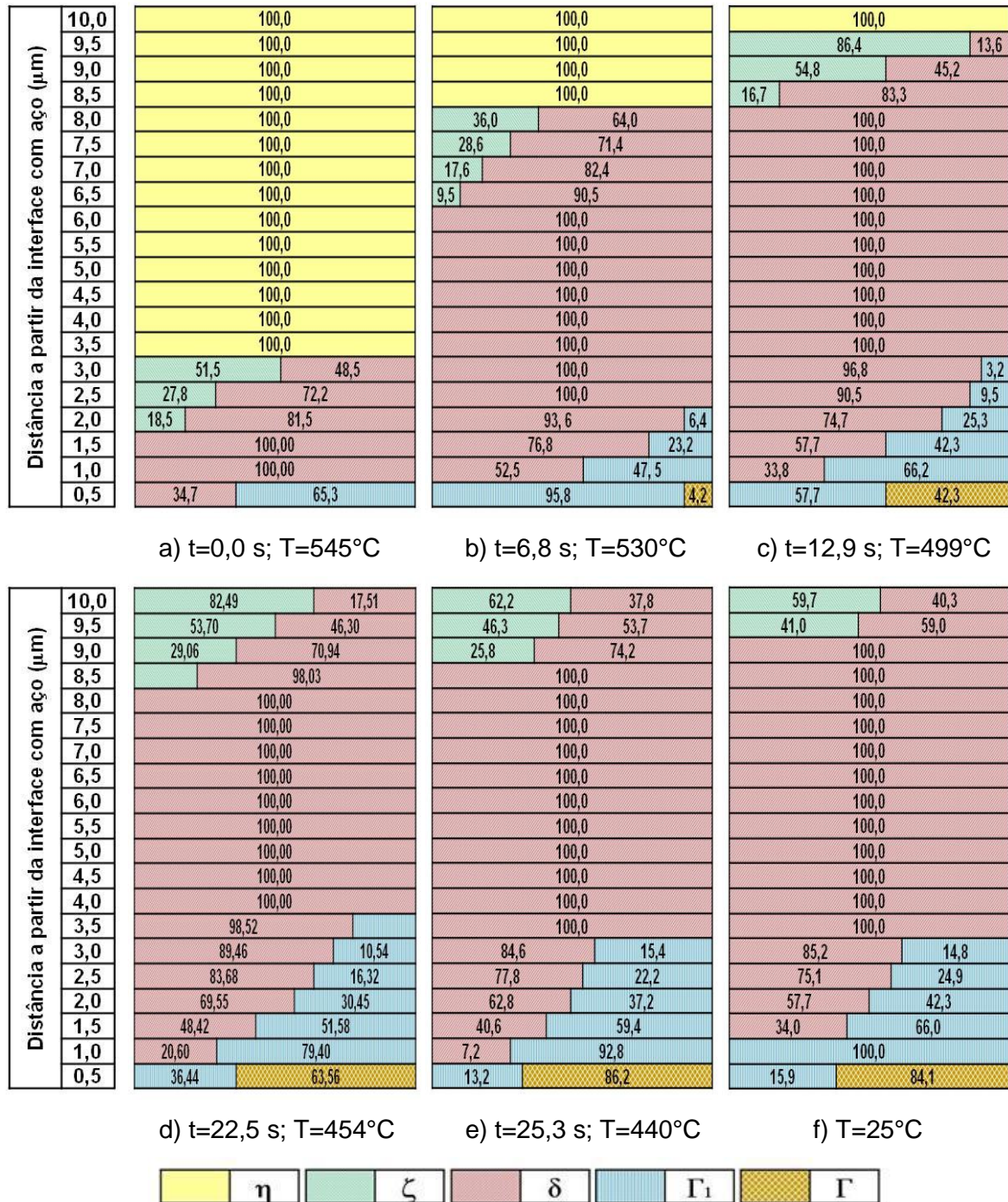


FIGURA 5.22: Proporção de fases Fe-Zn presentes ao longo da espessura dos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte térmico intermediário (ciclo MT).

### 5.2.2.3. Difração de raios X

Nas figuras 5.23 e 5.24 são mostradas, respectivamente, as variações das contagens líquidas das fases Fe-Zn, e as proporções de cada uma delas, nos revestimentos produzidos durante o ciclo de *galvannealing* com aporte térmico intermediário, analisadas pela técnica de difração de raios X. Ainda na figura 5.24, os resultados de proporção de fases são comparados com os obtidos através da técnica de MEV/EDS/*Line scan*.

Também através da técnica de difração de raios X confirma-se a presença das 3 fases desde o início do tratamento térmico, e em quantidades bastante similares às encontradas no ciclo BT (em média próximos a 80% de fase  $\delta$ , 12% de fase  $\Gamma$ , e 8% de fase  $\zeta$ ).

Com relação à contagem líquida das fases (figura 5.23), à exceção da fase  $\delta$ , cuja quantidade aumenta durante toda a etapa de encharque, as demais são nucleadas, aumentam em quantidade, passam por um máximo e decrescem com o tempo de encharque.

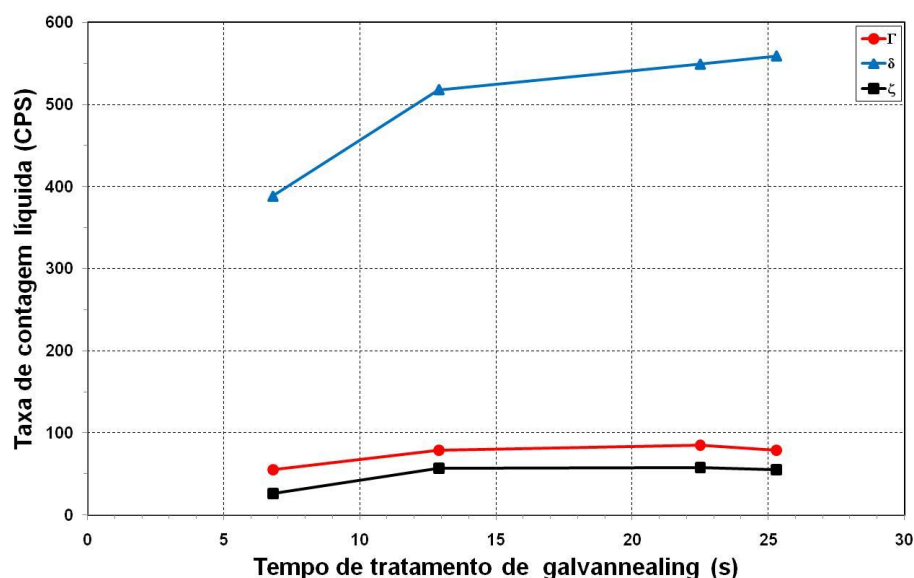
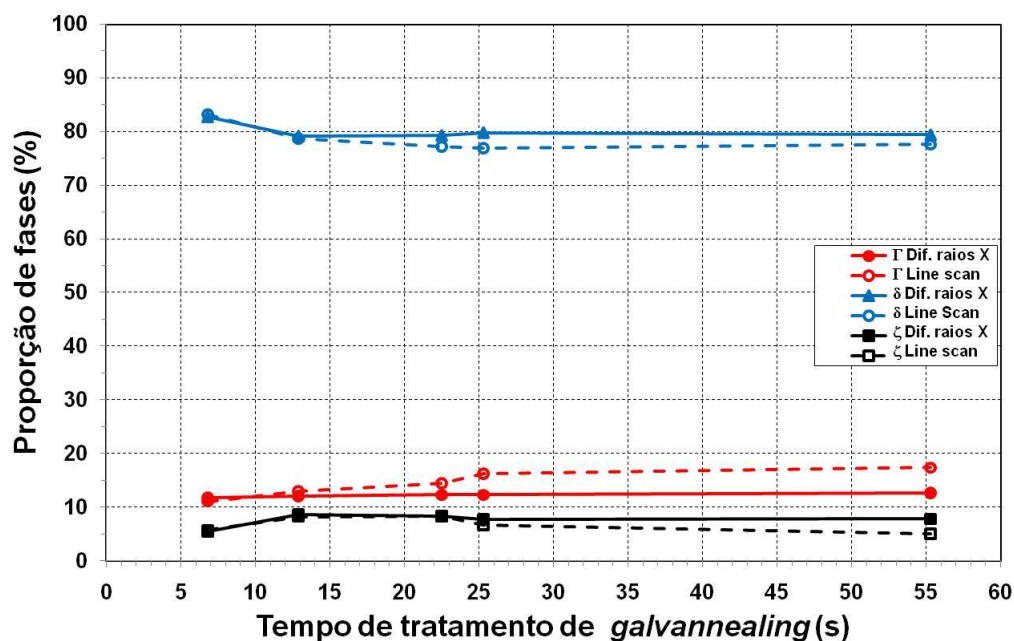


FIGURA 5.23: Contagens líquidas das fases Fe-Zn presentes nos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte térmico intermediário, através das técnicas de difração de raios X.



Tempo (s)	Fase	Proporção entre as fases Fe-Zn (%)		
		Difração raios X	MEV/Line scan	Dif. rel. DRX (%)
6,8	$\zeta$	5,5	5,7	3,6%
	$\delta$	82,7	83,2	0,6%
	$\Gamma + \Gamma 1$	11,7	11,1	-5,1%
12,9	$\zeta$	8,7	8,3	-4,6%
	$\delta$	79,2	78,7	-0,6%
	$\Gamma + \Gamma 1$	12,1	13,0	7,4%
22,5	$\zeta$	8,4	8,4	0,0%
	$\delta$	79,3	77,2	-2,6%
	$\Gamma + \Gamma 1$	12,3	14,5	17,9%
25,3	$\zeta$	7,9	6,7	-15,2%
	$\delta$	79,9	76,9	-3,8%
	$\Gamma + \Gamma 1$	12,3	16,3	32,5%
55,3	$\zeta$	7,9	5,0	-36,7%
	$\delta$	79,4	77,6	-2,3%
	$\Gamma + \Gamma 1$	12,7	17,4	37,0%

FIGURA 5.24: Proporção de fases Fe-Zn presentes nos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte térmico intermediário, através das técnicas de difração de raios X e MEV/EDS/*Line scan*.

#### 5.2.2.4. Dissolução eletroquímica

Na figura 5.25 são mostradas as curvas de dissolução eletroquímica obtidas durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte térmico intermediário. Da mesma maneira que na amostra inicial do ciclo BT, nota-se na amostra MT-545/0,0, cuja camada superior de revestimento é composta exclusivamente pela fase líquida, a

existência de um patamar cujo potencial eletroquímico varia próximo de  $-1,02$  V. Nessa amostra, a transição da fase líquida para a região de fases Fe-Zn é similar à descrita para o ciclo com baixo aporte de calor: a dissolução é rápida e a curva bastante inclinada, a variação de concentração de ferro é muito elevada, e as camadas com formação exclusiva de uma única fase são muito pequenas. A maior diferença está no surgimento de um patamar entre os potenciais  $-0,77$  V e  $-0,75$  V, significando, baseado nas análises anteriores de MEV/EDS/*Line scan*, a presença da fase  $\Gamma_{\square}$ . Ou seja, a faixa de potencial de dissolução da fase  $\Gamma_{\square}$  é de  $-0,77$  V a  $-0,75$  V.

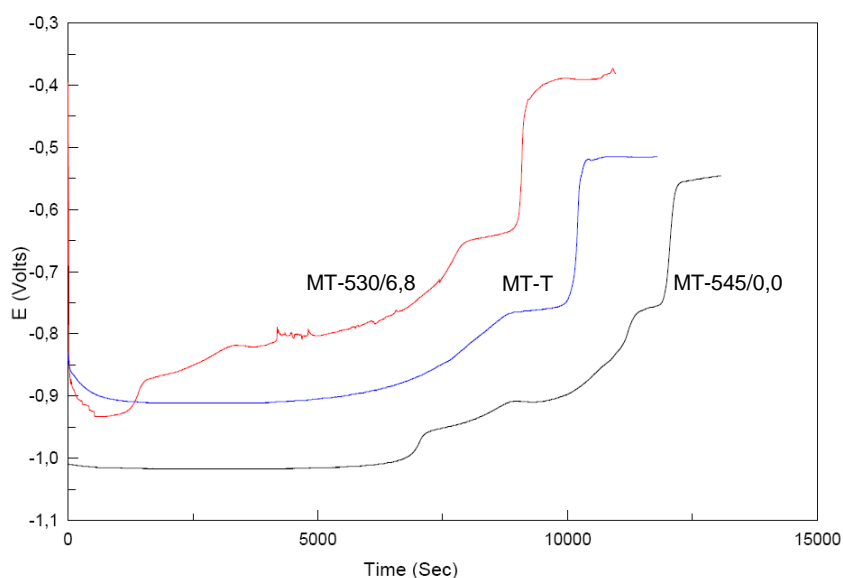


FIGURA 5.25: Curvas de dissolução eletroquímica obtidas para o aço *bake hardenable*, contendo fósforo e boro, durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte térmico intermediário.

Na amostra MT530/6,8 as características do revestimento produziram alterações significativas no perfil da curva de dissolução. O primeiro patamar de dissolução (da superfície do revestimento), normalmente encontrado no nível de potencial próximo a  $-0,90$  V, foi substancialmente reduzido e praticamente substituído por uma rampa, cujo potencial variou entre  $-0,87$  V e  $-0,81$  V. Essas características significam uma grande concentração de ferro na superfície do revestimento, provavelmente de fase  $\delta$ , consequência do crescimento dos *outbursts* formados ainda durante o aquecimento. Próximo à interface com o substrato, a presença da fase  $\Gamma$  junto à camada de  $\Gamma_{\square}$ , contribuiu para elevar potencial eletroquímico para a faixa de  $-0,65$  V e  $-0,63$  V

Na amostra completamente transformada (ao final do tratamento térmico-MT-T), o potencial eletroquímico da camada superficial foi de aproximadamente  $-0,91$  V. Como através das outras técnicas de análises foi observada as presenças apenas das fases  $\zeta$  e  $\delta$  na superfície do revestimento, confirma-se que o potencial eletroquímico correspondente a essa primeira camada superficial ( $-0,91$  V) corresponde a um aglomerado de compostos Fe-Zn e não somente de uma única fase. Nesse tratamento, o substrato foi alcançado com potencial entre  $-0,55$  V e  $-0,52$  V.

### 5.2.2.5. Dissolução eletroquímica associada à técnica de microscopia eletrônica de varredura

Na figura 5.26 são mostradas sobre a curva de dissolução eletroquímica da amostra MT-545/0,0 (durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte térmico intermediário), as condições em que os ensaios foram interrompidos, com os respectivos potenciais eletroquímicos e tempos de dissolução. Já na figura 5.27 são mostrados aspectos morfológicos observados através de MEV, nas camadas remanescentes do revestimento, após as dissoluções eletroquímicas parciais realizadas dentro das condições mostradas na figura 5.26.

