

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA,
MATERIAIS E DE MINAS.

Dissertação de Mestrado

**Estudo e Investigação da Anomalia Manchas Brancas no
Revestimento *Galvanneal***

Autor: Rodrigo de Souza Medeiros

Orientador: Prof. Dr. Dagoberto Brandão Santos

Fevereiro / 2013.

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

Rodrigo de Souza Medeiros

Estudo e Investigação da Anomalia Manchas Brancas no
Revestimento *Galvanneal*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de
Minas Gerais.

Área de concentração: Metalurgia de Transformação

Orientador: Prof. Dr. Dagoberto Brandão Santos

Belo Horizonte - Minas Gerais

Escola de Engenharia da UFMG

Fevereiro / 201

LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABELAS	7
RESUMO	8
ABSTRACT	9
1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1. INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA EM AÇOS IF	11
2.2. ESTABILIZAÇÃO DOS AÇOS IF COM C, N, S E P	12
2.3. MICROESTRUTURA DOS AÇOS IF	14
2.4. GALVANIZAÇÃO CONTINUA E GALVANNEALING.....	15
2.4.1. FORMAÇÃO DE REVESTIMENTOS GALVANNEAL	18
2.4.2. CRESCIMENTO DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS.....	33
Fe-Zn.....	33
2.4.3. EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NA ESTRUTURA DO REVESTIMENTO GALVANNEAL NOS AÇOS IF.	54
3.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54
3.1. TÉCNICAS DE ANÁLISE DE AMOSTRAGEM.....	54
3.2. CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICA	55
3.3 MÉTODO DAS REDES BAYESIANAS	56
3.3.1 DIFERENÇA ENTRE PREDIÇÃO E CONTROLE	60
3.3.2 ABORDAGEM DE MODELAGEM	62
3.3.3 INTERFERÊNCIAS E RESOLUÇÃO DOS PROBLEMAS	64
3.4 TESTES EXPERIMENTAIS	65
3.4.1 ANÁLISE DO LOTE DE FABRICAÇÃO	65
3.4.2 ANÁLISE DO TEOR DE FOSFORO DAS BOBINAS.....	65
A QUENTE E LAMINADAS A FRIO	65
3.4.3 ANÁLISE E CORRELAÇÃO DO DEFEITO COM O PROCESSO DA DECAPAGEM	66
3.4.4 TESTES COM A EMULSÃO DO LAMINADOR	66
3.4.5 TESTES COM A PLANICIDADE DA BOBINA LAMINADA	66
A FRIO.	66
3.4.6 TESTES COM O ÓLEO DE LAMINAÇÃO	67
3.4.7 TESTES COM O DESENGRAXE	67
3.4.8 EFICIÊNCIA DE LIMPEZA ENTRE OS	67
DOIS DESENGRAXANTES	67
3.4.9 TESTES COM O ELETRODO DO DESENGRAXE	68
3.4.10 TESTES COM A LIMPEZA DOS TANQUES	69

DO DESENGRAXE.....	69
3.4.11 TESTES COM EFICIÊNCIA DOS BICOS	69
3.4.12 TESTES COM A TEMPERATURA DO FORNO	69
DE INDUÇÃO	69
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1. CARACTERIZAÇÃO VISUAL.....	70
4.2 ANÁLISE MICROSCÓPICA DE VARREDURA DA ZONA	71
COM REVESTIMENTO.....	71
4.3 ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DE DISPERSIVA DA ZONA COM REVESTIMENTO.....	73
4.4 ANÁLISE DO MATERIAL NÃO REVESTIDO	74
4.4.1 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA	74
4.4.2 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA	76
DE VARREDURA.....	76
4.4.3 ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE	77
ENERGIA DISPERSIVA	77
4.4.4 ANÁLISE POR CORTE DE SEÇÃO	78
4.5 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA	79
DE VARREDURA DA FALTA DE REVESTIMENTO	79
4.6. ANÁLISE DA FALTA DE REVESTIMENTO POR ESPECTROMETRIA DE DISPERSÃO.....	80
4.7 RESULTADOS DA ANÁLISE DAS REDES BAYESIANAS	83
4.8 TESTES EXPERIMENTAIS	84
4.8.1 ANÁLISE DO DEFEITO COM O PROCESSO DE ESCARFAGEM E	84
DESBASTE DO LAMINADOR A QUENTE.	84
4.8.2 ANÁLISE DO LOTE DE FABRICAÇÃO	88
4.8.3 ANÁLISE DO TEOR DE FÓSFORO NA BQ E BOBINA A FRIO	88
4.8.4 ANÁLISE DOS DEFEITOS COM A DECAPAGEM	88
4.8.5 TESTES COM A ÊMULSÃO DO LAMINADOR.....	89
4.8.6 TESTES COM A PLANIDADE DA BOBINA LAMINADA A FRIO (FULL HARD).	90
4.8.7 TESTES COM O DESENGRAXANTE	91
5. CONCLUSÕES	93
6. AGRADECIMENTOS	97
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

Lista de Figuras

FIGURA 1. MODELAGEM DA REDE BAYESIANA.	57
FIGURA 2. EXEMPLO DE ANÁLISE DE DEFEITO.	59
FIGURA 3. DISTRIBUIÇÃO DE CADA PARÂMETRO NO BANCO DE DADOS.	60
FIGURA 4. BANCO DE DADOS COM $P=P1$	61
FIGURA 5. BANCO DE DADOS COM $P=P2$	61
FIGURA 6. RELAÇÕES PROBABILÍSTICAS DAS REDES BAYESIANAS.	63
FIGURA 7. DISTRIBUIÇÕES DE PROBABILIDADE.	64
FIGURA 8. INTERFERÊNCIA DINÂMICA.	64
FIGURA 9. AMOSTRA 1 FACE EXPOSTA.	70
FIGURA 10. AMOSTRA 1 FACE NÃO EXPOSTA.	70
FIGURA 11. AMOSTRA 2 FACE EXPOSTA.	70
FIGURA 12. AMOSTRA 2 FACE NÃO EXPOSTA.	70
FIGURA 13. DIVISÃO DO DEFEITO.	71
FIGURA 14. ÁREA COM MANCHA BANCA.	71
FIGURA 15. ÁREA SEM O DEFEITO.	71
FIGURA 16. AMOSTRA COM DEFEITO 2.	71
FIGURA 17. AMOSTRA COM DEFEITO 1.	71
FIGURA 18. ÁREA SEM O DEFEITO (x2000)	72
FIGURA 19. ÁREA SEM O DEFEITO.	72
FIGURA 20. ÁREA COM A MANCHA BRANCA X 1000.	72
FIGURA 21. ÁREA COM A MANCHA BRANCA 1.	72
FIGURA 22. AMOSTRA COM A MANCHA BRANCA 2 X 1000.	72
FIGURA 23. ÁREA COM A MANCHA BRANCA 2.	72
FIGURA 24 . EDS FORA DO DEFEITO COM REVESTIMENTO.	73
FIGURA 25. EDS NO DEFEITO COM REVESTIMENTO.	73
FIGURA 26. M.ÓPTICA -SEM REVESTIMENTO.1x54.	74
FIGURA 27. MICROSCOPIA ÓPTICA FORA DO DEFEITO.1x53.	74
FIGURA 28. MICROSCOPIA ÓPTICA NA MANCHA BRANCA.1x53.	74
FIGURA 29. MICROSCOPIA ÓPTICA NA FAIXA DOURADA.1x53.	74
FIGURA 30. MICROSCOPIA ÓPTICA- FORA DO DEFEITO.	75
FIGURA 31. MICROSCOPIA ÓPTICA- NA MANCHA BRANCA.	75
FIGURA 32. MICROSCOPIA ÓPTICA- NA FAIXA DOURADA.	75

FIGURA 33. MEV- DEPOIS DA REMOÇÃO DO REVESTIMENTO.....	76
FIGURA 34. MEV- FORA DO DEFEITO.....	76
FIGURA 35. MEV- REGIÃO DO DEFEITO 2.....	76
FIGURA 36. MEV- REGIÃO DO DEFEITO 1.....	76
FIGURA 37. EDS- FORA DO DEFEITO.....	77
FIGURA 38. EDS- NA MANCHA BRANCA 2.....	77
FIGURA 39. EDS- NA MANCHA BRANCA 1.....	77
FIGURA 40. EDS- NA FAIXA DOURADA 2.....	77
FIGURA 41. EDS- NA FAIXA DOURADA 1.....	77
FIGURA 42. CORTE DA SEÇÃO.....	78
FIGURA 43. MEV – ZONAS GRANULADAS, LISAS, CLARAS E ESCURAS.....	79
FIGURA 44. EDS- ZONAS GRANULADAS, LISAS, CLARAS E ESCURAS.....	80
FIGURA 45. GDOES FORA DO DEFEITO.....	81
FIGURA 46. GDOES NO DEFEITO.....	81
FIGURA 47. MECANISMO DE FORMAÇÃO DO DEFEITO NOS ROLOS DESBASTADORES.....	86
FIGURA 48. DEFEITO VERSUS DEGRADAÇÃO DO ROLO.....	87
FIGURA 49. GDOES FORA DO DEFEITO.....	89
FIGURA 50. OCORRÊNCIA DE DEFEITOS X ÊMULSÃO DO LAMINADOR.....	89
FIGURA 51. PLANICIDADE NO LAMINADOR VERSUS DEFEITO.....	91
FIGURA 52. ELETRODO NOVO. FIGURA 53. ELETRODO COM DESGASTE.....	92
FIGURA 54. TROCA DE SOLUÇÃO DO DESENGRAXE AO LONGO DO TEMPO.....	92

Lista de Tabelas

TABELA 1. CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS METÁLICOS FE-ZN	33
TABELA 2. FAIXA DE QUÍMICA USUAL DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS FE-ZN.	34
TABELA 3 . COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AMOSTRADO (x10-3%)	55
TABELA 4. TEOR DE FÓSFORO NA BOBINA LAMINADA A FRIO (<i>FULL HARD</i>)	88
TABELA 5. TEOR DE FÓSFORO NO ÓLEO NOVO	90
TABELA 6. TEOR DE FÓSFORO NA EMULSÃO	90
TABELA 7. TEOR DE FÓSFORO NO DESENGRAXANTE	91

RESUMO

Este trabalho estuda os aços IF (*Interstitial Free*) estabilizados em Ti e a formação do revestimento *Galvanneal*, e faz a correlação do comportamento de formação do defeito manchas brancas, explorando as características típicas da composição química do aço IF e a morfologia do defeito mancha branca em revestimentos *Galvanneal*. Neste trabalho, faremos a investigação da formação das manchas brancas e correlacionaremos com a característica do substrato, com a composição química do aço e com as variáveis de processo. A finalidade desse trabalho é indicar as possíveis hipóteses de fonte geradora do problema denominado manchas brancas no revestimento *galvanneal* em aços IF. Esta dissertação de mestrado indica que substratos de aço IF (*Interstitial Free*) estabilizados em Ti são mais reativos do que aços estabilizados em Ti-Nb. Esta maior reatividade do aço IF estabilizado ao Ti, pode causar problemas como, imperfeições no substrato, formação de explosões ou formação de inibições. Quando existem problemas na metalurgia do substrato ou com as variáveis de processo durante a produção destes aços, podem surgir efeitos de capilaridade ou segregação de elementos químicos à superfície, causando desaceleração da transformação ferro zinco.

ABSTRACT

This paper studies the Ti stabilized IF steels and coating formation Galvanneal, and does the correlation of the behavior of defect formation white spots, exploring the characteristics of the chemical composition of the IF steel and white spot defect morphology in coating Galvanneal . In this work, we will investigate the white spots formation and correlate with the characteristic of the substrate, with the chemical composition of the steel and variables of the process. The proposal of this paper is to indicate possibles hypothesis of source of the problem called white spots in the IF steels Galvanneal coating. This dissertation indicates that IF steel substrates stabilized in Ti are more reactive than steel stabilized in Ti-Nb. This higher reactivity of Ti stabilized IF steel, can cause problems as imperfections in the substrate, forming explosions or formation of inhibitions. When there are problems with the metallurgical substrate or instability of the process during the production of these steels, effects may arise as capillary or segregation of chemical elements on the surface, causing deceleration of processing iron and zinc.

1. INTRODUÇÃO

Aços Intersticiais Free, (IF), tem sido a pedra angular da indústria siderúrgica para a aplicação de estampagem, devido ao seu rendimento, favoráveis índices de deformação plástica e elevados alongamentos total e uniforme.

A indústria siderúrgica usa Ti, Nb e Ti-Nb para estabilizar o aço IF para uma variedade de aplicações. Estes tipos são fáceis de galvanizar. Como a maior parte do substrato é de ferrita, a preparação das superfícies do substrato, é tal que torna-se trivial a sua molhabilidade pelas ligas Zn-Al líquidas. No entanto, tem-se notado que os aços estabilizados ao Ti não se comportam tão bem quanto os estabilizados ao Nb ao fabricar os revestimentos *galvanneal*. O primeiro normalmente exhibe características pobres de integridade do revestimento, o que facilita uma transformação incompleta.

Estes problemas não são normalmente vistos na superfície dos revestimentos de aços estabilizados ao Nb. No entanto, graus com Nb geralmente não têm as mesmas propriedades mecânicas desejáveis (particularmente com respeito à formabilidade) encontradas em graus contendo Ti e podem ter custos mais elevados. Portanto, o aço estabilizado com Ti-Nb foram desenvolvidos como um compromisso entre estes dois comportamentos.

É importante ressaltar que as diferenças entre estes dois graus no processo de recozimento são notáveis, considerando o baixo nível de elementos de liga nestes aços e do fato de que adições de Ti e Nb são 'amarradas', como carbonetos e nitretos ao longo do processo.

Também é importante ressaltar que o trabalho de modelagem no desenvolvimento químico (ou seja, o teor de ferro) de revestimentos *galvanneal* em substratos de aço IF foi realizado por alguns pesquisadores. Alguns autores também já examinaram a influência de variáveis microestruturais e de processo para a formação de revestimentos metálicos em aço IF. No entanto, acredita-se que a origem fundamental

das diferenças entre o comportamento destes substratos de aço encontra-se em uma compreensão razoável do efeito da reatividade do substrato quando da formação, crescimento e colapso da camada de inibição no banho de galvanização.

O objetivo deste projeto é avaliar o mecanismo de formação de manchas brancas em revestimentos GA através da caracterização metalográfica das amostras que contem o defeito, de um método estatístico para avaliar as variáveis de processo da produção e através dos testes experimentais nas linhas de produção, para conseguir correlacionar a formação das manchas brancas com a reatividade dos aços IF em relação à vulnerabilidade à inibição da transformação completa do revestimento GA e com as possíveis variáveis de processo que podem afetar a transformação perfeita do revestimento, indicando por fim, as possíveis hipóteses de geração do defeito.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA EM AÇOS IF

Os elementos químicos Ti e Nb são muito eficazes como microligantes em aço IF, influenciando a microestrutura, tanto pelo efeito de arraste de elementos solúveis, quanto pela formação de nitretos e carbonetos. Uma vez que a solubilidade e as propriedades físicas de cada um dos elementos e cada um dos compostos são diferentes, existem diferenças características que fazem com que cada um destes elementos tenha méritos específicos.

Titânio forma nitretos, e esses nitretos proporcionam o controle da dimensão dos grãos de austenita à temperatura de aquecimento. A eliminação de N livre, devido à formação de TiN influencia na dureza; O Ti também pode ser usado para controle de forma quando associado ao S na composição.

Nióbio é relatado por alguns autores como o elemento microligante mais eficaz para refinamento de grão, i.e., controlando o tamanho de grão austenítico, durante os

processos de aquecimento para tratamentos térmicos como o de têmpera, de normalização, ou de cementação. Além disso, tem um excelente resultado em retardar a recristalização durante o processamento termomecânico, o que resulta no refinamento de grão ferrítico, que não podem ser obtidos por qualquer processo de tratamento térmico. Existem outros efeitos notáveis de Nb, tais como a redução da temperatura de transformação austenita-ferrita. Como resultado, a utilização combinada de elementos de microliga é muitas vezes a solução ótima.

2.2. ESTABILIZAÇÃO DOS AÇOS IF COM C, N, S e P.

Bhattacharya¹ menciona que os aços intersticiais livres são formados com ultra baixo teor de carbono quando todos os interstícios, geralmente C e N, tem sido completamente combinado com elementos de liga e caracterizados pelo baixo limite de resistência e excelente conformação, ou seja, alto alongamento e valor de n , mesmo quando produzidos em recozimento contínuo e linhas de galvanização.

Jordan *et al.*² cita no entanto, que o contorno de grão dos aços IF é essencialmente formado de C livre através da precipitação de carbonetos de Ti e de Nb entre os grãos.

O aço IF com estabilização em Ti é combinado com N e S, enquanto adição de Nb é feita para combinar com o carbono, como mostra as relações abaixo:

- $Ti = 3.42N + 1.5S$;
- $Nb = 7.74C$.

As precipitações predominantes podem ser TiN, TiS, $Ti_4C_2S_2$ e NbC, com os montantes dependentes de cada composição. Trabalhos recentes tem mostrado que Nb podem também estar presentes no complexo sulfato de carbono $(Ti,Nb)_4C_2S_2$.

Tem-se verificado que, dependendo do nível de Ti, um substancial montante de Nb pode permanecer em solução sólida. Nestes casos, o elemento Nb pode ser benéfico para o desenvolvimento das propriedades, especialmente com o uso de revestimentos *galvanneal*.

Osman *et al.*³ mencionaram que adições de Nb são tipicamente feitos para estabilizar os elementos intersticiais. Entretanto, existem casos que o elemento Nb é desejado para incremento das propriedades mecânicas. Adição de Nb nestes graus de aço pode ser feita para atingir outras propriedades. Hook *et al.*, apud Osman *et al.*³ mostraram que há uma forte influencia do Nb para o desenvolvimento microestrutural do revestimento *galvanneal* bem como melhorar a resistência a fragilização em trabalhos a frio.

De acordo com Osman³, nestes graus de aço, a estabilização intersticial primariamente ocorre através de precipitação com Ti, similar à encontrada em aços estabilizados com Ti. A sequencia de precipitação tradicionalmente aceita em aços estabilizados com Ti tem a razão atômica S: C: N 1:1: 1 é TiN, TiS, Ti₄C₂S₂ e TiC, com a diminuição da temperatura. A quantidade de Ti requerida para estabilizar totalmente os aços IF foi expressa como (peso%): $Ti = 3.42N + 1.5S + 4C$.

Bhattacharya *et al.*¹ realizaram estudos sobre o comportamento das adições de Nb sobre revestimentos *galvanneal*. Foi salientado que Nb também é adicionado ao aço IF, a fim de produzir aços de alta resistência, onde a adição de Nb causa fortalecimento do aço por refinamento de grãos e endurecimento por precipitação de NbC ou Nb (CN). Um efeito de Nb, que tem sido bem estabelecido, é o seu efeito sobre a textura cristalográfica. Sabe-se que as adições de Nb melhoram o valor de r e reduz o Δr comparado com os aços IF com Ti.

O outro efeito bem conhecido e interessante do Nb é a melhora do comportamento de recozimento em aços IF. O trabalho de Tokunaga e Bhattacharya *et al.*¹ mostrou que as propriedades de *Powdering* (desplacamento de zinco), dos aços IF estabilizados em Ti-Nb é superior aos aços estabilizados em Ti. Além disso, trabalhos recentes por Cheng e Bhattacharya *et al.*¹ tem mostrado que, embora sob certas condições, as

taxas de recozimento com Ti e Ti-Nb são comparáveis, e é mais consistente nos aços IF estabilizados com Ti-Nb do que nos aços IF com Ti.

É importante notar também que a concentração de Nb na superfície de uma amostra de aço IF ao Ti-Nb recozida é cerca de três vezes comparado a uma amostra de aço IF ao Ti. Alguns resultados de espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) mostraram claramente que Nb são segregados à superfície tanto em concentrações mais elevadas e a uma maior profundidade nos aços IF ao Ti-Nb. Por meio de perfis elementares obtidos, abaixo da camada exterior de contaminantes (C e O), a segregação de Nb foi facilmente detectada em quantidades significativas em aços IF ao Ti-Nb e para um grau muito menor em aços IF ao Ti.

Feliu *et al* ⁴, em um estudo orientado para caracterizar os óxidos sobre a superfície dos revestimentos *galvanneal*, observou que um ligeiro aumento no número de precipitado branco (nitretos Ti e sulfuretos) foi visto nos aços IF estabilizados com Ti, em comparação com as observadas no aço IF ao Ti-Nb. No entanto, eles mencionaram que não havia correlação entre estas precipitações e quaisquer diferenças relevantes de substrato.

2.3. MICROESTRUTURA DOS AÇOS IF

Cood ⁶ menciona que os átomos intersticiais, como C e N, possuem um efeito importante sobre o comportamento de deformação de aços. De fato, descontinuidades em aços estão fortemente relacionados com elementos intersticiais. Hook ⁷ cita também que podem influenciar a formabilidade, especialmente afetando o endurecimento dos aços, dependendo das descontinuidades geradas.

Além disso, descontinuidades podem levar à formação de bandas de Lüders que são prejudiciais à estética da superfície, e podem também resultar em ruptura prematura durante a conformação ou mesmo não uniformidade depois da deformação elástica.

Portanto, a fim de resolver os efeitos prejudiciais dos elementos intersticiais, como acima mencionado, aços IF têm sido desenvolvidos, cuja microestrutura é praticamente livre de C e N.

Por outro lado, estes aços IF dependem predominantemente da precipitação no estado sólido de carbonetos, nitretos, e carbo-sulfeto, especialmente a fim de reduzir o teor de elementos intersticiais como mostrado em discussão anterior.

Osman³ comenta que adicionalmente, os teores totais de C e N são reduzidos a níveis muito baixos, tipicamente menores do que 50 ppm em peso de C e menos de 60 ppm em peso de N através da utilização de técnicas modernas de fabricação do aço na aciaria, como o processo tipo circulação de desgaseificação à vácuo.

2.4. GALVANIZAÇÃO CONTINUA E GALVANNEALING

Marden *et al.*⁸ citaram que revestimentos em *galvanneal* são constituídos de uma liga Fe-Zn, no qual tipicamente contem entre 8% e 12% de Fe. Eles são formados através da exposição do revestimento a uma temperatura em torno de 500 graus, onde o revestimento de ferro e zinco é completamente difundido, formando ligas intermetálicas. Isto é conseguido através da inserção de um aquecimento e resfriamento após o banho de galvanização em um processo contínuo.

Lin⁹ menciona que *Galvanneal* é o processo que converte o Zn puro no revestimento em Fe-Zn contendo compostos intermetálicos através da difusão entre Zn e Fe do substrato do aço, a evolução das fases do revestimento durante o processo de indução depende fortemente da camada de liga formada em primeiro lugar entre Zn fundido e substrato do aço.

Baril *et al.*¹⁰ constatam que chapas de aço *galvanneal* são importantes para aplicações automotivas e outras aplicações porque elas oferecem excelente resistência à corrosão, boa soldabilidade e boa conformação. Além disso, revestimentos *galvanneal* por imersão a quente estão se tornando muito popular entre

os fabricantes de automóveis por causa de seus custos de produção moderados, fabricação fácil e bom desempenho em serviço. Sua capacidade de estampagem, soldabilidade, e perfuração são excelentes. No caso de painéis dos carros, em particular para partes expostas, a aderência do revestimento é de primordial importância conforme citação de Parks *et al.*¹¹

Adicionalmente, é bem conhecido que o material *galvanneal* oferece um número bom de vantagens sobre chapa galvanizada: soldabilidade, melhor aderência da tinta e menor risco de colagem durante o processo de estampagem.

Normalmente, um ciclo de recozimento térmico é necessário antes do recozimento no forno de indução. Muitos estudos têm sido publicados no qual os ciclos de recozimento com uma duração de várias horas foram utilizados para revelar os mecanismos de segregação de pequenos teores de elementos de liga para a superfície de aço. Estes tempos longos de recozimento são necessários para obter uma quantidade suficiente de precipitados sobre a superfície do aço a fim de caracteriza-los por meio de técnicas convencionais. Poucos pesquisadores utilizam ciclos de recozimento que são semelhantes (cerca de 1 min) aqueles vulgarmente utilizados durante uma linha comercial de galvanização conforme citação de Feliu *et al.*⁴

McDevitt *et al.*¹³ mencionaram que durante o processamento *galvanneal*, observou-se que o desenvolvimento da microestrutura do revestimento pode ser dividido em pelo menos quatro fases distintas, como segue:

- A formação da camada de inibição de Fe-Al;
- Composição da camada de inibição;
- Formação do composto Fe-Zn dominado por solidificação do revestimento por fase;
- Enriquecimento de Fe do revestimento através de interdifusão de estado sólido de Fe e Zn.

No processo de recozimento, a torre de resfriamento é transformada em um forno de recozimento, quer por introdução de um forno de indução, ou por introdução de um forno a gás, logo após o processo por imersão a quente e o processo das navalhas de ar para controle do revestimento.

Por um lado, a temperatura do banho e do tempo de imersão, como resultado da velocidade de linha, são parâmetros específicos de funcionamento que podem ser otimizados para controlar a limpeza eficiente da superfície, o aquecimento da tira e a minimização do crescimento da camada de liga durante o tempo de imersão.

Por outro lado, a fim de produzir um produto *galvanneal* otimizado é importante controlar os parâmetros de processamento tais como a taxa de aquecimento, temperatura de pico ou temperatura de encharque, e taxa de resfriamento, uma vez que todos esses parâmetros podem afetar a quantidade de liga que irá ocorrer no revestimento antes de alcançar o rolo superior da torre.

Marder ⁸ afirmam que o bom controle do processo requer que os efeitos da taxa de aquecimento, temperatura de encharque e tempo, e taxa de resfriamento sobre a cinética de reação de Fe-Zn sejam bem entendidos, de modo que o revestimento ótimo para as propriedades desejadas possam ser obtidas. Além das variáveis do processamento, as variações na química do banho e da composição do substrato, contribuem para a microestrutura final.

E também, além das variáveis associadas com a galvanização a quente, por exemplo, a temperatura do banho, o conteúdo da liga do substrato e da composição do banho, uma variável importante do processo de recozimento é a velocidade da linha, o qual irá controlar as variáveis dependentes do recozimento tais como:

- Taxa de aquecimento;
- Temperatura de pico ou temperatura de encharque e tempo;
- Taxa de resfriamento.

Além disso, o vapor de água na atmosfera de recozimento foi expresso como o valor do ponto de orvalho. Para os aços IF, Feliu *et al.*⁴ relatam que o ciclo de recozimento consiste de uma rampa de aquecimento linear (15°C/s) até 850°C, mantendo a tira a esta temperatura durante 40 s e, em seguida, imediatamente resfriar a uma taxa de 15°C/s até à temperatura de imersão.

