

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MINAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“EFEITO DO SUBSTRATO DOS AÇOS *IF*
NAS PROPRIEDADES DO REVESTIMENTO
GALVANNEALED”**

Autor: Fabiano Augusto Vallim Fonseca

Orientador: Prof. Dr. Vicente Buono

Outubro de 2006

Efeito do Substrato dos Aços *IF* nas Propriedades do Revestimento

Galvannealed

Dissertação de Mestrado Apresentada ao Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas

Gerais

Autor: Fabiano Augusto Vallim Fonseca

Orientador: Prof. Dr. Vicente Buono

Área de concentração: Metalurgia Física

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2006

RESUMO

O revestimento “galvannealed” é o resultado de um tratamento térmico adicional ao revestimento galvanizado, em altas temperaturas suficientes para causar a interdifusão dos átomos de Zn e Fe. Durante o início do processo de formação de fases Fe-Zn há uma competição para nucleação e crescimento das fases mais ricas de ferro que consomem as mais ricas em Zn. A principal característica do processo de “galvannealing” é uma integração com as unidades produtivas anteriores a ele, pois, em muitos casos, essas são as principais fontes de influência sobre o produto “galvannealed”. Neste trabalho, o estudo do processo de “galvannealing”, em substratos de aço ultra baixo carbono com três tipos de composição química diferentes, foram realizados. O banho de galvanização continha cerca de 0,12% (em massa) de alumínio e foi operado a 470°C. A faixa dos tratamentos de “galvannealing” foi de 470°C a 570°C, com intervalos de 50°C. As principais técnicas experimentais empregadas foram microscopia eletrônica, difração de Raios-X e determinação da massa de ferro no revestimento. A discussão dos resultados considerou vários aspectos relacionados ao processo de “galvannealing”, janela de processamento e composição química do substrato para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos no processo. Como conclusão, verificou-se que para os parâmetros de processo empregados, o efeito da composição química do substrato sobre a cinética de enriquecimento de ferro foi significativo.

ABSTRACT

The galvanized material results from an additional annealing of the galvanized material at high temperatures enough to provide zinc and iron interdiffusion. During the beginning of the process, there is a competition between the phases to nucleate and grow. Later, the richer phases in iron grows at the expenses of the richer phases in zinc. In the process, temperature and time are the main variables, although other variables causes significant modifications on the final product. The main feature of the galvannealing process is the integration with previous processing units because they are responsible for the main sources of influence on the galvanized product. In the present work, the study of the galvannealing process on ultra low carbon steel substrates containing three levels of chemical composition was carried out. The galvanizing bath about 0,12% Al and operated at 470°C. The galvannealing temperature range was between 470°C and 570°C in steps of 50°C. The main experimental techniques used, were the scanning electron microscopy, X-ray diffraction and iron coated weight. The discussion of the results focus on several aspects related to the galvannealing process, process window and the substrate chemistry. As a conclusion, it was found that the process parameters in the studied substrate did significantly affect the galvannealing alloying kinetics for the process conditions and substrate chemistries studied.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS.....	3
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 – AÇOS “INTERSTITIAL FREE” (IF).....	4
3.1.1 – <i>Elementos de liga no substrato dos aços IF.....</i>	4
3.1.2 – <i>Características Básicas e Aplicação.....</i>	5
3.2 – REVESTIMENTO “GALVANNEALED” - GA	6
3.2.1 – <i>Processo Contínuo de Galvanização por Imersão a Quente (CGL).....</i>	9
3.3 – MICROESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS DO REVESTIMENTO “GALVANNEALED”	10
3.3.1 – <i>Morfologia das Fases Intermetálicas do “Galvannealed”.....</i>	12
3.3.2 – <i>Morfologia Superficial das Fases Intermetálicas do “Galvannealed”</i>	14
3.4 – COMPORTAMENTO MECÂNICO DO REVESTIMENTO “GALVANNEALED”	15
3.4.1 – <i>Tipos de Falhas do Revestimento “Galvannealed”.....</i>	16
3.4.2 – <i>“Powdering”.....</i>	17
3.4.2.1 – <i>Efeito da Microestrutura do Revestimento sobre a ocorrência de “Powdering”</i>	18
3.4.2.2 – <i>Efeito da Camada Interfacial (δ) sobre o “Powdering”</i>	20
3.4.2.3 – <i>Efeito do Teor de Ferro do Revestimento no “Powdering”.....</i>	23
3.4.2.4 – <i>Efeito do tempo e da temperatura de “galvannealing” no “Powdering”.....</i>	24
3.4.2.5 – <i>Efeito do Teor de Al no Pote de Zinco na Ocorrência de “Powdering”</i>	26
3.5 – CINÉTICA DE FORMAÇÃO DAS FASES ZINCO-FERRO	27
3.5.1 – <i>Cinética de Enriquecimento de Fe</i>	30
3.5.2 – <i>Cinética de Crescimento da Camada Interfacial.....</i>	31
3.5.3 – <i>Modelos Cinéticos Propostos para a Formação das Fases Fe-Zn.....</i>	33
3.5.3.1 – <i>Modelo Fenomenológico de Jordan e Marder.....</i>	34
3.5.3.2 – <i>Modelo Fenomenológico de Simard, L’Esperance e L’Écuyer</i>	36
3.5.3.3 – <i>Modelo Fenomenológico de Rios</i>	38
3.6 – INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE O REVESTIMENTO “GALVANNEALED” 41	
3.6.1 – <i>Efeito da Adição de Alumínio no Banho de Zinco.....</i>	41
3.6.2 – <i>Efeito do Teor de Ferro no Pote de Zinco.....</i>	50
3.6.3 – <i>Efeito da Temperatura de Entrada do Aço no Pote de Zinco.....</i>	50