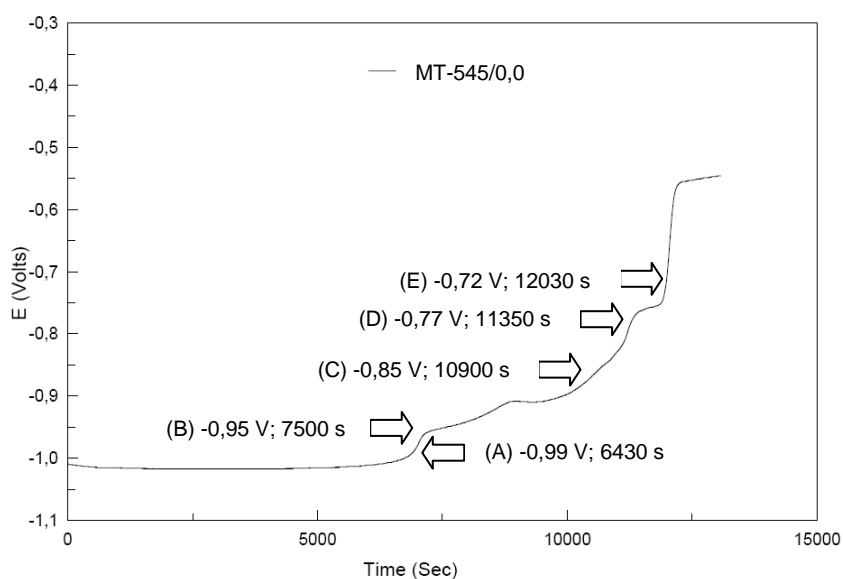
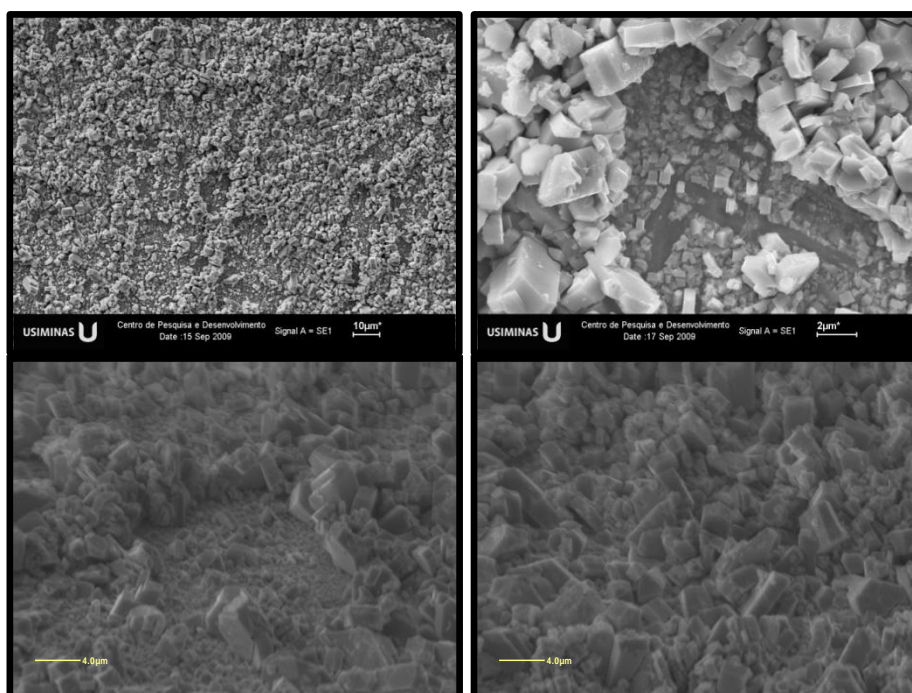
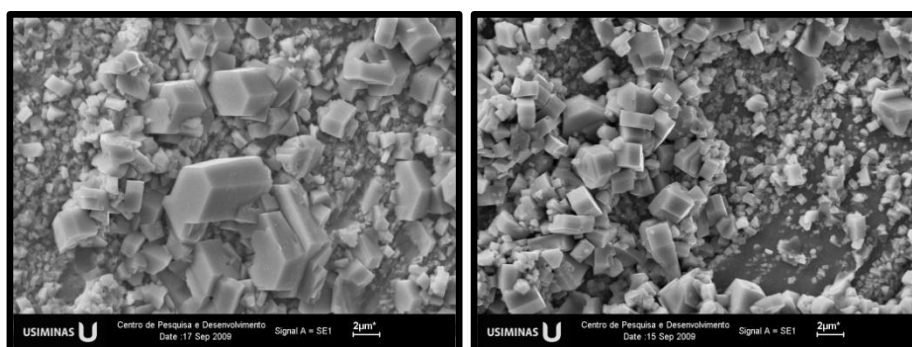


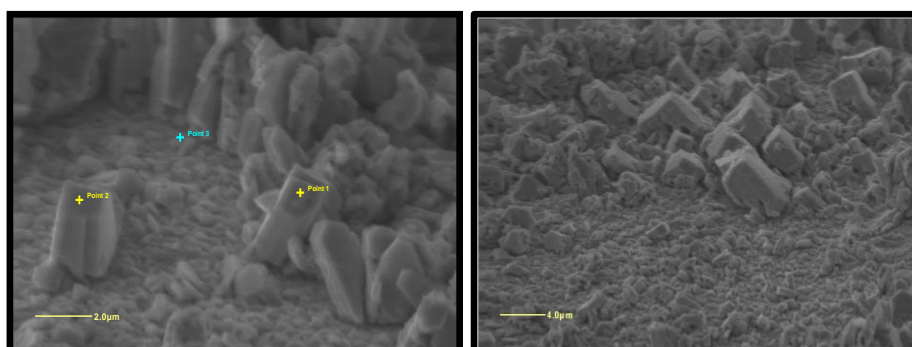
FIGURA 5.26: Curva de dissolução eletroquímica do revestimento produzido sobre a amostra MT-545/0,0, durante o tratamento térmico de *galvannealing* com aporte térmico intermediário, evidenciando as condições de interrupção dos ensaios.



a) Ponto A (-0,99 V / 6430 s)

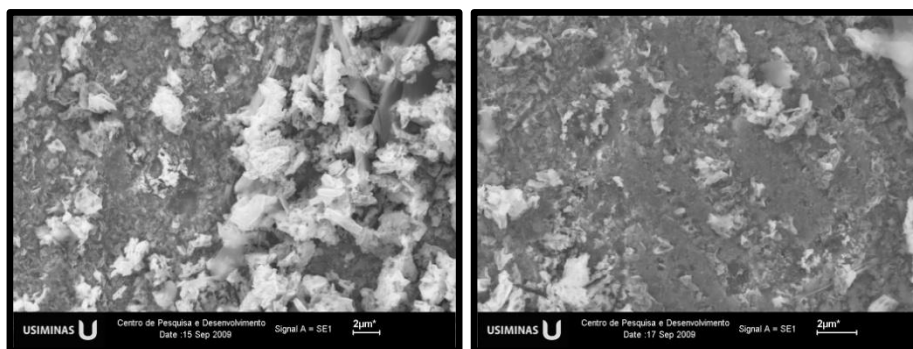


b) Ponto B (-0,95 V / 7500 s)

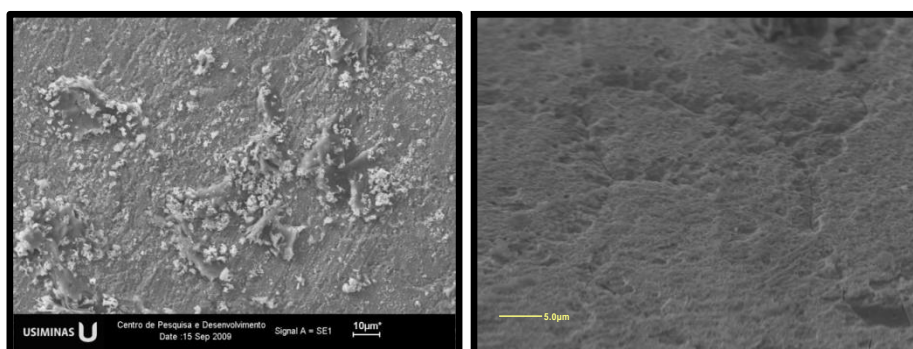


c) Ponto C (-0,85 V / 10900 s)

FIGURA 5.27: Aspectos morfológicos observados nas camadas remanescentes do revestimento formado sobre a amostra MT-545/0,0, após dissoluções eletroquímicas parciais, observados através de MEV.



d) Ponto D (-0,77 V / 11350 s)



e) Ponto E (-0,72 V / 12030 s)

FIGURA 5.27: CONTINUAÇÃO.

Da mesma maneira que na amostra tratada a 530°C, no início desse ciclo de *galvannealing* a maior parte dos cristais já se transformou e alterou seu formato. No topo da camada cristalizada, observada após a retirada da camada de zinco puro (pontos A e B da figura 5.26), percebe-se cristais poliédricos e hexagonais de fase  $\delta$  juntamente com os da fase  $\zeta$ , com formato colunar de base quadrada. Ambos os compostos foram determinados pela análise quantitativa por MEV/EDS.

Confirma-se, também, já nessa amostra imediatamente após o aquecimento, a existência de relevos na superfície da camada cristalizada, consequência da formação dos *outbursts* nessa amostra. Como a morfologia dos cristais é a mesma em toda a extensão da cavidade (figura 5.27a), diferindo da camada superior apenas por serem menores, conclui-se a existência das fases  $\delta$  e  $\zeta$  ao longo de todo o corpo do *outburst*.

Os cristais de  $\zeta$  não obedecem a nenhum tipo de orientação evidente. Porém, alguns cristais de  $\delta$ , principalmente os maiores, parecem possuir alguma orientação. Uma possível explicação pode estar associada ao fato dos maiores cristais de  $\delta$ , que

possuem orientação, serem formados a partir do substrato; os demais, menores e sem orientação, formados sobre a face de outros de  $\delta$ , o mesmo ocorrendo para os de  $\zeta$ .

A fase  $\zeta$  formada na imersão do pote se dissolve no zinco líquido. Com isso há um enriquecimento de ferro no líquido, que se transforma em  $\delta$ . Se  $\delta$  se formasse a partir da transformação de  $\zeta$  no estado sólido, seria de se esperar uma microestrutura mais compacta e contínua. Seriam colônias de fase  $\delta$  com orientação similar no lugar das colônias de fase  $\zeta$ . Ao invés disso,  $\delta$  não exibiu uma orientação preferencial relacionada ao substrato. Uma vez formada, e com a evolução do tratamento térmico,  $\delta$  começa a crescer pelo consumo de zinco líquido (até temperatura acima de 530°C, onde existe equilíbrio entre L e  $\delta$ ). Normalmente esse crescimento depende do teor de ferro no líquido e por isso, é bastante heterogênea. Contudo, em aços contendo fósforo esse crescimento é mais uniforme porque o fósforo segrega nos contornos de grãos, tornando a dissolução de ferro do substrato mais uniforme.

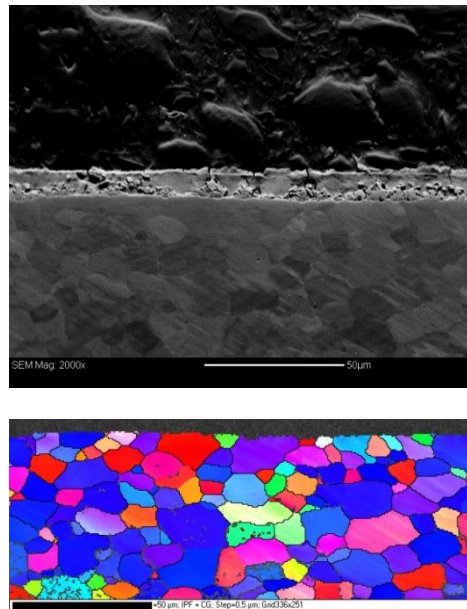
O crescimento da fase  $\delta$  ocorre pela nucleação de novos cristais próximos aos já formados, em regiões de líquido enriquecidas em ferro, e não apenas pelo aumento de volume dos existentes. Caso o crescimento ocorresse dessa última forma, seria de esperar uma camada mais compacta e sem fases diferentes aprisionadas (o zinco líquido fica aprisionado e forma diferentes fases entre os cristais de  $\delta$ ).

A fase  $\Gamma_{\square}$  só foi percebida a partir do ponto E (com potencial eletroquímico de -0,72 V), que são as formações na base do revestimento, já parcialmente dissolvidas. Embora não seja possível visualizar claramente o formato dessa fase, nota-se que ela é descontínua, se assemelhando à estruturas retangulares com longos eixos perpendiculares ao substrato. O fato de ser descontínuo explica a inexistência de um patamar bem definido e comprido para essa fase.

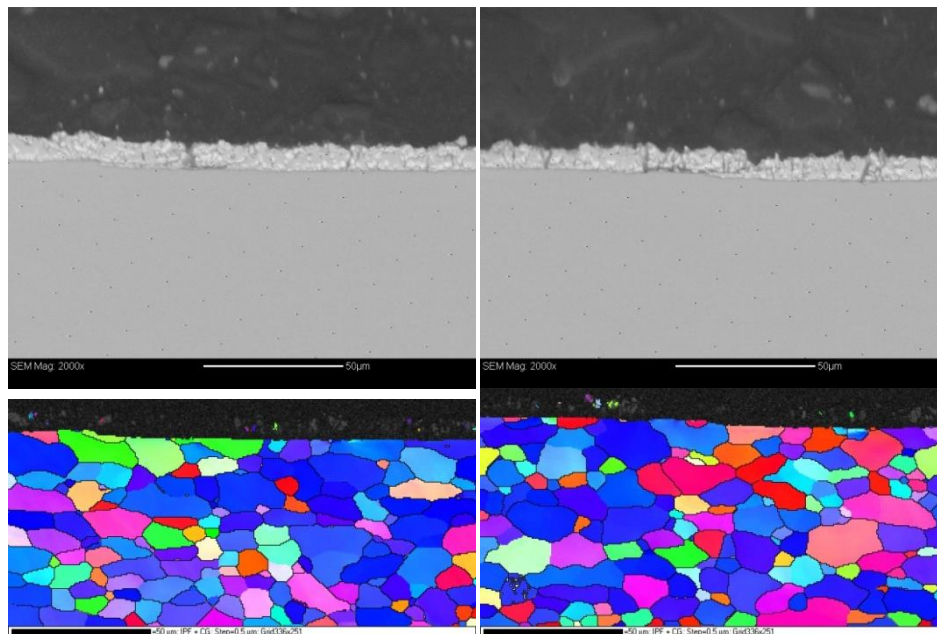
#### 5.2.2.6. Caracterização através da técnica de EBSD

De maneira geral, os resultados de EBSD apresentados na figura 5.28 evidenciam uma relação entre as microestruturas do substrato metálico e as dos revestimentos formados sobre as amostras MT-545/0,0 e MT-530/6,8. Na amostra MT-545/0,0 percebe-se, nitidamente, uma relação entre a microestrutura do aço e a formação de *outbursts*, que surgem a partir dos contornos de grãos do substrato, sobre regiões com alta concentração de pequenos grãos (maior área de contorno). Consequentemente,

sobre os maiores grãos se formam as crateras, no líquido remanescente, decorrente do atraso da formação dos compostos Fe-Zn nesse volume do revestimento.



a) MT-545/0,0



b) MT-530/6,8

FIGURA 5.28: Resultados dos ensaios de EBSD evidenciando as relações entre as microestruturas do substrato metálico e as dos revestimentos formados sobre as amostras: a) MT-545/0,0 e b) MT-530/6,8.

Além da microestrutura, há também uma relação com a textura cristalográfica do substrato. Nota-se um atraso na formação e crescimento dos compostos intermetálicos Fe-Zn sobre grãos com plano {111}, e um maior crescimento sobre grãos com outros planos menos densos.

Confirma-se com isso, que a dissolução de ferro do substrato é mais intensa junto aos contornos de grãos, e o já exposto por Hisamatsu, 1989, que para a formação do revestimento *galvannealed* há a necessidade de existir difusão de zinco para os contornos de grãos do substrato, sendo o *outburst* o principal mecanismo de formação do revestimento *galvannealed*. Não citado por Hisamatsu, 1989, contudo, foi a influência do tratamento térmico de *galvannealing* na ocorrência desse fenômeno e, conseqüentemente, na microestrutura final do revestimento *galvannealed*.

Nesse estudo ficou claro que em tratamentos com menor aporte térmico como, por exemplo, o praticado com temperatura de aquecimento de 530°C, ocorre um atraso de aproximadamente 7,0 s para os *outbursts* se formarem, e com o surgimento prévio de compostos Fe-Zn que, por produzirem uma barreira adicional às difusões do zinco e do ferro, afetam essas reações explosivas. Nesse caso normalmente são de grande intensidade, alterando significativamente a estrutura do revestimento.

### **5.2.3. Ciclo de *galvannealing* com elevado aporte térmico (AT)**

#### **5.2.3.1. Microscopia eletrônica de varredura**

##### **Caracterização morfológica do revestimento**

Na figura 5.29 são mostradas micrografias de seção dos revestimentos *galvannealed* formados sobre aços *bake hardenables*, contendo fósforo e boro, obtidas via MEV, ao longo de um ciclo de tratamento térmico de *galvannealing* realizado com elevado aporte térmico, ou seja, com temperatura de aquecimento indutivo de 580°C.