2.4.1. FORMAÇÃO DE REVESTIMENTOS GALVANNEAL

2.4.1.1. A CAMADA DE INIBIÇÃO Fe-Al

McDevitt *et al.*¹⁴ citam que durante o processamento *galvannealed*, observou-se que o desenvolvimento da microestrutura do revestimento pode ser dividido em pelo menos quatro fases distintas, como se segue:

- A formação da camada de inibição de Fe-Al;
- Composição da camada de inibição;
- A solidificação do revestimento por fase;
- Crescimento das fases ricas em Fe através de interdifusão de estado sólido de Fe e Zn.

A camada de inibição foi observada como sendo uma estrutura em camadas de FeAl_3 e Fe_2Al_5 . Outros autores encontraram a camada constituída de Fe_2Al_5 , FeAl_3 e / ou um ternário Fe-Al-Zn. A formação e dissolução da camada de inibição é uma questão importante, uma vez que abre caminho para a transformação do revestimento que segue.

Dionne *et al.*¹⁶ postularam que a formação de uma camada de inibição depende dos grãos de ferrita do substrato. Eles constataram que as regiões associadas com os limites dos grãos de ferrita emergentes mostraram mais profundo ataque sem camada rica em Al residual, enquanto que uma camada rica em Al fina foi detectada nas superfícies circundantes em que a reação era menos avançada.

Resultados alcançados por McDevitt *et al.*¹⁷ através da análise com microscopia eletrônica de varredura, mostram que a camada de inibição exibia duas morfologias distintas em cada uma das regiões que abrangem aproximadamente 50 μm^2 de tamanho. A primeira região era uma camada plana contínua, e a segunda região era altamente descontínua, onde apenas 60% do substrato foram cobertos. Além disso, observou-se que a estrutura da camada de inibição não foi fortemente influenciada pela composição química do aço do substrato.

As observações em três diferentes substratos de aço podem ser resumidas como se segue:

- Após 1 s de imersão, uma camada de inibição de Fe-Al foi formada em todos os três tipos de substratos e pode consistir de Fe_2Al_5 , FeAl ou solução sólida de Fe-Al. Em cima dessa camada, Γ_1 (gama1), ζ (zeta) ou η -Zn(eta) foi observada.
- Depois de 3 s, a microestrutura dominante era uma fina camada de inibição Fe_2Al_5 coberta por 50-150 nm de espessura de camada Γ_1 (gama1), e ocasionais cristais de ζ (zeta).

Jordan *et al.*¹⁷ salientam que além disso, a difração de elétrons nas amostras de seção transversal da camada identificou rica camada em Al como uma estrutura que consiste em Fe_2Al_5 na interface do aço e Γ_1 (gama1) e ζ (zeta) ,situada entre a camada de Fe_2Al_5 e a camada exterior de Zn. A presença de um composto intermetálico Γ_1 (gama1) e ζ (zeta) no topo da camada de inibição de Fe-Al é bastante surpreendente. Tem sido uma crença de que a camada de Fe-Al proíbe a formação de qualquer composto com Fe-Zn.

Alguns estudos relatam que Fe_2Al_5 é o principal constituinte da camada rica em Al quando altas taxas de Al (> 0,13% em peso) são utilizadas nos banhos. No entanto, estudos mais recentes relataram que a camada rica em Al interfacial é composta de duas fases intermetálicas de Fe-Al: Fe_2Al_5 e FeAl₃. A subcamada em contato com a sobreposição de Zn é principalmente FeAl₃, enquanto que a camada rica em Al nos aços IF com Al-Ti e nos aços IF ao Ti-Nb era composta principalmente de Fe_2Al_5 . A

relação entre a orientação preferida Fe_2Al_5 e os grãos de ferrita do substrato foi identificado como $(011) \text{Fe} // (001) \text{Fe}_2\text{Al}_5$ $[-100] \text{Fe} // [-310] \text{Fe}_2\text{Al}_5$. Também tem sido relatado que apenas 0,09% em peso de Al é necessária para desacelerar a reação de Fe-Zn.

Morimoto *et al.*¹⁸ confirmaram que a formação de uma camada Fe_2Al_5 interfacial durante a galvanização é o resultado mais amplamente aceito de muitas experiências, tendo sido relatado por diversos autores. No entanto, também há relatos de Morimoto *et al.*¹⁸ que a camada interfacial é um composto ternário de Fe-Al-Zn, com misturas de Fe_2Al_5 e FeAl_3 , e alguns investigadores Morimoto *et al.*¹⁸ observam compostos de Fe-Zn em vez de Fe-Al na camada interfacial.

Eles também afirmaram que Fe_2Al_5 foi a fase primária da camada interfacial e formou uma camada contínua sobre o substrato de aço. Os grãos de Fe_2Al_5 frequentemente podem ser reconhecidos por características de formato triangular, nas secções transversais. A segunda fase intermetálica de Fe-Al, FeAl_3 , foi observada a situar-se entre a camada de Fe_2Al_5 e Zn. No entanto, o FeAl_3 não estava presente em todo o revestimento. A espessura da camada de Fe_2Al_5 e FeAl_3 foi confirmada a variar entre 50 e 300 nm.

Além disso, no contorno de grão, a composição de Zn foi quase duas vezes maior que a massa do grão devido ao enriquecimento de Zn no contorno de grão observado por meio de um perfil de composição entre um contorno de grão entre dois grãos de Fe_2Al_5 . Houve uma variação do teor de Zn a partir de grãos de Fe_2Al_5 .

De acordo com Lin e Meshii *et al.*¹⁸, a fase Fe_2Al_5 mostra alguns grãos semelhantes de Fe-Al-Zn no composto ternário. Sobre um substrato de aço baixo carbono (<0,010% em peso de C), observaram apenas o composto ternário Fe-Al-Zn.

No que diz respeito à competição seletiva entre a formação de Fe-Zn e compostos intermetálicos a camada de inibição, O'Dell *et al.*¹⁹ observaram que a fase ζ (zeta) podem se formar epitaxialmente sobre os grãos orientados, e um ponto de fusão de 530°C . A nucleação ordenada epitaxial da fase ζ (zeta) sobre o substrato torna-se

energeticamente favorável devido à diminuição da barreira de energia como resultado da acomodação fácil sobre os grãos orientados. Assim, a formação de compostos intermetálicos de Fe-Zn é energeticamente favorável sobre a camada de inibição Fe₂Al₅.

A fim de preparar amostras para a caracterização de camada de inibição, muitos pesquisadores têm feito através da dissolução seletiva da sobreposição de Zn, usando ácido nítrico (por exemplo, 90% vol. HNO₃ acordo com Baril *et al.*¹⁰). O ácido nítrico dissolve compostos de Zn e Zn-Fe, deixando a fase de Fe-Al intacto na superfície do substrato do aço.

McDevitt *et al.*¹⁸ citam que, no que diz respeito à análise por microscopia, é importante mencionar que as camadas de Fe-Al, que formam em revestimentos comerciais são geralmente demasiado finas para serem observadas em secção transversal por microscopia óptica de luz ou microscopia por varredura convencional. Portanto, fontes de raios-X de alta intensidade ou difratômetros com feixe com geometrias paralelas são necessárias para detectar picos de difração da camada intermetálica.

A microscopia eletrônica por transmissão permite a resolução espacial superior e identificação inequívoca da fase usando difração de elétrons. A microscopia eletrônica por varredura proporciona uma visão mais ampla da amostra e uma imagem clara da morfologia da camada interfacial. A difração por raios-X oferece a vantagem de uma área de estudo de significância estatística da amostra. No entanto, os resultados podem ser difíceis de analisar devido à complexidade das fases Fe-Al-Zn no sistema.

Com a exceção de Lin *et al.* apud McDevitt *et al.*¹⁵, que utilizaram difração de elétrons em microscopia eletrônica por transmissão, os investigadores têm utilizado quer difração de raios-X (XRD), exclusivamente ou em combinação com EPMA (*Electron Probe Micro Analysis ou Micro Análise Eletrônica*), para identificar a camada de inibição fina. McDevitt *et al.*¹⁵ comentaram que existe certa ambiguidade em resultados realizados por ambos DRX (Difração de raio X) e análise EPMA por que:

- Os padrões de difração de raios X são muito complexos e alguns autores não identificam com precisão cada pico de difração;
- Existe ainda algum debate sobre os parâmetros de rede e, assim, o local correto dos picos de difração para Fe_2Al_5 ;
- A espessura da camada de inibição pode ser pequena, de tal modo que a intensidade difratada da camada é muito fraca;
- Identificação EPMA (Micro Análise Eletrônica) de uma fase só é confiável se a camada chegou a um estado de equilíbrio. A supersaturação de um elemento de uma fase pode levar à identificação incorreta da fase.

2.4.1.2. FORMAÇÃO DA CAMADA DE INIBIÇÃO Fe-Al

Muitas vezes há resultados conflitantes sobre a formação da camada de inibição inicial. Acredita-se que muitas das observações feitas de inconsistências são devido à natureza não equilibrada do processo presente. De fato, é muito difícil de explicar a decomposição desta camada, pois a inibição de Fe_2Al_5 é termodinamicamente na presença de Zn líquido. Muitas das inconsistências observadas são consideradas como sendo causadas pelas diferenças entre as condições de não equilíbrio e equilíbrio de acordo com Lee *et al.*²⁰

Tornou-se claro que a utilização rigorosa dos argumentos de equilíbrio não descreve o desenvolvimento microestrutural observada nos revestimentos *galvanneal*, especialmente no início do processamento, onde o ambiente químico local pode desviar-se significativamente do equilíbrio, isto é, a ocorrência de supersaturação no banho Fe-Zn conforme citação de Mc.Devitt *et al.*¹⁴

No entanto, Tang. *et al.*⁶⁵ mostraram que a formação da camada de inibição é um processo de dois estágios. A primeira fase, associada com uma elevada taxa de absorção de Al na interface revestimento / substrato, é controlada por nucleação contínua de Fe_2Al_5 , seguida por uma segunda fase de difusão controlada pelo processo de crescimento. Além disso, ele sugeriu que a camada de inibição seja formada na superfície de aço por precipitação a partir de Fe supersaturado e Zn

líquido. Este mecanismo, por conseguinte, exige a co-precipitação de FeAl e Fe₂Al₅ a partir do banho.

McDevitt *et al.*¹⁴ estudaram os passos de formação e crescimento da camada de inibição, e discriminação por três substratos diferentes de aço. No primeiro segundo de imersão a quente a maioria da microestrutura de todos os três tipos de substratos de aço consistem de uma camada de Fe-Al sobre a superfície de aço cobertas por camadas de Γ_1 (gama1) ou ζ (zeta). Além disso, a camada de inibição estava ausente em cerca de 15% da superfície do aço após imersão durante o primeiro segundo, caso em que o substrato foi observado em contato direto com cristais de Γ_1 (gama1) ou ζ (zeta). Além disso, Fe₂Al₅ apareceram em cerca de 85% das camadas de inibição.

O'Dell *et al.*¹⁹ relataram que a rápida formação da camada de inibição, de cerca de 5 milissegundos, é devido à elevada afinidade do Al com Fe e também devido ao seu pequeno raio crítico.

2.4.1.3. CRESCIMENTO DA CAMADA DE INIBIÇÃO Fe-Al

McDevitt *et al.*¹⁴ relataram que, depois de três segundos, a camada de inibição cresce lateralmente sobre a superfície do substrato, de modo que ele seja coberto, em pelo menos, 95% da superfície. Neste ponto, apenas Fe₂Al₅ foi observada na camada de inibição, e nenhum Al foi detectado no substrato adjacente à camada Fe₂Al₅.

Além disso, verificou-se que a química do substrato tinha pouca ou nenhuma influência significativa sobre o modo como a camada Fe₂Al₅ é desenvolvida. O ligeiro efeito apenas observado do substrato foi a de que a fase ζ (zeta) apareceu mais uniformemente distribuída sobre o substrato de aço com P adicionado do que a de aços com Ti-Nb ou substratos de aços IF com Ti.

Morimoto *et al.*¹⁸ acrescentaram que, sempre que as duas fases coexistem, Fe₂Al₅ e FeAl₃, Fe₂Al₅ foi sempre observada em contato com o substrato de aço. É provável que a microestrutura desenvolvida pela FeAl₃ é formada em primeiro lugar sobre o

substrato de aço, seguido por precipitação subsequente e o crescimento de Fe_2Al_5 . Haveria uma força motriz termodinâmica para nuclear Fe_2Al_5 na interface da camada entre FeAl_3 e o substrato Fe. Uma vez nucleadas, Fe_2Al_5 poderá crescer e consumir FeAl_3 como Fe difundido na camada. No final do dia, pode-se dizer que Fe_2Al_5 é responsável pela inibição do crescimento dos compostos Fe-Zn.

2.4.1.4. REPARTIÇÃO DA CAMADA DE INIBIÇÃO DE Fe Al

Dionne *et al.*¹⁶ observaram que o primeiro passo da quebra da camada de inibição no início da reação de recozimento é o enriquecimento da camada de inibição com Zn. O segundo passo na quebra da camada de inibição é a transformação do Zn enriquecido com Fe_2Al_5 em uma camada cristais de δ (delta).

De acordo com Mc. Devitt *et al.*¹⁴, pensou-se por vários autores que os mecanismos que operam na quebra da camada de inibição podem ser fortemente influenciados pelo estado inicial do compostos da camada.

Marder⁸ afirmou que a camada de inibição é um fenômeno transitório, em revestimentos com *galvanneal*, explicado pelo equilíbrio termodinâmico entre a camada Fe_2Al_5 e o líquido. Se algumas regiões de interface sobreposição / substrato ter pouco conteúdo de Al, átomo de Zn atacam o substrato através do contorno de grão de ferrita, que são caminhos de curto-circuito para difusão atômica do Zn. Quando Zn atinge o substrato, ela reage com o Fe, nucleando uma camada intermetálica Fe-Zn na interface camada / substrato da camada de inibição que rompe a camada à parte, para o banho envolvente. Desde que a difusividade do átomo de Zn é demasiado elevada, difunde-se de volta para a sobreposição formando explosões, que destrói totalmente a camada de inibição de Fe-Al.

Da mesma forma, McDevitt *et al.*¹⁴ observaram que a química do substrato tinha pouco ou nenhum efeito sobre a formação da camada de inibição, mas fortemente afetam o colapso da camada de Fe-Al, onde a camada de inibição sobrevive significativamente mais no substrato de aço com P agregado. Não houve evidência de que a camada de inibição desapareceu devido ao mecanismo de quebra de

crescimento dos compostos Fe-Zn pelas explosões entre a camada e o substrato de aço, em amostras de *galvanneal* a 500°C.

Portanto, também foi relatado que a ruptura da camada de inibição não ocorreu via mecanismo de explosão, em vez disso, foi eliminado por dissolução no substrato e, possivelmente, por um consumo da fase Γ (gama). Relatou-se que a camada de inibição Fe_2Al_5 começou a desaparecer após a remoção do banho de zinco e aquecimento a 500°C. A camada foi quase completamente dissolvida nos substratos de aço IF estabilizados em Ti-Nb e estabilizados em Ti, quando o tempo da amostra atingiu 500°C.

A partir de três observações importantes sobre colapso da camada de inibição, McDevitt *et al.*¹⁴ propôs sua teoria:

A espessura da camada de inibição diminuiu com o tempo de processamento;

A composição da camada de inibição mudou;

A composição do substrato inicialmente em contacto com a camada de inibição mudou.

Assim, presumiu-se que existe evidência direta de que a camada de inibição é dissolvida pelo menos em parte pela difusão de Al para o substrato de aço, de acordo com as seguintes instruções:

A espessura da camada de inibição diminuiu com o tempo de processamento. A concentração de Al no substrato perto da interface revestimento / substrato foi observada a aumentar quando a camada de inibição tinha desaparecido, e a concentração de Zn na camada de inibição aumentou com o tempo de processamento. Estas observações suportam um mecanismo de dissolução, onde a camada de inibição é dissolvida pelo Al difuso no substrato / camada de inibição da camada de interface.

Al deve difundir-se no substrato, como o potencial químico de Al em Fe é mais baixo do que em Fe_2Al_5 até que a concentração do Al no Fe exceda 17% em peso. No entanto, devido à espessura do substrato em relação à da camada Fe_2Al_5 , não deve

ter suficientemente Al disponível para o substrato para atingir a concentração de equilíbrio. Haverá sempre um gradiente de concentração de Al no substrato de tal modo que Al pode difundir para longe da camada de inibição Fe_2Al_5 , e a camada Fe_2Al_5 continuará a dissolver.

No enriquecimento de Zn no Fe_2Al_5 com o esgotamento de Al não é inesperado que o sistema procure uma condição de equilíbrio. A combinação de esgotamento de Al e enriquecimento de Zn conduz ao desaparecimento da camada de inibição pela dissolução para o substrato de aço e possivelmente o consumo simultâneo da camada de inibição pela atual fase Γ .

Finalmente, em substratos sem adição de P, uma maior concentração de Al foi observada nos contornos de grão do substrato de Fe. Esta observação indica que no contorno de grão, possivelmente, a difusão interfacial, o que é significativamente mais rápida do que a difusão em massa, estão em funcionamento, no caso vertente da difusão de Al no substrato.

Morimoto *et al.*¹⁸ também indicaram que não é provável que o contorno de grão do substrato desempenham um papel importante na degradação da camada de inibição, uma vez que não há provas de que o contorno de grão no substrato de aço foi local de formação melhorada da camada de inibição, nem o contorno de grão de um lugar para o local de ruptura da camada de inibição. Contorno de grão do substrato não mostrou penetração de Al ou Zn, indicando que a sua difusão para o substrato de aço também não é um fator importante provável para o colapso da camada de inibição.

Na verdade, o perfil da composição na direção normal à interface indica que a difusão em massa de Zn na camada de inibição não pode ser um mecanismo de difusão grande, porque a concentração de Zn ficou inalterada com a distância no grão Fe_2Al_5 . Em contraste, o perfil do contorno de grão através do Fe_2Al_5 indica que a difusão de Zn no contorno de grão através da camada de inibição pode ser grande na composição desta camada.

Pelo contrário, Jordan *et al.*² observaram que o efeito do tamanho de grão do substrato sobre a formação da fase Fe-Zn e crescimento suporta o mecanismo que a camada de inibição Fe-Al é atacada primeira por Zn líquido em locais correspondentes ao contorno de grão do substrato de aço.

Finalmente, Guttman *et al.*⁵¹ propõe um mecanismo de difusão assistida para explicar o colapso da inibição e a localização da explosão. Com efeito, a difusão de Zn para o substrato de aço através da camada Fe_2Al_5 pode ser o mecanismo que explica a destruição da barreira de difusão, que é chamada camada de inibição. Os curtos circuitos de difusão através de Fe_2Al_5 podem ser o contorno de grão da camada.

2.4.1.5. EFEITO DOS PARAMETROS OPERACIONAIS NA CAMADA DE INIBIÇÃO

McDermid *et al.*²¹ relataram que o banho eficaz Al controla a formação da camada de η - $Fe_2Al_5Zn_x$ na superfície de aço / revestimento de tal modo que, com teor de Al menor no banho, a camada é fina e ocorre rapidamente, o que facilita a operação de recozimento. Por outro lado, a proporção de Al elevada no banho, promove à formação de uma camada mais espessa de inibição e com isso a quebra da camada de inibição é impedida e resulta num revestimento metálico puro.

Marder⁸ relatou que aumentando o teor de Al ou diminuindo a temperatura do banho aumenta a estabilidade da camada de inibição de Fe-Al. A estabilidade da camada interfacial Fe_2Al_5 é reforçada por níveis elevados de Al (> 0,15% em peso de Al) inibindo a formação de fase Fe-Zn, em curto prazo, enquanto que as reações Fe-Zn são reforçadas, por baixos níveis de banho de alumínio (<0,15% de Al).

Muitos investigadores acreditam que existe um limite do nível de Al no banho em torno de 0,14%, em peso, abaixo do qual nenhuma camada de inibição de Fe-Al deve formar. No entanto, Pelayo *et al.*¹⁵ apresentaram resultados que mostram, conclusivamente, que uma camada interfacial Fe-Al se forma mais rápido com baixo teor de banho Al (0,14% em peso de Al total), com o tempo de imersão de curta

duração (3 s) e as condições de imersão a quente comercial de recozimento. Além disso, observou-se que, tal como o tempo de imersão no banho de zinco aumenta, a cobertura do substrato pela camada rica em Al aumenta.

Além disso, de acordo com McDevitt *et al.*¹⁵ a superfície da camada interfacial Fe-Al era geralmente plana e compacta. Em contraste, a morfologia da superfície da camada de inibição formada em um banho com 0,20% de Al foi acentuadamente faceada. Algumas das diferenças em morfologia e microestrutura dos grãos da camada de inibição de revestimentos produzidos com 0,14% de Al e 0,20% de Al em banhos pode ser um resultado de FeAl_3 estar presente na superfície em uma condição de processamento e Fe_2Al_5 estarem presente na superfície em outras condições de processamento. A diferença na morfologia da superfície pode também resultar de diferentes mecanismos de crescimento da camada de Fe-Al no alto e no baixo teor de Al do banho de Zn sob certas condições de processamento.

Morimoto *et al.*¹⁸ observaram que, em experiências de imersão longas, o fornecimento de Al para a interface é praticamente ilimitada e controlada apenas pela velocidade a que Al pode difundir-se no interior do banho de zinco fundido. Na produção comercial, a quantidade de Al é limitada, pela taxa de alumínio no banho e pela velocidade que a chapa fica imersa. Esta diferença pode ter um efeito importante no crescimento e a subsequente dissolução da camada interfacial.

Baril *et al.*¹⁰ indicaram que o conteúdo de Al na camada de inibição geralmente aumenta com o tempo de imersão e aumenta com o teor de Al no banho. E também, tempos de imersão prolongados também levam a um aumento do Fe no revestimento, devido a reações de Fe-Zn em algumas áreas, ao passo que a camada rica em Al cresce em outras áreas.

Por outro lado, quando o nível de Al no banho é inferior a 0,12%, a relação Fe / Al está fortemente relacionada com o tempo de imersão, o que sugere que a taxa de reação de Fe-Al é menor do que a que ocorre durante a formação intermetálica de Fe-Zn. Assim, para este teor de Al relativamente baixo (0,12%), as reações de Fe-Zn e a formação de uma camada rica em Al ocorrem ao mesmo tempo.

Acrescentaram que um importante efeito de solidificação rápida e aumento da metaestabilidade é uma extensão dos limites de solubilidade sólida. Conseqüentemente, mais excesso de Zn pode estar presentes na Fe_2Al_5 , e o teor de Zn da camada rica em Al deve estar entre a fase $ZnFeAl_3$ e a fase Fe_2Al_5 . Pela sua forma, os cristais de Fe_2Al_5 têm uma textura cristalográfica forte. Difração de raios X usando óptica de feixe paralelo mostrou uma reflexão forte. Esta reflexão tinha sido relacionada com planos paralelos à superfície do substrato. Além disso, esta textura cristalográfica da camada rica em Al está relacionada com o teor de Al do banho. A camada interfacial estudada foi essencialmente constituída por Fe_2Al_5 com planos paralelos à superfície do substrato.

Considerando os resultados relatados do efeito de tamanho do grão do substrato sobre a camada de inibição, Jordan *et al.*² observaram que o tamanho do grão do substrato é um fator mais importante em banhos contendo Al do que nos banhos Al-Zn com 0% de Al, em que a camada de inibição Fe_2Al_5 não se forma, anulando qualquer tempo de incubação necessário para nucleação e o crescimento da fase Fe-Zn.

Faderl *et al.*³⁰ relataram que o aumento da diferença de temperatura entre a entrada da tira e da temperatura do banho de Zn aumentou o teor de Al da camada interfacial.

2.4.1.6. EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SUBSTRATO SOBRE A CAMADA DE INIBIÇÃO

A fim de determinar como as composições de substrato diferentes influenciam o início da reação de *galvanneal*, os tratamentos com recozimento interrompidos são realizados para induzir a ruptura parcial da camada de inibição conforme mencionou Dionne *et al.*¹⁶

Morimoto *et al.*¹⁴ observaram que o tamanho dos grãos da camada interfacial sobre a amostra do substrato IF foi significativamente maior (0,5 μm) nas dimensões laterais do que na amostra com P, Mn agregado (0,2 μm), mas ambas as amostras

apresentaram a mesma morfologia faceada. Além disso, o tamanho de grão foi a única diferença observada entre as duas amostras. A composição, espessura, e as fases constituintes da camada interfacial eram as mesmas para ambos os substratos.

No entanto, a diferença no tamanho de grão entre Fe_2Al_5 formada sobre os dois substratos sugere que a segregação de P e Mn sobre a superfície do substrato diminuem a velocidade de nucleação da camada interfacial e atrasa a formação e crescimento da camada de inibição. Este resultado pode estar relacionado com a observação de que a velocidade da reação é mais lenta em *galvanneal* com adição de P.

Realmente, Lin *et al.*⁹ apud Jordan *et al.*²³ propuseram um mecanismo alternativo, por meio da segregação de P na superfície do aço, durante o recozimento e recristalização, a camada de estabilização e inibição desacelera a taxa de crescimento de fase Fe-Zn durante a galvanização.

No entanto, Jordan *et al.*²³ observaram que, em num banho de 0,20% de Al-Zn, a cinética da camada de liga total e crescimento da fase Fe-Zn individual não foram influenciados pela implantação de íons de P. O crescimento total da camada, bem como o crescimento individual da camada seguiu os mesmos relacionamentos de tempo de crescimento em ambos os aços com P e sem íons de P implantados nas superfícies. Cobertura da interface aço / revestimento pela camada de liga total de Fe-Zn foi completa em ambas as superfícies, o que indica que a implantação de íons de P não inibiu o ataque total de Zn da superfície do aço. Em resumo, concluiu-se que a implantação de íons de P não afetou a composição da camada de reação Fe-Zn-Al. No entanto, a espessura total da camada de Fe_2Al_5 (Zn) foi encontrada ser um pouco maior em todos os tempos de reação para a superfície que não tinha o P implantado.

Da mesma forma, em um banho com 0,20% de Al-Zn, a cinética de crescimento de Fe_2Al_5 (Zn) mostrou uma taxa de crescimento linear ($n = 1$), para ambas as superfícies, independentemente da segregação de P na superfície. Apareceu para eles que o tamanho de grão do substrato e o seu efeito sobre o tamanho de grão da

camada de inibição de Fe-Al-Zn são os mecanismos reacionais dominantes, em comparação com a química de superfície (com segregação de P na superfície).

Lee *et al.*²⁰ estudaram a influência de adições de Ni sobre a camada de inibição. Eles observaram que, na ausência da adição de Ni, Al se concentra principalmente na parte entre a interface de Zn do revestimento e o aço de base. Como resultado, uma camada densa de inibição de Fe-Al se forma na interface e presumivelmente atua como uma barreira de difusão. Em contraste, a concentração de Al na interface foi notavelmente reduzida pela adição de Ni 0,15%, e a distribuição através da interface de Al é quase a mesma que a de Ni. Isto significa que Ni interage fortemente com Al na interface. Portanto, parece que a camada de inibição de Fe_2Al_5 decompõe termicamente e uma nova fase de compostos intermetálicos Al-Ni se forma na camada de revestimento. Estes compostos presumivelmente aceleram a reação da liga Fe-Zn.