3.6.4 – Efeito da Temperatura e Tempo de “Galvannealing”.....	51
3.6.5 – Efeito da Temperatura do Pote de Zinco.....	52
3.6.5 – Efeito da Espessura do Revestimento.....	52
3.7 – INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO SOBRE O REVESTIMENTO “GALVANNEALED”.....	53
3.7.1 – Efeito do Substrato na Formação do Revestimento “Galvannealed”.....	53
3.7.2 – Efeito do Substrato na Formação da Camada de Inibição do Revestimento “Galvannealed”.....	55
4 – METODOLOGIA.....	60
4.1 – ANÁLISE QUÍMICA DO SUBSTRATO.....	61
4.2 – ANÁLISE DO REVESTIMENTO.....	61
4.2.1 – Determinação da Massa e Composição Química.....	62
4.3 – DETERMINAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS.....	62
4.4 – ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X DE BAIXO ÂNGULO.....	62
4.5 – AVALIAÇÃO DA ADERÊNCIA DE REVESTIMENTO.....	63
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO E DO REVESTIMENTO GALVANIZADO.....	64
5.1.1 – Composição Química do Substrato.....	64
5.1.2 – Massa e Composição Química do Revestimento de Zn.....	64
5.2 – CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO APÓS O TRATAMENTO DE “GALVANNEALING”.....	65
5.2.1 – Massa do Revestimento de Zn-Fe.....	65
5.2.2 – Teor de Ferro no Revestimento de Zn-Fe.....	66
5.2.3 – Índice de “Powdering”.....	68
5.2.4 – Determinação das Fases por Difração de Raio-X de Baixo Ângulo.....	72
5.2.4.1 – Quantidade Relativa de Fase Γ	73
5.2.4.2 – Quantidade Relativa da Fase δ	78
5.2.4.3 – Quantidade Relativa da Fase ζ	81
5.3 – EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DO REVESTIMENTO “GALVANNEALED”.....	83
5.4 – CINÉTICA ISOTÉRMICA DE ENRIQUECIMENTO DE FERRO NO REVESTIMENTO.....	88
5.4.1 – Cinética Isotérmica de Enriquecimento de Ferro – Equação Tipo Arrhenius.....	88
5.4.2 – Cinética Isotérmica de Enriquecimento de Ferro – Equação de Rios.....	90
5.5 – DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ADEQUADAS DE TRATAMENTO TÉRMICO PARA OBTENÇÃO DO REVESTIMENTO “GALVANNEALED” SOBRE AÇOS IF (JANELA DE PROCESSAMENTO).....	92

6 – CONCLUSÕES.....	96
7 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	97
8 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	98
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

LISTA DE SÍMBOLOS

MO	= Microscopia Ótica
MEV/EDS	= Microscopia Eletrônica de Varredura/ “Energy Dispersive Spectroscopy - Microanálise por energia dispersiva
MET	= Microscopia Eletrônica de Transmissão
CGL	= “Continuous Galvanizing Line” – Linha contínua de galvanização por imersão a quente
ELC	= “Extra Low Carbon” – Aço extra baixo carbono (< 0,02%C)
EDDQ	= “Extra Deep Drawing Quality” – Aço de grau de estampagem extra Profunda
EG	= Aço eletro galvanizado
GA	= Aço galvanizado a quente com tratamento térmico – “Galvannealed”
GI	= Aço galvanizado a quente com zinco-puro – cristais de zinco minimizados
IF	= Aço “Interstitial Free” – Livre de intersticiais (< 0,005%C)
IF-Ti	= Aço “Interstitial Free” – Livre de intersticiais, estabilizado ao Ti
IF-Nb	= Aço “Interstitial Free” – Livre de intersticiais, estabilizado ao Nb
IF-Nb+Ti	= Aço “Interstitial Free” – Livre de intersticiais, estabilizado ao Nb e Ti
IF-P	= Aço “Interstitial Free” – Livre de intersticiais, refosforado (adição de P)
IF-HSS	= Aço “Interstitial Free - High Strength Steel” – Livre de intersticiais, de alta resistência
IF-BH	= Aço “Interstitial Free - Bake Hardenable” – Livre de intersticiais, endurecido durante a cura da pintura de peças conformadas
IGD	= Gerência do centro de pesquisa e desenvolvimento da Usiminas
IME	= Gerência de laboratórios e ensaios de liberação da Usiminas
LE	= Limite de escoamento (em MPa)
LR	= Limite de Resistência (em MPa)
n	= Coeficiente de encruamento
R _m	= Coeficiente de anisotropia normal
ULC	= “Ultra Low Carbon” – Aço ultra baixo carbono (< 0,005%C)
IMC	= Compostos intermetálicos do sistema Fe-Zn
Γ	= Fase gama do sistema ferro-zinco
δ	= Fase delta do sistema ferro-zinco
ζ	= Fase zeta do sistema ferro-zinco
η	= Fase eta do sistema ferro-zinco

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Defeitos “powdering” e “flaking” observados durante a conformação de aços revestidos.....	6
Figura 3.2 – Detalhe do diagrama Fe-Zn, para região acima de 70% de zinco.....	7
Figura 3.3 – Esquema de uma linha de galvanização por imersão a quente.....	9
Figura 3.4 – Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Fe-Zn.....	10
Figura 3.5 – Distribuição de dureza ao longo da espessura do revestimento.....	18
Figura 3.6 - Morfologia de fratura da chapa de aço revestida durante deformação compressiva: (a) Revestimento com a fase G na interface com o substrato e (b) Revestimento com a fase G ₁ próxima do substrato.....	19
Figura 3.7 - Relação entre quantidade de “powdering” (revestimento removido) e teor de Fe no revestimento. (o) Amostras resfriadas ao ar e (?) resfriadas em água.....	21
Figura 3.8 – Relação entre o “powdering” e o teor de Fe.....	22
Figura 3.9 – Relação entre o grau de “powdering” e a espessura da camada interfacial.....	22
Figura 3.10 – Influência do teor de Fe sobre o índice de “powdering” em um aço IF.....	24
Figura 3.11 – Influência do tempo de recozimento sobre o índice de “powdering” em aço IF.....	25
Figura 3.12 - Influência da temperatura sobre o teor de Fe no revestimento em um aço IF.....	25
Figura 3.13 – Exemplos representativos de morfologias de revestimento para (a) tipo 0, (b) tipo 1 e (c) tipo 2, e (d) desenvolvimento morfológico com 0,10% Al no pote.....	28
Figura 3.14 – Exemplos representativos de morfologias de revestimento para (a) tipo 0, (b) tipo 1 e (c) tipo 2, e (d) desenvolvimento morfológico com 0,15% Al no pote.....	28
Figura 3.15 – Teor de Fe em função do tempo de recozimento para amostras com 0,10% de Al (a) e 0,15% de Al (b) no pote.....	30
Figura 3.16 – Teor médio de Fe no revestimento como função do tempo de recozimento.....	31
Figura 3.17 – Espessura da camada interfacial como uma função do tempo de recozimento para amostras galvanizadas com teor de Al no banho de 0.10%.....	32
Figura 3.18 – Espessura da camada interfacial como uma função do teor de Fe no revestimento “galvannealed”.....	33
Figura 3.19 – Representação esquemática do modelo fenomenológico de desenvolvimento da morfologia do revestimento “galvannealed”. O tempo t_0 corresponde a uma	