Com a temperatura de aquecimento de 580°C, o aporte térmico se torna tão proeminente que as reações de *outbursts* não são mais observadas, indiferente da intensidade com que possam ocorrer. Nessa faixa de temperatura as fases Fe-Zn se formam tão rapidamente que logo após a passagem pelo aquecimento a camada

cristalizada já alcança aproximadamente 1/3 do revestimento. O aspecto da camada cristalizada é compacto, sem trincas e sem ter na superfície um formato de paliçada.

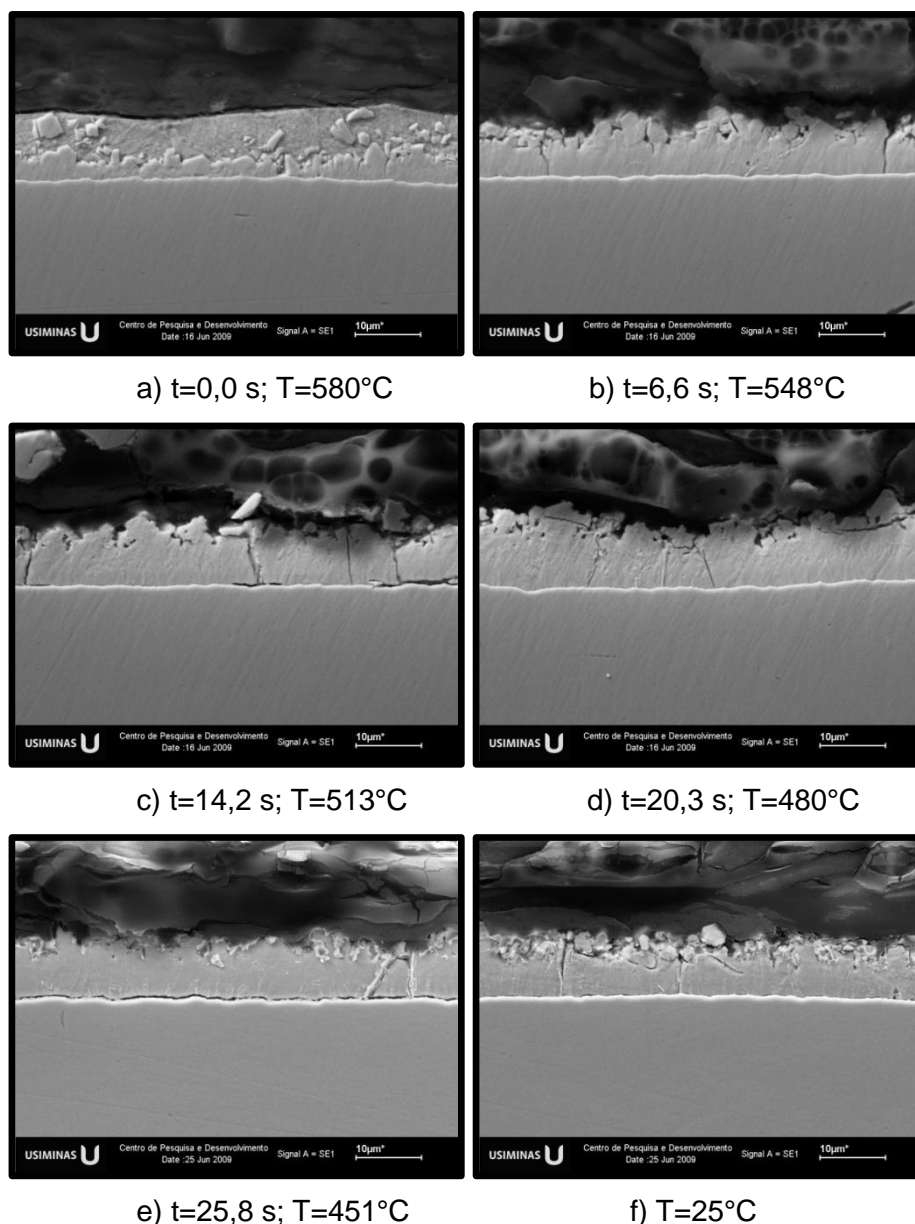


FIGURA 5.29: Micrografias de seção dos revestimentos *galvannealed* formados sobre o aço BH, contendo fósforo e boro, obtida via MEV, ao longo do ciclo de *galvannealing* com temperatura de aquecimento indutivo de  $580^{\circ}\text{C}$  (ciclo AT).

Com 6,6 s de tratamento térmico, com a temperatura de  $548^{\circ}\text{C}$  (amostra AT-548/6,6), o revestimento já está completamente solidificado, ou seja, a difusão de ferro é tão intensa que as fases Fe-Zn já são observadas na superfície da camada. Observam-se

trincas transversais, reforçando o exposto anteriormente, de que as trincas surgem após as fases Fe-Zn alcançarem a superfície da camada de revestimento.

Da mesma maneira que nos tratamentos de *galvannealing* com temperaturas mais baixas, o revestimento já está completamente transformado com aproximadamente 20 s, durante a etapa de resfriamento, quando já não sofre mais alterações morfológicas significativas.

### Caracterização química do revestimento através de MEV/EDS/Line scan

Na figura 5.30 são mostrados os perfis de concentração média de ferro ao longo da espessura dos revestimentos produzidos durante o tratamento térmico de *galvannealing* com elevado aporte de calor (ciclo AT, cuja temperatura foi de 580°C). Já a figura 5.31 mostra perfis de concentração de ferro ao longo de diferentes formações Fe-Zn, observadas no revestimento formado após aquecimento a 580°C.

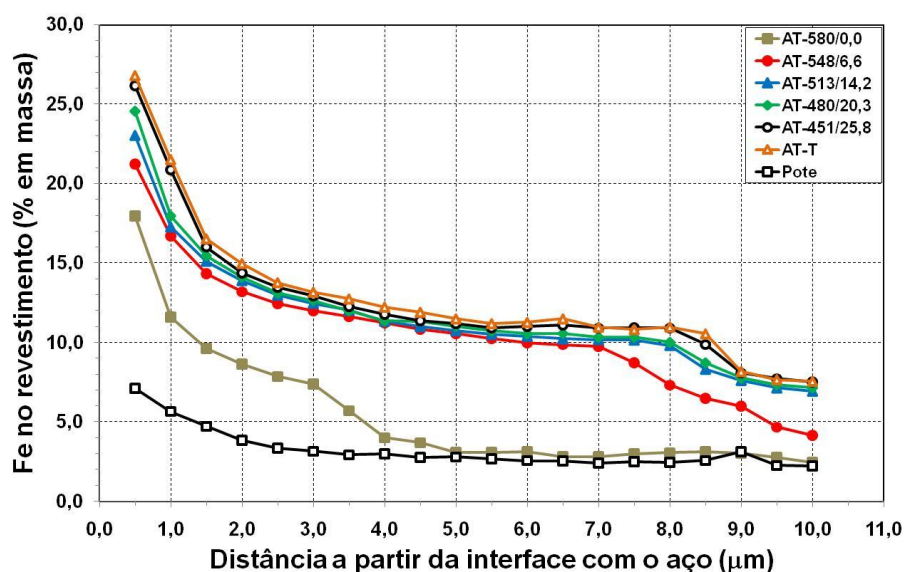


FIGURA 5.30: Perfis de concentração média de ferro ao longo da espessura dos revestimentos produzidos durante o tratamento térmico de *galvannealing* com elevado aporte de calor, obtidos via MEV/EDS/Line scan.

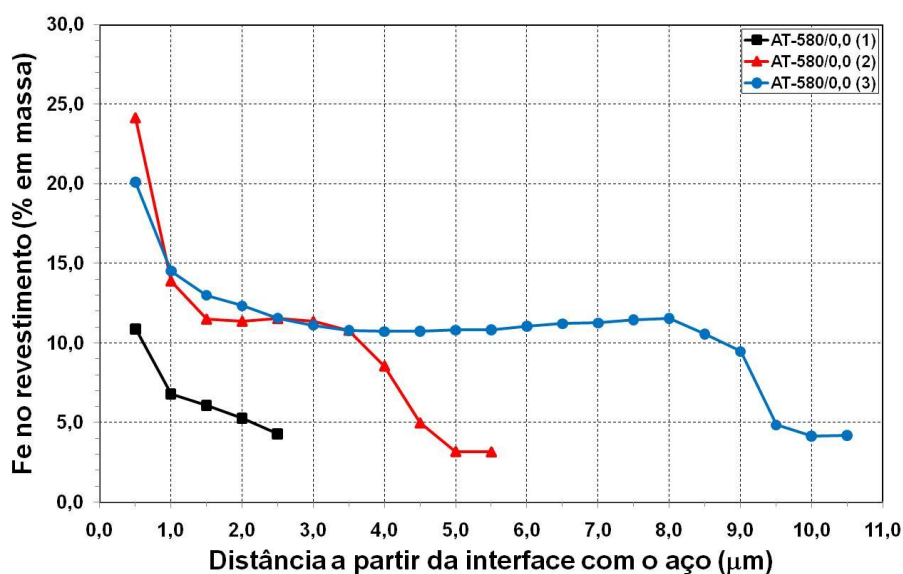
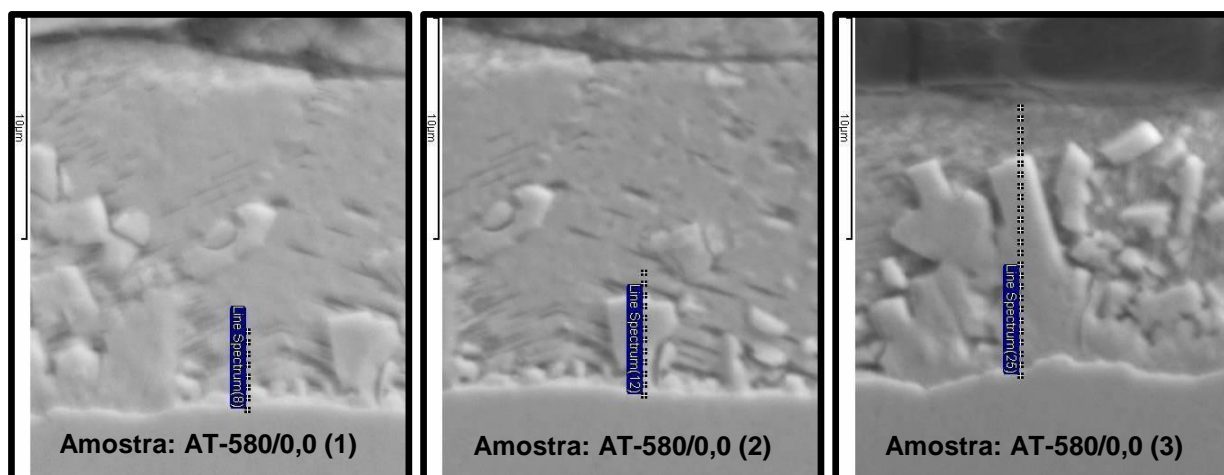


FIGURA 5.31: Análise via MEV/EDS/Line scan de diferentes formações Fe-Zn, observada no revestimento formado após aquecimento a 580°C (amostra AT-580/0,0), evidenciando as regiões analisadas e os perfis de concentração de ferro ao longo das diferentes formações Fe-Zn.

A formação dos compostos intermetálicos Fe-Zn durante o tratamento de *galvannealing* a 580°C é tão intenso que a fase líquida só é percebida na amostra imediatamente após aquecimento (AT-580/0,0). Nessa amostra, os teores de ferro encontrados são relativos às fases  $\zeta$ ,  $\delta$  e  $\Gamma$ . Comparativamente aos tratamentos anteriores, com menores temperaturas de aquecimento, além da maior espessura da camada cristalizada, percebe-se a formação de  $\Gamma$  em substituição à  $\Gamma_{\square}$ , que só foi constatada a partir de 6,6 s. Outra percepção, embora não quantificada, é o aumento do teor de ferro nos compostos Fe-Zn, principalmente da fase  $\delta$ , com a elevação da temperatura de tratamento térmico. Comparativamente aos demais tratamentos de

*galvannealing*, percebe-se nas faixas relativas a cada composto, uma ligeira elevação do perfil de concentração ferro à medida que se aumenta a temperatura. Isso é mais proeminente em  $\delta$  em função da maior solubilidade do ferro nessa fase.

A partir de 6,6 s, com o revestimento solidificado e próximo de sua condição completamente transformado, já não ocorrem alterações químicas significativas, e as que ocorrem são na base, decorrentes do aumento da solubilidade de ferro na fase  $\Gamma$ .

A análise pormenorizada das fases presentes evidencia regiões da interface com formação de cristais a partir da fase  $\delta$ , normalmente as menos pronunciadas, e outras regiões, com formações mais pronunciadas, cuja base é constituída da fase  $\Gamma$ . No corpo dessas, um aglomerado de fases com menor concentração de ferro.

A fase  $\delta$  presente nas formações cristalinas mais intensas é bastante compacta, com aspecto morfológico de monocristais. Esse efeito pode ser decorrente do fato de serem realmente monocristais, ou das interfaces entre grãos de mesma fase provocarem uma menor desorganização na estrutura.

### 5.2.3.2. Análise quantitativa das fases Fe-Zn

A figura 5.32 mostra a proporção de fases Fe-Zn presentes ao longo da espessura dos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com elevado aporte térmico. Nesse ciclo, diferentemente dos demais com temperaturas mais baixas, imediatamente após a passagem do revestimento pelo aquecimento forma-se a fase  $\Gamma$  na base da camada, ao invés de  $\Gamma_{\square}$  como nos demais tratamentos. Comparando-se com a amostra do pote, nota-se que esse aporte térmico foi suficiente para transformar  $\Gamma_{\square}$  em  $\Gamma$ . Além disso, as camadas das fases  $\delta$  (40 % da camada) e  $\zeta$  (30% da camada) ficam mais espessas.

Aos 6,6 s os compostos Fe-Zn já alcançam a superfície do revestimento, a fase  $\delta$  aumenta sua espessura, passando a estar presente em 95% da espessura do revestimento, exceção apenas junto à interface com o substrato, em função do surgimento da fase  $\Gamma_{\square}$ . Com o prosseguimento do tratamento há um aumento nas proporções das fases  $\Gamma_{\square}$  e  $\Gamma$  e diminuição da fase  $\zeta$ . Ao final do encharque, com 25,8 s de tratamento, a fase  $\Gamma$  cresce, dobrando sua espessura, em detrimento da fase  $\delta$ .

Vale reforçar dois fatos observados nesse e nos demais tratamentos praticados nesse estudo. O primeiro deles é que após a completa solidificação do revestimento não houve mais crescimento na espessura da fase  $\Gamma$ . O outro é a presença de fase  $\zeta$ , embora pequena, até mesmo em revestimentos completamente transformados.