Finalmente, Dionne *et al.*¹⁶ realizaram mapeamento de Mn e Ti em seções transversais. Eles revelaram numerosos óxidos de superfície localizados no interior da camada de inibição. Os óxidos de superfície não afetaram a espessura da camada de composição de fases vizinhas de inibição e a fase Fe_2Al_5 não foi ligada com ou Mn ou Ti.

2.4.1.7. EFEITO DE ELEMENTOS DE LIGA NOS AÇOS IF SOBRE A CAMADA DE INIBIÇÃO

Bhattacharya *et al.*¹ observaram que o Nb segregado para a superfície pode afetar o processo *galvanneal* de duas maneiras. Podem afetar a difusão de Fe na camada de Zn durante o processo *galvanneal*, ou pode afetar a formação da camada de inibição que, por sua vez, influencia o processo *galvanneal*. Em qualquer caso, o estudo mostrou que segregação de Nb para a superfície, adicionado à segregação de contorno de grão, explica o comportamento *galvanneal* de aços IF estabilizado com Ti-Nb e é marcadamente diferente do aço IF estabilizado ao Ti.

Da mesma forma, Osman *et al.*³ informaram que a quebra da camada de inibição de aços estabilizados com Ti ocorreu de forma aleatória, mas a quebra em aços estabilizados com Ti-Nb foi mais uniforme.

No entanto, Miyasaka *et al.*²² consideraram que C, Ti e Nb não afetam a quantidade e a estrutura da camada de inibição Fe-Al-Zn, mas a influência de Ti e Nb foram superior na redução do C_{eff} , cuja fórmula geral é $C_{\text{eff}} = C - (Ti - N.48/14) / 4 - Nb. 12/93$ - e presumivelmente segregação de C no contorno de grão de ferrita, e a mudança resultante na difusão de alimentação através do contorno de grão, e sobre a estabilidade e proteção da camada de inibição Fe-Al-Zn.

Meshii *et al.*¹³ suportaram a teoria de que, uma vez que o crescimento da fase δ não ocorre até que a camada Fe_2Al_5 tenha se decomposto, suspeita-se que o crescimento não uniforme pode contribuir, em parte, para a dissolução não uniforme da camada de inibição sobre substratos de aços IF a Ti e Ti-Nb. Este tipo de comportamento é esperado porque os limites dos grãos de substrato agem como locais para a melhoria da dissolução do Al do Fe_2Al_5 no aço do substrato que deve resultar numa mais rápida dissolução da camada Fe_2Al_5 no contorno de grão do substrato.

Dionne *et al.*¹⁶ relataram que a fase principal na camada de inibição foi Fe_2Al_5 contendo 7-11% de Zn, para um aço IF estabilizado em Ti e 5-14% de Zn, para um aço IF estabilizado com Ti-Nb. Além disso, para o aço IF com Ti, uma fase de Fe-Al-Zn com 40-50% de Al e até 30% em Zn foi observada, sugerindo que a difusão significativa de Zn tenha ocorrido durante a galvanização e / ou durante a pós-galvanização e resfriamento.

Pelayo *et al.*¹⁵ estudaram a camada de inibição em três diferentes substratos de aço. Eles realizaram análise de microscopia eletrônica por varredura e convincentemente mostraram que, camadas interfaciais ricas em Al estavam presentes em substratos de aço IF com Ti, Ti-Nb, e Ti adicionado com P após a imersão em um banho com 0,14% Al e uma imersão por 3 s. Além disso, a camada de Fe-Al interfacial em todos os três tipos de substratos (Ti, Ti-Nb e aços IF com P adicionado) foi identificada por meio de difração de elétrons como sendo composta principalmente por Fe_2Al_5 . Além disso, a

camada de Fe_2Al_5 tinha uma espessura nominal de 30 nm com o substrato de IF Ti-Nb e 10-20 nm nos substratos IF Ti e com adição de P. Observaram também que o substrato de IF Ti exibiram inibição da camada mais contínuo dos três substratos com 90-95% de cobertura do substrato. O substrato de IF Ti-Nb mostrou uma camada de Fe-Al compacta que cobre cerca de 80% da superfície do substrato. Finalmente, concluiu-se que os seus resultados mostraram uma camada de inibição onde Fe_2Al_5 é a fase dominante. Amostras galvanizadas a quente foram compostas principalmente de Fe_2Al_5 , mas quantidades menores de $FeAl_3$ estavam também presentes na camada. Além disso, nas fases iniciais do desenvolvimento, a camada de inibição sobre substratos IF a Ti e Ti-Nb passou por uma transição a partir de uma solução sólida de Fe-Al ou de fases ordenadas para a fase Fe_2Al_5 .

2.4.2. CRESCIMENTO DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Fe-Zn.

Mcdevitt *et al.*¹³ ressaltam que uma compreensão razoável do processo *galvanneal* e da microestrutura final são fortemente dependentes da nucleação e cinética de compostos intermetálicos Fe-Zn formadas entre a camada de Zn e o substrato de aço. De fato, é a formação e crescimento das camadas compostas Fe-Zn que finalmente controla as propriedades do revestimento *galvanneal*.

Tabela 1 mostra o consenso entre a maior parte dos autores em relação a algumas características das fases intermetálicas Fe-Zn:

Tabela 1. Características dos compostos metálicos Fe-Zn

Fase intermetálica	Fe (%)	Simbolo	Cristal	Morfologia
ζ (Zeta)	5.7-6.3	$FeZn_{13}$	Monoclinico	Pilar
δ (Delta)	7-11.5	$FeZn_{10}$	HCP	Colunar
δ1 (Delta 1)	7.5-12	$FeZn_7$	HCP	Poligonal
Γ (Gamma)	23.5-28	Fe_3Zn_{10}	BCC	Colunar
Γ1 (Gamma 1)	17-19.5	Fe_5Zn_{21}	FCC	-

Olhando a composição química usual dos compostos intermetálicos de Fe-Zn, Perrot *et al.*²¹ introduzem os dados da tabela 2.

Tabela 2. Faixa de química usual de compostos intermetálicos Fe-Zn.

Fase intermetálica	wt% Al	wt% Fe	wt% Zn	Fe/Al taxa
η -Fe ₂ Al ₅ Zn _x	37-46	31-37	18-25	0.7-0.9
δ -FeZn ₇	1.5-3.5	2.2-9.5	87-93	1.55-5.30
ζ -FeZn ₁₃	0.7-1.0	5.8-6.1	93.2	-----

De acordo com Marder ⁸, a fase zeta (ζ) é formada a partir da reação periférica entre a fase delta (δ) e líquida de Zn a 530 + / - 10°C. A fase delta (δ) é formada a partir de outra reação periférica, gama (Γ) e líquido, a 665 0C. As fases gama1 (Γ 1) forma como resultado de uma reação entre a fase gama (Γ) e fase delta (δ) a 550 + / - 10°C. As fases gama (Γ) formam como um resultado da reação periférica em 782°C entre ferrita e Zn líquido.

Além disso, elas classificam a microestrutura da seção transversal dos revestimentos *galvanneal* como se segue:

Tipo 0: Revestimentos sub ligados contem predominantemente fase ζ ;

Tipo 1: Revestimento de liga ótimo, com menos de 1 μ m de camada interfacial e uma sobreposição contendo fase δ intercalada com uma pequena quantidade de fase ζ .

Tipo 2: Revestimento superligado com uma camada $\Gamma > 1 \mu$ m e uma sobreposição contendo uma fase δ com rachaduras perpendiculares no plano basal à interface revestimento / substrato e uma camada de topo de fase ζ .

Além disso, as quantidades relativas de fases ζ , δ e Fe₂Al₅ dependem da:

- A reatividade do substrato do aço;
- A temperatura do banho;
- O tempo de imersão.

Marder ⁸ relatou que a nucleação sequencial de fases Fe-Zn ocorre no início de interface com camada de fase ζ , seguido por camada de fase δ , e depois de algum

tempo de incubação, a camada de fase Γ . δ e Γ são as fases frágeis em revestimentos Fe-Zn, enquanto a fase ζ é a mais dúctil.

Se o material fundido de Zn é supersaturado com Fe, e não há suficiente nucleação de cristais novos, numerosos cristais minúsculos ζ podem formar-se a massa fundida, que são separados uns dos outros pela solidificação da fase η Zn. Isso significa que a morfologia da fase ζ é uma função da supersaturação de Fe no banho. ⁸

Baril *et al.*¹⁰ afirmaram que os cristais de ζ (FeZn₁₃) são preferencialmente formados ordenados em (111) Fe - α , enquanto que a precipitação intermetálica de Fe-Zn é formada em (001) Fe - α e (101) Fe - α .

Lin *et al.* ⁹ relataram que a fase δ é a fase mais importante nos revestimentos comerciais *galvanneal* com o teor de Fe na faixa de 10 a 12% de Fe.

Também se observou uma estrutura de duas camadas, uma que consiste na fase δ com uma pequena fração da fase ζ , dispersa sobre a superfície e as fases Γ e outros compostos pelas fases δ e Γ_1 , foram observadas na amostra de aço IF com P adicionadas no substrato. Por outro lado, uma estrutura de três camadas, que consiste na δ , $\Gamma_1 + \delta$, e as fases Γ foram observadas na amostra de substrato de aço IF.

Referindo-se a especulação em estudos anteriores de difração, foi relatado erroneamente de que uma fase Γ_1 que não é susceptível de se formar em aços galvanizados comerciais por causa de seu curto tempo de processamento. Finalmente, também foi relatado que a existência de uma fase Γ_1 num processo de revestimento *galvanneal* comercial foi então verificada. A morfologia dos grãos da fase Γ_1 era um tanto irregular em comparação com a da fase Γ , sempre que exibiram uma microestrutura bem definida de grãos colunares.

Lin *et al.* ⁹ mostram que a fase Γ , que tras uma estrutura de grão colunar, possui uma largura colunar média de 0.25 μm , o que é uma pequena fração do tamanho de grão

médio de substrato de aço. Isto sugere que não existe relação de orientação única entre a fase Γ e a ferrita.

Finalmente, entre as técnicas de microscopia utilizadas para identificar os compostos intermetálicos de Fe-Zn, a microanálise por sonda de elétrons (EPMA) tem sido utilizada para identificar as fases reveladas. O analisador EPMA, cuja melhor resolução espacial é estimada de cerca de 1 μm , é muitas vezes pouco confiável na identificação de uma fase cujo tamanho é menor do que a resolução espacial do analisador (por exemplo, fase Γ com espessura menor do que 1 μm). A técnica de difração de raios-X é frequentemente utilizada para identificar as fases em revestimentos *galvanneal*, mas ela não pode ser usada para determinar a sua distribuição nem detectar uma fase com uma fração de volume pequeno (~2%).

Lin *et al.*⁹ mencionam que o problema de identificação de fase é especialmente pronunciado para o estado da arte de alta tecnologia de aços *galvanneal* revestimentos processados, uma vez que espessuras do revestimento são drasticamente reduzidas em comparação com as que são produzidas durante as fases iniciais de desenvolvimento do processamento técnico do *galvanneal*.

2.4.2.1. CINÉTICA DOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Marder⁸ relatou que o período de incubação (isto é, o tempo para o Fe-Zn formar as fases) aumenta com o aumento no teor de Al no banho e redução da temperatura. Ye Miyasaka *et al.*²² descreveram o tempo de incubação, como o tempo entre a hora de início do aquecimento e do rápido aumento da emitância. Assim, a emitância está fortemente relacionada com o tempo em que existe uma alteração da superfície de revestimento do zinco líquido nas fases cristalinas sólidas Zn-Fe, tais como as fases ζ e δ_1 .

Estudando a cinética de compostos intermetálicos Fe-Zn identifica-se um problema complexo, porque várias reações de interface estão ocorrendo ao mesmo tempo, incluindo o molhamento do substrato sólido por Zn líquido, a dissolução do aço pelo Zn, a solidificação isotérmica dos compostos intermetálicos de Fe-Al-Zn,

transformações de fase de estado sólido difusionais, e solidificação da liga de Zn líquido.

No entanto, o pesquisador anterior propôs um modelo de sequência de tempo para a formação do revestimento *galvanneal*, como se segue:

t_0 : O aço desenvolve uma camada de Fe-Al interfacial durante a galvanização a quente, que, dependendo do teor de Al no banho de Zn, inibe a formação de fases Fe-Zn. A eficácia da camada de inibição depende do teor de Al no banho de zinco, assim como o tempo de imersão e temperatura do banho.

t_1 : camada de inibição Fe-Al decompõe-se durante o tratamento térmico fazendo a nucleação e crescimento de fase δ na interface revestimento / superfície. Formação da explosão pode também ocorrer com um crescimento acelerado de fases Fe-Zn. Recozimento simulado de um revestimento galvanizado em um microscópio de varredura eletrônica, mostra a formação de explosões na interface. A taxa de ataque do Zn dependerá da adição de liga no substrato, bem como o perfil de temperatura no processo de recozimento.

t_2 : Como o recozimento continua, o crescimento por difusão de fase δ numa morfologia de crescimento colunar ocorre. Previamente a fase ζ nucleada transforma para a fase δ . Adicional à fase ζ pode nuclear devido à supersaturação de Fe no líquido de fase η ou mediante resfriamento. Uma camada interfacial Γ é formada na interface revestimento / aço.

t_3 : Esgotamento de Zn ocorre com a exposição mais longa da temperatura resultante do consumo completo de fase η na superfície do revestimento. Aumento da concentração de Fe no revestimento como fase δ continua para formar, empurrando a fase ζ para a superfície e mantendo constante 1 μm de espessura fase Γ . Isso levou muitos a contar com uma medida da concentração de Fe (cerca de 10%) como requisito para o revestimento ideal *galvanneal* (microestrutura tipo 1 *galvanneal*).

t_4 : com tempos mais longos da temperatura, o crescimento difusional da fase δ continua no sentido da superfície do revestimento de consumir a fase ζ , mantendo ao mesmo tempo uma espessura constante $1 \mu\text{m}$ na fase Γ .

t_5 : Uma vez que a fase δ atinge a superfície que serve como o lado rico de Zn na fase δ por difusão de Fe-Zn/aço, permitindo a continuação do crescimento da fase Γ à custa da fase δ . Isto corre ao longo de planos paralelos de fase δ ao substrato do revestimento/aço (microestrutura tipo 2 *galvanneal*).

Jordan *et al.* ² relataram que o crescimento total da camada de liga Fe-Zn para dois tamanhos de grão diferentes de um substrato de aço ultra baixo carbono mostrou o mesmo comportamento ao longo dos tempos de reação estudado. Eles utilizaram a lei de potência e equação $Y = K.t^n$ para estimar a taxa de crescimento de cada composto intermetálico Fe-Zn. Através da aplicação de uma função logarítmica em ambos os lados da equação, com $\log Y = \log K + n.\log (t)$, uma representação gráfica do valor de log da espessura total da camada de liga (Y) em função do valor de log do tempo de imersão no banho (t) pode ser usado com os dados de uma linha determinada cuja inclinação é definida como "n", o valor do tempo de crescimento da taxa constante. A taxa de crescimento constante do tempo é uma indicação do tipo da cinética do controle do crescimento. Um valor n de 0,5 é indicativo de crescimento controlado por difusão parabólica, enquanto que um valor n de 1,0 é representativo de cinéticas lineares em que o crescimento é controlado na interface.

Para um banho de 0,20% de Al-Zn, os dados indicaram um relacionamento de $t^{1/3}$, indicativo de difusão do contorno de grão e de difusão ao longo do contorno de grão durante o crescimento de grãos. O crescimento da camada Γ seguiu uma relação $t^{1/4}$, indicativo de cinética de difusão de crescimento do contorno de grãos ao longo dos limites dos grãos em crescimento. Os valores de n para determinada camada Γ ficam dentro da faixa de 0,10 a 0,50. No que diz respeito ao crescimento da camada δ , relatou-se que o intervalo de n encontra-se entre 0,49-0,65. No que diz respeito à fase ζ , a faixa n foi relatada entre 0,16 e 0,36. O transporte de Zn ao longo dos limites colunares da fase ζ pode ser responsáveis pela observada cinética $t^{1/3}$.

Observou-se que a fase ζ formou na interface aço / revestimento em primeiro lugar, seguido no tempo por formação da última fase δ entre a fase ζ da interface aço / revestimento e, uma camada de fase Γ formada entre a fase δ e a interface aço / revestimento.

No que diz respeito ao crescimento da camada ζ , é mais provável que não tenha sido significativamente afetada pelo tamanho de grão do substrato como das camadas Γ e δ , os quais estão mais intimamente associados com a interface do substrato de aço / revestimento. Por outro lado, a fase ζ é afetada pelo rápido crescimento da camada δ adjacente, e o seu consumo aparente da camada de fase ζ também afeta a relação de tempo de crescimento para determinar a fase ζ .

Jordan *et al.*¹⁷ acrescentaram que a morfologia da interface de líquido Zn/ ζ / era não plana, que poderá indicar que a cinética desta reação de crescimento são governados mais pela transformação de solidificação do líquido ao sólido, ao contrário da cinética de difusão de estado sólido.

Por outro lado, para um banho de 0,20% de Al no banho de Zn, a presença de Al no banho de zinco provoca a formação de uma camada de inibição Fe_2Al_5 (Zn). De acordo com Ghuman apud Goldstein apud Jordan *et al.*², fases Fe-Zn são capazes de crescer em banhos ZnAl, enquanto, ao mesmo tempo, Fe_2Al_5 (Zn) é formado em primeiro lugar na interface aço / revestimento, seguido pela formação de Γ na interface aço / revestimento. O limite de fase δ mais afastada da interface aço / revestimento estava em contacto com o líquido de Zn durante a imersão no banho e, uma vez solidificada, o líquido Zn formou sólido de fase η .

Horstmann apud Marder⁸ relatam que existe um movimento geral para o interior da gama ($\Gamma + \Gamma_1$) no sentido da camada de fase Fe, enquanto que a camada de fase ζ é deslocada para o material fundido Zn. A camada de fase δ expande em ambas as direções, mas em geral para o Zn derretido. Assim, tal como a camada de fases $\Gamma + \Gamma_1$ cresce para o Fe, que também é consumido pela camada de fase de crescimento δ . Da mesma forma, a camada de fase δ expande para dentro da camada de fase

crescente ζ que está a avançar para o material fundido Zn. Todas estas transformações são regidas pela difusão de Zn para o substrato Fe.

Tang apud Marder ⁸ sugeriram que a composição ótima de Al para o *galvanneal* é a transição das fases δ (ou Γ) para a fase $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ (η) tornando-se um composto de equilíbrio no banho. O conteúdo de Al marginalmente maior do que este nível significa que a formação da fase Fe_2Al_5 na interface é praticamente impossível devido à severa competição das fases ζ e δ .

A partir de experiências realizadas por McDevitt *et al.*¹³, declarou-se que a fase ζ formou no banho e desapareceu no início do recozimento a 500°C. Durante o processo *galvanneal*, observou-se que a maior parte do revestimento solidifica por formação de fase δ a partir do líquido. A fase Γ_1 formou no banho e cresceu durante o processo *galvanneal* até que todo o Zn fundido fosse solidificado. A fase Γ nucleado pela dissolução da camada de inibição como uma camada Γ_1 entrou em contato direto com o substrato de aço.

A fase ζ geralmente cresceu em colônias de grãos compartilhando uma orientação preferencial nos substratos de aço IF Ti-Nb e Ti. O número de cristais ζ sobre a superfície dos revestimentos sobre todos os substratos diminuiu substancialmente após a 3 s de imersão. Concorrentemente com o desaparecimento de ζ , a presença de uma camada fina e descontínua de fase δ foi observada.

À medida que a fase δ cresce consumindo o Fe supersaturado do líquido Zn, a microestrutura da camada era uma mistura descontínua dos cristais δ e circundante do Zn líquido nestas observações, o líquido Zn solidificou após têmpera como a fase η . Constatou-se que a fase δ propagou pela formação contínua de grãos pequenos a partir do líquido diretamente na frente da solidificação que avançava. Mesmo quando os grãos δ tinham formado sobre a superfície do revestimento, o líquido Zn permaneceu preso entre grãos dentro da camada δ . O processo de *galvanneal* após este ponto resultou na transformação de tais regiões de líquido aprisionado na fase δ resultando assim numa camada δ totalmente compactada após 45 s no tratamento

galvanneal. No aço IF Ti-Nb e Ti, esta camada δ cresceu em espessura com a raiz cúbica do tempo de *galvanneal*.

Após o período inicial de crescimento não uniforme, a frente de solidificação equilibrou e o crescimento δ progrediu invariavelmente em todos os três tipos de substratos. No entanto, como grãos da fase δ formaram e cresceram, canais de Zn fundido permaneceu entre os grãos solidificados. Estes canais de líquido provavelmente agem como vias para o transporte rápido de massa de Fe para avançada solidificação. A frente de solidificação δ progrediu com o tempo *galvanneal* a uma taxa de crescimento proporcional à espessura $t^{1/3}$. Esta taxa é mais lenta do que a interface controlada ($\propto t$) ou crescimento de difusão controlada ($\propto t^{1/2}$).

Eles finalmente concluíram afirmando que a solidificação do revestimento a 500°C progride através da formação direta de δ a partir do líquido, em vez de um passo intermediário de formação ζ seguido de transformação de ζ na δ como é freqüentemente observado em estado sólido de difusão Fe-Zn.

Quanto maior o teor de Fe, a fase Γ é o único composto intermetálico de Fe-Zn que pode existir em equilíbrio com Fe e está previsto para formar entre Fe e Γ_1 , mas a sua formação tem de ser controlada pela cinética de nucleação. Por outro lado, uma interface de Γ_1 /Fe é uma microestrutura termodinâmica equilibrada a 500°C. ¹³

2.4.2.2. EFEITO DOS PARAMETROS OPERACIONAIS EM COMPOSTOS INTERMETALICOS Fe-Zn

Vários parâmetros de produção têm uma forte influência sobre as reações de Fe-Zn durante o processo de *galvanneal*, como segue:

- Química do substrato;
- Pré-tratamentos do aço (tais como solubilização);
- Composição do banho Zn;
- A temperatura do banho;
- O tempo de imersão;

- Temperatura de *galvanneal*;
- Tempo de recozimento time.

Al é adicionado ao banho de zinco para melhorar a resistência à corrosão que permita a formação de uma camada de Zn puro para proteção galvânica inibindo a formação de fases Fe-Zn ou através da introdução de microestruturas multifásicos na cobertura do revestimento.

No entanto, o controle de Al no banho de Zn é complicado pelo fato de que Al existe em duas formas no banho. Alguns átomos de Al são dissolvidos na fase líquida Zn e o restante de Al estão presente nas partículas intermetálicas aprisionadas no banho. É o Al em solução líquida, comumente referido como Al "ativo" ou "eficaz", que pode exercer a função de reação da inibição Fe-Zn durante a galvanização. Al eficaz é também fortemente dependente da quantidade de Fe dissolvido no banho, uma vez que Fe supersaturado pode combinar-se com Zn e Al para formar Al contendo ζ , δ e $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ (η), reduzindo ainda mais a quantidade de Al no líquido Zn.⁸

Baril *et al.*¹⁰ acrescentaram que a adição de Al no banho de galvanização reduz significativamente a taxa de reações Fe-Zn durante o banho de imersão e o processo de *galvanneal*. Este fenômeno é chamado de inibição e oferece uma maneira de galvanizar continuamente e produzem um revestimento de única fase Zn.

*Perrot et al.*²⁴ indicaram que Al foi adicionado aos banhos de galvanização por muitos anos. Além disso, melhora o brilho do revestimento, reduz a taxa de oxidação do banho de zinco e produz camadas dúcteis para suprimir o crescimento de fases Fe-Zn quebradiças. No entanto, as interações Fe-Zn, na presença de Al se tornam imprevisíveis devido à natureza altamente exotérmica dos compostos intermetálicos tais como Fe_2Al_5 e FeAl_3 , que ocorrem como fases transitórias durante o processo de galvanização.

Portanto, Al adicionado ao banho é eficaz em inibir a formação de fase ζ no banho durante o período de aquecimento e também de suprimir o crescimento de fase Γ .

Morimoto *et al.*¹⁴ também confirmaram que a fração de volume de cristais ζ diminuiu com o aumento do conteúdo de Al no banho.

Jordan *et al.*¹⁷, combinando os resultados da maior parte dos investigadores, confirmaram que 0,20% Al em banhos Zn atrasam a formação de fases Fe-Zn para os tempos de imersão superior a 300 s. Com efeito, as adições de 0,20% de Al no banho causou uma condição de crescimento não planar do limite de fase δ/ζ .

Além disso, compararam os revestimentos que foram produzidos com teores de Al diferentes em banho de Zn. Era evidente que a Al no banho reduz 'n' para crescimento da camada Γ e δ .

Pelayo *et al.* apud McDevit *et al.*¹⁵ indicaram que uma maior temperatura de entrada da chapa pode ter um efeito significativo sobre as reações iniciais de banho, pois tanto a taxa de reação química e difusividade dependem exponencialmente da temperatura.

No que diz respeito ao tempo de imersão, McDevit *et al.*¹⁵ informaram que não houve diferença significativa nas morfologias entre camada de compostos Fe-Zn em amostras imersas com 1s contra aquelas imersas com 3 s.

Baril *et al.*¹⁰ verificaram que o conteúdo de Fe no revestimento aumenta com a diminuição do conteúdo de Al no banho ou com o tempo de imersão aumentada. Para teores de Al baixos no banho (<0,12%), o efeito do tempo de imersão é mais importante. Em tais banhos de baixo teor de Al, é amplamente relatado de que o crescimento de compostos intermetálicos Fe-Zn é rápido, mesmo durante a galvanização. Isto foi confirmado pela observação de grandes cristais metalográficos intermetálicos em secções transversais do revestimento.

Shindo *et al.*²⁵ descobriram que, ao aumentar a temperatura de recozimento *galvanneal* e suprimindo o tempo de encharque, a taxa de crescimento da camada Γ - δ_1 foi aumentada. Isto leva a um aumento rápido do efeito de deslocamento de

zinco. . Ti e Nb, entre outros elementos, são conhecidos pelo desencadeamento deste comportamento.

Meshii *et al.* ¹³ observaram a influência do tempo de recozimento sobre as propriedades mecânicas. Enquanto a solidificação avançava houve pouco aumento no teor de Fe da fase δ na solidificação. O uso deste comportamento pode ser importante na produção em que as propriedades mecânicas de revestimento podem ser otimizada através da produção de um revestimento de baixo teor de Fe em δ . Ao controlar o tempo de recozimento *galvanneal*, um revestimento δ com um teor de ferro baixo pode ser alcançado.

Dionne *et al.* ¹⁶ estudaram o efeito da taxa de resfriamento sobre as fases intermetálicas Fe-Zn. Eles observaram que a taxa de resfriamento após a galvanização poderia também afetar a formação de fase. Uma taxa de resfriamento lenta pode prover tempo para a difusão de Zn nas fases já precipitadas sobre a tira, o que poderia explicar a fase ternária Fe-Al-Zn no aço IF estabilizado em Ti. Por outro lado, as taxas de resfriamento rápido podem promover a solidificação de fases, ricas em cristais de Al, observados no aço IF estabilizado com Ti-Nb.