estrutura galvanizada, e o desenvolvimento ocorre de acordo com o tempo t , tal que: $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$	36
Figura 3.20 – Seqüência para completa ligação do revestimento.....	37
Figura 3.21 – Ajuste da equação 3.2 aos resultados experimentais de Jordan et al. para o teor de Fe no revestimento em função do tempo de recozimento para aços IF.	39
Figura 3.22 – Ajuste da equação 3.2 (linha sólida) aos resultados experimentais de Lin para o teor de Fe função do tempo de recozimento para aços IF (a) e IF-P (b).....	40
Figura 3.23 – Isoterma parcial (460°C) do sistema ternário Fe-Al-Zn no vértice do zinco. ...	43
Figura 3.24 – Formação de “top dross” Fe_2Al_5 no banho de zinco.....	44
Figura 3.25 – Formação de “bottom dross” $Fe_{2n}Zn_7$ no banho de zinco.....	44
Figura 3.26 – Diagrama de correção.....	46
Figura 3.27 - Efeito do teor de Al no banho de Zn sobre o tempo necessário para completa ligação do revestimento; espessura de 22,9 – 25,4 μm /face.....	47
Figura 3.28 – Diagrama esquemático mostrando o comportamento “outburst”.....	48
Figura 3.29 – Diagrama ternário para o sistema Fe-Al-Zn a 450°C.....	49
Figura 3.30 – Influência da temperatura e tempo de encharque sobre a resistência ao “powdering” do revestimento.....	52
Figura 3.31 – Efeito da espessura do revestimento sobre o tempo exigido para completa formação de liga.....	53
Figura 3.32 – Evolução das fases do revestimento no aço IF.....	57
Figura 3.33 – Evolução das fases do revestimento no aço IFP.....	58
Figura 4.1 – Simulador termo-mecânico “Gleeble”.....	60
Figura 4.2 – Amostra antes (a) e após o tratamento termico (b) de “galvannealing” no simulador de ciclos térmicos.....	61
Figura 5.1 - Teor de ferro (% em massa) do revestimento dos aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, tratados termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).....	67
Figura 5.2 - Índice de “powdering” do revestimento Zn-Fe para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, tratados termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).....	70
Figura 5.3 - Índice de “powdering” do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, correlacionado ao respectivo teor de ferro (%), nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).....	71

Figura 5.4 - Contagem líquida da fase Γ por difração de raio-X do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, tratados termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).	74
Figura 5.5 - Resultado do índice de “powdering” do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, correlacionado a respectiva contagem líquida da fase Γ por difração de raio-X, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).	76
Figura 5.6 - Resultado do teor de ferro (%) do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, correlacionado a respectiva contagem líquida da fase Γ por difração de raio-X, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).	77
Figura 5.7 - Contagem líquida da fase δ por difração de raio-X do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, tratados termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).	79
Figura 5.8 - Resultado do teor de ferro (%) do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, correlacionado a respectiva contagem líquida da fase δ por difração de raio-X, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).	80
Figura 5.9 - Contagem líquida da fase ζ por difração de raio-X do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, tratados termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).	82
Figura 5.10 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P tratadas termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s. Temperatura de 470°C. Aumento de 2000X.....	84
Figura 5.11 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P tratadas termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s. Temperatura de 520°C. Aumento de 2000X.....	85
Figura 5.12 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P tratadas termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s. Temperatura de 570°C. Aumento de 2000X.....	86
Figura 5.13 - Ajuste da equação 5.1 aos resultados do teor de ferro do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, tratados termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).	89
Figura 5.14 - Ajuste da equação 5.1 aos resultados do teor de ferro do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, tratados termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).	91

- Figura 5.15 - Janela de processamento temperatura x tempo, com domínio de resposta ao teor de ferro, para os aços IF-Ti (a), IF-Nb+Ti (b) e IF-P (c). O teor de ferro ideal é o domínio branco do gráfico, isto é, entre 8 a 12% de ferro..... 93
- Figura 5.16 - Janela de processamento temperatura x tempo, com domínio de resposta ao índice de “powdering” (ensaio de aderência V-Bend 60°), para os aços IF-Ti (a), IF-Nb+Ti (b) e IF-P (c). O índice de “powdering” ideal é o domínio branco, pontilhado leve e pontilhado grosso do gráfico, isto é, menor que 6 pontos no ensaio de aderência V-Bend 60° 94

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 – Efeito do revestimento sobre a vida do eletrodo de cobre durante a soldagem a ponto da chapa de aço.....	8
Tabela III.2 – Fases observadas nos revestimentos Zn-Fe.....	11
Tabela III.3 – Características e propriedades das fases intermetálicas dos sistema Fe-Zn..	11
Tabela V.1 – Composição química dos aços (%).	64
Tabela V.2 – Massa e composição química do revestimento.....	65
Tabela V.3 – Massa do revestimento em função dos tempos e temperaturas de tratamento.	65
Tabela V.4 - Teor de ferro (% em massa) do revestimento em função dos tempos e temperaturas de tratamento.....	66
Tabela V.5 - Razão entre o teor de ferro obtido nos tratamentos isotérmicos de “galvannealing”, em relação ao aço IF-Nb+Ti.....	68
Tabela V.6 – Índice de “powdering” em função dos tempos e temperaturas de tratamento.	69
Tabela V.7 – Contagem líquida da fase Γ por difração de raio-X do revestimento, obtido nos tratamentos isotérmicos de “galvannealing”, associado aos respectivos tempos e temperaturas de tratamento.....	75
Tabela V.8 – Contagem líquida da fase δ por difração de raio-X do revestimento, obtido nos tratamentos isotérmicos de “galvannealing”, associado aos respectivos tempos e temperaturas de tratamento.....	78
Tabela V.9 – Contagem líquida da fase ζ por difração de raio-X do revestimento, obtido nos tratamentos isotérmicos de “galvannealing”, associado aos respectivos tempos e temperaturas de tratamento.....	81
Tabela V.10 – Parâmetros obtidos pelo ajuste da equação 5.1 e o respectivo coeficiente de correlação.....	90
Tabela V.11 – Parâmetros obtidos pelo ajuste da equação 5.2 e o respectivo coeficiente de correlação.....	92

1 – INTRODUÇÃO

O aço na forma de chapas têm sido, ao longo dos anos, o principal material utilizado pela indústria automobilística para fabricação de carrocerias. Além de o aço ser um material facilmente reciclável, ele apresenta elevada conformabilidade, boa resistência estrutural e custo razoável¹. O uso de chapas de aço galvanizado no setor automotivo brasileiro aumentou nos últimos anos, passando de cerca de 20% em 1996 para 65% em 2006, devido à necessidade de aumentar a durabilidade destes produtos, tornando-os ainda mais resistentes à corrosão.