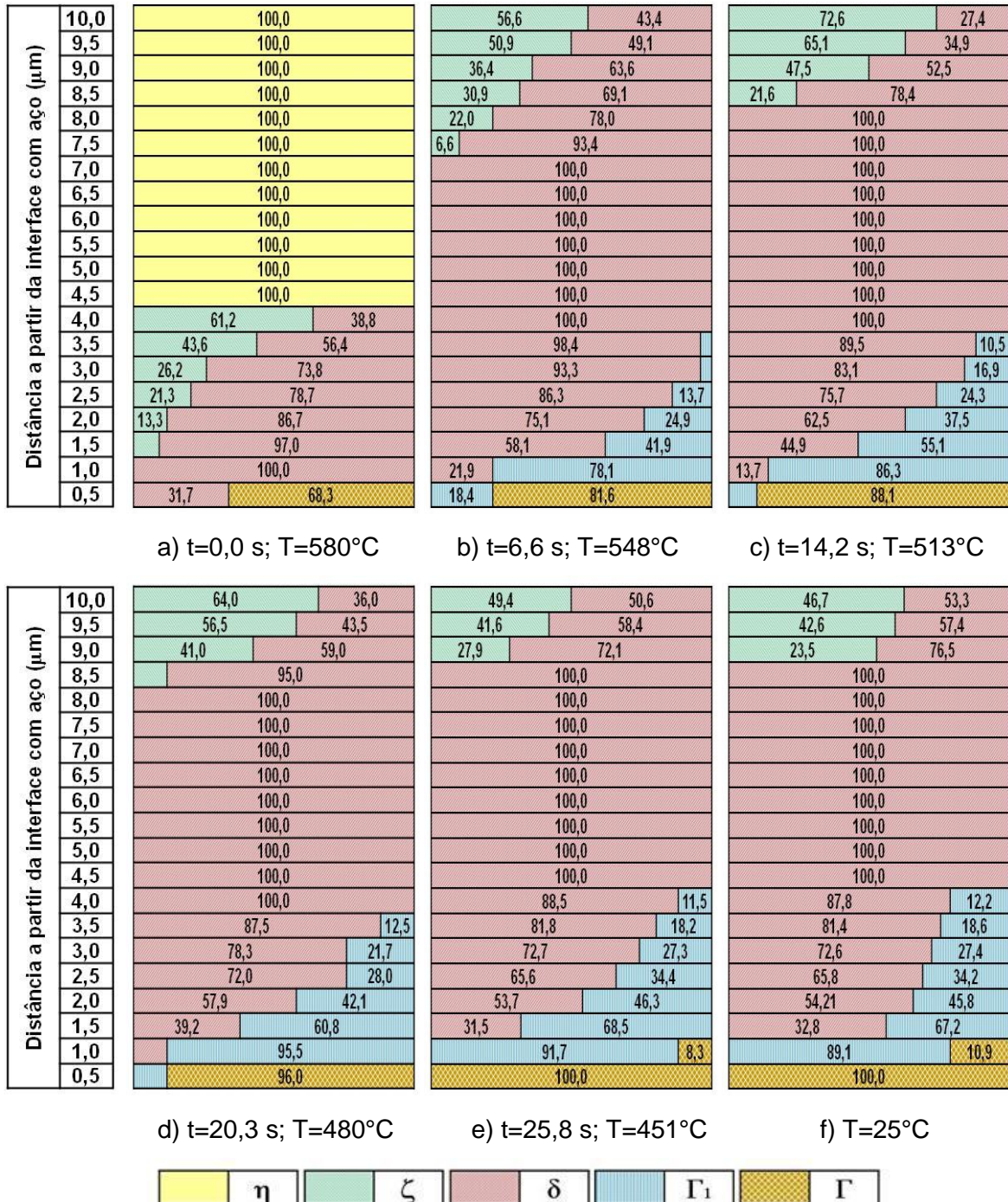


FIGURA 5.32: Proporção de fases Fe-Zn presentes ao longo da espessura dos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com elevado aporte térmico (ciclo AT).

### 5.2.3.3. Difração de raios X

Nas figuras 5.33 e 5.34 são mostradas, respectivamente, as variações das contagens líquidas das fases Fe-Zn, e as proporções de cada uma delas nos revestimentos produzidos durante o ciclo de *galvannealing* com elevado aporte térmico, analisadas pela técnica de difração de raios X. Ainda na figura 5.34, os resultados de proporção de fases, avaliados através da técnica de difração de raios X, são comparados com os obtidos através da técnica de MEV/EDS/*Line scan*.

Como nos tratamentos com temperaturas mais baixas, também nesse percebe-se a presença de 3 fases desde o início do tratamento térmico, embora em proporções diferentes que as anteriormente encontradas (em média próximos a 75% de fase  $\delta$ , 16% de fase  $\Gamma$ , e 9% de fase  $\zeta$ ). Com o transcorrer do processo difusional e, conseqüentemente, o enriquecimento em ferro do revestimento, há um aumento na proporção das fases  $\Gamma$  e  $\Gamma_2$  em detrimento da redução na fase  $\delta$ . Como essas reações ocorrem próximas à interface com o aço, a fase  $\zeta$  permanece com pequena alteração.

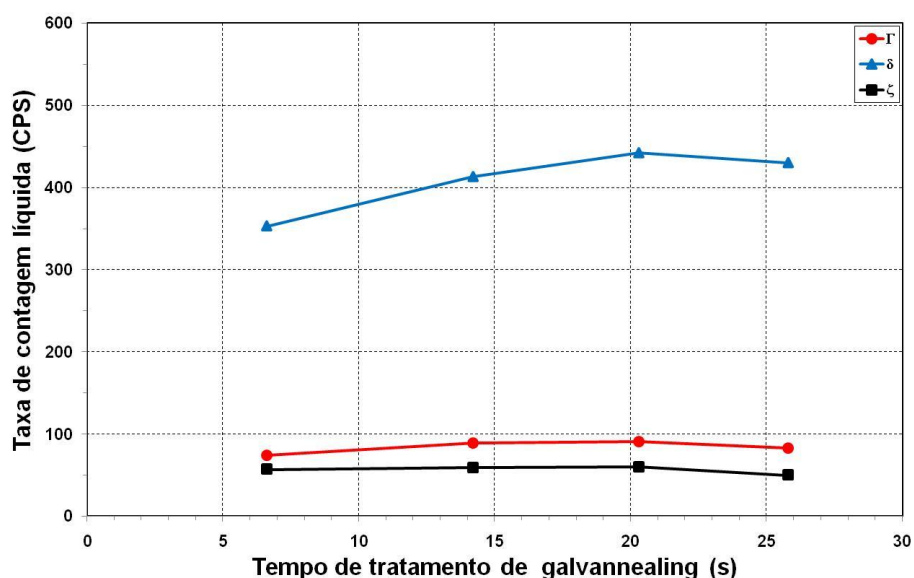
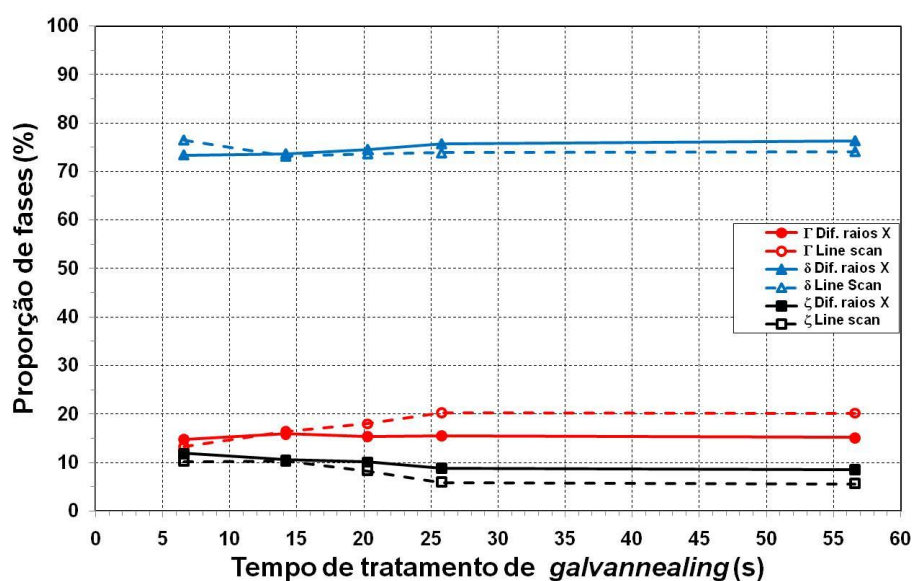


FIGURA 5.33: Contagens líquidas das fases Fe-Zn presentes nos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com elevado aporte térmico intermediário, através das técnicas de difração de raios X.



Tempo (s)	Fase	Proporção entre as fases Fe-Zn (%)		
		Difração raios X	MEV/Line scan	Dif. rel. DRX (%)
6,6	ζ	11,9	10,2	-16,7%
	δ	73,4	76,5	4,1%
	Γ + Γ1	14,8	13,3	-11,3%
14,2	ζ	10,5	10,3	-1,9%
	δ	73,6	73,1	-0,7%
	Γ + Γ1	15,9	16,5	3,6%
20,3	ζ	10,1	8,3	-21,7%
	δ	74,5	73,6	-1,2%
	Γ + Γ1	15,3	18,0	15,0%
25,8	ζ	8,8	5,9	-49,2%
	δ	75,7	73,8	-2,6%
	Γ + Γ1	15,5	20,3	23,6%
56,6	ζ	8,5	5,6	-51,8%
	δ	76,3	74,1	-3,0%
	Γ + Γ1	15,1	20,2	25,2%

FIGURA 5.34: Proporção de fases Fe-Zn presentes nos revestimentos formados durante o tratamento térmico de *galvannealing* com elevado aporte térmico, através das técnicas de difração de raios X e MEV/EDS/Line scan.

#### 5.2.3.4. Caracterização através da técnica de dissolução eletroquímica

Na figura 5.35 são mostradas as curvas de dissolução eletroquímica obtidas durante o tratamento térmico de *galvannealing* com elevado aporte térmico. Na amostra AT-580/0,0 a faixa de potencial de dissolução da camada superior do revestimento, entre -0,96 V e -0,95 V, foi mais elevada do que a encontrada nas primeiras amostras dos

demais tratamentos de *galvannealing* ( $\sim -1,02$  V). Essa diferença se deve ao maior enriquecimento em ferro na camada líquida dessa amostra.

No início da região cristalizada o potencial de dissolução registra o valor de  $-0,90$  V até alcançar rapidamente o patamar entre  $-0,86$  V e  $-0,85$  V, quando se estabiliza. Como os compostos  $\delta$  e  $\zeta$  não foram encontrados em camadas distintas, com uma interface definida entre eles, conclui-se que essa faixa de potencial encontrada corresponde à da mistura dessas duas fases.

O outro patamar nessa amostra foi obtido próximo à interface com o substrato, com o potencial entre  $-0,74$  V e  $-0,73$  V. Essa faixa é superior às encontradas junto à interface aço/revestimento de todas as demais amostras, tanto as parcialmente quanto as totalmente processadas. Como na base desse revestimento a fase rica em ferro é a  $\Gamma$  (e não  $\Gamma_{\square}$ ), conclui-se tratar-se do potencial da fase  $\Gamma$ . A faixa de potencial mais baixa, entre  $-0,77$  V e  $-0,73$  V, corresponde à mistura de fases  $\Gamma$  e  $\Gamma_{\square}$ , encontrada recobrendo a superfície do aço de todas as demais amostras. O potencial do ferro foi alcançado com  $-0,53$  V.

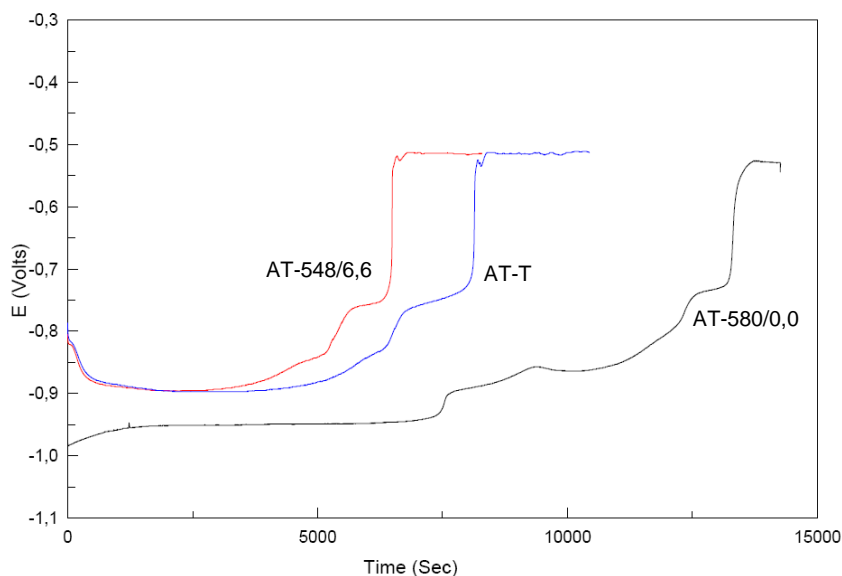


FIGURA 5.35: Curvas de dissolução eletroquímica obtidas para o aço *bake hardenable*, contendo fósforo e boro, durante o tratamento térmico de *galvannealing* com elevado aporte térmico.

Na tabela 5.1 são apresentados todos os valores de potenciais eletroquímicos encontrados para cada fase ou mistura de fases desse estudo, e os compara com os obtidos por Angermayer *et al.*, 1993. Não foi possível perceber os potenciais isolados das fases  $\zeta$  e  $\delta$ , como determinado por esses autores. Contudo, a faixa encontrada como sendo a da mistura dessas fases é muito próxima das estipuladas para cada uma delas. Com relação às fases ricas em ferro ( $\Gamma$  e  $\Gamma_1$ ), a faixa determinada nesse estudo como sendo a da fase  $\Gamma_1$  foi a determinada por Angermayer *et al.*, 1993, como sendo a da fase  $\Gamma$ . Esses autores desconsideraram a fase  $\Gamma_1$ .

TABELA 5.1: Potenciais medidos em relação ao eletrodo de calomelano saturado para fases Fe-Zn, comparativamente aos resultados de Angermayer *et al.*, 1993.

Fases	Potenciais eletroquímicos (V)	
	Estudo atual	Angermayer <i>et al.</i>
Líquida	-1,02 ~ -1,00	
$\eta$	-0,96 ~ -0,95	-0,96 ~ -0,95
$\zeta$		-0,85 ~ -0,83
$\delta$		-0,86 ~ -0,84
$\eta; \zeta; \delta$	-0,91 ~ -0,90	-
$\zeta; \delta$	-0,86 ~ -0,85	-
$\Gamma_{\square}$	-0,77 ~ -0,75	-
$\Gamma$	-0,74 ~ -0,73	-0,78 ~ -0,77
Pseudo $\Gamma$	-	-0,69 ~ -0,67
Fe	-0,57 ~ -0,52	-0,47 ~ -0,43

### 5.2.3.5. Caracterização através da técnica de EBSD

De maneira geral, os resultados de EBSD apresentados na figura 5.36 evidenciam uma relação entre as microestruturas do substrato e as dos revestimentos formados sobre as amostras AT-580/0,0 e AT-548/6,6. Esses resultados confirmam o exposto para os tratamentos anteriores.