Bhattacharya *et al.* ¹, ao contrário de muitos autores, salientaram a importância da realização de experimentos em temperaturas de trabalho, ao invés de outros parâmetros. Eles explicaram que, uma vez que a segregação de superfície de elementos tenso-ativos é dependente da temperatura, é importante para análise de desempenho das amostras, analisar as amostras temperadas a partir da temperatura em que o aço entra no banho e não em amostras à temperatura ambiente. Por conseguinte, apenas a segregação na temperatura real do aço durante o processamento produziria resultados verdadeiros.

Finalmente, o estudo da influência de parâmetros operacionais em sistema ternário Fe-Zn-Al a 450°C, e Perrot *et al.* ²⁴ concluíram que, em geral, os diagramas Fe-Zn-Al obtidos após longo tempo de reação são caracterizados por menos regiões extensas de fase única. Por exemplo, a solubilidade do Zn em Fe_2Al_5 e $FeAl_3$ diminui quando o tempo de reação aumenta. Como o produto do tempo de reação, o sistema se

aproxima de um estado de equilíbrio: a solubilidade do Zn em FeAl_3 e Fe_2Al_5 , o Al em δ e ζ , e o Fe no líquido estão a diminuir enquanto que o Zn em ferrita é crescente. Por outro lado, não é certo que o equilíbrio entre as fases sólidas estejam bem estabelecidos, mesmo depois de 1000 h, devido à baixa temperatura (450°C).

2.4.2.3. EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA REATIVIDADE DO SUBSTRATO E COMPOSTOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn

Marder⁸ mencionou na literatura que a limpeza do contorno de grão do substrato é a característica estrutural dominante do substrato de aço que controla a cinética de formação de fases Fe-Zn da liga contendo Al no banho de Zn.

Osman *apud* Garcia³ mostram que o controle de elementos intersticiais começa com técnicas na aciaria e fundição, que são principalmente concebidos para minimizar a quantidade de N e C no aço. Posteriormente, a estabilização do N e C através de reações de precipitação será determinada pelo processamento termomecânico no laminador de tiras a quente e durante o recozimento.

C foi encontrado claramente para retardar as taxas de crescimento das camadas δ e ζ , e tem pequeno efeito sobre crescimento das camadas Γ . Além disso, a presença de C no substrato de aço retarda a liga entre o Fe e Zn, enquanto que P no aço favorece a formação da fase Γ_1 durante a fase Γ por segregação de superfície no substrato de aço.

Lin *et al.*⁹ realizaram análise de Microscopia eletrônica, que demonstrou claramente que as ligas são mais progressivas no revestimento em aço IF do que em aço com muito baixo carbono, indicando que o C em substrato de aços retardam a reação de liga entre Fe e Zn. Esta tendência da observação é consistente com os relatórios iniciais, indicando que o C tende a separar o contorno de grão de ferrita durante o resfriamento após o tratamento térmico e impede a interdifusão de Zn e Fe, através de fronteiras de grão de ferrita.

Lin *et al.*⁹ também mencionaram que foi especulado que P tem o mesmo efeito de C em desacelerar a liga entre Fe e Zn, apesar dos fatos, que têm efeitos opostos sobre a fratura intergranular e que, um é intersticial e o outro é substitucional.

Maschek *et al.*²⁶ confirmaram esta direção. Eles observaram que, uma vez que as temperaturas de algumas reações de recozimento estão abaixo da temperatura de fusão do Zn (419 °C), o crescimento intermetálico observado de Zn-Fe nas interfaces tem que ser uma reação no estado sólido. Portanto, assume-se que o efeito de retardamento de P baseia-se na dificuldade para P de se difundir através de sólidos em baixas temperaturas. Marder⁸ acrescentou que P segregado para o contorno de grão retardam a formação de fases Fe-Zn.

Lin *et al.*⁹ observaram que a presença de P influencia a natureza da camada de inibição e a sua longevidade. No revestimento do aço IF com P adicionado, um composto de Fe-Al (em vez de um composto de Fe-Al-Zn em IF e aços ELC) se forma, e tende a mostrar uma maior estabilidade.

Além disso, sugere-se que a superfície é mais forte, em vez do contorno de grão de fronteira, segregação de P e ferrita tem um efeito importante sobre a evolução de fase do revestimento durante o processo *galvanneal*.

Efetivamente, Maschek *et al.*²⁶ mencionaram que é compartilhada entre a maior parte dos autores que P inibe a difusão de Zn nos contornos de grão do substrato de aço e, portanto, impede a fragilização do substrato do aço.

Jordan *et al.*²⁷ confirmaram os trabalhos dos autores acima, indicando que o elemento P segregado para os limites dos grãos de ferrita ou à superfície do aço pode retardar a difusão de Zn e reduzir a fragilização do Zn.

Constataram que P segregado nos limites dos grãos de ferrita em aços LC (0,02 a 0,06% em peso de C) contendo pelo menos 0,04% em peso de P, bloqueiam a difusão de Zn ao longo dos limites de grãos e baixa a atividade termodinâmica. Propuseram que o enriquecimento de P nos limites de grão impediu a interdifusão Fe e

Zn, diminuindo assim a quantidade de Fe nos revestimentos em Zn de galvanização de aço refosforado. Portanto, P na base de aço atua como um inibidor de crescimento de liga Fe-Zn principalmente devido à segregação de P no contorno de grão.

No que diz respeito à influência da composição química sobre compostos intermetálicos Fe-Zn Shindo, *et al.*²⁵ relataram que alguns elementos, tais como Mn, Se, Cu, Ca e Ti afetam o crescimento do cristal δ_1 , quando eles precipitam como sulfetos na superfície. Além disso, Ti também foi aumentado para prever o seu efeito sobre o revestimento. Outros elementos tais como Nb e B afetaram a forma do cristal de liga Zn-Fe e é também relatada a redução do crescimento de cristais de Γ . Os seus resultados sugerem que os elementos de liga adicionados ao aço afetam a camada Γ - δ_1 , desenvolvida entre o aço do substrato e camada de liga δ_1 .

A fim de aumentar a reação entre o Zn fundido e o substrato de aço, a adição de Ni no Zn líquido foi considerada nas práticas. A adição de Ni ao Zn fundido tem sido feito na linha de galvanização para retardar o crescimento da fase ζ . Este processo tornou-se conhecido industrialmente como Technigalva.

No que diz respeito às técnicas de microscopia mais utilizadas para medir a segregação, a técnica de espectroscopia de fotoelétrons raios-X (XPS) também está provando ser uma ferramenta eficiente e convincente para o estudo dos fenômenos de segregação que ocorrem em superfícies de aço durante os processos de recozimento. Uma vantagem desta técnica é que ela fornece informação sobre o estado químico dos elementos presentes, embora apresente a limitação da sua baixa resolução lateral.

No entanto, Feliu *et al.*⁴, realizaram experimentos através da análise de XPS, e relataram problemas relacionados a contaminação da amostra, quando em contato com a atmosfera de laboratório. Eles relataram que, em temperatura ambiente, a superfície de qualquer amostra, em contato com a atmosfera, seja qual for a sua composição, se torna instantaneamente revestida com uma fina película de grupos CC / CH (com uma espessura inferior a 3 nm).

Angeli *et al.*²⁸ a fim de obter informações mais analíticas sobre o enriquecimento de superfície, perfis detalhados com espectrometria de emissão óptica, têm sido muitas vezes feitos. Devido à elevada taxa de erosão deste método, causada pelo bombardeamento iônico da superfície da amostra, é possível ter uma boa ideia sobre a distribuição de produtos químicos a partir da camada superior para a massa dentro de poucos segundos. Neste caso, a desvantagem de baixa resolução lateral (zona analisada: diâmetro de mm) é mais do que compensado por uma sensibilidade extremamente elevada do sistema. Por isso, é útil na microscopia de emissão óptica, detectar enriquecimentos de superfície sob diferentes parâmetros de recozimento (também B e P), e não a diferir entre a composição química de várias partículas.

2.4.2.4. EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NO AÇO NOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS DOS AÇOS IF

Marden *et al.*⁸ mencionam que os aços Intersticiais livres (IF) foram constatados ter um comportamento mais reativo em relação a outras ligas de aço durante o processo de revestimento de Zn.

Ti acrescentado a aços normalmente produzem um limpo contorno de grão no substrato e reações mais rápidas.

Lin *et al.*⁹ comentaram que é bem conhecido que C, Si e P em aço restringem a reação de liga entre Fe e Zn, enquanto que Ti e Nb promovem a reação entre Fe e Zn. Uma explicação popular do mecanismo para explicar o efeito do retardamento pelos elementos de liga é que eles segregam para o contorno de grão e limitam a difusão de curto-circuito de átomos de Zn em ferrita.

Da mesma forma, e McDevitt *et al.*¹⁵ relataram que adições de P e C no substrato são pensadas para reduzir a taxa de evolução da microestrutura dos revestimentos *galvanneal*, enquanto que a adição de Ti é suspeita de desestabilizar ou aumentar a taxa de desenvolvimento da microestrutura do revestimento.

Miyasaka *et al.*²² observaram que um aumento nos valores de Ti e Nb diminuiriam significativamente o tempo de incubação, por outro lado um aumento nos valores de C e P aumentou o tempo de incubação. Uma vez que o montante da estrutura cristalográfica da camada de barreira de Fe-Al-Zn não foi influenciada pelos elementos acima referidos, os efeitos dos elementos de liga no comportamento do recozimento *galvanneal* foram atribuídos à sua influência sobre a difusão do Fe no contorno de grão de ferrita.

Miyasara *et al.*²² mencionaram que a adição de Ti ou Nb encurtou o tempo de incubação para recozimento *galvanneal* notavelmente, embora a mudança no tempo de incubação com a quantidade unitária de Ti ou Nb tenha sido maior com a adição de Ti do que com Nb. A diminuição do tempo de incubação através de um aumento de 0,01% Ti foi de cerca de 1.1s, que através de um aumento de 0,01% de Nb foi de cerca de 0,5 s. No entanto, se tiver em conta que a massa atômica do Nb é 1,9 vezes mais do que a de Ti, estes resultados indicaram que o Nb mostra influência tanto quanto Ti fez quando os seus conteúdos foram expressos em percentagem atômica.

De acordo com Hisamatsu *et al.*¹⁷, Ti adicionado ao aço irá ligar a 50-70°C inferior a um aço baixo carbono, sendo ambos galvanizados em banho com Al a 0,13% a 470°C.

Mercer *et al.*⁸ descobriram que aços estabilizados com Ti eram mais reativos que aços acalmados a Alumínio. Maki mostrou que a espessura da fase Γ foi maior em aços acalmados em Al para cada temperatura de recozimento estudado, utilizando um banho de 0,11% em peso de Al. Além disso, aço com Ti inibiu a formação de uma microestrutura de tipo 1 com 0,10% de Al no banho de galvanização, mas acelerou a formação de tipo 1, com um banho de 0,15% de Al, especialmente em altas temperaturas recozimento. Da mesma forma, IF com Ti-Nb galvanizado em 0,14% de Al no banho acelera a formação da liga.

Pelayo *apud* Mcdevitt.¹⁵ procurando algumas diferenças entre o comportamento do Ti e Nb sobre os compostos intermetálicos de Fe-Zn, salientaram que os cristais ζ no substrato IF-Ti e os aços com P agregado cresceram sem orientação preferencial

perceptível, ao passo que no substrato IF Ti-Nb os cristais de ζ cresceram em colônias de aproximadamente $20\text{-}30\ \mu\text{m}^2$, onde todos os cristais no interior da colônia tinha a mesma orientação.

Por um lado, o tamanho das colônias de ζ sobre o substrato de IF Ti-Nb era aproximadamente as mesmas que o tamanho do grão do substrato, o que sugere que a fase de crescimento ζ é influenciada pela orientação dos grãos no substrato. Isto implica íntimo contato entre a fase ζ e o substrato, ou que todas as fases entre o substrato e a fase ζ tenha uma relação de orientação com os grãos de substrato. Por outro lado, sobre o substrato de aço IF Ti, a cobertura da superfície com ζ foi bastante variável, com um número igual de regiões grandes (centenas μm^2) de cerca de 80% de cobertura e as regiões de tamanho similar com 40% de cobertura.

Osman *et al.*³ relataram que a formação inicial da fase ζ (mais perto do revestimento) para os aços estabilizados com Ti ocorreu sem uma orientação preferencial, ao passo que para o aço estabilizado com Ti-Nb cresceram numa direção e tinha um tamanho "colônia" que era semelhante ao tamanho de grão do substrato. Verificou-se que a nucleação da fase ζ com aços estabilizados com Ti-Nb preferencialmente ocorreram acima de $\alpha\text{-Fe}$, resultando em menor consumo de Fe e uma taxa de crescimento mais lenta para δ rica em Fe (fase intermediária) e a fase Γ . Após o início da formação da liga, a presença de Nb no contorno de grão pode também servir para diminuir a difusão intergranular de Fe, auxiliando assim a produção de uma estrutura de liga mais uniforme com uma reduzida da camada Γ .

Meshii *et al.*¹³ observaram que, uma vez que a inibição de Fe-Al dissolvido e a maior parte da fase ζ desapareceu, a segunda etapa de formação δ , o crescimento da fase δ pelo consumo do Zn líquido, podia começar. Inicialmente, o crescimento da camada δ foi não uniforme nos substratos IF com Ti-Nb e com Ti, mas ocorreu de forma mais uniforme sobre o substrato com P agregado.

Nos aços com substratos IF com Ti-Nb e Ti, a propagação da fase δ começou imediatamente após atingir 500°C , porque a camada de inibição já dissolvida para

este ponto no processamento. O início da propagação δ ocorreu mais cedo no aço IF com Ti-Nb e Ti do que sobre o substrato com P agregado, mas a química do substrato teve pouco efeito sobre a taxa de crescimento da fase δ ou a taxa de enriquecimento Fe após a camada de inibição ter se dissolvido. Inicialmente, o crescimento da fase δ no substrato IF Ti-Nb e IF-Ti foi não uniforme. No entanto, este aumento não uniforme da fase δ não era característica de uma estrutura com característica de explosão.

Γ_1 cresceu durante o recozimento *galvanneal*, e sobre substratos de IF-Ti e Ti-Nb a fase Γ nucleados e crescidos durante o revestimento foi solidificando. O aumento no teor de Fe média do revestimento é devido a todos esses motivos. Crescimento da fase Γ_1 continuou até que o fornecimento de Zn líquido estivesse esgotado. Nesse ponto, nos substratos de aço IF com Ti-Nb e IF com Ti, o crescimento de uma fase Γ_1 cessou e Γ cresceu consumindo a fase Γ_1 . Estes resultados indicam que a quantidade de líquido restante Zn pode desempenham um papel importante no curso das reações *galvanneal*.

A fase Γ nucleou entre a fase Γ_1 e o substrato de aço pouco depois do ponto de processamento em que a camada de inibição dissolvida e da fase Γ_1 interfaceada diretamente. No substrato de IF com Ti-Nb e IF-Ti, a formação Γ ocorreu dentro de 3 s a 500°C, e até mesmo alguns grãos Γ foram observados após 0 s a 500°C. Sobre os substratos de aço com P agregado, a formação da fase Γ foi suprimida, mesmo depois da camada de inibição desaparecer, sugerindo que o P afeta a nucleação da fase Γ na interface 1/Fe Γ_1 /Fe.¹³

Marder⁸ acrescentou que adições de Ti e Ti-Nb, que aumentam a reatividade do contorno de grão, resultou em cinética de crescimento mais rápida das fases Γ e δ de um aço ULC, para uma série de aços IF em revestimentos de Zn contendo uma camada de inibição Fe₂Al₅ (Zn-0.20 % de Al banho).

2.4.2.5. EFEITO DE ÓXIDOS DE SUPERFÍCIE NOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn

Mn é o elemento de liga que é encontrada na maior parte da superfície do aço de recozimento. De acordo com a literatura, parece bastante usual encontrar uma película contínua e delgada de óxido de Fe sobre a superfície de aço, enquanto que os óxidos de Si e Mn podem ser distribuídos sob a forma de uma ilha.

O enriquecimento de superfície forte em Mn poderia ser explicado, em geral, como, devido à segregação de equilíbrio e / ou oxidação seletiva externa. Oxidação seletiva dos elementos da liga reativos parece ser um fenômeno comum no recozimento de aço e tratamentos sob vapor contendo atmosferas protetoras.

O aumento de FeO deve ser causado por uma maior afinidade de Mn para O, o que poderia reduzir o óxido de Fe na camada fina presente na superfície exterior do aço. De acordo com a ideia de oxidação Mn pelos óxidos de Fe formado no processo de recozimento, Vanden Eynd *et al.*⁷¹, trabalhando numa atmosfera não redutora (N seco), revelou que a redução destes óxidos não veio de reações entre a atmosfera do recozimento e a superfície do aço, mas a partir da troca de O entre óxidos de Fe e os elementos de liga que segregam na superfície (Mn e Si).

Alguns autores apud Feliu *et al.*⁴ encontraram uma relação entre a inibição do crescimento de compostos intermetálicos Fe-Zn e a fração da superfície do substrato de aço coberta por Mn óxidos, como resultado do processo de recozimento.

O aumento de FeO deve ser causado por uma maior afinidade de Mn para O, o que poderia reduzir o óxido de Fe na camada fina presente na superfície exterior do aço. De acordo com a ideia de oxidação de Mn pelos óxidos de Fe formado no processo de recozimento, Vanden Eynd *et al.*⁷¹, trabalhando numa atmosfera não redutora (N seco), revelaram que a redução destes óxidos não veio das reações entre o recozimento e a superfície do aço, mas a partir da troca de O entre óxidos de Fe e os elementos de liga que segregam na superfície (Mn e Si).

Alguns autores apud Feliu *et al.*⁴ encontraram uma relação entre a inibição do crescimento de Fe-Zn dos compostos intermetálicos e a fração da superfície do substrato de aço coberta por Mn óxidos, como resultado do processo de recozimento.

A literatura menciona uma tendência para a formação de camadas exteriores de MnO durante o processo de recozimento de aço IF, mesmo em uma atmosfera redutora. Feliu *et al.*⁴ relataram que, em aços recozidos IF (0,6% em peso de Mn), o elemento que exibiu a maior tendência para a segregação foi Mn, que atingiu conteúdo sobre a superfície de cerca de 25%. Quanto mais baixo for o teor de C no aço IF em comparação com o aço de baixo carbono aumenta a tendência para a difusão de Mn durante o processo de recozimento, em concordância com as observações de Zhang e Bensinger.

Além disso, sabe-se bem que os elementos de liga metálica segregam para a superfície de aço IF de modo a precipitar sob a forma de óxidos e hidróxidos metálicos, como resultado do processo de recozimento. Esta segregação parece inibir a nucleação e crescimento de fases intermetálicas Fe-Zn.²⁹

E também, os teores de Si nos aços são mais baixos do que o conteúdo de outros elementos de liga, tais como P, Cr, Al, Ni, etc., Que não são detectados por XPS, na superfície externa dos aços recozidos. Este fato está de acordo com a grande tendência de Si para precipitar sobre a superfície do aço sob a forma de Fe₂SiO₄ durante alguns ciclos de recozimento.⁴

Feliu apud Perez-Ravenga *et al.*²⁹ observaram e estudaram a contaminação da superfície do aço, que sofre a operação de recozimento e persiste mesmo após o processo *galvanneal*. É como se tivesse deslocado a contaminação durante o tratamento da superfície do aço recozido à superfície exterior do revestimento *galvanneal* (fases da liga Fe-Zn), que tinham crescido em tal superfície.

No caso do revestimento *galvanneal*, o crescimento da liga Fe-Zn empurraria a contaminação em direção à superfície exterior do revestimento, enquanto que no revestimento galvanizado permaneceria na liga Fe-Zn / interface de Zn, e, assim,

impossibilitado a detecção. Este fenômeno é um tanto semelhante a outros processos descritos na literatura, por exemplo, que em banhos Zn (Al), a camada inibidora Fe_2Al_5 é empurrada para dentro do material fundido durante a formação do revestimento galvanizado.

2.4.3. EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NA ESTRUTURA DO REVESTIMENTO GALVANNEAL NOS AÇOS IF.

Com o aumento da utilização de revestimentos por imersão a quente, galvanizados, aços IF se tornaram viáveis comercialmente uma vez que esses graus de aço não exigem um pré ou pós-tratamento para prevenir o envelhecimento.

Hoje, aços IF por imersão a quente revestido com *galvanneal* através de linhas de galvanização contínua predominantemente contem uma combinação de Ti e Nb para a estabilização.

Osman apud Garcia *et al.*³ relataram que, as adições de Nb também são benéficas para a redução da aparência da superfície, do efeito conhecido como efeito madeira. O uso de Nb para estabilização intersticial, portanto, reduz o teor de Ti, reduzindo assim a tendência para este tipo de efeito de aparência superficial.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. TÉCNICAS DE ANÁLISE DE AMOSTRAGEM

Amostras de aços IF foram analisadas usando as seguintes análises técnicas de imagem e químicas: Microscopia eletrônica, espectroscopia de energia dispersiva e Espectroscopia de emissão óptica.

As amostras com manchas no revestimento foram analisadas por dois pontos de vista. Com o objetivo de estabelecer comparação entre as características negras e brancas das manchas, imagens por microscopia eletrônica por varredura foram usadas e eletroscopia por energia dispersiva, em um Philips SEM 515 Scanning Electron Microscope, anexado ao Link Analytical Pentafet Energy Dispersive Spectroscopy micro analyzer.

A microscopia eletrônica também foi usada como uma ferramenta de análise de imagem em amostras com manchas brancas com revestimento *galvanneal*, e complementada ao analisador de espectroscopia por energia dispersiva para as medições químicas. Um novo conjunto de perfis foi executado no espectrometro por emissão óptica, com o objetivo de identificar as fases intermetálicas de Fe-Zn, determinar a camada Γ e também obter as concentrações de Ti e Nb através do perfil de revestimento *galvanneal*, na camada superficial e no substrato.

Um Jobin-Yvon/Horiba Quantum IQ V2. 22 Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy foi usado para obter os perfis químicos dos elementos de liga das amostras recebidas.

3.2. CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICA

Aços IF foram usados para fazer as caracterizações metalográficas e os ensaios experimentais na linha de galvanização.

No ensaio 1 foram utilizadas 10 amostras de aço IF com o defeito mancha branca. Pode-se ver na tabela 3 a composição química do aço IF amostrado.

Tabela 3 . Composição química do aço amostrado (x10⁻³%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Nb	Ti	V	B
1,2	8	98	14	4	7	<2	5	38	10	<1	50	2	<0.3

Aço de ultra baixo carbono IF .

O objetivo foi fazer a análise do defeito manchas brancas na direção de laminação em ambos os lados e diferentes posições através da largura.

Os métodos utilizados para fazer as análises foram o exame visual, a análise do revestimento com a observação por microscopia de varredura, a análise sem revestimento por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios X, a observação de seção, a análise da falta de revestimento e a análise com espectrometria de emissão óptica.

3.3 MÉTODO DAS REDES BAYESIANAS

Muitas plantas industriais ainda estão usando ferramentas simples e populares, tais como aplicativos de planilha para analisar problemas complexos e multi-variáveis. Consumo excessivo de tempo para resolver problemas, perda de produtividade, com resultados duvidosos e restrições dimensionais podem ser declarados como limitações típicas dessas ferramentas. ArcelorMittal VEGA implantou internamente uma nova abordagem para realizar uma análise de defeito, a fim de eliminar os inconvenientes acima referidos. A vantagens do uso de ferramentas de interação de dados em vez de ferramentas de análise simples atualmente utilizados em plantas industriais, como Excel e outros são:

- Excel não é realmente apropriado porque só pode fazer uma análise simples, as variáveis de plotagem em uma ou duas dimensões e fazer regressão linear e não muito mais. É muito difícil de identificar em Excel correlação entre as variáveis de processo e de medição de defeitos. A principal razão para isto é que os defeitos têm, em geral, o comportamento não linear de dimensão maior do que dois.
- Além disso, é preferível utilizar os modelos de probabilidade, porque geralmente, toda a informação relevante não está disponível numa base de dados. No entanto, pode-se calcular a probabilidade de ocorrência de um defeito de um determinado ponto. Excel não é capaz de levar em conta esse comportamento probabilístico.
- Economia de tempo: exige apenas alguns minutos para extrair os principais padrões em vez de horas ou dias. A metodologia para a realização de uma análise de crise por

defeito assenta nos seguintes pilares: identificação do problema, a caracterização do defeito, de processo e de coleta de dados, modelagem de produto (construir Bayesiana modelo de rede), avaliação do modelo e testes de hipóteses e, em seguida, testes industriais e, finalmente, solução implantação e controle de processos.

A análise dos dados é realizada utilizando o software comercial Bayesialab - software de interação de dados com base em modelagem de rede bayesiana. Como mostra a figura 1. abaixo:

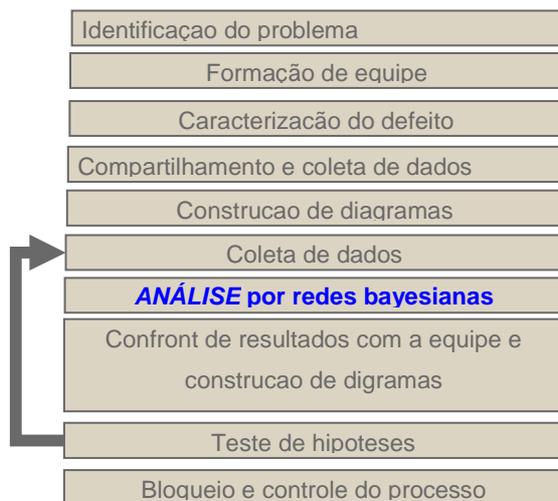


Figura 1. Modelagem da rede bayesiana.

A chave principal do sucesso da análise baseia-se na construção de banco de dados. Uma breve descrição dos principais passos para coletar e construir o banco de dados é apresentado abaixo.

Coletar dados do processo:

- Identificar um período estável por amostragem de dados.
- Verificar se o problema surge com frequência suficiente.
- Selecionar uma frequência de medição de acordo com o modo de falha da resposta.
- Coletar todos os parâmetros listados durante o processo de mapeamento.

- Lidar progressivamente com informações locais (a partir do processo de informação linhas a montante).

- Analisar dados e visualizar cada distribuição de variável e olhar para os valores extremos.
- Identificar os casos com menor valor de probabilidade com a rede Bayesiana (isto é feito nas etapas posteriores).
- Um pré-requisito para encontrar variáveis influentes é ter os dados com defeito e dados sem defeito (se não, uma variação na densidade de defeitos deverão ser observado nos dados).