A excelente resistência à corrosão em diferentes ambientes, facilidade de ligação metalúrgica ao aço e a capacidade de proteger galvanicamente o aço em pequenas discontinuidades do revestimento tornaram o zinco um dos mais importantes revestimentos usados para proteger o aço da corrosão atmosférica. Com o desenvolvimento tecnológico dos processos de galvanização, houve uma melhora considerável da qualidade dos produtos revestidos, aumentando sua utilização em peças que sofrem maior conformação e/ou painéis expostos². Normalmente utilizam-se aços “Interstitial Free” (IF) para estas aplicações, mas recentemente tem crescido a participação de aços IF resfosforados (IF-P) visando a redução de peso dos automóveis, devido a maior resistência mecânica deste.

Uma das principais restrições ao emprego de aços revestidos com liga Zn-Fe em substituição ao aço não revestido foi a maior dificuldade de conformação, influenciada pelo teor de ferro no revestimento e a morfologia das fases geradas no processo de “galvannealing”³. No processo de conformação dos aços revestidos verifica-se, em alguns casos, desprendimento de partículas de revestimento durante o processo de estampagem, defeitos conhecidos como “powdering” e “flaking”. Estes defeitos prejudicam a resistência à corrosão devido à perda localizada do revestimento, além de provocar acúmulo de partículas na ferramenta de estampagem, afetando o fluxo de material e marcando a superfície das peças, ocasionando baixa produtividade, refugos e/ou retrabalhos⁴. Para o controle desses defeitos é fundamental o conhecimento sobre a cinética de enriquecimento de ferro e das transformações de fases que ocorrem no processo de “galvannealing”.

O processo de “galvannealing” consiste no tratamento térmico de recozimento do revestimento de zinco, promovendo a interdifusão do Zn do revestimento com o Fe do substrato, formando então diferentes fases intermetálicas Fe-Zn. O produto resultante é chamado de “galvannealed”, “galvanneal” ou simplesmente “GA”.

Além das variáveis do processo de “galvannealing”, a composição química do substrato (carbono, fósforo, titânio, nióbio) também pode interferir diretamente sobre a cinética de transformação de fases Fe-Zn. Desta forma o projeto de liga utilizado tem interações com o revestimento e suas características. Estudar o efeito de substratos com diferentes elementos de liga é particularmente muito interessante e não é uma tarefa trivial devido às reações muito complexas do sistema Fe-Zn.

O efeito da composição química do substrato sobre o “galvannealing” é abordado neste trabalho, no qual se compara três substratos de aços IF com diferentes projetos de liga: um aço IF ao Ti (IF-Ti), de concepção clássica, muito utilizado pelas usinas siderúrgicas europeias; um aço IF ao Nb e Ti (IF-Nb+Ti), de concepção mais recente, muito utilizado pelas usinas asiáticas; e outro de um aço IF refosforado (IF-P), de concepção também recente, muito utilizado nos novos projetos de automóveis.

2 – OBJETIVOS

Avaliar comparativamente o efeito de diferentes substratos de aço IF nas propriedades do revestimento “galvannealed” obtidos através de simulação isotérmica do processo de “galvannealing”. Foram considerados a evolução microestrutural do revestimento e seu comportamento mecânico (resistência ao “powdering”), além da cinética de enriquecimento de ferro.

O processo de “galvannealing” será realizado em um simulador termo-mecânico (“Gleeble”) visando assim maior controle e homogeneidade dos ciclos isotérmicos de tratamento térmico para a repetição em diferentes substratos. Os parâmetros escolhidos são similares aos da prática industrial em fornos de aquecimento indutivo.

Serão realizados ensaios de caracterização do revestimento e análise comparativa das propriedades resultantes, com ênfase na cinética de transformações e no comportamento mecânico do revestimento, conforme abaixo:

- efeito do substrato no revestimento Zn-Fe;
- cinética de enriquecimento de ferro no processo de “galvannealing”;
- comportamento do revestimento ao “powdering”;
- evolução microestrutural do revestimento.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos dois primeiros itens deste capítulo será dada uma visão geral sobre o revestimento “galvannealed”, especialmente em substrato de aço IF. A seguir serão abordadas as principais características do revestimento, a microestrutura, aspectos termodinâmicos e cinéticos, destacados por autores na literatura mais recente.

3.1 – Aços “Interstitial Free” (IF)

A principal característica dos aços IF é a sua excelente conformabilidade em relação aos aços acalmados ao alumínio comuns, proporcionando características fundamentais para fabricação de peças de difícil conformação para a indústria automobilística⁵, como:

- baixo limite de escoamento (LE);
- alto valor de coeficiente de anisotropia normal (R_m);
- resistência ao envelhecimento.

Aços IF notabilizam-se por apresentarem níveis baixos de elementos intersticiais como o carbono e o nitrogênio, o que é alcançado durante o processo de refino na aciaria e através da adição de elementos formadores de carbonetos e nitretos (elementos estabilizantes). A redução dos teores de carbono favorece a formação de uma textura de recristalização favorável à conformação de peças, ou seja, uma grande proporção dos grãos orientados com planos {111} paralelos ao plano da chapa e direções <110>, <123> e <112> alinhadas com a direção de laminação⁶.

3.1.1 – Elementos de liga no substrato dos aços IF

Existem basicamente três tipos de aços IF, com características de estampagem extra profunda (“Extra Deep Drawing Quality” – EDDQ), produzidos atualmente⁷:

- estabilizados com titânio (IF-Ti);
- estabilizados com nióbio (IF-Nb);
- estabilizados com nióbio e titânio (IF-Nb+Ti).