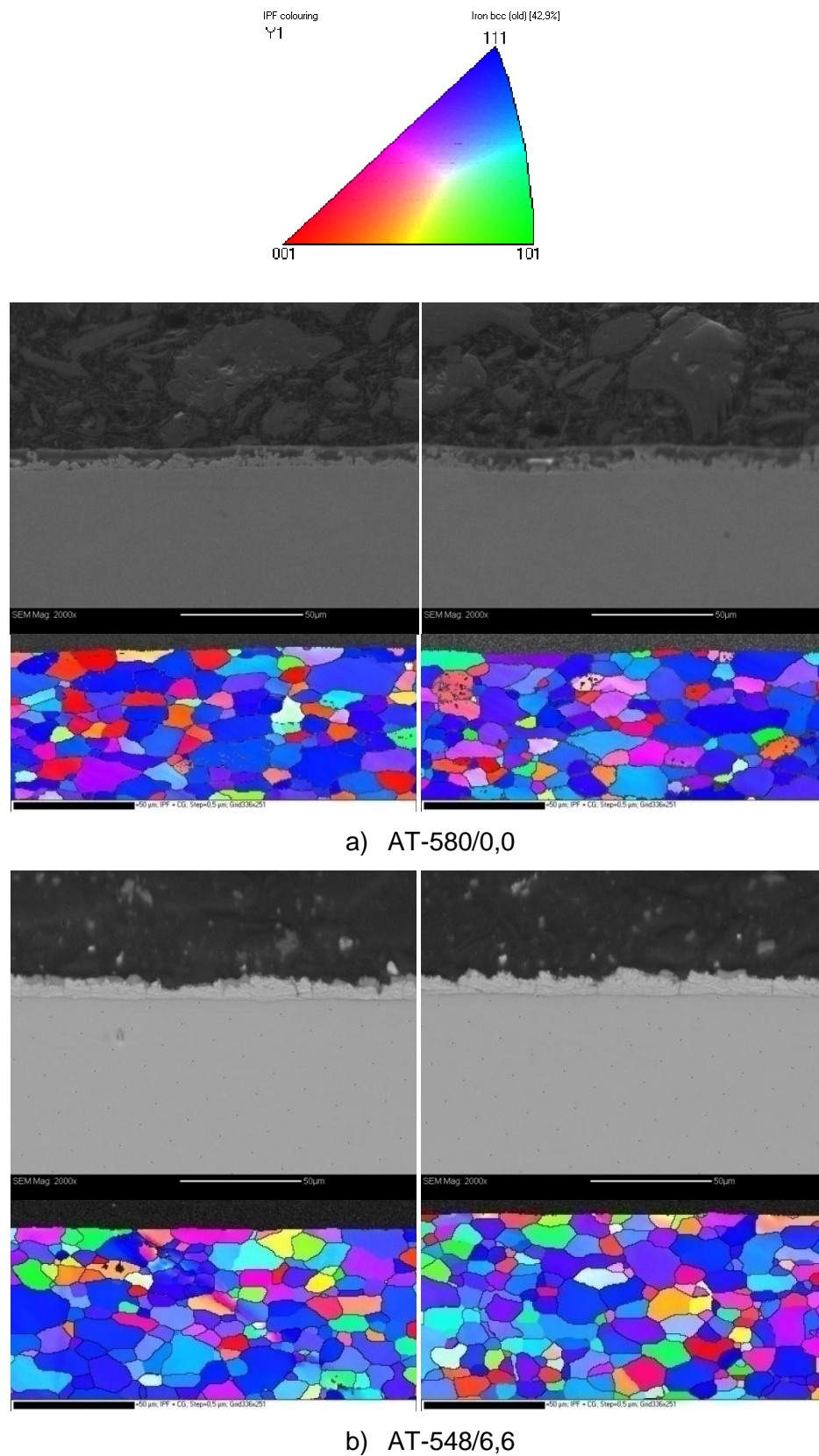


FIGURA 5.36: Resultados dos ensaios de EBSD evidenciando as relações entre as microestruturas do substrato metálico e as dos revestimentos formados sobre as amostras: a) AT-580/0,0 e b) AT-548/6,6.

### 5.3. Análise da Composição Química através de ICP

Na tabela 5.2 são apresentados os resultados de concentração de ferro e de alumínio dos revestimentos obtidos através de análises via espectrometria de plasma. Associando-se esses resultados aos dos aspectos morfológicos dos revestimentos, figuras 5.9, 5.19 e 5.29, e aos de proporções de fases (figuras 5.12, 5.22 e 5.32), percebe-se que quando o revestimento se solidifica, a sua concentração em ferro é próxima de 10,00% (amostras BT-450/16,0, MT-499/12,9 e AT-548/6,6). A partir dessa condição até sua completa transformação (amostras BT-T, MT-T e AT-T), o teor de ferro aumenta até valores próximos de 12,00%.

TABELA 5.2: Composições químicas dos revestimentos produzidos.

Ciclo Térmico	Amostra	Composição química (% em massa)	
		Fe	Al
Pote	Pote	0,28	0,109
BT	BT-530/0,0	3,36	0,107
	BT-504/6,2	6,36	0,115
	BT-472/13,2	7,83	0,107
	BT-450/16,0	9,92	0,125
	BT-424/22,7	11,10	0,121
	BT-T	11,60	0,109
MT	MT-545/0,0	4,41	0,124
	MT-530/6,8	8,97	0,118
	MT-499/12,9	10,77	0,122
	MT-454/22,5	11,41	0,125
	MT-440/25,3	11,78	0,118
	MT-T	11,93	0,115
AT	AT-580/0,0	5,44	0,107
	AT-548/6,6	10,57	0,133
	AT-513/14,2	11,97	0,130
	AT-480/20,3	11,85	0,061
	AT-451/25,8	12,52	0,125
	AT-T	12,85	0,111

A figura 5.37 mostra a variação da concentração de ferro no revestimento com o tempo e temperatura de tratamento térmico. Embora não tenham sido realizados tratamentos isotérmicos, nota-se um aumento significativo do teor de ferro nos primeiros instantes do tratamento e uma tendência à estabilização ao final do processo. Contudo, não há saturação do revestimento, uma vez que essa concentração de ferro, a partir da qual o revestimento se estabiliza, cresce com a elevação da temperatura de *galvannealing*.

Nessa faixa de concentração normalmente acima de 10,00% de ferro é que ocorrem as alterações microestruturais mais significativas no revestimento, com o descréscimo na proporção de fase  $\zeta$ , e crescimento de  $\Gamma + \Gamma_{\square}$ . A fase  $\delta$  permanece quase inalterada. Como as concentrações de ferro são muito próximas, pode-se concluir que as alterações microestruturais que ocorrem nessa etapa do tratamento não são decorrentes da difusão de ferro do substrato, mas resultado de reações entre as fases no estado sólido.

De maneira análoga, após o início da formação da fase  $\Gamma$  a incorporação de ferro ao revestimento continua elevada, o que comprova que a formação dessa fase próxima ao substrato, embora absorva ferro, não provoca um atraso na sua difusão para o restante do revestimento.

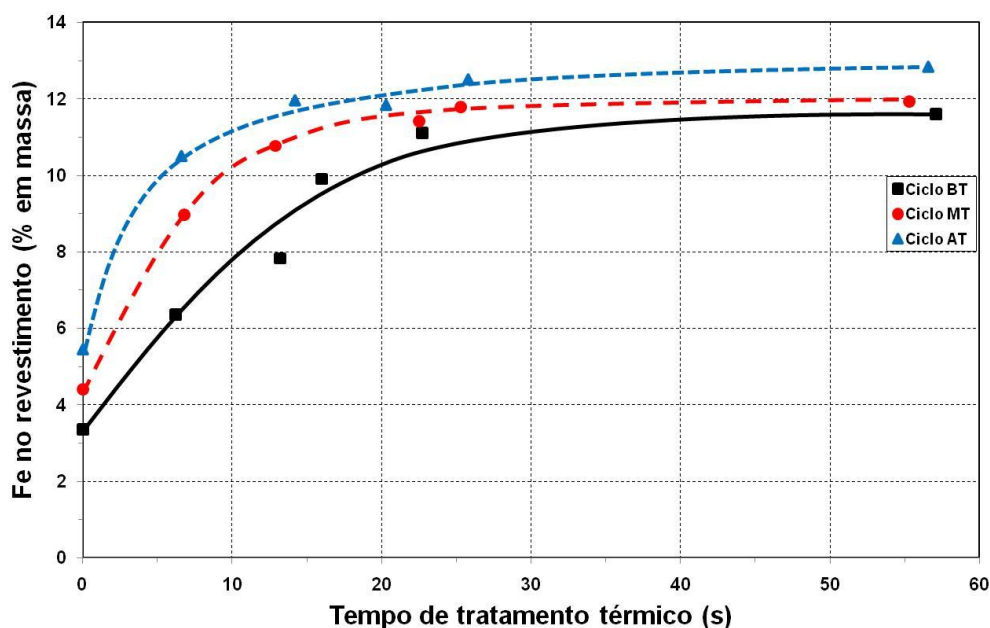


FIGURA 5.37: Variação da concentração de ferro no revestimento com o tempo de tratamento de *galvannealing*.

## 5.4. Modelo de Formação do Revestimento *Galvannealed*

### Amostra do pote de Zn

Em resumo, pode-se afirmar em relação às amostras do pote de zinco, que a imersão de um aço de concepção ultra baixo carbono, com características de *bake hardenability*, contendo fósforo e boro, em um banho de zinco a 460°C, contendo 0,10% de alumínio (em massa), por 3 s, é suficiente para produzir no revestimento galvanizado, ainda dentro do pote de zinco, uma camada cristalizada de compostos intermetálicos Fe-Zn. Essa camada, esquematicamente ilustrada na figura 5.38, é constituída por uma fase rica em alumínio, na interface com o substrato, e por um aglomerado de pequenos cristais das fases  $\zeta$ ,  $\delta$  e  $\Gamma_1$ , dispostos da base para a superfície do revestimento em função da concentração de ferro de cada um desses compostos. Possui uma espessura média de 1,5  $\mu\text{m}$  (a partir da interface), e concentração média de ferro entre 5,0% e 7,0% (em massa). Na camada de zinco líquido, acima da região cristalizada, o teor médio de ferro é de 2,0% (em massa).

Tang *et al.*, 1993, afirmaram que com concentrações de alumínio na solução de zinco do pote superior a 0,14% (em massa), a camada inibidora não se forma, sendo notada na interface substrato/revestimento, as presenças das fases  $\zeta$  e  $\delta$ . Lin *et al.*, 1995, afirmaram que em aços refosforados, a camada inibidora é formada unicamente pela fase  $\delta$ . Contudo, nenhum desses autores identificou, como no presente estudo, as presenças da fase  $\Gamma_1$  e de um composto contendo alumínio, associados às fases  $\zeta$  e  $\delta$ . Nem tão pouco, a espessura da camada e a proporção dessas fases cristalizadas.

No pote, a nucleação dos compostos intermetálicos Fe-Zn não ocorre de forma explosiva, através de *outbursts*. Contudo, a camada cristalizada não é homogênea em toda a superfície do substrato, tanto sob o aspecto de área de cobertura, quanto os de forma, orientação e adensamento dos compostos. As falhas de formação desses compostos na superfície do aço são provocadas pela estabilização da camada Fe-Al em determinadas áreas da superfície.

Os cristais mais próximos à superfície, os da fase  $\zeta$ , possuem aparência prismática alongada. A maior parte deles surge simultaneamente às formações da fase  $\Gamma_1$  e da camada inibidora Fe-Al, em colônias bastante adensadas, com uma estrutura de sub

grãos, sendo que cada um deles com uma orientação preferencial, guardando uma relação com a microestrutura do aço.

Abaixo dessa camada superficial surgem cristais da fase  $\delta$ , com formatos acicular e hexagonal. Os formatos e posições dessas fases indicam que os cristais hexagonais de  $\delta$  se nuclearam diretamente do substrato, enquanto os com formato acicular se formaram a partir do enriquecimento de ferro dos cristais de  $\zeta$ .

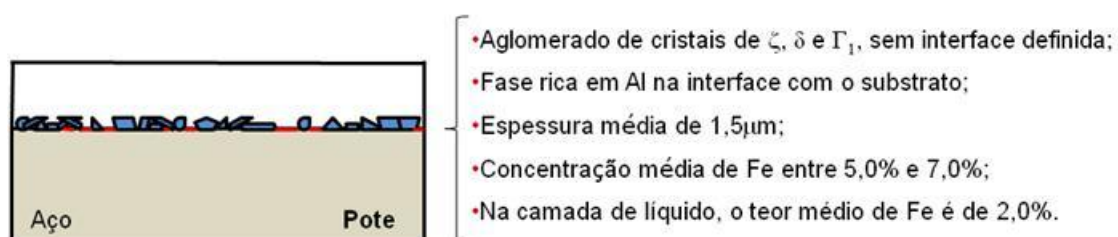


FIGURA 5.38: Esquema ilustrativo da formação do revestimento durante a imersão de um aço *bake hardenable* por 3 s em um pote de zinco a 460°C, contendo 0,10% de alumínio.

### Tratamento de *galvannealing* praticado com temperatura de 530°C

Em relação ao ciclo de *galvannealing* a 530°C pode-se dizer, em resumo, que imediatamente após o aquecimento indutivo, o revestimento já se constitui, além do zinco líquido saturado em ferro (2,0%, em massa), de uma fina camada das fases  $\zeta$ ,  $\delta$  e  $\Gamma_1$  (2,0  $\mu\text{m}$ ), sem formação de *outbursts*, mas bastante mais heterogênea quanto ao tamanho, forma e área de adensamento de cristais do que a obtida no pote de Zn. Junto à interface com o aço são nucleados cristais das fases  $\delta$  e  $\Gamma_1$ , sendo a maior proporção de fase  $\delta$ . A presença da fase  $\Gamma_1$  se limita à camada inferior (0,5  $\mu\text{m}$  de espessura). A fase  $\delta$  possui uma espessura média de 1,5  $\mu\text{m}$ , e na camada superior (0,5  $\mu\text{m}$ ) estão presentes os pequenos cristais da fase  $\zeta$ .

Considerando-se o modelo de tratamento térmico adotado, com resfriamento do revestimento após sua passagem pelo aquecimento indutivo, as reações de *outbursts* só surgem após 6,2 s de tratamento térmico, já com a temperatura do revestimento em 504°C. O teor de ferro na base dos *outbursts* varia entre 15,0% e 18,0% (em massa),

constituindo-se em uma mistura de fases  $\Gamma_1$  e  $\delta$ . No meio há uma região compacta de fase  $\delta$ , margeada por uma grande quantidade de cristais fragmentados e com tamanhos variados de fase  $\zeta$ . O significativo aumento da fase  $\delta$  na camada cristalizada evidencia ser essa a principal fase constituinte dos *outbursts*.

Aos 16 s de *galvannealing*, já com o revestimento completamente solidificado, surgem os primeiros cristais da fase  $\Gamma$ , na interface com o substrato. Após a solidificação há uma estabilização da fase  $\Gamma_1$  (a interface  $\Gamma_1/\delta$  permanece estática). Com o prosseguimento do processo difusional, o enriquecimento em ferro no revestimento produz um aumento na proporção de fase  $\Gamma$ , que cresce junto à base consumindo  $\Gamma_1$ . Nesse instante surgem, também, as trincas no revestimento, nucleadas a partir da superfície, por diferenças nas características físico-químicas das fases.

Em relação às fases mais ricas em ferro ( $\Gamma$  e  $\Gamma_1$ ), no início do tratamento térmico a primeira se formar é  $\Gamma_1$ . Com o prosseguimento do processo difusional há um aumento na proporção de  $\Gamma_1$ , que cresce até a total solidificação do revestimento, quando surgem os primeiros cristais da fase  $\Gamma$ . A partir desse momento  $\Gamma$  passa a crescer próximo à base do revestimento, em detrimento da fase  $\Gamma_1$ . Já nas camadas intermediárias do revestimento,  $\Gamma_1$  cresce a expensas do empobrecimento de ferro na fase  $\delta$ .

Com relação à fase  $\zeta$ , surge imediatamente após o aquecimento do revestimento. Nesse instante, como o aporte de ferro para o revestimento é limitado,  $\zeta$  se concentra em uma faixa muito estreita (apenas  $0,5\mu\text{m}$  de espessura), no topo da camada cristalizada. Posteriormente, cresce em espessura consumindo zinco líquido até alcançar a superfície do revestimento. Ao final da etapa de encharque passa a ser consumida pela formação da fase  $\delta$ .

Sobre a fase  $\delta$ , a sua proporção ao longo da camada de revestimento é relativamente menor no topo e base de suas formações, passando por um máximo na região intermediária. Na base, a menor proporção dessa fase se deve ao fato de  $\Gamma_1$  crescer a expensas de  $\delta$ . Na parte superior, pelo fato dela alimentar em ferro a fase líquida, transformando-a em  $\zeta$ .

Após o aquecimento indutivo a  $530^\circ\text{C}$  a maior parte dos cristais se transforma e altera sua forma. Junto à interface com o substrato, a fase  $\delta$  apresenta-se com cristais

relativamente grandes e uma estrutura facetada hexagonal. Propõe-se que tenham se formado a partir do substrato, dentro do líquido saturado em ferro, e não do crescimento dos cristais de  $\zeta$  formados previamente no pote de zinco. Nessa condição, o aquecimento indutivo a 530°C, embora rápido, é capaz de promover a fusão parcial dos cristais de  $\zeta$  formados no pote, enriquecendo em ferro a camada de líquido remanescente. Caso fossem formados a partir dos cristais de  $\zeta$ , nucleados no pote de zinco, seria de se esperar que tivessem um formato mais próximo dos bastonetes encontrados na amostra do pote.