A rede bayesiana é um modelo gráfico probabilístico através do qual se pode adquirir, aproveitar e explorar o conhecimento. Ela combina o rigor do poderoso e estável formalismo matemático, a eficácia de uma representação distribuída do conhecimento e da capacidade de leitura de regra baseados em modelos. Ela é usada para representar o conhecimento de um sistema ou para descobrir esse conhecimento por meio da análise de dados (de aprendizagem). Através da rede pode-se diagnosticar e simular, analisar dados, tomar decisões e fazer sistemas de controle.

Uma rede Bayesiana, ou modelo dirigido acíclico gráfico, é um modelo probabilístico gráfico que representa um conjunto de variáveis aleatórias e suas dependências condicionais através de um gráfico acíclico dirigido (DAG). Modelos gráficos probabilísticos são gráficos em que os nós representam variáveis aleatórias e os arcos (falta de) representam hipóteses de independência condicional. Por isso, eles fornecem uma representação compacta de distribuições de probabilidades conjuntas.

A figura 2 ilustra uma simples rede. Extremidades representam dependências condicionais; nós que não estão ligados representam variáveis que são condicionalmente independentes uns dos outros. Cada nó está associado a uma função de probabilidade que recebe como entrada um conjunto particular de valores para as variáveis do nó pai e dá a probabilidade da variável representada pelo nó.

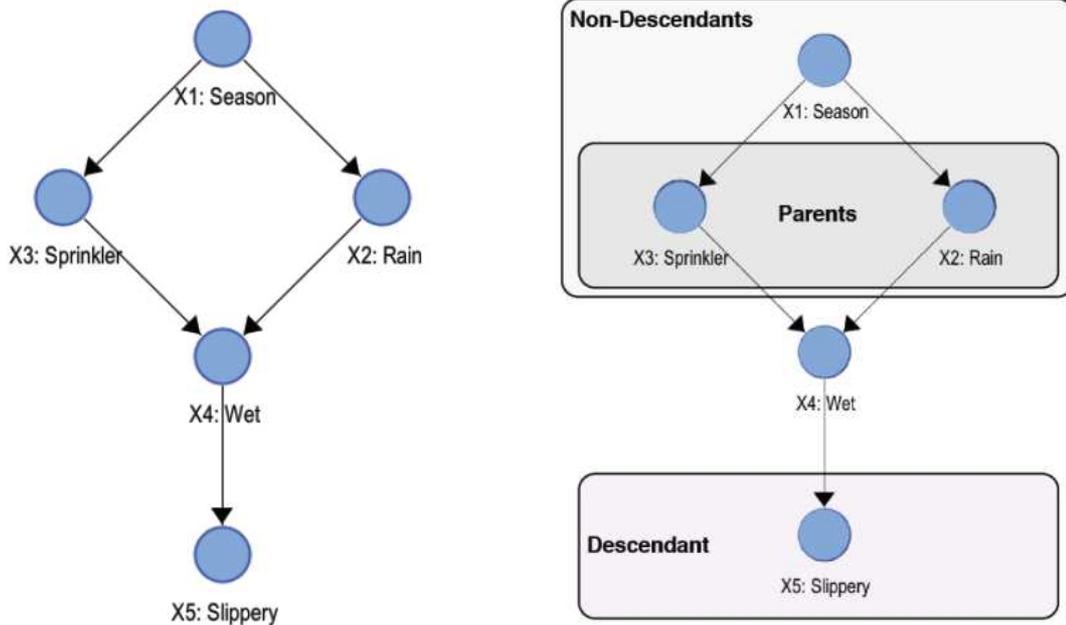


Figura 2. Exemplo de análise de defeito.

Qualquer modelo probabilístico completo de um domínio deve, explicita ou implicitamente, representar a distribuição de probabilidade conjunta, a probabilidade de cada evento possível, tal como definido pela combinação dos valores de todas as variáveis de acordo com a regra da cadeia [3]:

$$P(x_1, \dots, x_n) = P(x_1) \prod_{i=2}^n P(x_i | x_1, \dots, x_{i-1})$$

Se x_i denota algum valor da variável X_i e pa_i denota um conjunto de valores para os pais de X_i , em seguida $P(x_i | pa_i)$, denota esta distribuição condicional.

$$P(x_1, \dots, x_n) = \prod_i P(x_i | pa_i)$$

Na rede da figura 1, nós temos:

$$P(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = P(x_1)P(x_2|x_1)P(x_3|x_1)P(x_4|x_2, x_3)P(x_5|x_4)$$

3.3.1 Diferença entre predição e controle

Lembramos alguns pontos que parece ser importante para esta problemática, a diferença entre predição e controle, e ilustrar com um exemplo simples.

Na predição, a interpretação é baseada sem nenhuma mudança no universo observado. Um indicador é construído com um conjunto de observações e predição sobre uma nova observação é calculada, sem alterar o processo que foi gerado no conjunto de dados anterior. Neste contexto, o conhecimento da probabilidade das observações é suficiente para inferir uma previsão.

No controle, a situação é mais difícil, pois nós tentamos encontrar algumas ações no sistema que vai atingir um determinado objetivo. Neste contexto, estamos enfrentando o problema da construção de um modelo causal de dados. Se a causa real não é medida na base de dados, é ainda possível obter regras que parecem ter uma boa eficiência. Para realçar a diferença, nós apresentamos um exemplo simples com um modelo com três variáveis:

-C tem dois estados de C1 e C2, que é o parâmetro responsável pelo defeito que não pode ser observada.

-P tem dois estados de P1 e P2, de um parâmetro observado, que é dependente do parâmetro C.

-D representa o defeito com defeito ou estados OK. A probabilidade marginal do Defeito estado é de 12,4% e Ok é 87,6%.

Usa-se uma notação de rede Bayesiana para representar este modelo:

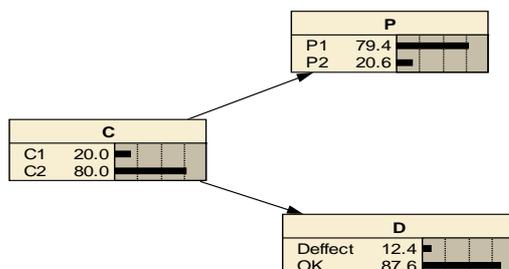


Figura 3. Distribuição de cada parâmetro no banco de dados.

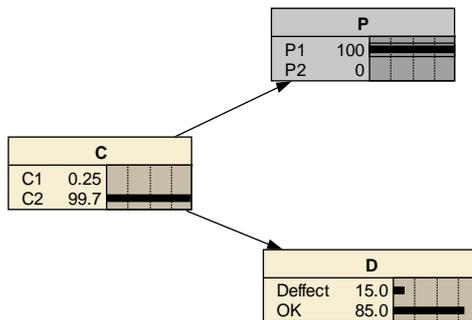


Figura 4. Banco de dados com P=P1.

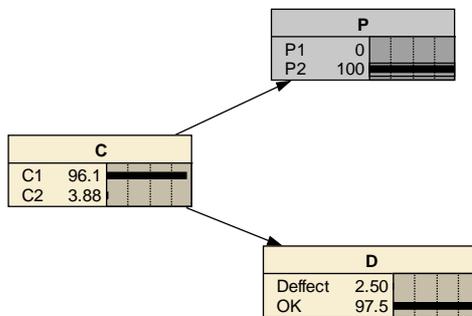


Figura 5. Banco de dados com P=P2.

No modo de predição, se observar $P = P1$ (Fig. 3), o risco de defeito é de 15% e, de outra forma, se $P = P2$ (Fig. 4) o risco de defeito é de 2,5%. Com uma base de dados obtidos a partir deste modelo, o modelo baseado em regras produzirá a regra: se $P = P2$, então a pureza é de 97,5%, com uma cobertura de 20,6%.

Em um modo de controle, se impõem P para estar no valor $P2$, que não é de todo garantido que a taxa irá diminuir a uma taxa de 2,5%. Com efeito, neste modelo, é C , o que tem um efeito físico em P , e não o oposto, figura 6: Rede Bayesiana - caracterização defeito.

Este pequeno exemplo mostra que não é possível garantir uma relação com o algoritmo baseado em regras causais entre os parâmetros do processo e variáveis

defeitos. No caso real, a causa é a consequência dos efeitos conjugados muitos e este problema é aumentado pelo número de variáveis a ter em conta.

Para nosso conhecimento, uma maneira de inferir relação causal é adotar, por exemplo, a teoria proposta por J. Pearl ¹. Nesta teoria, gráficos dirigidos (Rede Bayesiana) são construídos com alguns algoritmos baseados em independência condicional entre as variáveis. Neste contexto, é então possível propor uma família de gráficos com possíveis relações causais.

3.3.2 ABORDAGEM DE MODELAGEM

Uma propriedade muito útil de REDES BAYESIANAS é a sua capacidade de aprender a partir de observações. Aprendizagem de redes bayesianas pode ser dividida em dois tipos: a aprendizagem estrutura e a aprendizagem parâmetro. Com a aprendizagem parâmetro, a estrutura da rede é dada e apenas os parâmetros da tabela de probabilidade condicionais são aprendidos. Com a aprendizagem estrutura, a estrutura em si da rede é aprendida.

Aprendizagem Estrutura: algoritmos automáticos permitem que o perito descubra rapidamente toda a relação direta probabilística nos dados com uma visão global, graças à representação gráfica do modelo de rede bayesiana. Os parâmetros são posicionados de acordo com a força de relacionamento probabilístico (Fig. 5). A aprendizagem da estrutura de rede está de acordo com o fluxo de processo, bem como relação de parâmetros como destacado através das diferentes cores internas, nós (técnica de agrupamento) - parâmetros HDG localizados na caixa vermelha amarrada e parâmetros TCM vinculado na caixa azul. Conforme figura 6. a seguir.

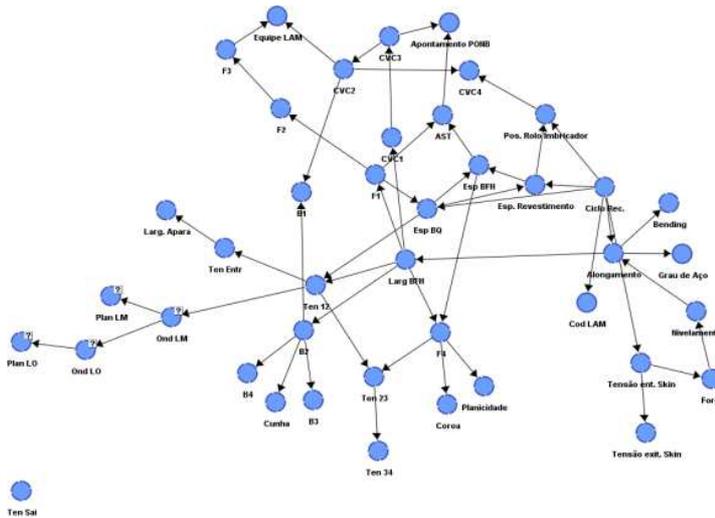


Figura 6. Relações probabilísticas das redes Bayesianas.

O parâmetro defeito está localizado na área ao redor de variáveis TCM, dando ao perito uma primeira visão da relação global, como exemplo.

Aprendizado supervisionado para modelagem defeito pode se concentrar inteiramente na caracterização da variável-alvo, por exemplo, ocorrências de defeitos, com o objetivo de identificar o conjunto suficiente de variáveis que podem explicar o defeito e as relações probabilísticas (cobertor de Markov). O cobertor de Markov tem uma propriedade muito interessante. Ela é composta dos pais, as crianças e os co-pais. Se os valores dos nós são conhecidos, o nó de destino torna-se completamente independente de todas as outras variáveis.

Adicionalmente, o modelo criado pode ser útil para a classificação automática de defeitos e de apoio em linha de tomada de decisão.

Distribuições de probabilidades de cada parâmetro são mostradas na figura 7.

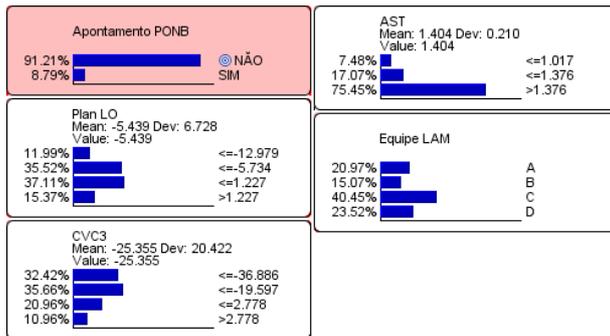


Figura 7. Distribuições de probabilidade.

3.3.3 INTERFERENCIAS E RESOLUÇÃO DOS PROBLEMAS

Uma rede Bayesiana é um modelo completo para as variáveis e seus relacionamentos, ela pode ser usada para responder a consultas probabilísticas sobre eles. Por exemplo, a rede pode ser usada para descobrir o conhecimento atualizado do estado de um subconjunto de variáveis quando as outras variáveis (as variáveis provas) são observados.

Inferência dinâmica pode assim ser realizada. Inferência é o processo de cálculo da probabilidade de uma ou mais variáveis "X" dado alguma evidência de "E". A evidência é expressa como uma observação do estado de algumas variáveis na BN. Em suma: $P(X | e)$ precisa ser calculado [4].

Por causa da propagação da nova informação (defeito = sim) a distribuição de probabilidades para cada nó tem sido atualizada, permitindo que o perito possa avaliar as distribuições de probabilidade novas (Fig. 8).

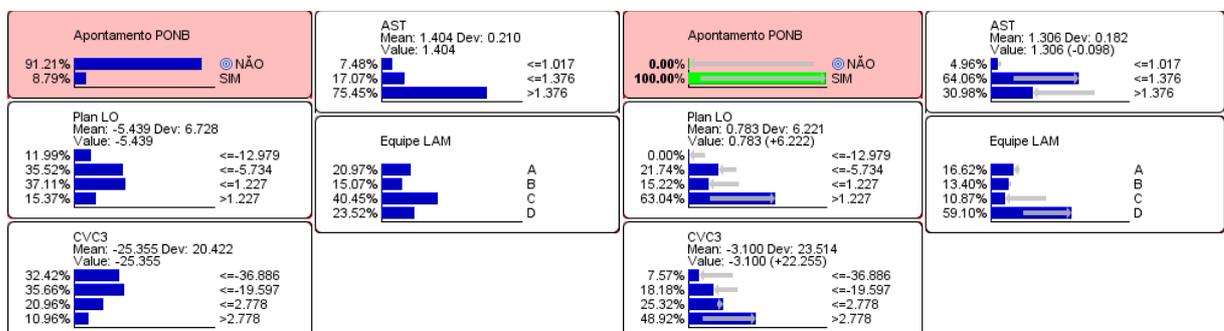


Figura 8. Interferência Dinâmica

3.4 TESTES EXPERIMENTAIS

Alguns testes experimentais foram feitos na planta da Arcelormittal Vega nas linhas de decapagem, laminação e galvanização em relação a alterações de parâmetros de processo e também análises de variáveis que foram indicadas possíveis hipóteses causadoras do problema.

O resultado dessas análises serão abordadas no capítulo 4.

3.4.1 ANÁLISE DO LOTE DE FABRICAÇÃO

Foi levantada a necessidade de verificar se as bobinas que deram o defeito na Arcelormittal Vega (AMV) pertenciam há lotes específicos de produção na Arcelormittal Tubarão (AMT), com o objetivo de identificar se houve alguma campanha com um volume maior de defeito.

A ação realizada foi a análise de todos os lotes produzidos na AMT no ano de 2009 e comparando o percentual de ocorrência do defeito para cada lote.

Considerando que o defeito ocorreu no início de 2009 com picos em jun/2010 e redução no fim de 2010 com eliminação total em abril de 2011.

3.4.2 ANÁLISE DO TEOR DE FOSFORO DAS BOBINAS

A QUENTE E LAMINADAS A FRIO

Devido à presença do elemento fósforo no substrato na região do defeito, houve a suspeita de que esse elemento poderia estar presente em quantidades maiores nas bobinas que apresentaram o Problema de Mancha Branca (PMAB).

A ação realizada foi o levantamento do teor de fósforo na composição química das BQ's nas bobinas que apresentaram o defeito.

3.4.3 ANÁLISE E CORRELAÇÃO DO DEFEITO COM O PROCESSO DA DECAPAGEM

Existia a hipótese de uma semelhança do Problema de Mancha Branca (PMAB) com defeitos encontrados na Decapagem. Foi levantada a necessidade de verificar se nas bobinas que deram o defeito na linha de galvanização teriam sido visualizados defeitos na inspeção da decapagem que pudessem ser semelhantes e causadores do PMAB. Defeitos como esfoliação, marca de cilindro, arranhão.

A ação realizada foi a análise dos defeitos encontrados nas bobinas com o PMAB, com os defeitos encontrados na saída da decapagem.

3.4.4 TESTES COM A EMULSÃO DO LAMINADOR

Foi discutida a possível origem do elemento (fósforo) traçador do defeito.

Levantamos a hipótese que a emulsão do laminador poderia ser a origem, e que se a concentração do tanque estivesse com uma variação muito alta de fósforo, essa poderia liberar mais ou menos elemento para a chapa durante a laminação.

A ação realizada foi o levantamento da concentração da emulsão no tanque Q1 do laminador durante o processamento das bobinas galvanneal (GA) nas campanhas de agosto, setembro e outubro de 2010.

3.4.5 TESTES COM A PLANICIDADE DA BOBINA LAMINADA

A FRIO.

Foi discutida a possibilidade de o defeito ter correlação com a planicidade do material. As ondulações no material poderiam estar sendo geradas por alguma falha no sistema de refrigeração seletiva da 4ª cadeira do laminador.

A ação realizada foi à comparação com a carta de planicidade do laminador com a cartografia do sistema de inspeção automático, sobrepondo os defeitos PMAB nessa carta.

3.4.6 TESTES COM O ÓLEO DE LAMINAÇÃO

Durante o período entre agosto/09 à outubro/09 foi testado um novo óleo de laminação. Foi levantada a hipótese de que esse óleo poderia estar relacionado ao defeito.

A ação realizada foi o acompanhamento do defeito antes, após e durante os testes. Devido à presença do elemento fósforo no substrato na região do defeito, houve a suspeita de que esse elemento poderia estar presente no óleo em uma grande quantidade e vindo a ser fixado no substrato durante o processo de laminação.

A ação realizada foi a análise química em alguns lotes do óleo para Determinar a quantidade do elemento fósforo presente e também retirada uma amostra de emulsão.

3.4.7 TESTES COM O DESENGRAXE

O tanque de limpeza alcalina é um equipamento da linha de Galvanização que auxilia na realização de limpeza da chapa de processo, retirando as impurezas ferrosas através do processo de eletrolise. Para que este processo ocorra corretamente é necessário que entre eletrodos (chapas de aço condutor de corrente elétrica) e a solução alcalina, circule uma corrente elétrica, ora com carga positiva e ora com carga negativa e para isso é muito importante que todo o circuito elétrico, principalmente os eletrodos estejam em perfeita condição física e que a solução alcalina esteja dentro dos padrões especificados.

3.4.8 EFICIÊNCIA DE LIMPEZA ENTRE OS

DOIS DESENGRAXANTES

Durante as campanhas de julho e agosto/2009 foi feito um teste com um desengraxante a base de sódio (Ridoline 422E). Uma possível origem do defeito poderia ser uma falta no poder de limpeza do desengraxante em teste.

A ação realizada foi fazer uma análise laboratorial em duas amostras de Full Hard e fazer a decapagem com os dois tipos de desengraxantes, o desengraxante do teste (Ridoline) e o atual VR6390 à base de hidróxido de potássio.

3.4.9 TESTES COM O ELETRODO DO DESENGRAXE

Durante o mês de fevereiro/09 houve queda do eletrodo devido a rompimento de bobina no tanque eletrolítico. Durante o período entre fevereiro à outubro/09 foi utilizado um eletrodo nacional e trabalhado com densidade de corrente reduzida até o mês de setembro/09.

A ação foi realizada em outubro/09, retornando com o eletrodo importado e com os parâmetros de densidade de corrente normais.

A seção de limpeza eletrolítica na CGL Vega 1 está equipada com eletrodos feitos de placas de aço ASTM A 283. O primeiro conjunto de eletrodos durou cerca de 7-8 anos. Mas os eletrodos instalados recentemente falharam após apenas 10 meses de operação. Amostras dos eletrodos quebrados foram submetidas à investigação para determinar as causas da falha prematura.

Os eletrodos são feitos de 15 mm de espessura com placas de aço ASTM 283 (Si / Mn). O quadro de ebonite (50 mm na parte superior e inferior e 92 mm nas laterais) protege as extremidades dos eletrodos. Os eletrodos são imersos em solução de KOH 20-30%, com PH de 11 a 13. A temperatura de operação típica é de 80°C. A corrente elétrica é mantida na faixa de 3.000 a 5.000 ampères. A polaridade é trocada a cada 30 min.

A inspeção visual das peças do eletrodo revelou que o material se deteriorou devido à corrosão e os maiores danos foram nos cantos do eletrodo, onde encontramos as bordas do quadro ebonite com o aço. Análises posteriores revelaram que o mecanismo foi de corrosão uniforme.

3.4.10 TESTES COM A LIMPEZA DOS TANQUES DO DESENGRAXE

Durante o período de uso do desengraxante é gerado no fundo dos tanques uma borra contendo fino de ferro, óleo e outros elementos. Essa borra é acumulada durante os três meses de uso da solução e depois é descartada, feito a limpeza dos tanques e colocado solução nova.

A ação realizada foi fazer uma análise laboratorial das borras encontradas nos tanques de desengraxante após 3 meses de uso.

Durante o período de análise inicial do defeito também tivemos dúvida se a eficiência do desengraxante não poderia ser uma fonte do defeito. Nesse momento foi decidido um aumento na frequência de troca dos banhos do desengraxante. O período normal usado é a cada 3 meses e foi alterado para mensal. Além da troca também é feita a limpeza dos tanques.

3.4.11 TESTES COM EFICIÊNCIA DOS BICOS

Em relação aos chuveiros do Desengraxante, foram realizadas inspeções e verificados alguns chuveiros desalinhados.

A ação foi realizada em agosto/09 com o alinhamento e aumento da frequência de limpeza dos bicos.

Foi avaliada a especificação técnica dos bicos com o fornecedor *Spray System™* e verificado que os mesmos não eram adequados.

A ação foi realizada em outubro/10 com a troca gradativa dos bicos de aspersão do tanque de escovação 1, com prazo final em abril/11.

3.4.12 TESTES COM A TEMPERATURA DO FORNO DE INDUÇÃO

A partir do mês de abril/09 reduzimos os valores de temperatura de transformação e encharque para os materiais, visando melhorar a qualidade do revestimento principalmente reduzindo a perda de massa e deslocamento do material.

A ação realizada em setembro/09 foi a de retornar com os valores de temperatura praticados anteriores ao mês de abril/09.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO VISUAL.

Análise Visual: O defeito é observado em ambas às faces, como linhas brancas de um lado e como linhas escuras (menos fortes), no lado oposto. Após a remoção do revestimento, notamos na base de linhas brancas, a presença de linhas brilhantes no material de base com uma coloração dourada, dependendo do ângulo de observação. Nada específico foi observado no material de base do lado oposto.

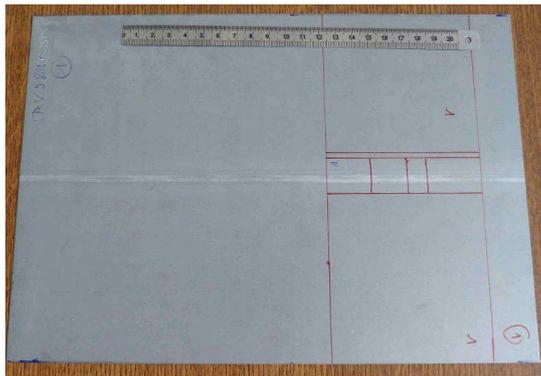


Figura 9. Amostra 1 face exposta

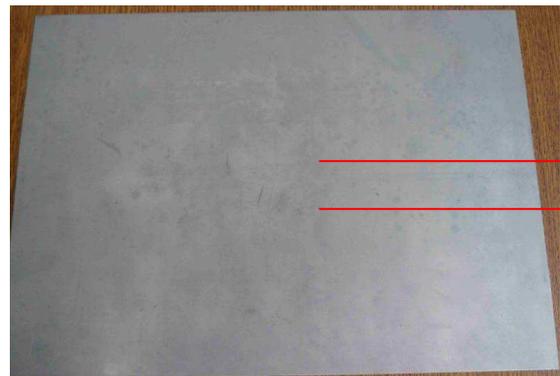


Figura 10. Amostra 1 face não exposta



Figura 11. Amostra 2 face exposta

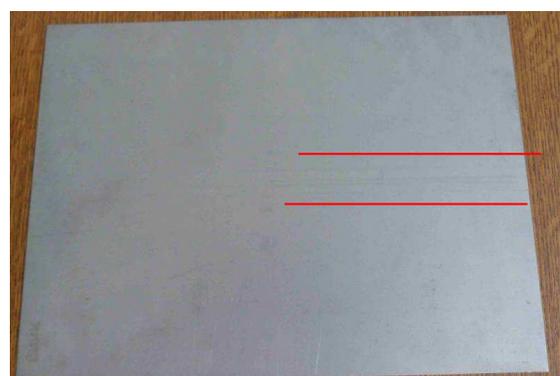


Figura 12. Amostra 2 face não exposta

4.2 ANÁLISE MICROSCÓPICA DE VARREDURA DA ZONA COM REVESTIMENTO

A observação por microscopia de varredura mostra que fora da região do defeito, temos uma morfologia que é típica do revestimento *galvanneal*. A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) destacou a presença de zinco + ferro + Al, e vestígios de Si e C em manchas brancas, onde temos a observação da morfologia destacada claramente sob a liga. EDS permitiu observar traços de Si e picos de ferro mais importantes do que em área sem o defeito, o que provavelmente significa uma espessura de revestimento baixo. As figuras abaixo mostram a diferença do MEV (microscopia eletrônica por varredura) para as regiões com e sem o defeito:

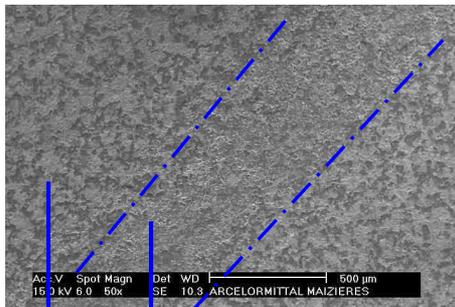


Figura 14. Área com mancha branca

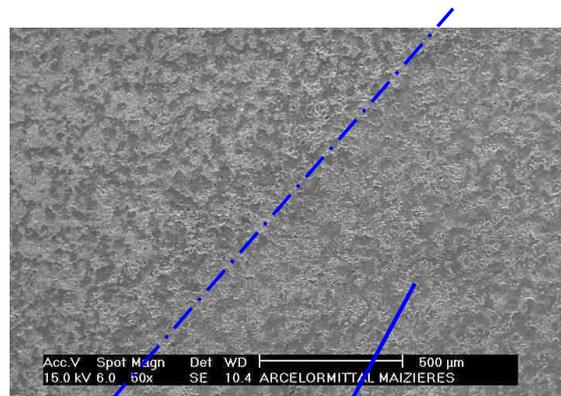


Figura 13. Divisão do defeito

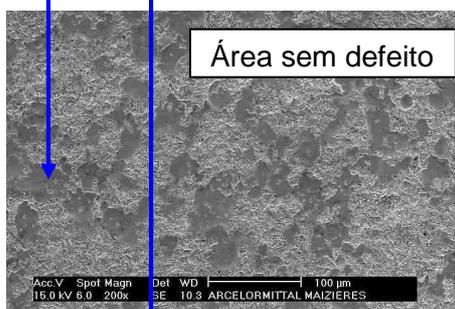


Figura 15. Área sem o defeito

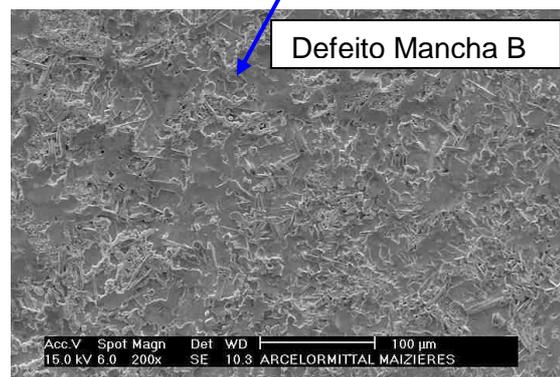


Figura 16. Amostra com defeito 2

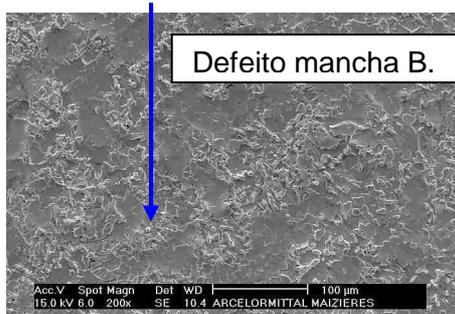


Figura 17. Amostra com defeito 1

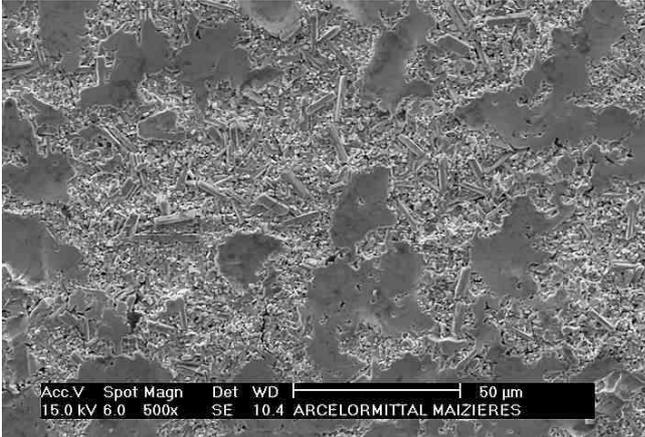


Figura 19. Área sem o defeito



Figura 18. Área sem o defeito (x2000)

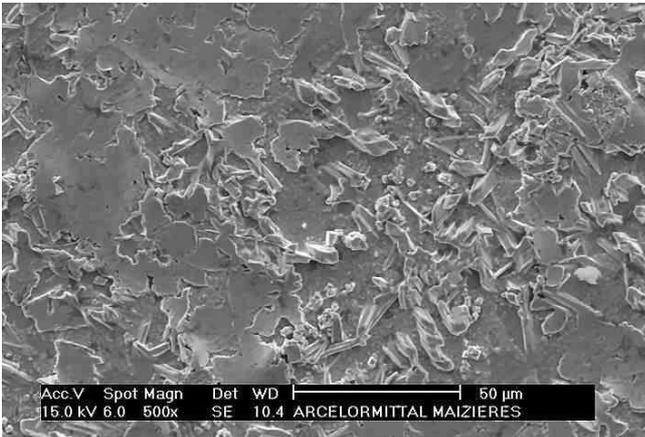


Figura 21. Área com a mancha branca 1

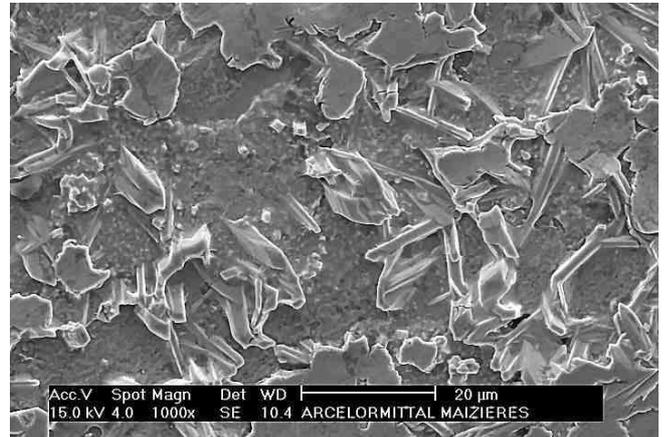


Figura 20. Área com a mancha branca x 1000

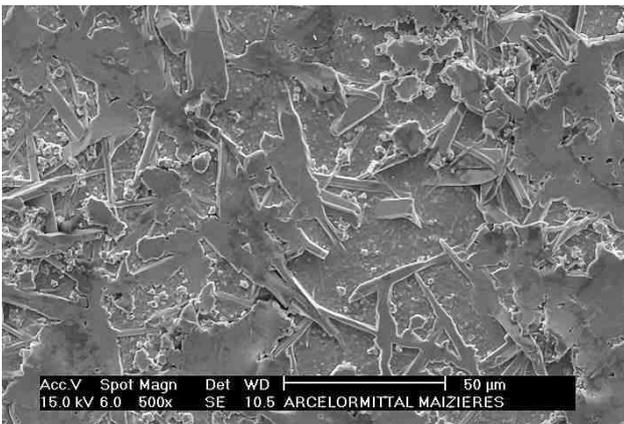


Figura 23. Área com a mancha branca 2

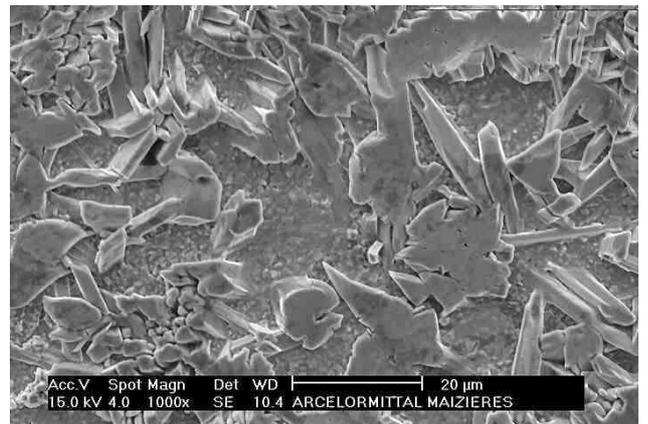


Figura 22. Amostra com a mancha branca 2 x 1000

4.3 ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DE DISPERSIVA DA ZONA COM REVESTIMENTO

Full scale counts: 15361

1 REVETU ZONE SAINE

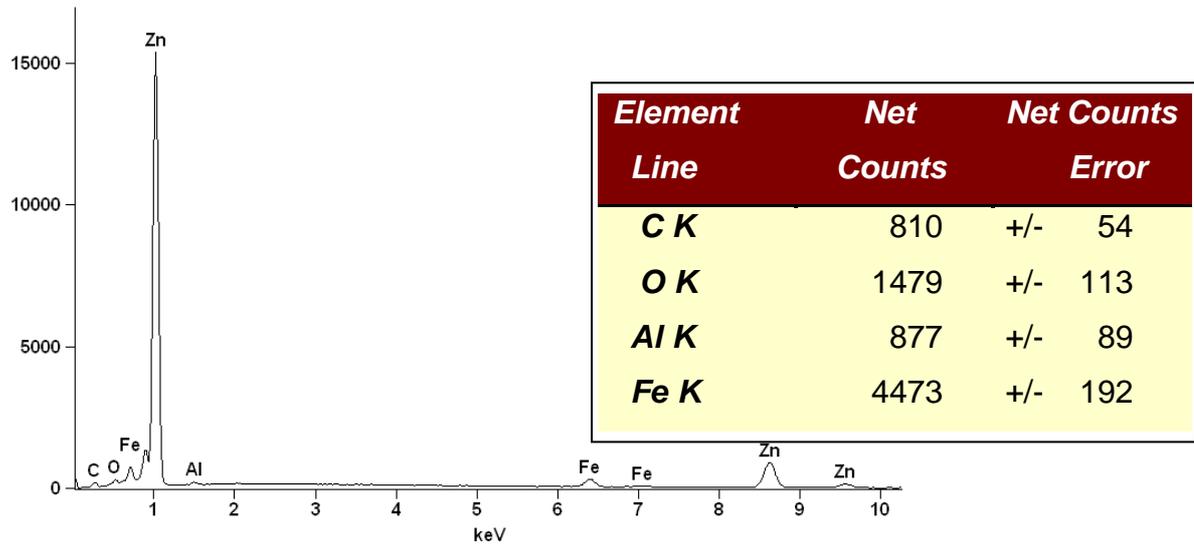


Figura 24 . EDS fora do defeito com revestimento.

Full scale counts: 13265

1 REVETU BANDE

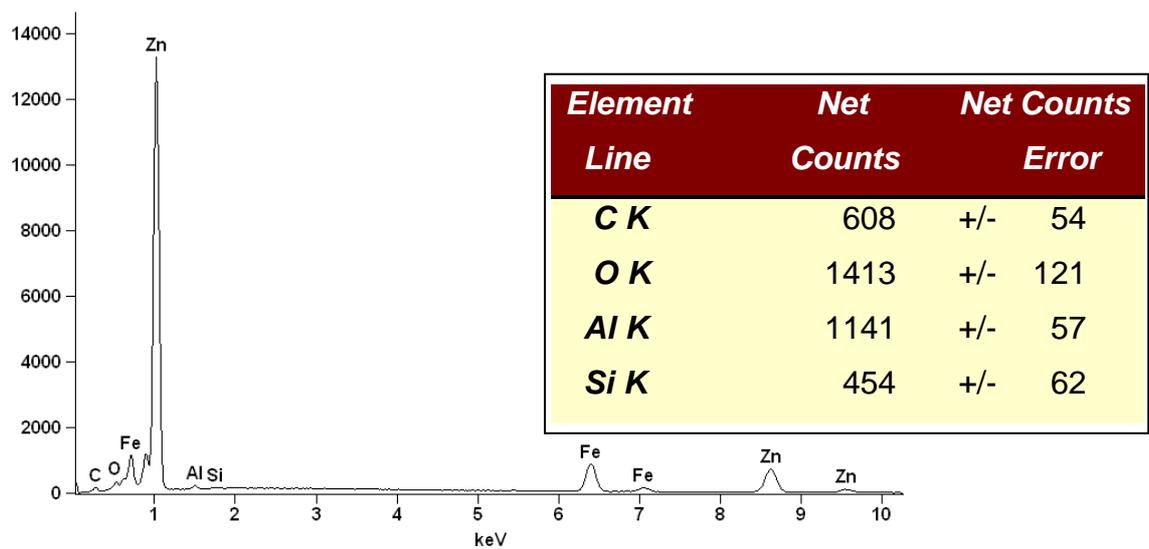


Figura 25. EDS no defeito com revestimento

4.4 ANÁLISE DO MATERIAL NÃO REVESTIDO

4.4.1 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA

No nível de defeitos, observamos linhas douradas e brancas onde o aço parece ser mais liso do que em área fora do defeito e com rugosidade mais visível. Nenhum defeito mecânico, como agressão é notado.

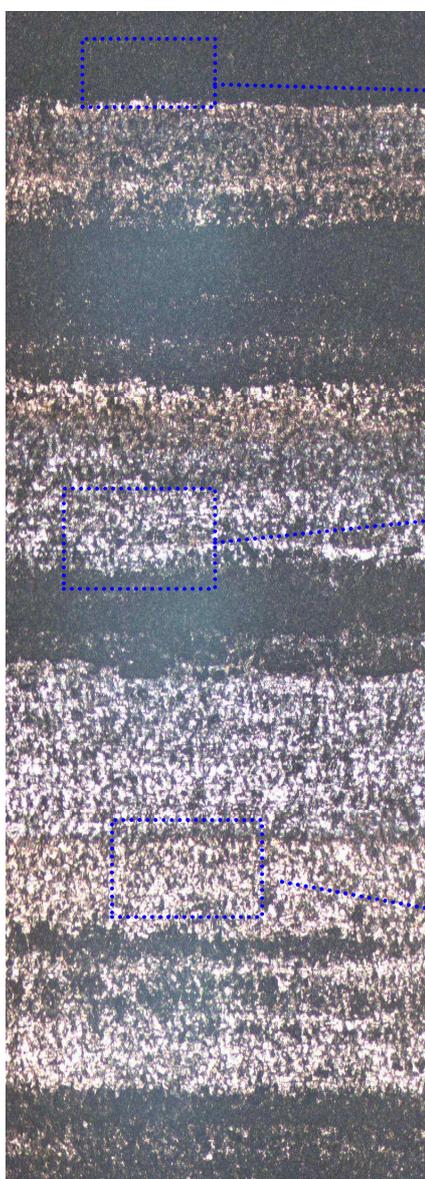


Figura 26. M.Óptica -sem revestimento.1x54



Figura 27. Microscopia óptica fora do defeito.1x53

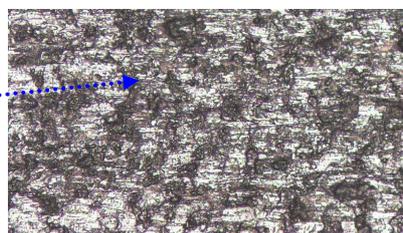


Figura 28. Microscopia óptica na mancha branca.1x53



Figura 29. Microscopia óptica na faixa dourada.1x53

X200



Figura 30. Microscopia óptica- Fora do defeito.

X200



Figura 31. Microscopia óptica- Na mancha branca.

X200

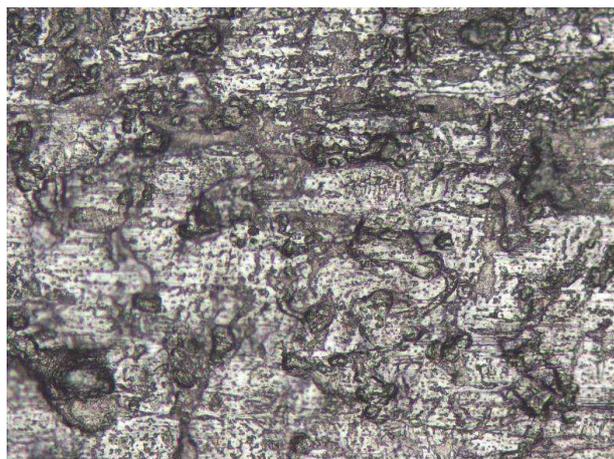


Figura 32. Microscopia óptica- na faixa dourada.

4.4.2 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Detecta-se também, linhas com a coloração dourada, com características diferentes das linhas brancas. Linhas brancas e douradas não podem ser diferenciadas, mas observações ópticas são confirmadas com padrão liso no defeito, portanto, com uma rugosidade mais sensível. Na área fora do defeito, um aspecto "granulado" é observado, lembrando uma liga.

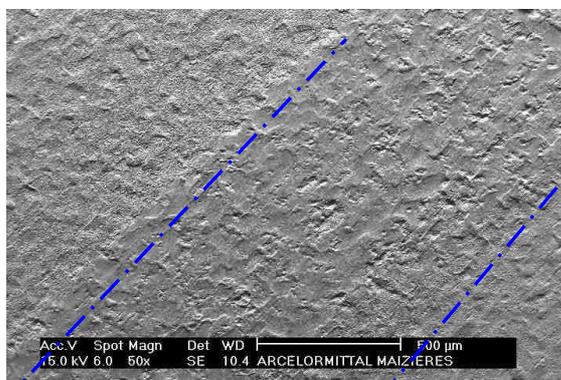


Figura 33. MEV- Depois da remoção do revestimento.

Detalhe fora do defeito
= « Granulado » aspecto
Lembrando Liga.

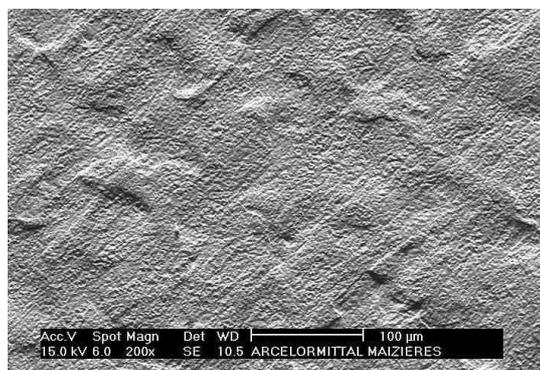


Figura 34. MEV- Fora do defeito.

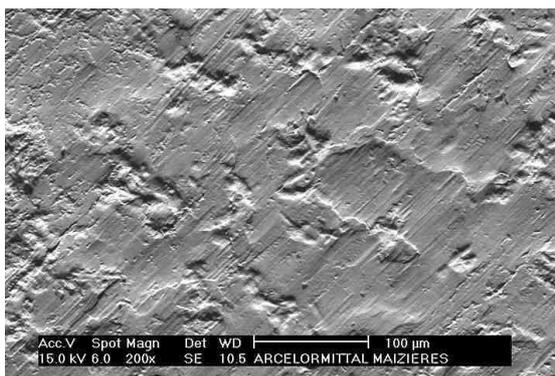


Figura 36. MEV- Região do defeito 1.

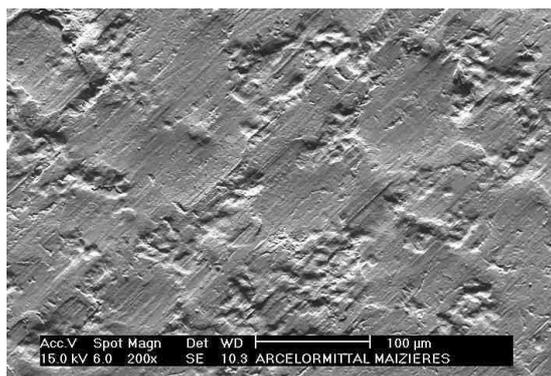


Figura 35. MEV- Região do defeito 2.

4.4.3 ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Análise EDS:

Na área fora do defeito, somente traços de Fe + C são notados.

No defeito, a presença de elementos Si, Al, P e O são também realçados sistematicamente.

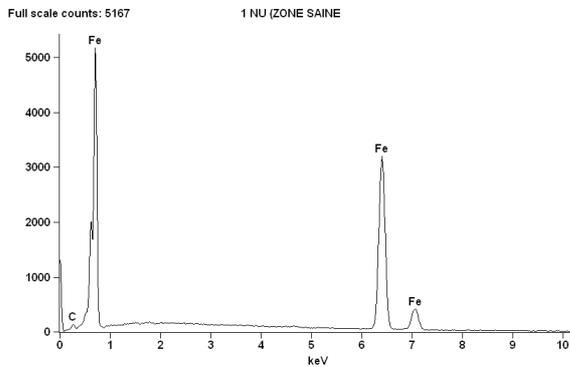


Figura 37. EDS- Fora do defeito.

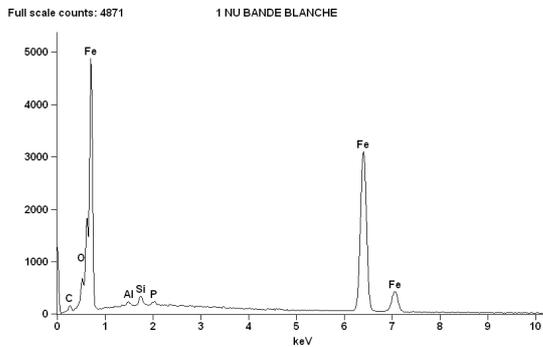


Figura 39. EDS- Na mancha branca 1.

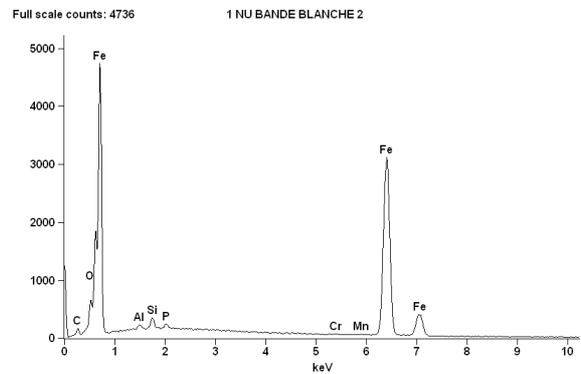


Figura 38. EDS- Na mancha branca 2.

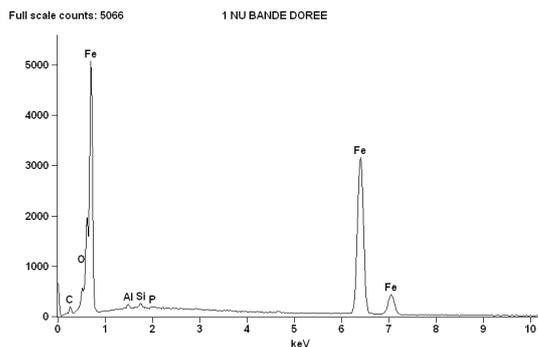


Figura 41. EDS- Na faixa dourada 1.

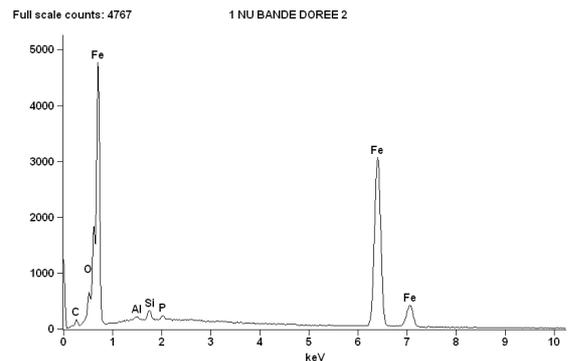


Figura 40. EDS- Na faixa dourada 2 .

4.4.4 ANÁLISE POR CORTE DE SEÇÃO

A análise da seção transversal mostra que:

A menor espessura do revestimento em linha branca é confirmada e em algumas posições, de fato há mais de revestimento. Uma espessura extra é observada na borda do defeito, mas é sim um contínuo aumento da espessura do revestimento até o valor nominal (10 μm).

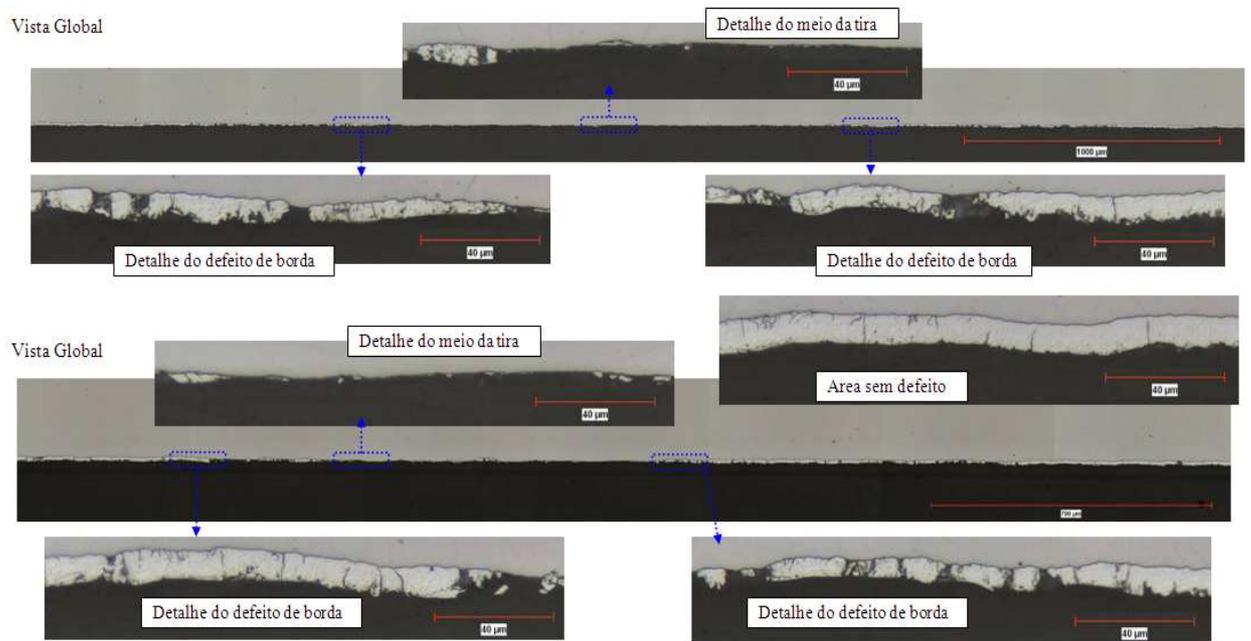


Figura 42. Corte da seção.

4.5 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA

DE VARREDURA DA FALTA DE REVESTIMENTO

A análise da falta de revestimento mostra que:

Após análises anteriores com as observações de áreas sem revestimento em manchas brancas, as observações têm sido levadas em consideração: ao nível de cristais e, em parte, "granulação" na mancha, a presença de zinco tem sido observada e confirmada por análises de EDS.

Apenas poucas zonas (alguns mm) parecem corresponder ao material nu. O zinco é, portanto, principalmente coberto, mesmo com as espessuras mais baixas (<1 um).

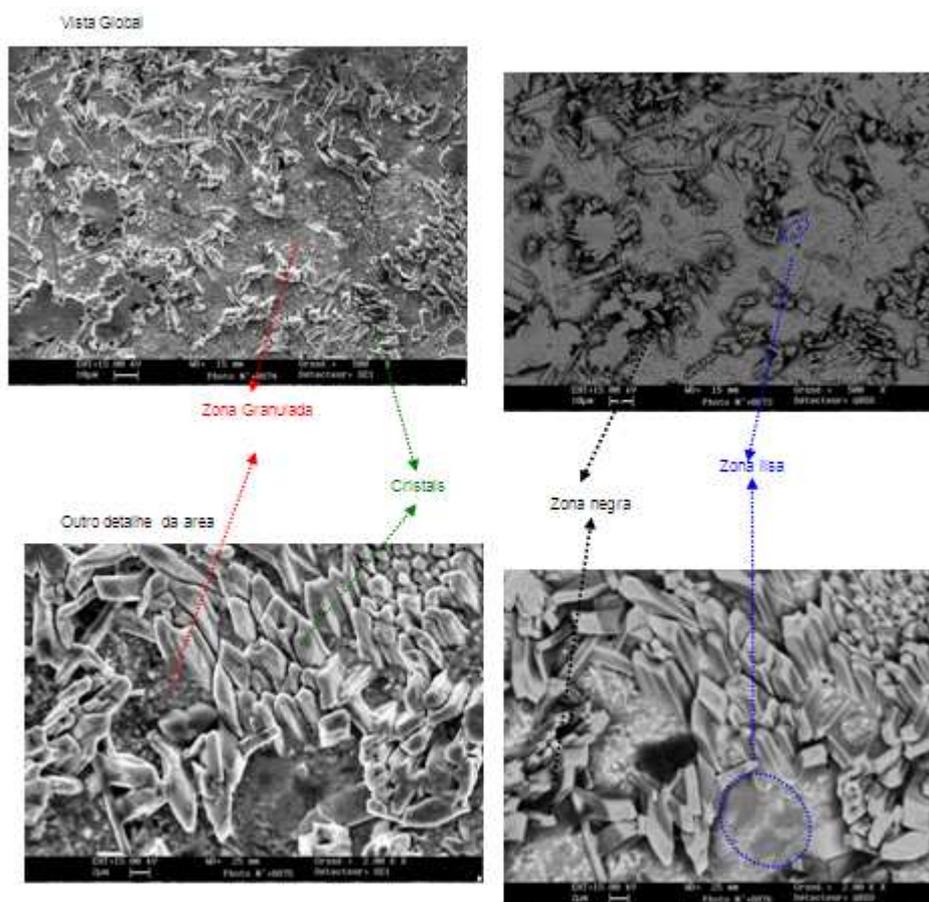


Figura 43. MEV – Zonas granuladas, lisas, claras e escuras.