Podem existir ainda aços IF de alta resistência (também denominados IF-HSS - “Interstitial Free - High Strength Steel”) e aços IF “envelhecíveis” durante a cura da pintura de peças conformadas (também denominados IF-BH)⁸. O aumento de resistência nos aços IF pode ser conseguido por endurecimento por solução sólida, refino de grão ou partículas de segunda fase. Os aços IF “envelhecíveis” ou “Bake Hardenable” (IF-BH) possuem ainda certa quantidade de elementos intersticiais em solução sólida, ancorando as discordâncias formadas pela deformação plástica provocada pelo encruamento e/ou estampagem, durante o processo de cura da pintura da carroceria⁵. Quando o endurecimento por solução sólida é promovido por adições de P, este aço é normalmente chamado de IF refosforado (IF-P).

No aumento de resistência dos aços IF endurecidos por solução sólida atuam basicamente dois mecanismos. O primeiro decorrente das distorções que os solutos provocam na rede em função de seu tamanho em relação aos átomos do solvente. O segundo, aumentando o módulo de cisalhamento entre soluto e solvente devido à resistência das ligações atômicas. Entretanto, por causarem distorções simétricas, os solutos substitucionais tais como fósforo e o manganês⁹ não são muito eficientes para aumentar a resistência do aço base.

Os mecanismos de estabilização dos três tipos de aço referidos acima diferem ligeiramente entre si. Nos aços IF-Nb+Ti, o titânio combina com o nitrogênio, formando TiN, e o nióbio combina com o carbono, formando NbC. Nos aços IF-Nb, o nióbio combina com o carbono, formando NbC, e o nitrogênio combina com o alumínio, formando AlN. Finalmente, nos aços IF-Ti é feita adição de titânio suficiente para a formação de TiN e TiC⁸.

3.1.2 – Características Básicas e Aplicação

Na definição de qual tipo de aço a ser produzido ou utilizado, deve-se considerar algumas características básicas de cada aço, bem como a capacidade tecnológica disponível para sua fabricação.

O tipo de aço IF que se tem mostrado menos sensível a variações de composição química e variáveis de processo é o aço IF-Ti que também apresenta maior índice de anisotropia planar. Assim, para aplicações em que baixos valores deste parâmetro são desejados, para redução do “orelhamento”, é preferível o uso de aços IF-Nb ou IF-Nb+Ti. Aços IF-Ti são, ainda, os mais susceptíveis ao fenômeno de fragilização por deformação secundária

(*Secondary Work Embrittlement*). Esta fratura, sempre do tipo frágil, ocorre na deformação a frio de peças previamente conformadas. A ocorrência deste fenômeno está associada à ausência dos elementos intersticiais C e N nos contornos de grão, assim diminuindo a força de coesão entre estes, favorecendo a ocorrência da fratura intergranular¹⁰.

Os aços IF-Nb e IF-Nb+Ti são mais empregados em materiais galvanizados a quente com liga Zn-Fe, por apresentarem melhor aderência da camada de revestimento, aumentando a resistência à perda de massa durante processo de conformação. Os defeitos relacionados ao desprendimento de revestimento são conhecidos como “flaking” e “powdering”⁴ e estão ilustrados na figura 3.1.

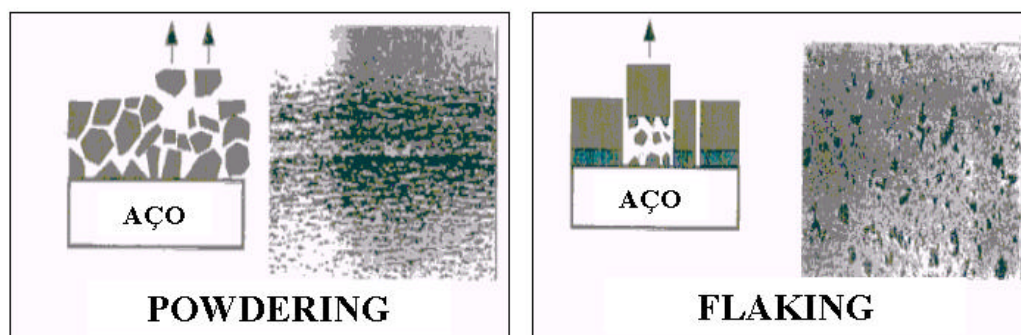


Figura 3.1 – Defeitos “powdering” e “flaking” observados durante a conformação de aços revestidos⁴.

3.2 – Revestimento “Galvannealed” - GA

“Galvannealed” (GA) é o termo utilizado para designar o produto resultante de um tratamento térmico de recozimento do revestimento de zinco (“Galvannealing”), realizado após o processo de galvanização por imersão a quente. O processo de “galvannealing” promove a reação de interdifusão entre o zinco do revestimento e ferro do substrato de aço. Este tratamento conduz à formação de um revestimento totalmente ligado (formação completa da liga Zn-Fe), constituído de diversos compostos intermetálicos, onde as fases presentes podem ser estratificadas pelo diagrama de fases para o sistema Fe-Zn (figura 3.2), conferindo ao produto melhores propriedades (resistência à corrosão, soldabilidade e aderência da pintura) que a chapa revestida com Zn puro (“Galvanized” - GI), o que é de especial interesse para aplicações automotivas¹¹. Dependendo da presença das diferentes

fases as propriedades do revestimento serão modificadas. Portanto, as propriedades das fases Zn-Fe existentes no revestimento, bem como o controle da sua formação são parâmetros importantes do processo que devem ser analisados.

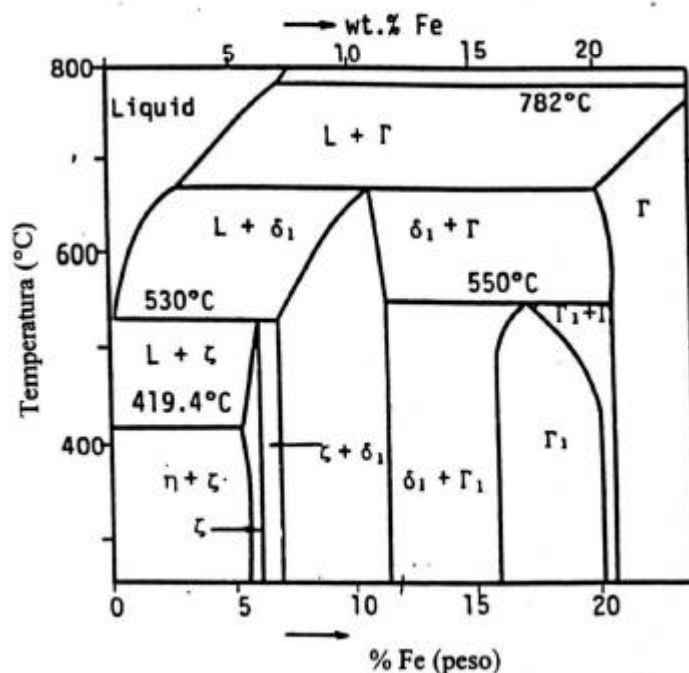


Figura 3.2 – Detalhe do diagrama Fe-Zn, para região acima de 70% de zinco¹².