Após o encharque, não há alterações significativas entre as proporções dos compostos intermetálicos para o produto final. A figura 5.39 ilustra, esquematicamente, essa sequência de formação do revestimento *galvannealed*.

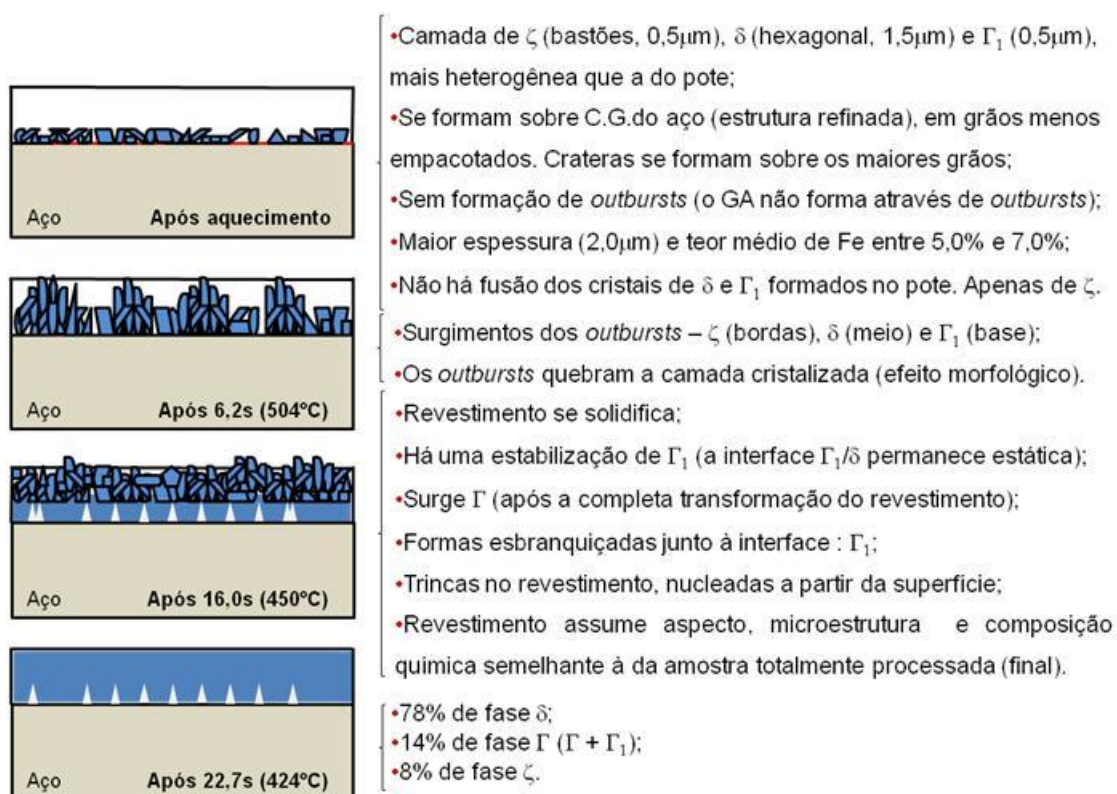


FIGURA 5.39: Esquema ilustrativo da formação do revestimento *galvannealed* ao longo do ciclo de *galvannealing* com temperatura de aquecimento indutivo de 530°C (ciclo BT).

### Tratamento de *galvannealing* praticado com temperatura de 545°C

Por envolver processo difusional, a formação das fases Fe-Zn no revestimento *galvannealed* é fortemente dependente do calor aportado à camada galvanizada. Por isso, no ciclo com 545°C, há uma óbvia aceleração na formação das fases Fe-Zn em relação ao ciclo com 530°C (ilustrado na figura 5.40). A formação dos compostos intermetálicos Fe-Zn se inicia imediatamente após o aquecimento, através das reações de *outbursts*, constituindo uma camada de fases  $\Gamma_{\square}$ ,  $\delta$  e  $\zeta$ . A fase  $\Gamma_{\square}$  com uma proporção média de 12%, localizada até 0,5  $\mu\text{m}$  junto à base do revestimento; a fase  $\zeta$  com uma proporção de 8%, a 1,5  $\mu\text{m}$  na superfície da camada; e a fase  $\delta$ , com aproximadamente 3,0  $\mu\text{m}$  de espessura, iniciando-se junto à base, e com uma proporção de 80%;

A maior elevação na concentração de ferro ocorre até 6,8 s, quando o revestimento se solidifica. Aos 12,9 s e com a temperatura em 499°C, ocorre a completa transformação morfológica do revestimento, que adquire aspecto e composição química semelhantes às do revestimento completamente processado. Nessa condição surge a fase  $\Gamma$  junto à interface com o substrato. Uma vez formado,  $\Gamma$  cresce em direção a  $\Gamma_{\square}$ , absorvendo-a na base do revestimento;

A fase  $\delta$ , que é a que mais cresce em função de ter-se nucleado através de *outbursts*, passa a ocupar a maior parte da camada galvanizada, chegando aos 12,9 s a ocupar 90,0% da espessura da camada e aos 22,5 s, a ocupar 95,0%. O crescimento de  $\Gamma_{\square}$  também é proeminente nesse tratamento, crescendo até a completa solidificação do revestimento, quando alcança aproximadamente 35% da espessura da camada;

No início desse ciclo de *galvannealing* a maior parte dos cristais já se transformou e alterou seu formato. No topo da camada cristalizada existem cristais da fase  $\delta$  com diferentes formas e tamanhos (os hexagonais, maiores, e os poliédricos, menores), juntamente com os da fase  $\zeta$ , com formato normalmente colunar de base quadrada. Os pequenos cristais poliédricos de  $\delta$  e os de  $\zeta$  não obedecem a nenhum tipo de orientação evidente, enquanto os maiores cristais hexagonais de  $\delta$  possuem. Essas diferenças se devem ao fato dos maiores cristais de  $\delta$  serem formados a partir do substrato, e os demais, menores e sem orientação, formados sobre a face de outros cristais de  $\delta$ , o mesmo ocorrendo para os cristais de  $\zeta$ .

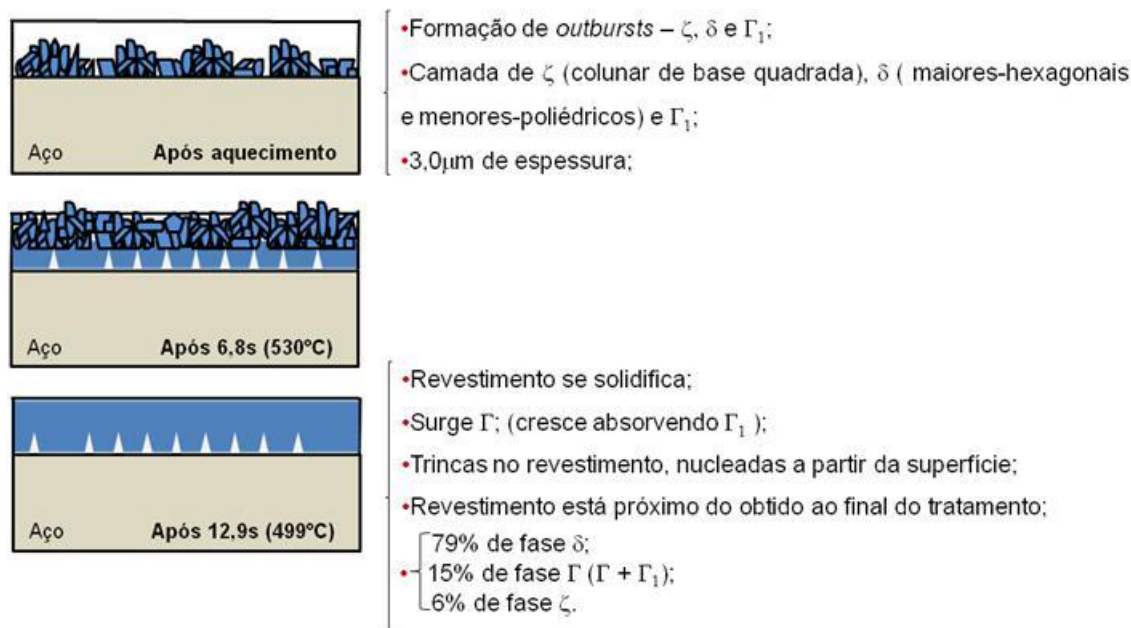


FIGURA 5.40: Esquema ilustrativo da formação do revestimento *galvannealed* ao longo do ciclo de *galvannealing* com temperatura de aquecimento indutivo de 545°C (ciclo MT).

### Tratamento de *galvannealing* praticado com temperatura de 580°C

Em resumo, pode-se concluir em relação ao tratamento de *galvannealing* praticado com temperatura de 580°C (ilustrado esquematicamente na figura 5.41), que o aporte térmico se torna tão proeminente que as reações de *outbursts* não são mais observadas, indiferente da intensidade com que possam ocorrer. Nessa faixa de temperatura as fases Fe-Zn se formam tão rapidamente que logo após a passagem pelo aquecimento a camada cristalizada é formada pelas fases  $\zeta$  (9%),  $\delta$  (75%) e  $\Gamma$  (16%), e já alcança aproximadamente 1/3 do revestimento;

Comparativamente aos tratamentos anteriores, além da maior espessura da camada cristalizada, percebe-se a formação de  $\Gamma$  em substituição à  $\Gamma_1$ , que só foi constatada a partir de 6,6 s, com o revestimento solidificado e próximo de sua condição completamente transformado (já não ocorrem alterações químicas significativas).

As trincas no revestimento *galvannealed* surgem ao final do processo de solidificação da camada, transversalmente, nucleando-se a partir a superfície. Quanto maior a temperatura de tratamento térmico, mais rapidamente se formam e permanecem no revestimento totalmente processado em maior intensidade.

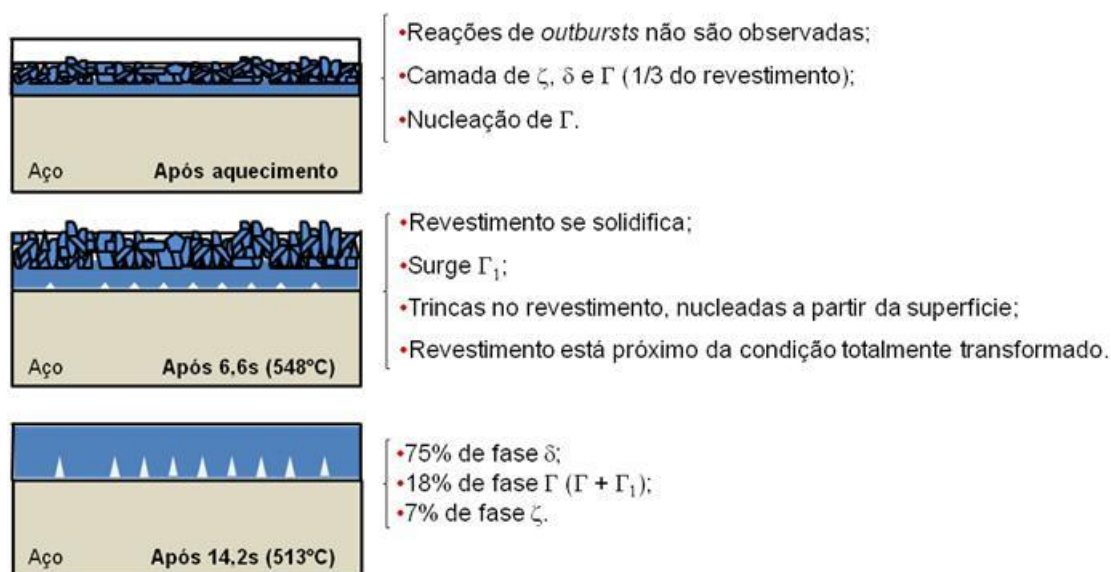


FIGURA 5.41: Esquema ilustrativo da formação do revestimento *galvannealed* ao longo do ciclo de *galvannealing* com temperatura de aquecimento indutivo de 580°C (ciclo AT).

Os *outbursts* e as demais formações de compostos intermetálicos Fe-Zn surgem sobre as regiões do substrato com menores tamanhos de grãos, nucleando-se preferencialmente sobre os contornos. Já as crateras se formam sobre os maiores grãos ferríticos. Portanto, quanto mais homogênea a microestrutura de um aço, mais homogênea será a microestrutura do seu revestimento. Da mesma forma, quanto mais refinados forem os grãos, mais rápido será o processo de formação da camada de revestimento nesse aço.

Os compostos intermetálicos Fe-Zn se nucleiam, preferencialmente, fora dos grãos com orientação (111), ou seja, se formam preferencialmente sobre grãos com menor fator de empacotamento. Sobre os grãos com orientação (111) os cristais Fe-Zn normalmente não se formam com a mesma intensidade do que em outras regiões.

A aplicação de tratamentos térmicos com temperatura de 580°C inviabiliza a produção dos aços com características de *bake hardenability*, contendo fósforo e boro, por tornar o revestimento bastante susceptível às ocorrências de deslocamento, pela maior proporção de fase  $\Gamma$  junto à interface com o substrato, e de crateras, pela maior intensidade das formações de *outbursts* no início do processo.

O aumento da temperatura de aquecimento indutivo de 530°C para 545°C não produz alterações significativas entre as proporções das fases Fe-Zn. Contudo, a 580°C há uma significativa redução na proporção de fase  $\delta$  (aproximadamente 8,0% em relação aos tratamentos com menor aporte térmico), em função do aumento, em igual proporção, das fases ricas em ferro ( $\Gamma + \Gamma_1$ ).

### **Características gerais**

As trincas no revestimento *galvannealed* surgem ao final do processo de solidificação da camada, transversalmente, nucleando-se a partir a superfície. Quanto maior a temperatura de tratamento térmico, mais rapidamente se formam e permanecem no revestimento totalmente processado em maior intensidade.

Os *outbursts* e as demais formações de compostos intermetálicos Fe-Zn surgem sobre as regiões do substrato com menores tamanhos de grãos, nucleando-se preferencialmente sobre os contornos. Já as crateras se formam sobre os maiores grãos ferríticos. Portanto, quanto mais homogênea a microestrutura de um aço, mais homogênea será a microestrutura do seu revestimento. Da mesma forma, quanto mais refinados forem os grãos, mais rápido será o processo de formação da camada de revestimento nesse aço.

Os compostos intermetálicos Fe-Zn se nucleiam, preferencialmente, fora dos grãos cuja família de planos  $\{111\}$  é paralela ao plano da chapa.

Em temperaturas de *galvannealing* inferiores ou iguais a 545°C, as presenças de fósforo e boro retardam os surgimentos dos *outbursts* e da fase  $\Gamma$ . Com isso, há um sensível ganho de qualidade quanto à aderência do revestimento ao substrato e o surgimento de trincas e crateras.

O aumento da temperatura de aquecimento indutivo de 530°C para 545°C não produz alterações significativas entre as proporções das fases Fe-Zn. Contudo, a 580°C há uma significativa redução na proporção de fase  $\delta$  (aproximadamente 8,0% em relação aos tratamentos com menor aporte térmico), em função do aumento, em igual proporção, das fases ricas em ferro ( $\Gamma + \Gamma_1$ ).

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados desse estudo permitiram concluir:

1) Em relação às amostras do pote de Zn:

- A imersão de um aço de concepção ultra baixo carbono, com características de bake *hardenability*, contendo P e B, em um banho de Zn a 460°C, contendo 0,10% de Al, por 3 s, é suficiente para produzir no revestimento, ainda dentro do pote, uma camada cristalizada de compostos  $\zeta$ ,  $\delta$  e  $\Gamma_1$ , além de uma fase rica em Al, na interface com o substrato;
- Essa camada cristalizada é bastante heterogênea em função de falhas na formação da camada inibidora Fe-Al, e da existência de uma relação entre as microestruturas do revestimento e do substrato;
- A existência dessa camada cristalizada no pote afeta a qualidade do revestimento GA, quando produzido com baixa temperatura de *galvannealing* (530°C), uma vez que esse tratamento não é suficiente para promover a completa dissolução dos cristais de  $\zeta$  e de  $\delta$  formados no pote.