4.6. ANÁLISE DA FALTA DE REVESTIMENTO POR ESPECTROMETRIA DE DISPERSÃO

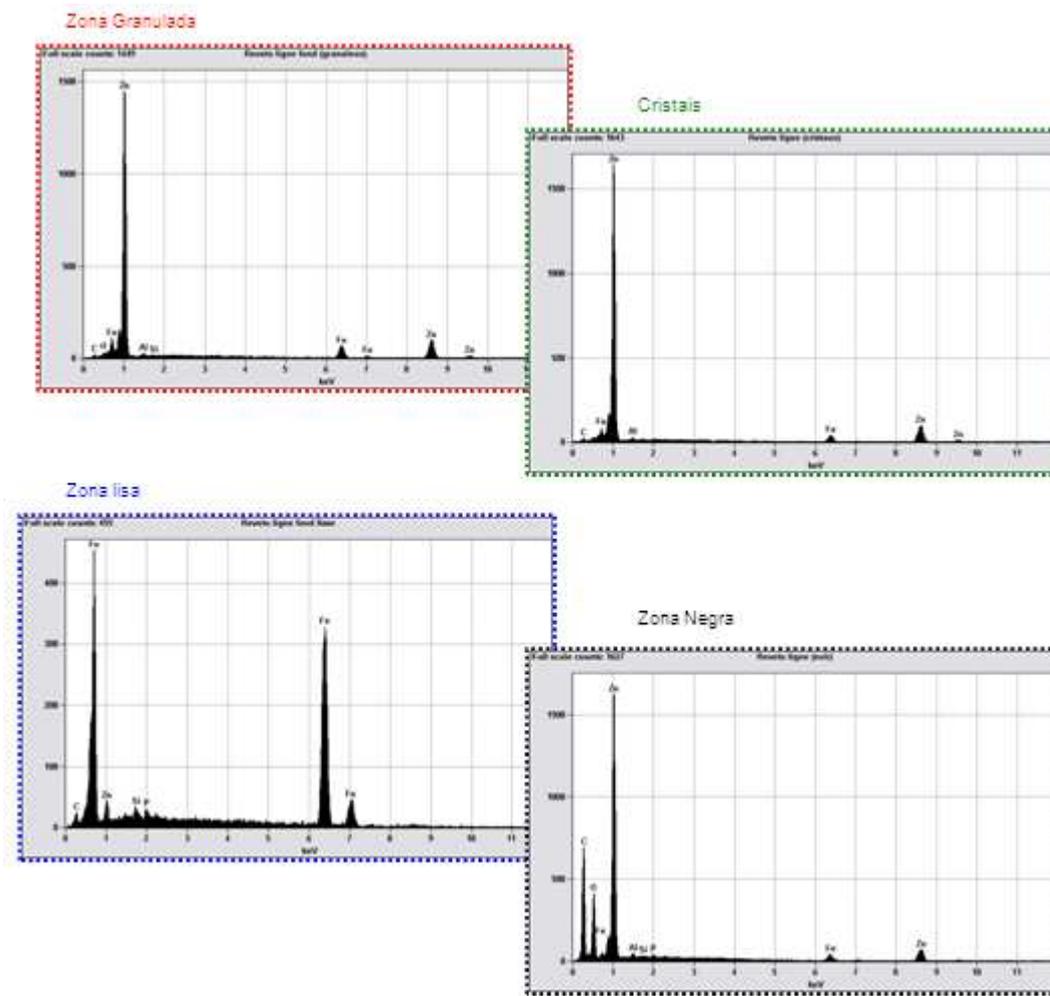


Figura 44. EDS- Zonas granuladas, lisas, claras e escuras.

A análise por espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) mostra que:

Os perfis não são propriamente repetíveis, especialmente na área do defeito. Na área fora do defeito (lado oposto), o revestimento *galvanneal* parece correto enquanto que nas linhas brancas, menos zinco e alumínio são notados.

Nestas áreas de defeito, as análises de espectrometria de emissão óptica por descarga luminescente mostram a presença de silício, em nível da superfície, mas também um enriquecimento significativo de fósforo em direção à superfície.

Através de análises de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES) não conseguiu-se encontrar na interface (aço / revestimento), níveis dos outros elementos (Al-O-C-Cr-Mn e Mg), que foram realçadas através de análises EDS na área do defeito.

Para uma conclusão final, esta caracterização deve ser conduzida em amostras depois da remoção do zinco. No entanto, este revestimento parece estar correto no lado sem linhas brancas.

Em contrapartida, na área do defeito, o revestimento não é bom porque só 1/3rd de sinal de zinco é medido. Isto pode ser explicado por uma liga anormal e / ou por uma espessura do zinco reduzida. Pelo menos, essa área destaca uma segregação de fósforo importante (cerca de 5m).

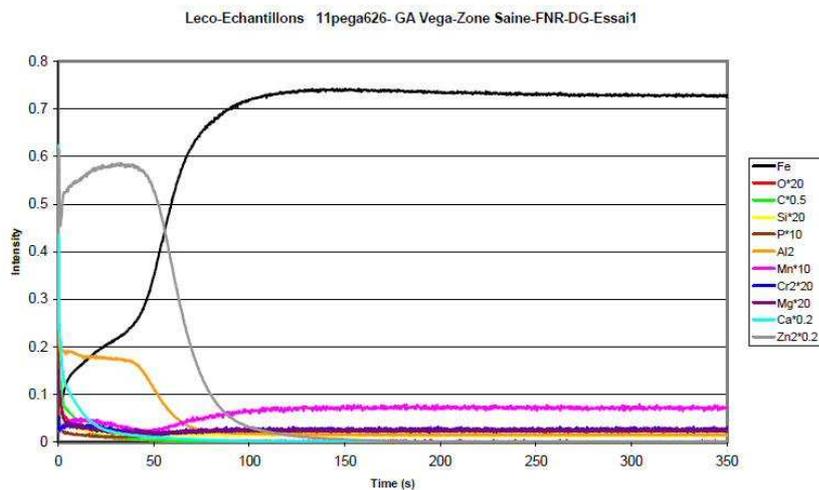


Figura 45. GDOES fora do defeito.

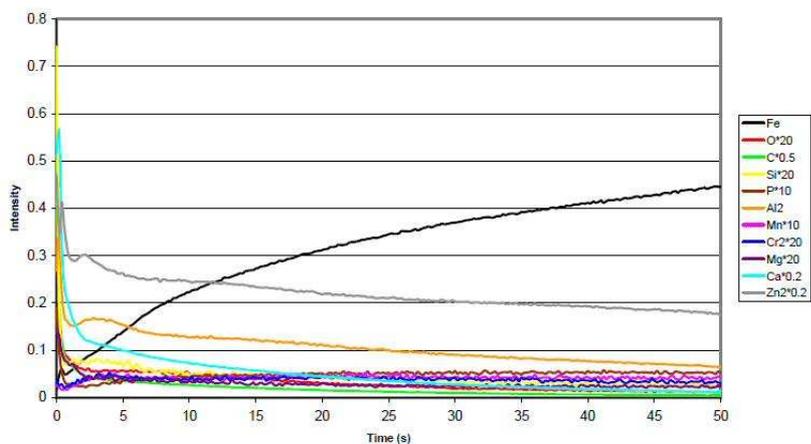


Figura 46. GDOES no defeito.

Manchas brancas correspondem a áreas com importante sub ligação da liga Ferro zinco no revestimento *galvanneal*.

Os revestimentos na região do defeito são claramente menos espessos do que nas áreas fora da região do defeito.

Nas regiões de bordas nenhuma espessura extra de revestimento é notada, mas existe um aumento do revestimento até a espessura normal ($\approx 10\mu\text{m}$).

Após a remoção do revestimento, manchas brancas ou douradas são observadas no material com realces de padrão liso em comparação com áreas fora do defeito que tem o aspecto granulado lembrando uma liga.

Apesar de usar ácido para dissolução, análise por espectrometria de energia dispersiva, realça a presença e traços de Si, Al, P, O e também Cr, C e Mn em alguns casos.

A análise por espectrometria de emissão óptica confirma presença de silício e também importante enriquecimento de fósforo na direção da superfície.

Estes elementos representam oxidação/segregação seletivas ou poluição da chapa antes do banho de galvanização.

No entanto, é provável a poluição da chapa antes da galvanização com indução da camada de inibição entre o aço e o revestimento e com distúrbio de aderência de revestimento relacionado a uma má formação ou uma oxidação seletiva sobre uma linha fina medindo muitos centímetros ou muitos metros causada por segregação de alguns elementos à superfície.

A presença de traços de Si e P podem ser investigadas nas linhas de produção visando encontrar fontes como fluidos, óleos ou banhos de desengraxante e também, como segunda linha de pesquisa, a verificação nos processos à quente como a degradação da vida útil dos rolos de trabalho do desbastador do laminador a quente que podem também gerar fendas no substrato e regiões vulneráveis a oxidações seletivas ou regiões com forte segregação de elementos no substrato induzindo a oxidação seletiva e conseqüentemente a inibição da transformação.

4.7 RESULTADOS DA ANÁLISE DAS REDES BAYESIANAS

Os resultados da análise das redes bayesianas apontam uma forte relação entre a taxa de fósforo nos aços, a temperatura de recozimento e encharque do forno de galvanneal e o aspecto do material em questão, evidenciando que o defeito era predominante no aspecto Z (denominação usada para peças de aplicação exposta, como teto, capô, portas, dos veículos).

Uma análise mais aprofundada mostra que um dos efeitos do fósforo, é a fragilização do revestimento, resultante da segregação de fósforo e outras impurezas para o contornos de grão da austenita primária. Quando o elemento é segregado para a superfície nos substratos de aços IF, o fósforo ancorado no contorno de grão, tem sua ação de inibição à transformação do revestimento, e este efeito é maior em aços com maior quantidade de fósforo, conforme discutido na revisão bibliográfica, porém esta não é somente a variável que gera o problema e sim, um das diretrizes para a sua geração.⁹

A temperatura de recozimento ficou evidenciada porque nos aços IF, tanto a temperatura de recozimento no forno galvanneal quanto a temperatura de encharque é menor, sendo assim, qualquer imperfeição do substrato ou região com algum elemento causador da inibição facilita a não transformação do substrato. Neste caso, verificamos que quando a temperatura visada do aço IF aumenta de 10°C, o efeito da incidência de defeitos diminuía.

As bobinas de aspecto Z (peças expostas), se mostraram como outra variável forte, nos indicando que ocorria o defeito no processamento do aspecto Z e não ocorria em relação ao aspecto X (peças não expostas), indicando que alguma variável no processo das bobinas de aspecto Z contribuía para a formação do defeito. Verificou-se portanto, que no processo a frio, nenhuma variável de processo sofria alguma alteração entre o processamento de Z e de X, porém, no processamento à quente, verificamos que todas as bobinas de aspecto Z passava pelo processo de escarfigem e nenhuma bobina de aspecto X passava por este processo.

4.8 TESTES EXPERIMENTAIS

Alguns testes experimentais foram feitos para complementar as hipóteses sugeridas pelas redes bayesianas. Os resultados mostram que a não transformação da liga do revestimento ferro zinco na região do defeito não está correlacionada apenas com o processo de decapagem, laminação e galvanização, mas sobretudo depende das taxas de P no substrato e da qualidade do processo de escarificação e laminação a quente.

4.8.1 Análise do defeito com o processo de escarificação e desbaste do laminador a quente.

O processo de escarificação ocorre antes da laminação a quente, onde é um processo manual ou automático de agressão mecânica com aquecimento das placas afim de retirar as impurezas e outras segregações superficiais significativas. Nesse processo, é retirado de 1 cm a 2 cm da camada superficial da placa, geralmente com a aplicação de um maçarico. Nas análises das redes bayesianas, apontou-se o aspecto como uma das variáveis a ser investigada. Aprofundou-se então a investigação, pois 100% das bobinas de aspecto Z eram escarificadas, e, portanto, exploramos qual relação do defeito com a escarificação.

Verificou-se que em Dofasco no Canadá, o mesmo problema de manchas brancas ocorria, e no caso deles, existia uma forte relação do problema com o desgaste dos rolos de trabalho do desbastador do laminador a quente.

Um defeito visível linear brilhante era visto na superfície exposta do revestimento *galvanneal* como uma fina linha brilhante. O defeito ocorre no laminador a quente, mas não é visivelmente e detectável pela inspeção final do laminador a quente. O defeito não pode ser observado no substrato laminado a frio. O defeito é observado visualmente por inspetores na linha de revestimento.

O defeito pode ser aleatoriamente espaçado ao longo do comprimento de uma bobina, ou fora do centro, em faixas ou centradas em torno do eixo da chapa fora de borda. O defeito não é observado nas bordas da bobina.

O tamanho após a laminação a frio é de aproximadamente 0,5 mm de largura e de 10-20 mm de comprimento.

A mancha brilhante linear mais próxima da inspeção pode também parecer como duas linhas curtas (<25 mm), aproximadamente 0,5 mm além de estarem convergindo para um ponto. Esta é parte do defeito que foi laminada.

A análise laboratorial concluiu que este tipo de defeito é uma micro cobertura com uma espessura típica de 5 μm . Sob a cobertura estão incorporadas partículas de óxido de ferro angular com um tamanho típico de 2-5 μm .

O mecanismo responsável por este defeito está relacionado a superfície do rolo desbastador ou do rolo de acabamento da laminação a quente. Duas causas possíveis foram identificadas, mas estas não formam uma lista final de causas:

1) O primeiro motivo é devido a uma superfície do rolo áspero, por meio deste, a superfície da chapa é deixada com picos muito pequenos que são subsequentemente laminados durante o processo de laminação a quente, formando micro coberturas que por sua vez formam escamas devido a chapa estar quente. Medindo entre 2-5 μm , a microcobertura é um substrato revestido com *galvanneal* com óxido de ferro angular encontrado sob a cobertura (determinada através da análise por EDS). O óxido de ferro é de cerca de 1 μm . Estas partículas FeO interferem no processo de difusão, durante a reação e, portanto, a área do defeito é sub-ligada, fazendo parecer mais brilhante com uma mancha nublada circundante.

2) O segundo mecanismo identificado, relaciona-se com uma parada de uma placa ou chapa quente na mordida do rolo do desbastador do laminador de tiras a quente, devido a uma condição de processo não desejada. Os rolos se tornam tensionados pelo calor, resultando em uma densa rede de rachaduras profundas localizadas e micro rachaduras. Durante a laminação subsequente, fendas na área danificada

propagam-se, e eventualmente, causando desprendimento de material. Subseqüentemente, a placa é extrudada para o vazio, em cada passe do rolo áspero, deixando áreas levantadas localmente. Escamas são formadas continuamente sobre a superfície da tira, como uma parte normal do processo de contato da chapa. As áreas levantadas são laminadas, prendendo algumas escamas abaixo da superfície em uma cobertura. Este defeito de cobertura laminada como escamas retidas aparece como um defeito (brilhante) branco linear na bobina revestida, conforme as figura 47 e 48.

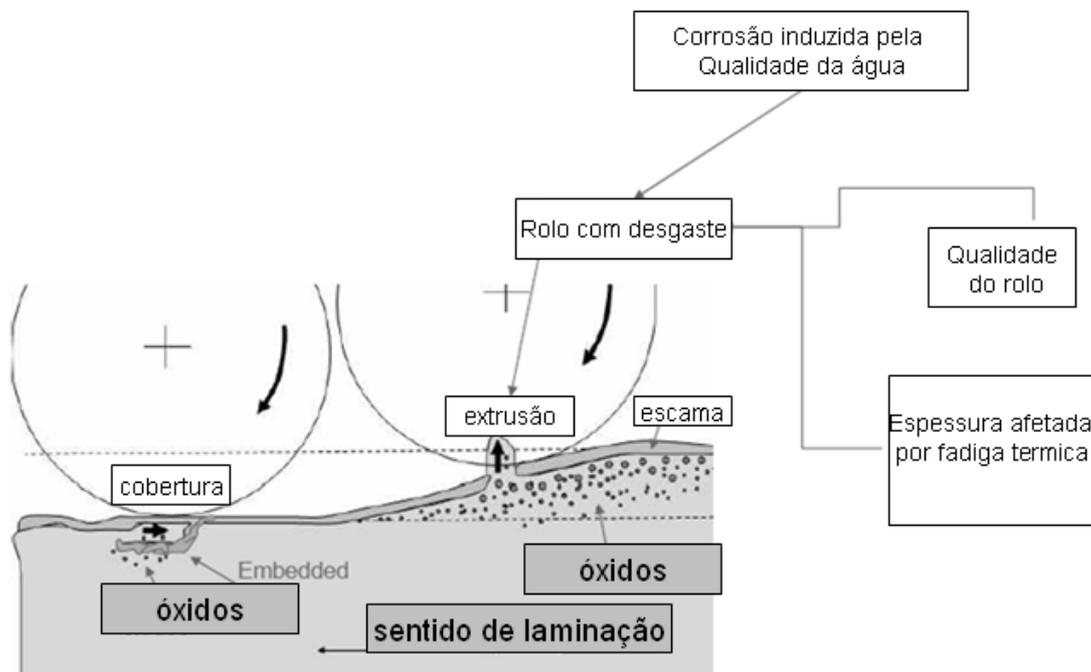


Figura 47. Mecanismo de formação do defeito nos rolos desbastadores.

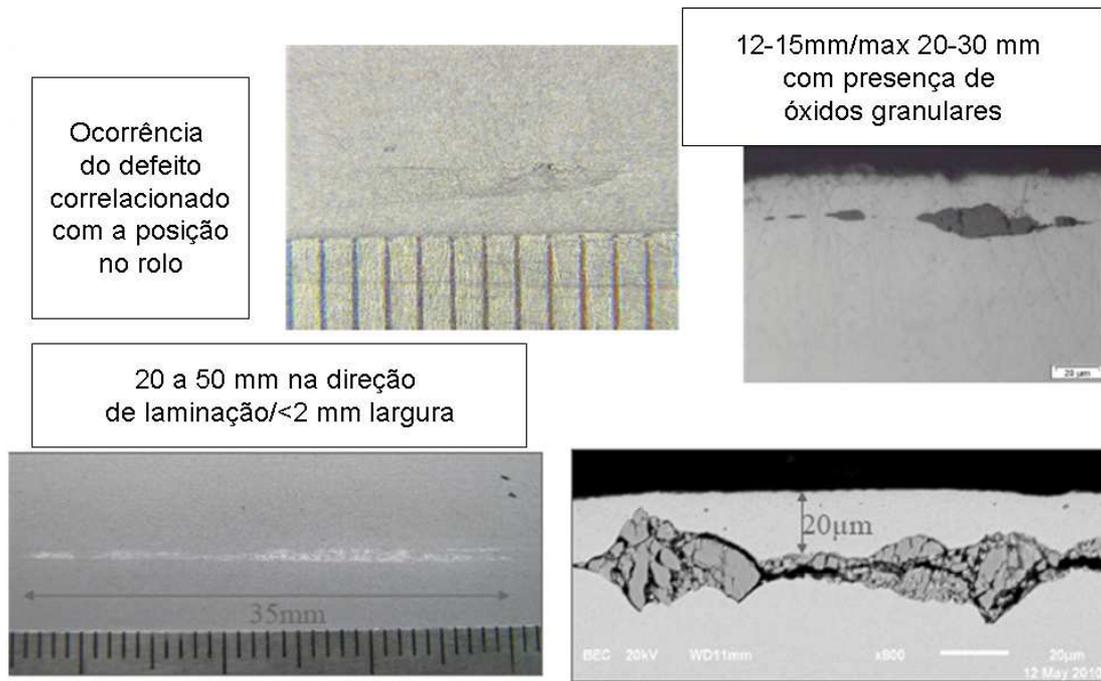


Figura 48. Defeito versus degradação do rolo.

Os parâmetros de controle para minimizar esse defeito são:

- 1- O resfriamento da chapa ou placa na entrada. É importante ter a chapa resfriada na mordida do rolo para minimizar a degradação do rolo.
- 2- O resfriamento do rolo para reduzir a transferência de calor contribuindo para não degradação do mesmo.

Sugere-se também que o processo de escafagem, antes do processo de desbaste, modifica o comportamento dos elementos de liga, devido a placa atingir temperaturas acima de 1.500°C graus, chegando a liquefazer a sua superfície e que o processo de escafagem retire apenas 1 a 2 cm da superfície, deixando resquícios em faixas de elementos segregados ou poluição, onde estas são mais profundas do que 2 cm.

Experimentalmente, tivemos uma prática de 100% de bobinas escafadas em 2009 e gradualmente a porcentagem das bobinas escafadas foram diminuídas no início de 2010, tendo a sua total eliminação no final de 2012. O comportamento de incidência do defeito ocorreu com essa mesma tendência.

4.8.2 Análise do lote de fabricação

Foram identificados 123 lotes que apresentaram o defeito em um total de 1021 analisados. Dos lotes com defeito, a porcentagem variou entre 0,3 a 41,5% de defeito.

4.8.3 Análise do teor de fósforo na BQ e bobina a frio

Foi observado que nas bobinas que continham uma porcentagem maior de fósforo, o defeito mancha branca teve maior incidência.

Foi observado também que após a redução no laminador, às modificações nas quantidades de fósforo foram irrelevantes.

Constata-se também que ocorreu no 2º semestre de 2010 uma mudança no valor máximo de P que era de 0,017%. A partir daí passou a existir faixa de 0,010 a 0,020 com visado de 0,014%, o que é praticado até hoje.

Pode-se ver na tabela 4 a diferença dos teores de fósforo na *full hard* em função da redução do laminador.

Tabela 4. Teor de fósforo na bobina laminada a frio (*Full Hard*)

Material Full Hard	Fósforo (ppm)
Amostra 1 - Redução 80%	4,89
Amostra 1 - Redução 78%	5,42
Amostra 2 - Redução 80%	4,01
Amostra 2 - Redução 78%	4,60

4.8.4 Análise dos defeitos com a decapagem

Um total de 93% das bobinas que tinham o defeito mancha branca (PMAB) na saída da galvanização não teve qualquer defeito semelhante na decapagem. Os outros 7% foram defeito que não tem ligação com o PMAB. (ex: mancha de cilindro-PMCP, passagem de água- PPAE, etc).

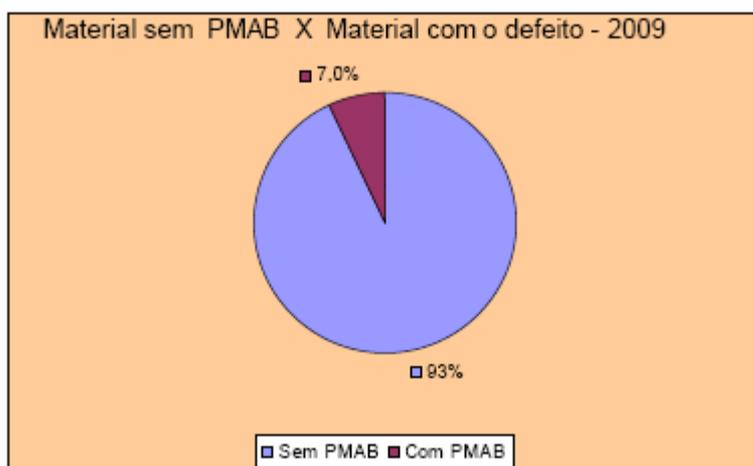


Figura 49. GDOES fora do defeito.

4.8.5 Testes com a Emulsão do Laminador

Foi feito o histórico do defeito considerando a troca da emulsão nos períodos antes e depois da troca e constatado o defeito em quantidades similares, mesmo fora do período dos testes, ou seja, em julho/09 e depois em novembro/09.

Considerando as emulsões diferentes em agosto e setembro, pode-se concluir que a emulsão não alterou o resultado.



Figura 50. Ocorrência de defeitos x Emulsão do Laminador.

A quantidade presente do elemento fósforo no óleo novo é muito pequena, porém a encontrada na emulsão foi muito maior. Sendo, portanto, a emulsão do laminador, considerada como uma fonte de fósforo no processo. Conforme mostra as tabelas 5. e 6.

Tabela 5. Teor de fósforo no óleo novo

Elemento	Amostra do Óleo separado da emulsão coletada dia 19/02/10		Amostra da água separado da emulsão coletada dia 23/02/10	
	Tanque 01	Tanque 02	Tanque 01	Tanque 02
P (ppm)	227,8	235,1	7,825	7,228

Tabela 6. Teor de fósforo na emulsão

Elemento	Meses	Concentração (ppm)
Fósforo	Abril/10	5,76
	Abril/10	5,70
	Maio/10	4,34
	Maio/10	5,67
	Junho/10	5,47
	Junho/10	5,71
	Julho	6,25

4.8.6 Testes com a planicidade da bobina laminada a frio (full hard).

Não existiu uma tendência de o defeito ocorrer nas regiões com maiores ondulações de planicidade na saída do laminador conforme os gráficos da figura 51.

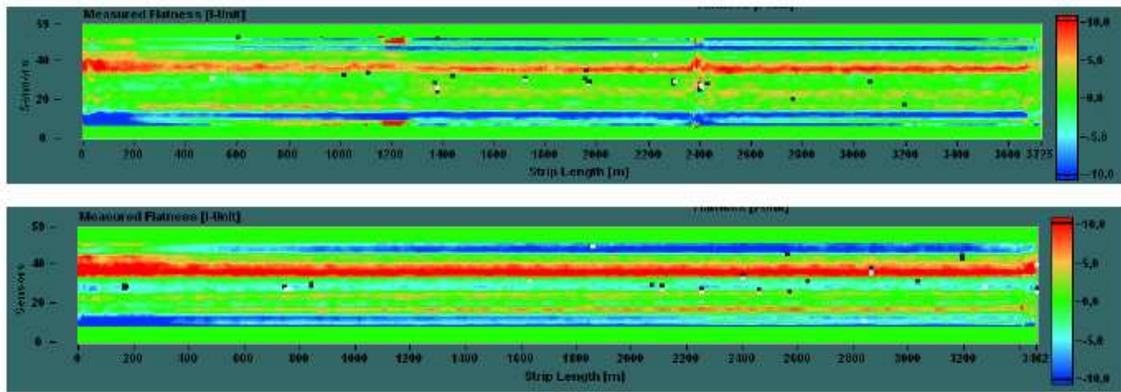


Figura 51. Planicidade no laminador versus defeito.