O revestimento “galvannealed” (GA) apresenta resistência à corrosão superior à do zinco puro (GI), quando aplicado na condição revestido com pintura que lhe confere características especiais. O sistema duplex formado (“galvannealed” + pintura) produz um efeito sinérgico favorável, de modo que a vida em serviço do revestimento combinado é significativamente maior do que a vida esperada da soma dos revestimentos aplicados individualmente¹³.

Este efeito está também relacionado com a melhor “pintabilidade” do revestimento “galvannealed”, isto é, o efeito da sinergia entre o revestimento e a pintura com ótima ancoragem (efeito “duplex”). Durante a reação de formação da liga Zn-Fe, a morfologia lisa e planar do zinco puro dá lugar a uma superfície levemente rugosa, evidenciada pela coloração cinza-fosca e pela presença de grande quantidade de microtrincas,

provavelmente causadas pela mudança de volume durante a transformação de fase. Esta superfície apresenta-se como perfeito substrato para a ancoragem de um filme orgânico¹⁴.

Outra justificativa para estes resultados seria que o revestimento “galvannealed” possui um potencial anódico mais positivo que aquele do zinco puro, quando comparados ao do aço. Assim, a diferença de potencial entre o revestimento e o aço é menor, implicando numa proteção catódica com menor consumo do revestimento. Considerando que a propagação da corrosão do revestimento metálico depende de sua integridade, um menor consumo deste revestimento pode, eventualmente, garantir um melhor desempenho do aço “galvannealed”¹⁵.

Além disso, a soldabilidade por resistência elétrica à ponto das chapas com revestimento GA é significativamente superior as chapas GI, onde a vida dos eletrodos de solda por ponto é reduzida, como mostrado na tabela III.1. Esta redução ocorre como resultado da reação do eletrodo de cobre com o zinco, o que leva à uma formação de liga Cu-Zn, produzindo uma alta resistência local, grande aquecimento, aumento da lente de solda e erosão da área de contato com o eletrodo¹⁶.

Tabela III.1 – Efeito do revestimento sobre a vida do eletrodo de cobre durante a soldagem a ponto da chapa de aço¹⁶.

Tipo de Revestimento	Vida do eletrodo (número de pontos)
Nenhum	> 6000
Fe-Zn	> 4600
Zinco	> 2000
Zn-55%Al	> 700
Alumínio	> 500

As principais deficiências da chapa de aço “galvannealed” são o “powdering” (pulverização) e o “flaking” (esfoliamento) do revestimento, quando a mesma é submetida a severa compressão durante o processo de conformação, principalmente na fabricação de painéis automotivos. O revestimento pulverizado, ou esfoliado, acumula-se extensivamente na matriz de conformação e resulta em danos na qualidade superficial do painel¹⁷.

3.2.1 – Processo Contínuo de Galvanização por Imersão a Quente (CGL)

A matéria-prima usada no processo contínuo de galvanização por imersão a quente são bobinas “full hard” (laminadas a frio sem recozimento), soldadas na entrada da linha, que passam por uma seção de limpeza/lavagem e por um processo de recozimento contínuo (figura 3.3). Em seguida ao recozimento, a tira é imersa em um pote de zinco fundido, com teor de alumínio entre 0,12% e 0,20% para revestimento de zinco puro (GI), ou entre 0,06% e 0,12%, quando o revestimento desejado for liga de zinco-ferro. Após alguns segundos de imersão, a tira recoberta passa entre navalhas de ar ou nitrogênio a alta pressão para remover o excesso de zinco e controlar a espessura da camada depositada na superfície da tira. Em seguida, se o revestimento desejado for GI, o material é resfriado em uma torre com ar e névoa de água até atingir a temperatura de aproximadamente 320°C, permitindo a solidificação completa da camada de revestimento. Quando o revestimento for GA, após as navalhas para ajuste da espessura de revestimento, a tira recoberta entra em um forno vertical de aquecimento por indução e posteriormente em um forno de aquecimento elétrico com temperaturas entre 470 a 570°C, para conversão do revestimento de zinco puro em uma liga zinco-ferro contendo entre 7% e 16% de ferro, sendo resfriada da mesma forma descrita para revestimento GI. Na seqüência, a tira passa por um laminador de encruamento e posteriormente é oleada (ou não) e bobinada¹⁸.

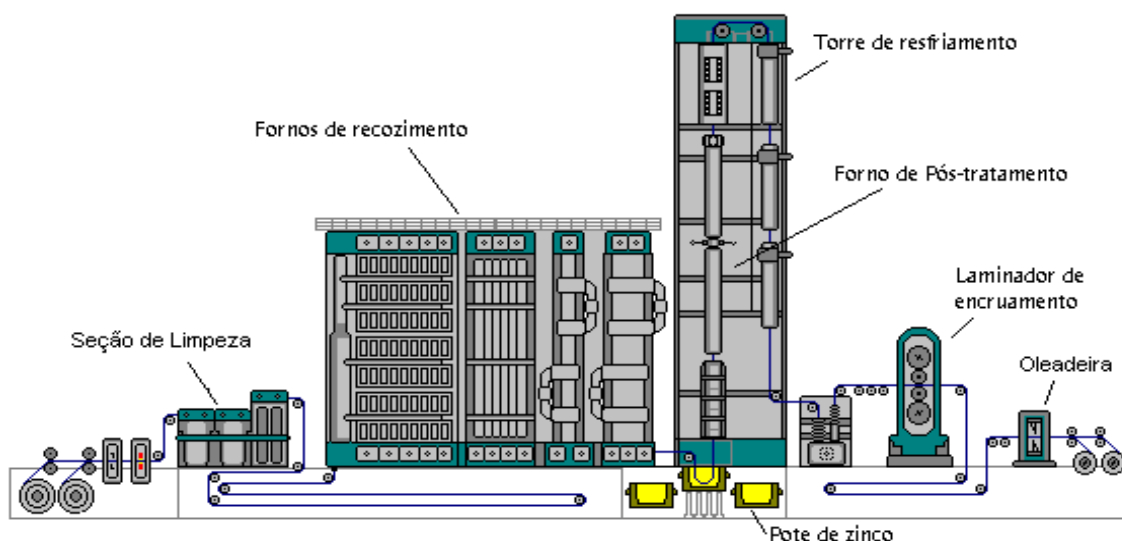


Figura 3.3 – Esquema de uma linha de galvanização por imersão a quente¹⁸.