2) Com relação ao tratamento de *galvannealing* praticado com temperatura de 530°C:

- O tratamento de *galvannealing* a 530°C, dentro do modelo de tratamento térmico adotado, com resfriamento do revestimento após sua passagem pelo aquecimento indutivo, se mostrou inviável em função da baixa qualidade superficial que proporciona. A superfície se torna bastante irregular e com forte propensão à ocorrência de crateras. Essas características se devem ao atraso na formação dos outbursts (após 6,2 s de tratamento), e ao fato dessa temperatura não ser suficiente para provocar a fusão total dos compostos nucleados no pote;
- Contudo, com o atraso na formação da fase  $\Gamma$  (apenas após 16 s de tratamento, com a completa solidificação do revestimento), há um sensível ganho de qualidade quanto à aderência ao substrato;
- Apesar da inviabilidade de adoção desse tratamento a 530°C, por qualidade superficial, as proporções de fases Fe-Zn, a composição química e o perfil de concentração de ferro ao longo da camada de revestimento estão bastante próximos dos obtidos com o tratamento de *galvannealing* a 545°C, que se mostrou adequado.

3) Com relação ao tratamento de *galvannealing* praticado com temperatura de 545°C:

- A formação das fases Fe-Zn no revestimento *galvannealed* é fortemente dependente do calor aportado à camada galvanizada. Por isso, no ciclo com 545°C, há uma óbvia aceleração na formação das fases Fe-Zn em relação ao ciclo com 530°C. A formação dos compostos intermetálicos Fe-Zn se inicia imediatamente após o aquecimento, através das reações de *outbursts*, constituindo uma camada de fases  $\Gamma_1$ ,  $\delta$  e  $\zeta$ ;
- A maior elevação na concentração de ferro ocorre até 12,9 s, quando o revestimento se solidifica e adquire aspecto e composição química semelhantes à do revestimento completamente processado. A obtenção dessa condição, muito antes do final da etapa de encharque, indica a possibilidade de se acelerar o processo de produção, com ganhos de produtividade, sem comprometimento da qualidade;
- O atraso na formação da fase  $\Gamma$  é benéfico do ponto de vista da qualidade, por reduzir a propensão desse aço à ocorrência de deslocamento;
- O revestimento é o mais homogêneo, em função dos *outbursts* se formarem imediatamente após o aquecimento, menores e em maior proporção, tendo tempo para crescerem; das fusões dos cristais de z e de parte dos de  $\delta$  formados no pote; e da ruptura total da camada inibidora Fe-Al.

4) Com relação ao tratamento de *galvannealing* praticado com temperatura de 580°C:

- Com a temperatura de aquecimento a 580°C, o aporte térmico se torna tão proeminente que as reações de *outbursts* não são mais observadas, indiferente da intensidade com que possam ocorrer;
- A fase  $\Gamma$  se forma muito rapidamente, imediatamente após o aquecimento indutivo, inviabilizando aplicação dessa temperatura pelo aumento da propensão à ocorrência de deslocamento.

## 5) Geral:

- A fase  $\Gamma$  se forma ao final do processo de solidificação;
- As trincas no revestimento *galvannealed* também surgem ao final da solidificação, transversalmente à seção, nucleando-se a partir a superfície. Quanto maior a temperatura de tratamento térmico, mais rapidamente se formam e permanecem no revestimento totalmente processado em maior intensidade;
- Os *outbursts* e as demais formações de compostos intermetálicos Fe-Zn surgem sobre as regiões do substrato com menores tamanhos de grãos, nucleando-se preferencialmente sobre os contornos. Já as crateras se formam sobre os maiores grãos ferríticos. Portanto, quanto mais homogênea a microestrutura de um aço, mais homogênea será a microestrutura do seu revestimento. Da mesma forma, quanto mais refinados forem os grãos, mais rápido será o processo de formação da camada de revestimento;
- Os compostos Fe-Zn se nucleiam, preferencialmente, fora dos grãos cuja família de planos {111} é paralela ao plano da chapa;
- A formação do revestimento GA ocorre em condições de equilíbrio termodinâmico;
- A metodologia desenvolvida nesse estudo, associando-se as técnicas de análise por MEV/EDS/Line scan, difração de raios X e dissolução eletroquímica, se mostrou adequada para a caracterização do revestimento *galvannealed*. A associação dessas técnicas se faz necessária para a completa caracterização, haja visto que revestimentos com mesma composições químicas e proporções entres as fases Fe-Zn podem possuir características completamente diferentes.

## 7. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

As contribuições originais advindas deste estudo são descritas a seguir:

- O procedimento experimental de simulação dos ciclos térmicos de *galvannealing*, com interrupções ao longo de todo o processo, associado à metodologia para caracterização dos revestimentos *galvannealed*, através das técnicas de análise por MEV/EDS/Line scan, difração de raios X, Auger e dissolução eletroquímica, permitiu determinar o efeito das condições de tratamento térmico de *galvannealing* nos mecanismos de formação do revestimento *galvannealed* sobre aços com características de *bake hardenability*, contendo fósforo e boro;
- A correlação entre os resultados de MEV/EDS/Line scan com os de difração de raios X mostrou a possibilidade de utilização de uma dessas técnicas para avaliação das proporções dos compostos intermetálicos Fe-Zn no revestimento *galvannealed*;
- A percepção de uma relação entre a microestrutura do substrato e a nucleação dos compostos intermetálicos Fe-Zn.

## 8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados deste estudo considerados relevantes foram os seguintes:

- O desenvolvimento de uma metodologia para determinação dos efeitos das condições de tratamento térmico de *galvannealing* nos mecanismos de formação do revestimento *galvannealed* que permita estabelecer ciclos otimizados de processamento e, conseqüentemente, otimizar a qualidade dos revestimentos, não apenas para o aço desse estudo, mas qualquer outro que se desejar;
- O estabelecimento de padrões otimizados de tratamentos térmicos de *galvannealing* para aços *bake hardenable*, determinando uma faixa de temperatura adequada ao seu processamento. Nesse sentido, a aplicação de tratamentos térmicos com temperaturas acima de 545°C acelera a formação da fase  $\Gamma$ , aumentando a susceptibilidade de ocorrência de deslocamentos.

## 9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como estudos futuros sugerem-se os temas seguintes:

- Aplicação da metodologia desenvolvida nesse estudo aos aços *Dual Phase* e TRIP, com o objetivo de estabelecer ciclos otimizados de tratamentos térmicos de *galvannealing*;
- Determinação dos mecanismos pelos quais fósforo e boro reduzem a reatividade dos aços;
- Avaliação da presença de elementos segregados e/ou precipitados nas superfícies dos aços galvanizados a quente, com objetivo de estabelecer outras possíveis causas da heterogeneidade dos revestimentos *galvannealed*;
- Avaliação da ocorrência de oxidação seletiva nas superfícies dos aços galvanizados a quente, com objetivo de estabelecer outras possíveis causas da heterogeneidade dos revestimentos *galvannealed*.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADACHI, Y.; ARAI, M. Transformation of Fe-Al phase to Fe-Zn phase on pure iron during galvanizing, Elsevier Science S. A., Materials Science and Engineering A254, p.305-310, 1998.
- ADACHI, Y.; NAKAMORI, T.; KAMEI, K. Crystallographic study of hot dip galvanized steel, J. Japan Inst. Metals, vol. 56, no. 11, p. 1235-1241, Japão, 1992.
- ALPAS, A. T.; INAGAKI, J. Nucleation and growth of gamma phases ( $\Gamma$  and  $\Gamma_1$ ) in a galvanized interstitial free steel, Galvatech' 98, ISIJ, p.174-178, Chiba, Japan, 1998.
- ALPAS, A. T.; INAGAKI, J. Effect of microstructure on fracture mechanisms in galvanized coatings, ISIJ International, vol. 40, no. 2, p.172-181, 2000.
- ANGELI, J.; MAYR, M. Use of microarea and surface analysis for the characterization of zinc and zinc alloy coatings, 44<sup>th</sup> MWSP Conference Proceedings, v.40, p.57-65, 2002.
- ANGELI, G.; DEINHAMMER, H.; FADERL, J.; ANGELI, J.; PAPST, I.; WOPERS, M. Distribution and composition of surface oxides on high strength IF steels after recrystallisation annealing, 44<sup>th</sup> MWSP Conference Proceedings, v.40, p.825-832, 2002.
- ANGERMAYER, P.; MAYR, M.; ANGELI, J.; FADERL, J. Identification on Fe-Zn phases on galvanized steel sheets by low incident angle X-ray diffraction in combination with electrochemical preparation. Z. Metallkd., v.84, n.10, p.716-720, Munchen, Germany, 1993.
- ASM International Handbook, Surface Engineering. Section: Testing and Characterization of Coatings and Thin Films - Surface and Interface Analysis of Coatings and Thin Films, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaft, v.5, Stuttgart, Germany, 1994.

- BARBOSA, A. H. A.; BOUÇAS, C. H. S.; ZACARIAS, J. J.; VIEIRA, R. R. Estudo da influência da temperatura no “induction heating” sobre a qualidade dos revestimentos galvanizados a quente, Relatório do Centro de Pesquisa da Usiminas, Março, 2007.
- BARBOSA, A. H. A.; BOUÇAS, C. H. S.; ZACARIAS, J. J.; VIEIRA, R. R. Avaliação dos efeitos dos teores de fósforo e de Mn do substrato na qualidade do revestimento de aços galvanizados a quente- GI, Relatório do Centro de Pesquisa da Usiminas, Dezembro, 2005.
- BARIL, E.; L'ESPERANCE, G.; BOUTIN, E. Effect of process parameters on inhibition breakdown mechanisms during hot dip galvannealing, Galvatech'98, ISIJ, p.168-173, Chiba, Japan, 1998.
- BELISLE, S.; LEZON, V.; GAGNE, M. Proc. of the galvanizers association, v.81, p.44, 1989.
- BHATTACHARYA, D.; CHENG, C. Mechanism of the effect of nióbio on the galvannealing behavior of IF steels, Galvatech'04, ISS, p.509-516, USA, 2004.
- BODE, R.; MEURER, M.; SCHAUMANN, T. W.; WARNECKE, W. Selection and use of coated advanced high-strength steels for automotive applications, Galvatech'04, ISS, p.107-118, Chicago, USA, 2004.
- BORDIGNON, L.; CRAHAY, J. Dynamic effects in galvanising of high strength steels, Galvatech'01, ISIJ, p.573-580, 2001.
- BORDIGNON, L. Galvanising of hot rolled strip, Galvatech'01, p.27-34, Brussels, Belgium, 2001.
- BORDIGNON, L.; EYNDE, X.; FRANSSSEN, R. Quality improvement of the galvanised strips by the oxidation/reduction process, Revue de Métallurgie B, v.8, p.27-34, 2004.
- BRUYCKER, E.; COOMAN, B. C.; MEYER, M. Galvanizability of complex phase high strength steel, Steel Research International, Materials Technology – Coating, v.75, n.2, p.147-152, 2004.

- CHEN, H.; HSU, K. Improvement of the powdering resistance of 340H bake-hardening GA sheet steel, Galvatech'04, ISS, p.559-564, Chicago, USA, 2004.
- CHENG, C. C. Galvannealing behavior and coating performance of Ti-IF and Nb-Ti steels, 42<sup>ND</sup> MWSP Conf. Proc., ISS, vol. 37, p.255-263, 2000.
- CHO, Y. R.; KIM, S. I.; SEONG, B. S. Effect of boron addition on the microstructure and mechanical properties of low-carbon steels, 45<sup>th</sup> MWSP Conference Proceedings, MS&T, v.41, p.187-194, 2003.
- COOK, D. C. Applications of Mössbauer spectroscopy in industry. Proceedings of The 6<sup>th</sup> International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, p.1-18, Oxford, UK, 2001.
- CULCASI, J. D.; SERÉ, P. R.; ELSNER, C. I.; SARLI, A. R. Control of the growth of zinc-iron phases in the hot-dip galvanizing process, Surface and Coatings Technology, Elsevier Science S.A., v.122, p.21-23, 1999.
- DAUZAT, M.; STOUVENOT, F.; MOREAU, T. Galvatech'92, p.449, 1992.
- DEMAT [W.demat.ist.utl.pt/educacao/licenciatura/caracterizacao2/pdf/aulas/AES\\_XPS](http://W.demat.ist.utl.pt/educacao/licenciatura/caracterizacao2/pdf/aulas/AES_XPS), pesquisada na internet em janeiro, 2006.
- DIONNE, S.; CHAREST, M.; BOTTON, G.; GOODWIN, F. Influence of substrate characteristics on the inhibition layer breakdown and galvannealing kinetics, 44<sup>th</sup> MWSP Conference Proceedings, v.40, p.405-415, 2002.
- DIONNE, S. The characterization of continuous hot-dip galvanized and galvannealed steels. JOM, v.58, n.3, p.32-40, March, 2006.
- DIONNE, P.; VOYZELLE, B; LI, J.; ESSADIQI, E.; BARIL, E.; McDERMID, J. R.; GOODWIN, F. Effect of reheating parameters on galvanizing behavior and properties of high strength hot rolled steels, Galvatech'04, ISS, p.751-762, Chicago, USA, 2004.

- DRILLET, P.; ZERMOUT, Z.; BOULEAU, D.; MATAIGNE, J. M. Selective Oxidation of IFTi stabilized steels during recrystallization annealing and steel/Zn reactivity, Galvatech'98, ISIJ, p.195-202, Chiba, Japan, 1998.
- DRILLET, P.; ZERMOUT, Z.; BOULEAU, D.; MATAIGNE, J. M.; CLAESSENS, S. Selective oxidation on high Si, Mn and alumínio steel grade during recrystallization annealing and steel/Zn reactivity, Galvatech'04, ISS, p.1023-1034, Chicago, USA, 2004.
- FADERL, J.; PIMMINGER, M.; SCHONBERGER, L. Influence of steel grade and surface topography on the galvannealing reaction, Galvatech'92, p.194-198, 1992.
- FELIU, S., PÉREZ-REVENGA, M. L. Correlation between the surface chemistry of annealed IF steels and the growth of a galvaneal coating, Science Direct, Acta Materialia, vol. 53, p. 2857-2866, 2005.
- GAGNÉ, M.; BARIL, E.; BELISLE, S.; L'ÉSPERANCE, G.; BOUTI, E.; GOODWIN, B. Distribution of aluminium in regular hot-dip galvanized steel sheet, zinc-based steel coating systems: Production and Performance, ed.: F. E. Goodwin, TMS, p.229-238, 1998.
- GELLINGS, P. J.; GIEMAN, G.; KOSTER, D.; KUIT, J. Synthesis and characterization of homogeneous intermetallic Fe-Zn compounds – Part I, Z. Metallkde, v.70, p.312-314, 1979.
- GELLINGS, P. J.; GIEMAN, G.; KOSTER, D.; KUIT, J. Synthesis and characterization of homogeneous intermetallic Fe-Zn compounds – Part II, Z. Metallkde, v.70, p.315-317, 1979.
- GELLINGS, P. J.; KOSTER, D.; KUIT, J.; FRANSEN, T. Synthesis and characterization of homogeneous intermetallic Fe-Zn compounds – Part IV thermodynamic properties, Z. Metallkde, v.71, p.150-154, 1980.
- GOODWIN, F. Zinc-based coating production capabilities for steel sheet: current technical topics and scientific needs, 44<sup>th</sup> MWSP Conference Proceedings, v.40, p.365-379, 2002.