4.8.7 Testes com o desengraxante

Não se obteve diferenças significativas com a mudança do desengraxante a base de NaOH para o desengraxante a base de KOH nos resultados do defeito. A troca da solução do desengraxe, de acordo com a tabela 5, ambos apresentaram uma eficiência de limpeza muito semelhante. No entanto, foi encontrado um valor em ppm de fósforo maior na solução desengraxante do VR6390.O que também indica o processo de desengraxe como outra fonte de fósforo além da emulsão do laminador.

Tabela 7. Teor de fósforo no desengraxante

VR 6390 Simulação 1	Solução 18g/L c/ Tensoativo	Amostra Redução 80%	Amostra Redução 78%	Solução Redução 80%	Solução Redução 78%	Resíduo Redução 80%	Resíduo Redução 78%
	Fósforo (ppm)	175,85	4,89	5,42	182,52	183,89	5,93
Ridoline Simulação 1	Solução 18g/L c/ Tensoativo	Amostra Redução 80%	Amostra Redução 78%	Solução Redução 80%	Solução Redução 78%	Resíduo Redução 80%	Resíduo Redução 78%
	Fósforo (ppm)	0,07	4,89	5,42	0,11	0,06	6,13
VR 6390 Simulação 2	Solução 18g/L c/ Tensoativo	Amostra Redução 80%	Amostra Redução 78%	Solução Redução 80%	Solução Redução 78%	Resíduo Redução 80%	Resíduo Redução 78%
	Fósforo (ppm)	175,85	4,01	4,5	168,05	176,61	3,89
Ridoline Simulação 2	Solução 18g/L c/ Tensoativo	Amostra Redução 80%	Amostra Redução 78%	Solução Redução 80%	Solução Redução 78%	Resíduo Redução 80%	Resíduo Redução 78%
	Fósforo (ppm)	0,07	4,01	4,5	0,1	0,12	4,36

O resultado da troca dos eletrodos foi que a incidência do defeito diminuiu após o reestabelecimento das placas dos eletrodos, melhorando a eficiência do desengraxe em outubro de 2009.

Isso indica que a presença de imperfeições no substrato por razão de fendas ou vales ou por razões de contaminação da superfície seja por oxidação seletiva de alguns elementos, seja por segregação de outros elementos como o P no substrato, pode acelerar a geração do defeito agravado pela má condição da eficiência do desengraxe.



Figura 52. Eletrodo novo.



Figura 53. Eletrodo com desgaste.

Sobre as trocas dos banhos do desengraxe, pode-se ver na figura 54 que mesmo trocando as soluções mensalmente, o volume de material com defeito não variou em função dessa troca. Após esse período de análises retornou-se a troca da solução trimestralmente.

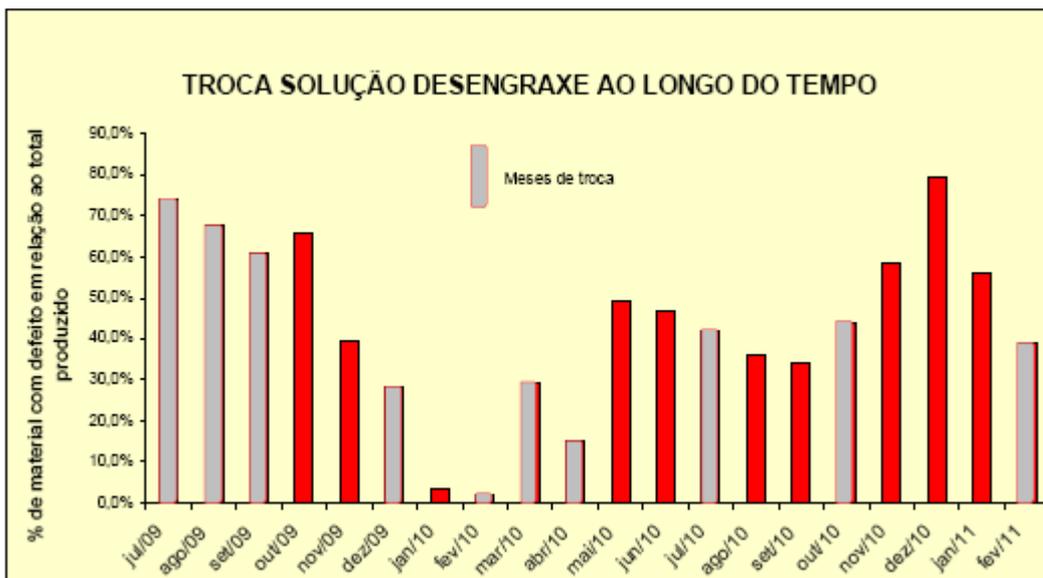


Figura 54. Troca de solução do desengraxe ao longo do tempo.

5. CONCLUSÕES

De acordo com a literatura concluímos que os precipitados de Ti segregam para as regiões distantes dos limites dos grãos de ferrita, por conseguinte, esses compostos são responsáveis pela "limpeza" das fronteiras de grão de ferrita e aceleram ainda mais a difusão ferro zinco.¹

Por outro lado, precipitados de Nb, segregam para os contornos dos grãos de ferrita. Assim, os compostos de Nb ficam no caminho da interdifusão Fe-Zn ao longo das fronteiras de grão.¹

Conclui-se que existe uma correlação da formação de defeitos como imperfeições ou crateras, com o defeito manchas brancas em aços estabilizados em Ti, pois os aços estabilizados em Ti são mais reativos a difusão ferro e zinco e também mais propensos a formação de crateras e manchas brancas pois a reatividade do substrato de aço é bastante elevada, ou seja, a alta interdifusão faz com que o Zn líquido seja drenado para as explosões formadas no substrato do aço com revestimento GA, criando assim as estrias, que são aglomerados de crateras no topo dos revestimentos de GA ou qualquer segregação de elemento de liga como o fósforo, o silício e o manganês, como oxidação seletiva ou precipitado desacelera a difusão ferro zinco formando assim uma má transformação, ou seja, as manchas brancas.¹

Viu-se nas discussões, que o teor de fósforo e seu efeito no contorno de grão de ferrita, contribui para o retardo da difusão ferro zinco e portanto, como elemento segregado no contorno de grão, pode inibir a transformação do revestimento e gerar a formação do defeito. E a formação do defeito mancha branca devido a má transformação do revestimento pela presença de fósforo ou outros elementos de liga como o silício e o manganês, pode acontecer, ou por contaminação da chapa antes da galvanização com estes elementos, ou por uma oxidação seletiva destes elementos no substrato.

Existem elementos inibidores (como P, Si e Mn) da transformação ferro zinco no substrato do aço IF conforme as caracterizações do MEV e EDS. Estes elementos

podem ter surgido de contaminação da chapa antes da galvanização ou por agressão ao substrato e oxidação seletiva destes elementos no contorno de grão de ferrita.

Observou-se que a emulsão do laminador e o desengraxante do processo de galvanização são fontes de fósforo.

E que todos os testes feitos nas linhas de decapagem , laminação e galvanização isoladamente, não constituíram os resultados para a eliminação do defeito.

Constatou-se uma melhora significativa na formação do defeito mancha branca depois da melhoria na eficiência do desengraxe, eliminando a hipótese de poluição da chapa antes do banho, pois o defeito, mesmo após a melhoria não foi eliminado.

Observou-se que após a eliminação da escarfagem antes do processo de desbaste e consequente laminação a quente, associado à redução do limite máximo do teor de fósforo nas BQ's , reduziu o defeito consideravelmente até a sua extinção .

Existe a tendência de obtermos o defeito quando a energia dada pelo forno de indução à chapa ,é reduzida, com a redução da temperatura, ou seja, a temperatura agrava o problema , quando temos o substrato comprometido.

Como se eliminou a hipótese de poluição da chapa no processo de laminação e galvanização com os testes de troca de emulsão, troca de desengraxante e aumento de eficiência da limpeza, e como encontramos elementos inibidores como o Si, o P, e o Mn nas caracterizações, sugere-se que o defeito tenha sido gerado como a combinação do teor alto de fósforo nas BQ's , e a mudança de comportamento dos elementos de liga segregados a superfície devido a escarfagem associado ao estado de qualidade da superfície do rolo de trabalho do desbastador.

Nota-se que o problema é agravado quando temos baixa temperatura no processo de recozimento galvanneal e quando temos baixa eficiência de limpeza do desengraxe.

Depois das ações de redução do limite máximo do teor de fósforo para 0,014, e da extinção do processo de escarfagem, associado ao aumento da eficiência do

desengraxe e aumento da temperatura de galvanneal, eliminou-se nas instalações da AMV, o defeito chamado de mancha branca, o qual provocou distúrbios em clientes como Toyota, Honda e GM.

6. AGRADECIMENTOS

Nós apenas gostaríamos de agradecer a todos aqueles que de forma direta e indireta contribuíram para esta pesquisa, bem como aqueles que participaram dos testes e análises para se chegar aos resultados, como os centros de pesquisa de ArcelorMittal Chicago e ArcelorMittal Mezières na França. Um agradecimento especial aos laboratórios da AM Vega e aos supervisores das linhas de galvanização. E também, aos professores da UFMG e os patrocinadores desta pesquisa, representantes da ArcelorMittal.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bhattacharya, D. and Cheng, C. *Mechanism of the Effect of Nb on the Galvannealing Behavior of IF Steels*. Proceedings of the 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'04), pp. 509-516, Chicago, 2004
2. Jordan, C. E. and Marder, A. R. *Effect of Substrate Grain Size on Iron-Zinc Reaction Kinetics during Hot-Dip Galvanizing*. Metallurgical and Materials Transactions A, volume 28A, December 1997, pp. 2683-2694, 1997
3. Osman, T. M. and Garcia, I. *Niobium-Bearing Interstitial-Free Steels: Processing, Structure and Properties*. Pittsburgh, USA: Basic Metals Processing, Research Institute, 1998
4. Feliu, S. and Perez-Revenga, M. L. *Effect of the Presence of Alloying Elements in Interstitial-Free and Low-Carbon Steels on their Surface Composition after Annealing in Reducing Atmospheres (Dew Point = -30^oC)*. Madrid, Spain: CENIM (CSIC), 2003
5. Edwards, C.A.; Phillips, D. L.; Jones, H. N.; *The Influence of Some Special Elements Upon the Strain-Ageing and Yield-Point Characteristics of Low-Carbon Steels*. J. Iron and Steel Institute, 142, pp. 199-236. 1940.
6. Codd, I.; Petch, N.J. *Dislocation-Locking by Carbon, Nitrogen and Boron in α -Iron*. Phil. Mag. 5, pp. 30-42. 1960
7. Hook, R.E. *The Effect of Quench-Ageing on Inhomogeneous Yielding of Steels with Very Low Interstitial Solute Content*. Metallurgical Transactions, pp. 85-92. 1970.

8. Marder, A. R. *The Metallurgy of Zinc-Coated Steel*. Progress in Materials Science 45 (2000) pp. 191-271, 2000
9. Lin, C. S. and 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, volume 25B, October 1994, pp. 721-729, 1994
10. Baril, E. and L'Esperance, G. *Studies of the Morphology of the Al-Rich Interfacial Layer Formed During the Hot Dip Galvanizing of Steel Sheet*. Metallurgical and Materials Transactions A, volume 30A, March 1999, pp. 681-695, 1999
11. Parks, W. H.; Haggerty, C. S. and Rock, T. R. *Ferritic Rolling of Interstitial-Free Steel*. Iron and Steel Engineer, October 1997, pp. 35-36, 1997
12. van der Heiden, A.; Burghardt, A. J. C.; van Koesveld, W.; van Perlstein, E. B. and Spanjers, M. G. J. *Galvanneal Microstructure and Anti-Powdering Process Windows*. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, pp. 251-263, 1993
13. McDevitt, E. T. and Meshii, M. *Microstructural Evolution During Galvannealing. Part II: Formation and Growth of the Fe-Zn Intermetallic Compounds*. Proceedings of the 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98), Chiba, Japan, The Iron and Steel Institute of Japan, 1998
14. McDevitt, E. T.; Morimoto, Y. and Meshii, M. *Microstructural Evolution During Galvannealing. Part 1: Formation and Breakdown of the Fe-Al Inhibition Layer*. Chiba, Japan: The 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98). The Iron and Steel Institute of Japan, 1998
15. McDevitt, E. T.; Pelayo, L; Morimoto, Y. and Meshii, M. *Investigation of the Fe-Al Inhibition Layer Formed During Hot-Dip Galvannealing*. 39th MWSP Conference Proceedings, ISS, vol. XXXV, pp. 127-135, 1998

16. Dionne, S.; Charest, M.; Botton, G. and Goodwin, F. *Influence of Substrate Characteristics on the Inhibition Layer Breakdown and Galvannealing Kinetics*. 44th MWSP Conference Proceedings, vol. XV, pp. 405-415, 2002
17. Jordan, C. E. and Marder, A. R. *Alloy Layer Growth During Hot-Dip Galvanizing at 450°C*. Proceedings of The 5th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'95), pp. 319-325, Chicago, USA, 1995.
18. McDevitt, E. T.; Morimoto, Y. and Meshii, M. *Microstructural Characterization of the Fe-Al Inhibition Layer on Commercial Hot-Dip Galvanized IF Steel*. 39th MWSP Conference Proceedings, ISS, vol. XXXV, pp. 215-223, 1998
19. O'Dell, S. P.; Charles, J. and Randle, V. *The Formation of Craters Within the Galvanneal Coating and their Effects on Processing Properties*. 44th MWSP Conference Proceedings, vol. XL, pp. 1299-1307, 2002
20. Lee, H. J. and Kim, J. S. *Effect of Ni Addition in Zn Bath on Formation of Inhibition Layer During Galvannealing of Hot-Dip Galvanized Sheet Steels*. Journal of Materials Science Letters 20, pp. 955-957, 2001
21. McDermid, J. R.; Baril, E. and Thompson, W. T. *Fe Solubility in the Zn-Al-Fe System for Use in Continuous Galvanizing and Galvannealing*. Hamilton, ON, Canada: Department of Mechanical Engineering, McMaster University, 1999
22. Miyasaka, A. and Matsumura, K. *Influence of Alloying Elements in Steel on Galvannealing Behavior of Interstitial-Free (IF) Steels*. Proceedings of The 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98), pp. 186-189, Chiba, Japan, The Iron and Steel Institute of Japan, 1998.
23. Jordan, C. E.; Zuhr, R. and Marder, A. R. *Effect of Phosphorus Surface Segregation on Iron-Zinc Reaction Kinetics during Hot-Dip Galvanizing*. Metallurgical and Materials Transactions A, volume 28A, December 1997, pp. 2695-2703, 1997

24. Perrot, P; Tissier, J. C. and Dauphin, J. Y. *Stable and Metastable Equilibria in the Fe-Zn-Al System at 450⁰C*. Villeneuve d'Ascq, Cedex, France: Laboratoire de Metallurgie Physique, Universite de Lille, 1992
25. Shindo, Y. *Effect of Different Alloying Elements in Steel on Galvanneal Coating Formation*. Ispat Inland Research and Development, 1999
26. Maschek, W.; Hayes, S. P. and Marder, A. R. *Cross Sectional Studies of Zinc Iron Phase Growth in an Environmental Scanning Electron Microscope*. Proceedings of The 5th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'95), Chicago, USA, 1995.
27. Zhong, W.; Ng, H. F. and James, J. M. *Correlation Between Adhesion Properties and the Interfacial Bonding Strength of Galvanneal Coatings*. Proceedings of the 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98), Chiba, Japan, The Iron and Steel Institute of Japan, 1998
28. Angeli, G.; Deinhammer, H.; Faderl, J.; Angeli, J.; Papst, I. and Wolpers, M. *Distribution and Composition of Surface Oxides on High Strength IF-Steels after Recrystallization Annealing*. 44th MWSP Conference Proceedings, vol. XL, pp. 825-832, 2002
29. Feliu, S.; Perez-Revenga, M. L. and Barranco, V. *Persistence of Superficial Contamination of Rolled Steel during Successive Treatments up to the Formation of a Galvanneal Coating*. Metallurgical and Materials Transactions A, volume 35A, July 2004, pp. 2185-2187, 2004
30. Faderl, J.; Strutzenberger, J. and Fischer, W. *Galvannealed Steel Sheet: 10 Years of Experience on Product and Process Improvement*. Linz, Austria: Voest Alpine Stahl, 2000
31. van Koesveld, W.; Lamberigts, A.; van der Heiden, A. and Bordignon, L. *Coating Microstructure Assessment and Control for Advanced Product Properties of*

Galvannealed IF Steels. Proceedings of the 3rd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'95), pp. 343-354, 1995

32. Hashiguchi, K.; Yasuda, A.; Hanazawa, T; Ohori, M. and Ichida, T. *Galvannealed Sheet Steel with Excellent Press Formability*. La Revue de Métallurgie – CIT, Mars 1990, pp. 277-283, 1990

33. Miner, R. E. and Butler, J. F. *Comparison of Product Characteristics of Electrogalvanized and Galvannealed for Exposed Automotive Applications*. Proceedings of The 5th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'95), pp. 407-412, Chicago, USA, 1995.

34. Elias, C. N.; Alcala-Vela, J. and Maestri, C. *Microstructural Analysis of Galvannealed Coating by Grazing-Incidence X-Ray Diffraction*. Volta Redonda, RJ, Brazil: Escola de Engenharia Metalúrgica de Volta Redonda,2001

35. Ebrill, N.; Durandet, Y. and Strezov, L. *Dynamic Wetting and its Influence on Interfacial Resistance during Hot Dip Galvanizing*. Shortland, Australia: BHP Minerals Technology,1995

36. Zhong, W.; Ng, H. F. and Ichikawa, M. *Effect of Coating Characteristics on Powdering Performance of Galvanneal Coatings*. Proceedings of the International Symposium held at the TMS Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1998

37. Wilmotte, S.; Fischbach, J. P. and Hardy, Y. *Control of the Galvannealing Process*. CRM-Belgium, SEGAL-Belgium,2004

38. Lamberigts, M.; Beguin, M.; Dubois, M.; van der Heiden, A. and Verhoeven, G. *Kinetics of Fe-Zn Reactions During Galvannealing*. CRM, Segal, Cockerill Sambre, Hoogovens Groep B.V, N. V. Sidmar. Belgium. The Netherlands

39. Divinski, S. V.; Geise, J.; Rabkin, E. and Herzig, Chr. *Grain Boundary Self-Diffusion in α -Iron of Different Purity: Effect of Dislocation Enhanced Diffusion*. Z. Metallkd. 95 (2004) 10, pp. 945-952, 2004
40. Faderl, J.; Pimminger, M. and Schönberger, L. *Influence of Steel Grade and Surface Topography on the Galvanneal Reaction*. Voest-Alpine Stahl Linz GmbH
41. Drillet, P.; Dulcy, C.; Pazsko, F.; Mangelinck, D.; Gas, P.; Clugnet, G.; Bergman, C. and Vaughan, G. *Real Time Synchrotron Analysis of the Initial Stages of the Galvanization Process in Al Containing Zn Baths*. La Revue de Métallurgie-CIT, Janvier 2005, pp. 75-78
42. Rege, J. S.; Hua, M.; Garcia, C. I. and DeArdo, A. J. *The Segregation Behavior of Phosphorus in Ti and Ti + Nb Stabilized Interstitial-Free Steels*. ISIJ International, vol. 40 (2000), no. 2, pp. 191-199, 2000
43. Nassar, A.; Vipond, R. and Mintz, B. *Influence of Intercritical Annealing on Strength and Impact Behavior of Niobium Containing Steels*. Materials Science and Technology, August 1991, vol. 7, pp. 699-706, 1991
44. Alaoua, D.; Larere, A.; Lartigue, S. and Priester, L. *Interfacial Segregation in Ultra-Low Carbon Steels*. Materials Science Forum vol. 126-128 (1993), pp. 185-188, 1993
45. Olefjord, I.; Leijon, W. and Jelvestam, U. *Selective Surface Oxidation During Annealing of Steels Sheets in H_2/N_2* . Applications of Surface Science 6 (1980) pp. 241-255, 1980
46. Alaoua, D.; Lartigue, S.; Larere, A. and Priester, L. *Precipitation and Surface Segregation in Low Carbon Steels*. Materials Science and Engineering, A189 (1994), pp. 155- 163, 1994

47. Hua, M.; Garcia, C. I. and DeArdo, A. J. *Precipitation Behavior in Ultra-Low-Carbon Steels Containing Titanium and Niobium*. Metallurgical and Materials Transactions A, volume 28A, September 1997, pp. 1769-1780, 1997
48. Angeli, G.; Deinhammer, H.; Faderl, J.; Angeli, J.; Papst, I. and Wolpers, M. *Distribution and Composition of Surface Oxides on High Strength IF-Steels after Recrystallization Annealing*. 44th MWSP Conference Proceedings, vol. XL, pp. 825-832, 2002
49. Jordan, C. E. and Marder, A. R. *Fe-Zn Phase Formation in Interstitial-Free Steels Hot-Dip Galvanized at 450 °C*. Journal of Materials Science 32 (1997), pp. 5593-5602, 1997
50. Feliu Jr., S. and Pérez-Reventa, M. L. *Correlation between the Surface Chemistry of Annealed IF Steels and the Growth of a Galvanneal Coating*. Acta Materialia, March 2005
51. Guttman, M. *Diffusive Phase Transformations in Hot Dip Galvanizing*. Materials Science Forum vols. 155-156 (1994), pp. 527-548, 1994
52. Fujibayashi, N.; Kyono, K.; Kato, C. and Morito, N. *Influence of Carbide-Forming-Elements in Substrate Steels on Galvannealing Behavior*. Proceedings of the 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98), Chiba, Japan, The Iron and Steel Institute of Japan, 1998
53. Cheng, C. *Galvannealing Behavior and Coating Performance of Ti-Nb and Nb-Ti-IF Steels*. 42nd MWSP Conference Proceedings, ISS, vol. XXXVIII, pp. 255-263, 2000
54. Shindo, Y. *Influence of Precipitates in IF Steel on Galvanneal Coatings Structure*. 42nd MWSP Conference Proceedings, ISS, vol. XXXVIII, pp. 265-276, 2000
55. Miner, R. E. and Butler, J. F. and Dunbar, F. C. *Comparison of Product Characteristics of Electrogalvanized and Galvannealed for Exposed Automotive*

Applications. Proceedings of the 3rd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'95), pp. 407-412, 1995

56. Jordan, C. E. and Marder, A. R. *Inhibition Layer Breakdown and Outburst Fe-Zn Alloy*. Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance, pp. 115-126, 1998

57. DeArdo, A. J. *Physical Metallurgy of Interstitial-Free Steels: Precipitates and Solutes*. IF Steels 2000 Proceedings, ISS-AIME, pp. 125-136, 2000

58. Kino, N.; Yamada, M.; Tokunaga, Y. and Tsuchiya, H. *Production of Nb-Ti-added Ultra-Low-Carbon Steel for Galvannealed Application*. Metallurgy of Vacuum Degassed Steel Products, pp. 197-213, 1990

59. Tither, G.; Garcia, C. I.; Hua, M. and DeArdo, A. J. *Precipitation Behavior and Solute Effects in Interstitial-Free Steels*. Physical Metallurgy of IF Steels, ISIJ, pp. 292-322, 1994

60. Puente, J. M.; Alonso, F.; Andrés, L. and Prado, M. *Influence of an Adequate Surface Conditioning on the Final Characteristics of GI for Exposed Panels Use on Automotive Sector*. Proceedings of the 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels (GALVATECH'04), pp. 457-463, Chicago, 2004

61. Chen, T. R.; Hua, M.; Garcia, C. I. And DeArdo, A. J. *Role of Niobium on the Segregation Behavior of Phosphorus and Manganese in High Strength IF Sheet Steels for Automotive Use*. Developments in Sheet Products for Automotive Applications, Materials Science & Technology 2005, pp. 163-171, 2005

62. Grabke, H. J.; Leroy, V. and Viehhaus, H. *Segregation on the Surface of Steels in Heat Treatment and Oxidation*. ISIJ International, vol. 35 (1995), no. 2, pp. 95-113, 1995

63. Leprêtre, Y.; Mataigne, J. M.; Guttman, M. and Philibert, J. *Reactive Interdiffusion in the Fe-Al-Zn System: Reaction Mechanisms during Hot-Dip Galvanizing*. Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance, pp. 95-106, 1998
64. Misra, R. D. K. *Temperature-Time Dependence of Grain Boundary Segregation of Phosphorus in Interstitial-Free Steels*. Journal of Materials Science Letters 21, pp. 1275-1279, 2002
65. Tang, N. Y. *Thermodynamics and Kinetics of Alloy Formation in Galvanized Coatings*. Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance, pp. 3-11, 1998
66. Giorgi, M. L. and Guillot, J. B. *Modeling of the Kinetics of Galvanizing Reactions*. Proceedings of the 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'04), pp. 703-711, Chicago, 2004
67. Leroy, V. *Surface Reaction of Steels in Batch Annealing: Relation with Residual Carbon Contamination and Partial Selective Oxidation*. 1st Internal Conference HICON-H₂. Linz, 1992.
68. Wagner, C. *Elektrochemie*, 63 (1959), 772.
69. Birks, N. and Meier, G. H. *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*. Edward Arnold Publishers. London, 1983.
70. Kaushik, P; Kruse, D.; Ozgu, M. *Assessment of Castability Issues in Interstitial Free Steels*. La Revue de Metallurgie - CIT, Février 2008, pp. 92 – 101.
71. Bordignon, L.; Vanden Eynde, X. *Zinc Wetting During Hot Dip Galvanizing*. La Revue de Métallurgie-CIT, Juin 2007, pp. 300 – 307.

72. Mizui, N. *Precipitation Control and Related Mechanical Property in Ultra-Low Carbon Sheet Steels*. International Symposium on Modern LC and ULC Sheet Steels for Cold Forming: Processing and Properties. Vol. 1, pp. 169-178. Aachen, 1998.
73. PEARL, J., *Causality: Model Reasoning and Inference*, Cambridge University Press, New York, 2000.
74. SPIRITES, P., GLYMOUR, C. and SCHEINES, R., *Causation, Prediction, and Search*, New York, N.Y.: Springer-Verlag. 2nd Edition, MIT Press (2001).
75. BARBER, D., *Bayesian Reasoning and Machine Learning*. Cambridge University Press, 2011.
76. HULST, J., *Modeling Physiological Processes with Dynamic Bayesian Networks*, PhD Thesis, Delft University of Technology, Netherland, 2006.