Tabela III.2 – Fases observadas nos revestimentos Zn-Fe²².

Fase	Sistema Cristalino	% Ferro (peso)	Fórmula Química	Átomos por célula	Temperatura de fusão (°C)
h (eta)	Hexagonal	< 0,03	Zn (Fe)	2	420
z (zeta)	Monoclínico	5,8 – 6,5	FeZn ₁₃	28	530
d (delta)	Hexagonal	7,3 – 11,3	FeZn ₇ - FeZn ₁₀	551 ± 5	530-672
G ₁ (gama 1)	CFC	16,3 – 18,5	FeZn ₄ - Fe ₁₁ Zn ₁₃	408	670-782
G(gama)	CCC	22,2 – 28,2	Fe ₁₁ Zn ₄₀ - Fe ₃ Zn ₁₀	52	670-782
Fe a	CCC	100	Fe	2	1538

Como é mostrado na tabela III.2, existe uma certa controvérsia sobre a estequiometria das fases que se formam no revestimento “galvannealed”.

Tabela III.3 – Características e propriedades das fases intermetálicas dos sistema Fe-Zn²³.

Fase	Sistema Cristalino	% Ferro (peso)	Fórmula Química	DH (KJ.mol ⁻¹)	DG 450°C (KJ.mol ⁻¹)	Densidade (g/cm ³)	Dureza (HV)
h	Hexagonal	< 0,03	Zn	*	*	*	37
z	Monoclínico	5 – 6	FeZn ₁₃	-11,7	-2,8	7,010	270
d	Hexagonal	7 – 12	FeZn ₇	-11,5	-3,5	6,865	450-470
G ₁	CFC	17 – 19	FeZn ₄	-11,7	-4,1	*	500-550
G	CCC	23 – 28	Fe ₁₁ Zn ₄₀	-10,9	-4,2	7,301	450

* Não disponível

Como visto na figura 3.4, a fase a é uma solução sólida de Zn em Fe, enquanto que ? é uma solução sólida com limitada solubilidade de Fe em Zn. Entre estas soluções sólidas finais estão os diversos compostos intermetálicos (conhecidos também como IMC), que de acordo com o aumento da concentração de Fe, podem constituir as fases ?, d, G₁ e G. A estequiometria das fases Zn-Fe apresentada na tabela III.2 pode variar porque sua existência está associada com uma faixa de concentração de Fe como mostra o diagrama de equilíbrio de fases Zn-Fe. O revestimento fortemente ligado consiste de várias subcamadas: uma fina camada gama (G₁ e/ou G) próxima ao aço, seguida por uma espessa camada delta (d) e possivelmente uma camada zeta (?) superficial. A fase ? tem um coeficiente de fricção alto e é assim indesejável para algumas operações de conformação¹⁹.

A fase δ (camada superior do revestimento) é a mais rica em zinco e possui estrutura monoclinica. Abaixo dessa fase aparece a fase δ de estrutura hexagonal compacta. A fase δ pode apresentar-se com duas morfologias diferentes: δ_k – delta compacta (lado rico em ferro) e δ_p – delta paliçada (lado rico em zinco). Elas são diferentes na aparência, mas são cristalograficamente idênticas. A fase Γ apresenta duas estruturas diferentes: Γ de estrutura cúbica de face centrada e Γ de estrutura cúbica de corpo centrado.

As fases cúbicas Γ e Γ têm um grande número de átomos por célula unitária e limitada ductilidade. Sua presença é mais significativa em revestimentos espessos e de alto conteúdo de Fe. Estas fases também conduzem ao “powdering” do revestimento durante a conformação.

Devido aos problemas citados com as fases δ , Γ e Γ , as condições do processo de fabricação do “galvannealed” são idealmente dirigidas para a produção de revestimentos compostos principalmente da fase δ . Entretanto, com a espessura do revestimento acima de $9\mu\text{m}$, torna-se difícil fabricar um revestimento rico em δ .

3.3.1 – Morfologia das Fases Intermetálicas do “Galvannealed”

Lin, Meshi e Cheng^{24,25,26} descreveram com precisão as principais características morfológicas das fases encontradas no revestimento, utilizando técnicas combinadas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) para caracterização do revestimento “galvannealed” sobre aço IF. As amostras foram obtidas através de simulador de galvanização por imersão a quente, utilizando um banho de Zn com 0,14% de Al e posterior recozimento do revestimento, a temperatura de 500°C e com tempos variados.

A fase δ foi predominante nas amostras submetidas ao resfriamento rápido após 4 segundos no banho de Zn e foram observados dois tipos de solução sólida de Zn. Uma com limitada solubilidade de Fe, fase δ , que exibia a mesma estrutura cristalina e parâmetros de rede similar a do Zn puro. O tamanho de grão observado para esta fase foi de aproximadamente $4\mu\text{m}$, o que é significativamente maior do que aqueles dos compostos intermetálicos Fe-Zn, com umas poucas dezenas de nm até $0,4\mu\text{m}$. O segundo tipo de

solução sólida, que tem uma concentração de ferro maior que a fase δ , foi chamado de δ' supersaturado em Fe. A morfologia e tamanho de grão desta fase são similares aqueles da fase δ . Entretanto, alguns pontos extras de difração de elétrons foram observados para esta fase, indicando que o parâmetro de rede é ligeiramente superior em relação a fase δ . Isto pode ser devido a uma maior concentração de ferro retido dentro da rede cristalina do zinco, durante a rápida solidificação do Zn fundido, o qual contém uma concentração de Fe mais elevada que a solução δ . Além da fase δ , foi observada, na interface com o substrato de aço, uma mistura de fases $G_1 + d + \delta + FeAl_3$.