- GUSAK, A. M., NAZAROV, A. V., Journal Physics Condensed Matter, v.4, p.4753, 1992.
- GUTTMANN, M. Diffusive phase transformation in hot dip galvanizing, Materials Science Forum, v.155-156, p.527-548, 1994.
- GUTTMANN, M.; LEPRÉTRE, Y.; AUBRY, A.; ROCH, M.; MOREAU, T.; DRILLET, P.; MATAIGNE, J. M.; BAUDIN, H. Mechanisms of the galvanizing reaction. influence of Ti and P contents in steel and of its surface microstructure after annealing, Galvatech'95, ISS, p.295-307, 1995.
- HERTVELDT, I.; CLAESSENS, S.; DeCOOMAN, B. C. Influence of the dew point of the N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> atmosphere during recrystallization annealing on the steel surface state of TiNb IF high strength steels, 41<sup>st</sup> MWSP CONF. PROC., ISS, v.37, p.227-234, 1999.
- HERTVELDT, I.; CLAESSENS, S.; DeCOOMAN, B. C. Galvanising and galvannealing behaviour of B added TiNb IF high strength steel, Materials Science and Technology, ISSN 0267-0836, v.17, p.1500-1507, December, 2001a.
- HERTVELDT, I.; VANDENBERGHE, L.; DeCOOMAN, B. C.; XHOFFER, C. Influence of strip temperature, dipping time and Al content on the inhibition layer formation on TiNb+P IF high strength steels in continuous galvanizing, Galvatech'98, ISIJ, p.190-196, Chiba, Japan, 1998.
- HERTVELDT, I.; CLAESSENS, S.; DeCOOMAN, B. C. Hot dip galvanizing and galvannealing of phosphorus and Mn strengthened TiNb IF steels, Materials Science and Technology, ISSN 0267-0836, v.17, p.1508-1515, December, 2001b.
- HISAMATSU, Y. Science and technology of zinc alloy coated steel sheet, Galvatech'89, ISIJ, p.3-12, 1989.
- INAGAKI, J.; SAKURAI, M.; WATANABE, T. Alloying reactions in hot-dip galvanizing and galvannealing processes, ISIJ International, v.35:11, p.388-1393, 1995.
- ISOBE, M. CAMP ISIJ, v.5, p.1629, 1992.

- JORDAN, C.; MARDER, A. Effect of substrate grain size on iron-zinc reaction kinetics during hot-dip galvanizing, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.28a, p.2683-2694, December, 1997a.
- JORDAN, C. E.; GOGGINS, K. M.; MARDER, A. R. Kinetics and formability of hot-dip galvanized coatings, *Galvatech'92*, p.137-141, 1992.
- JORDAN, C. E.; GOGGINS, K. M.; MARDER, A. R. Interfacial layer development in hot-dip galvanized coatings on interstitial-free (IF) steel, *Metall. Mat. Trans. A*, v.25A, p.2101-2109, 1994.
- JORDAN, C. E.; MARDER, A. R. A model for galvanized morphology development, *The Physical Metallurgy of Zinc Coating Steel*, ed A. R. Marder, TMS, p.197-219, 1993.
- JORDAN, C.; ZUHR, R.; MARDER, A. Effect of phosphorous surface segregation on iron-zinc reaction kinetics during hot-dip galvanizing, *Metallurgical and Materials Transactions*, v.28a, p.2695-2703, 1997b.
- KATO, T.; HONG, M. H.; NUNOME, K.; SASAKI, K.; KURODA, K.; SAKA, H. Cross-sectional TEM observation of multilayer structure of a galvanized steel, *Elsevier Science S.A., Thin Solid Films*, 319, p.132-139, 1998.
- KATO, C.; KOUMURA, H.; UESUGI, Y.; MACHIZUKI, K. Influence of phase composition on formability of galvanized steel sheet, *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, ed. The Minerals, Metals & Materials Society, p.241-249, 1993.
- KATO, C.; OHDA, M.; GOMI, S.; ISOBE, M. Técnica de controle da camada de revestimento na CGL, *Relatório do Centro de Pesquisa da Kawasaki Steel Corporation*
- KAWAGUCHI, H.; HIROSE, Y. Structure control of galvanized alloy layer by adding Mn to the galvanizing bath, *The Physical Metallurgy of Zinc Coating Steel*, ed. A. R. Marder, TMS, p.153-168, 1993.
- KIM, J. S.; CHUNG, J-S. Galvanizing behavior of high strength ULC sheet steels, *Galvatech'98, ISIJ*, p.226-229, Chiba, Japan, 1998.

- KIM, J. S.; BAE, D. C. Improvement of coating adhesion of hot-dip galvanized sheet steels, Galvatech'98, ISIJ, Chiba, Japan, p.S4G/1-S4G/6, 1998.
- KIRKALDY, S.; FEDAK, D. G. Nonplanar interfaces in two-phase ternary diffusion couples, Trans. AIME, AIME, v. 224, p.490-494, 1962.
- KIUSALAAS, R.; ENGBERG, G.; KLANG, H.; SCHEDIN, E.; SCHON, L. Galvatech'89, ISIJ, p.485, Japan, 1998.
- KOESVELD, W.; LAMBERIGTS, M.; Van der HEIDEN, A.; BORDIGNON, L. Coating microstructure assessment and control for advanced product properties of galvanized IF steels, Galvatech'95, ISS, p.343-355, Chicago, USA, 1995.
- KOGA, H.; UCHIYAMA, Y.; AKI, T. Transactions JIM, vol.: 20, pp.: 290, 1979.
- KOMATSU, A., UCHIDA, Y.; ANDOH, A.; YAMAKAWA, K. Initial stage of reaction between sheet steel and molten zinc - 0,2 mass % aluminum alloy bath, Galvatech'98, ISIJ, p.127-132, Chiba, Japan, 1998.
- KOMATSU, A.; ANDOH, A.; UCHIDA, Y. Initial stage of formation of interfacial alloy layers in hot-dip galvanizing, Galvatech'01, ISIJ, p.337-344, Japan, 2001.
- KUBASHEVSKY, O. Binary alloy diagrams, Ed.: T. B. Massalski, American Society for Metals, p.1128, 1986.
- LAMBERIGTS, M.; GOODWIN, F. Development of a hot-dip galvanized high-strength, deep-drawing IF steel for modern automotive applications, Galvatech'01, Brussels, Belgium, p.560-567, 2001.
- LEPRÊTRE, Y.; MANTAIGNE, J. M. Reaction mechanisms during hot dip galvanizing: effect of phosphorous on coating development, Galvatech'98, ISIJ, p.133-140, Chiba, Japan, 1998.
- LI, J. The industrial application of advanced electron microscopy. JOM, v.58, n.3, p.19, March, 2006.

- LIN, C. S.; MESHII, M. The effect of steel chemistry on the formation of Fe-Zn intermetallic compounds of galvanneal-coated steel sheets, *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.25b, p.721-730, October, 1994.
- LIN, C. S.; MESHII, M.; CHENG, C. C. Phase evolution in galvanneal coatings on steel sheets, *ISIJ International*, v.35, n.5, p.503-511, 1995a.
- LIN, C. S.; MESHII, M.; CHENG, C. C. Phase evolution during galvanneal process, *Galvatech'95, ISS*, p.485-495, 1995b.
- LIN, C. S.; MESHII, M.; CHENG, C. C. Microstructural characterization of galvanneal coatings by transmission electron microscopy, *ISIJ International*, v.35, N.5, p.494-502, 1995c.
- LONG, J. M.; HAYNES, D. A.; HODGSON, P. D. Characterisation of galvanneal coatings on strip steel, *Materials Forum*, v.27, p.62-67, 2004.
- MARDER, A. R. The metallurgy of zinc-coated steel, *Progress in Materials Science*, v.45, p.191-271, 2000.
- MATAIGNE, J. M.; Key mechanisms in galvanization of steel sheets, , 7th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, *Galvatech'07, ISIJ*, p.333-338, Osaka, Japan, 2007.
- McDEVITT, E.; PELAYO, L.; MORIMOTO, Y.; MESHII, M. Investigation of the Fe-Al inhibition layer formed during hot-dip galvannealing, 39<sup>th</sup> MWSP Conf. Proc., *ISS*, v.35, p.127-136, 1998a.
- McDEVITT, E.; MORIMOTO, Y.; MESHII, M. Microstructural Characterization of the Fe-Al inhibition layer on commercial hot-dip galvanized IF steel, 39<sup>th</sup> MWSP Conf. Proc., *ISS*, v.35, p.215-224, 1998b.
- McDEVITT, E.; MORIMOTO, Y.; MESHII, M. Characterization of Fe-Al interfacial layer in a comercial hot-dip galvanized coating, *ISIJ International*, v.37, n.8, p.776-782, 1997.

- McDEVITT, E.; MORIMOTO, Y.; MESHII, M. Microstructural evolution during galvannealing. part 1: formation and breakdown of the Fe-Al inhibition layer, Galvatech'98, ISIJ, p.153-160, Chiba, Japan, 1998c.
- McDEVITT, E.; MESHII, M. Microstructural evolution during galvannealing. part 2: formation and growth of the Fe-Al intermetallic compounds, Galvatech'98, ISIJ, p.161-167, Chiba, Japan, 1998d.
- MESHII, M. Microstructural development of galvanneal coatings, Galvatech'98, ISIJ, p.791-796, 1998.
- MISHRA, R. Quantification of galvannealed coating phase using the galvanostatic technique, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 39A, p.2275-2277, 2008.
- MIYASAKA, A.; MATSUMURA, K. Influence of alloying elements in steel on galvannealing behavior of interstitial-free (IF) steels, Galvatech'98, ISIJ, p.185-189, Chiba, Japan, 1998.
- MOON, M. B.; SHIN, C. S.; NAMKOONG, H. W. Effect of fósforo content and texture of substrate on galvannealing behavior of hot dip galvannealed steel sheets, Galvatech'04, ISS, p.475-480, Chicago, USA, 2004.
- MORGAN, S. W. K. in: Zinc and its alloys and compounds, ed. E. Horwood-England, p.192-267, 1985.
- MORIMOTO, Y.; MCDEVITT, E.; MESHII, M. Characterization of the Fe-Al inhibition layer formed in the initial stages of hot-dip galvannealing, ISIJ International, v.37, n. 9, p.906-913, 1997.
- NAKAMORI, T.; ADACHI, Y.; ARAI, M.; SHIBUYA, A. Coating adhesion and interface structure of galvannealed steel. ISIJ International, v.35, n.12, p.1494-1501, 1995.
- NAKAMORI, T.; SHIBUYA, A. Effects of galvannealing conditions and coating weight on powdering resistance of galvannealed steel sheet, Corrosion-Resistant Automotive Sheet Steels, Chicago, Illinois, v.24-30, p.139-148, 1988.

- NISHIMOTO, A .; INAGAKI, J.; NAKAOKA, K. Effects of surface microstructure and chemical compositions of steels on formation of Fe-Zn compounds during continuous galvanizing, *Trans ISIJ*, v.26, p.807-813, 1986.
- OLIVEIRA, C. R. Caracterização microestrutural de revestimentos em aços galvanizados a quente, *Dissertação de Mestrado Apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da UFMG*, 1999.
- PAIK, D.; HONG, M.; JIN, Y. The optimization of the inhibition layer to obtain compact surface of the galvanized steel sheets during galvannealing processes, *Galvatech'04, ISS*, p.481-490, Chicago, USA, 2004.
- PAREZANOVIC, I. Influence of B, S, P, Si and C segregation on the selective oxidation of dual phase and interstitial free steels, *Galvatech'04, ISS*, p.401-410, Chicago, USA, 2004.
- PAREZANOVIC, I.; SPIEGEL, M. Selective oxidation and surface segregation in high strength steels during short term annealing in  $H_2-N_2$  - Influence of B on surface chemistry, *Materials Technology – Coating, Steel Research International*, v.76, n.11, p.832-839, 2005.
- PRICE, S. E.; RANDLE, V.; PICHILING, M.; MAYES, T. Formation and development of aluminium inhibition layers during galvanizing/galvannealing, *La Revue de Métallurgie-CIT*, p.381-393, March, 1999a.
- PRICE, S. E.; RANDLE, V.; PICHILING, M. Study of aluminium inhibition layer formed during hot dip stage of galvannealing on titanium interstitial free and rephosphorised titanium interstitial free substrates, *Ironmaking and Steelmaking*, v.26, n. 5, p.378-386, 1999b.
- RANGARAJAN, V.; TONCHEFF, R.; FRANKS, L. L. Surface segregation of phosphorus, carbon and sulfur in commercial low-carbon grades of steel, *Metallurgical and Materials Transactions*, v.29A, p.2707-2715, 1998.

- SIMARD, A.; L'ESPÉRANCE, G.; L'ÉCUYER, J. Microstructural evolution during the formation of galvanneal coatings, Proc. 85<sup>th</sup>, Meeting of the Galvanizers Association, v.86, p.57-76, 1993.
- SUGIYAMA, M. Developments in steel characterization techniques, Nippon Steel Technical Report, n.69, p.1-6, April, 1996.
- TAIRA, S.; SAKURAI, M.; HAMADA, E.; IMOKAWA, T.; SUGIMOTO, Y. Efect of substrate pretreatment on galvannealing behavior of phosphorous added steel, Galvatech'04, ISS, p.465-472, Chicago, USA, 2004.
- TANIYAMA, A.; MASAHIRO, A. TAKAYAMA, T. Initial stage reaction of Fe-Al and Fe-Zn intermetallic compounds during galvannealing process, Galvatech'04, ISS, p.501-507, Chicago, USA, 2004.
- TANG, N. Y.; GOODWIN, F. E. A study of defects in galvanized coatings, Galvatech'01, Brussels, Belgium, p.49-55, 2001.
- TANG, N.; SU, X. On the ternary phase in the zinc-rich corner of the Fe-Zn-Al system at temperatures below 450°C, Metallurgical and Materials Transactions A, v.33A, p.1559-1561, May, 2002.
- TANG, N.; ADAMS, G. R. Studies on the inhibition of alloy formation in hot-dip galvanized coatings, The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, Ed. A. R. Marder, The Minerals, Metals & Materials Society, p.41-53, 1993.
- TOUSSAINT, P.; VERNIN, P.; SEGERS, L.; WINAND, R.; DUBOIS, M. Experimental study and mathematical modelling of zinc ingot melting behaviour in continuous hot dip galvanizing process, Ironmaking and Steelmaking, v.22, n.2, p.171-176, 1995.
- UCHIDA, Y.; KOMATSU, A.; ANDOH, A.; YAMAKAWA, K. Changing behavior from Fe-Zn intermetallic compounds to Fe-Al intermetallic compounds in molten Zn-0,2 mass % alumínio alloy bath, Galvatech' 98, ISIJ, p.121-126, Chiba, Japan, 1998.
- UREDNICEK, M.; KIRKALDY, J. S. Investigation of the phase constitution of iron-zinc-aluminium at 450°C, Z. Metallkde, v.64, p.419-427, 1973.

- VANDE EYNDE, X.; BORDIGNON, L.; LAMBERIGTS, M.; STRUTZENBERGER, J.; JAROSIK, A.; FADERL, J. Hot-dip galvanisability of B-bearing IF-Ti steels, Galvatech'04, ISS, p.373-382, Chicago, USA, 2004.
- VANDEN EYNDE, X.; SERVAIS, J. P.; BORDIGNON, L.; LAMBERIGTS, M. Application of surface analysis techniques in the investigation of coating metallurgical problems, Galvatech'01, Brussels, Belgium, p.187-194, 2001.
- VIEIRA, R. R. Estudo sobre o desprendimento do revestimento de zinco em materiais galvanizados com liga de Fe-Zn, Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós-Graduação da REDEMAT, UFOP, Maio, 2007.
- WIENSTROER, S.; FRANSEN, M.; MITTELSTADT, H.; NAZIKKOL, C.; VOLKER, M. Zinc/iron phase transformation studies on galvanized steel coatings by X-ray diffraction, International Centre for Diffraction, Advances in X-ray Analysis, vol. 46, p. 291-296, Alemanha, 2003.
- YAMAGUCHI, H.; HISAMATSU, Y. Reaction mechanism of the sheet galvanizing, Trans. ISIJ, v.19, p.649-658, 1979.
- ZMRZLÝ, M.; SCHNEEWEISS, O.; HOUBAERT, Y.; FIALA, J. Galvannealing cycle's effects on substrate/coating interfacial structures observed by Mossbauer spectroscopy, 45<sup>th</sup> MWSP Conference Proceedings, MS&T 2003, v.41, p.539-550, 2003.