A fase d é dividida em duas zonas de diferentes morfologias. A parte rica em Zn com aparência colunar é chamada de d paliçada (d_{1p}) e a parte rica em ferro com aparência compacta é chamada de d aderente ou compacta (d_{1k}). A fase d não pode ser dividida em duas fases distintas, porque os padrões de difração de raio-x de ambas as fases são idênticos e os parâmetros de rede variam continuamente sobre toda a faixa de concentração de Fe. A fase d é a principal fase encontrada no revestimento “galvannealed”, correspondendo a um total de 85% do revestimento.

Três tipos de morfologias de grão foram observados para a fase d:

1. Grãos de tamanho relativamente grande de fase d ($\sim 0,4\mu\text{m}$) foram encontrados para amostras obtidas em curto tempo de “galvannealing” (~ 5 segundos);
2. Agrupamentos de pequenos grãos de fase d ($< 0,1\mu\text{m}$), em grãos relativamente grandes da mesma fase, foram observados para amostras obtidas em 10 e 15 segundos de “galvannealing”;
3. Grãos relativamente grandes de fase d, contendo pequenos grãos uniformemente distribuídos da mesma fase, foram observados para as amostras tratadas com tempos elevados de recozimento.

A presença da fase G_1 em revestimentos “galvannealed” tem sido questionada por alguns pesquisadores, principalmente pela ambigüidade existente na distinção entre fases G e G_1 . Lin e Meshi^{24,25,26} relataram a presença da fase G_1 com uma morfologia de grão retangular, com seu eixo mais longo perpendicular a interface revestimento-substrato. Esta morfologia torna-se menos distinguível com o aumento do tempo de recozimento.

A fase G está sempre localizada próxima ao substrato de aço e mostra uma estrutura de grãos colunares bem definida, mesmo numa camada tão fina quanto 0,1 μm . A espessura da fase G não é uniforme quando ela nucleia, mas aumenta e torna-se uniforme com o aumento do tempo de tratamento. Sempre que a fase G existe, a fase δ estará localizada no topo dela, com uma nítida interface existente entre ambas as fases.

A presença da fase δ não foi observada em nenhuma das amostras examinadas por Lin e Meshi, na temperatura de tratamento (500°C). Entretanto, é frequentemente aceito que o primeiro composto intermetálico que aparece durante a reação, Fe(s)-Zn(l) – ferro sólido e zinco líquido, abaixo de 530°C é a fase δ , de acordo com o diagrama de equilíbrio Fe-Zn. Essa fase se apresenta morfológicamente como cristais colunares e alongados.

Cook e Grant²⁷ também identificaram as fases Fe-Zn formadas no revestimento “galvannealed” através de análises de DRX (difração de raio-x) e MEV (microscopia eletrônica de varredura). Encontraram uma fase com alta quantidade de Fe próxima a superfície do aço e identificaram como a fase G. Próximo a fase G identificaram uma camada como sendo a fase δ . Observaram também fases δ e δ' na superfície do revestimento.

3.3.2 – Morfologia Superficial das Fases Intermetálicas do “Galvannealed”

Jenkins e Burrows²⁸, utilizando MEV para estudar as características da morfologia superficial do revestimento “galvannealed” durante o processo de formação de liga, observaram que a superfície lisa da fase δ (com afloramento de alguns cristalitos da fase δ) mudou para uma estrutura de cristalitos bem definidos, primeiro da fase δ (grandes, de forma colunar), seguidos pela fase δ' (menores, de forma granular), com estrutura de transição (cristalitos misturados) entre estes tipos primários.

Outras formas especiais que foram observadas na superfície do revestimento:

- Depressões (“Troughs”) - São depressões rasas no revestimento, de tamanho entre 10 e 50 μm , com as arestas mal definidas, e observadas somente nas estruturas da fase δ . Os cristalitos dentro das depressões são similares em tamanho e forma aqueles em outras regiões na superfície do revestimento. Com o aumento da

ligação, as depressões tornaram-se mais claramente definidas, e a topografia geral da superfície mais ondulada.

- Trincas (“Cracks”) - Uma rede de trincas finas foi observadas em toda a superfície do revestimento, consistindo de apreciável quantidade de fase d (detectada por DRX) dentro do revestimento para níveis de Fe maiores do que 8%, mesmo quando a fase δ estava ainda presente na superfície. A severidade das trincas não variou significativamente até que um alto grau de ligação tivesse ocorrido, de modo que as trincas ampliaram-se como um resultado de mudanças de recristalização.
- Entalhes (“Notches”) - São buracos de forma geométrica regular observada na superfície de cristalitos individuais das fases δ e d, para níveis de Fe maiores que 8%. A freqüência dos entalhes aumentou com o progresso da ligação até os cristalitos perderem sua forma original.
- Pites (“Potmarks”) - São pites bem definidos, com tamanho entre 10 e 50 μm , observados na fase d, embora alguma fase δ estivesse ocasionalmente presente. O tamanho e a área superficial total dos pites não demonstraram apresentar mudanças com o progresso da ligação.

3.4 – Comportamento Mecânico do Revestimento “Galvannealed”

As chapas de aço com revestimento “galvannealed” tem sido amplamente utilizadas pela indústria automobilística pela sua excelente resistência à corrosão (especialmente pós-pintura) e soldabilidade a ponto. Em relação a conformabilidade, o revestimento apresenta alguma deficiência, devido à inerente fragilidade das fases intermetálicas Fe-Zn, principalmente as mais ricas em Fe. A deformação do revestimento é limitada, comparada ao substrato de aço que deforma substancialmente.

Uma das propriedades mecânicas mais importantes do “galvannealed” é a sua aderência ao substrato, a qual está relacionada à capacidade do revestimento não sofrer descolamento quando submetido a uma tensão. Uma baixa aderência geralmente está associada à presença de compostos intermetálicos frágeis de Fe-Zn na interface aço/revestimento.

As características microestruturais, de composição química e a quantidade de cada uma das fases formadas exercem grande influência no comportamento do revestimento. Logo, é fundamental manter rigoroso controle sobre todo o processo de formação de liga, de modo a

obter as diversas fases Zn-Fe do revestimento em quantidade e composições adequadas para evitar falhas durante o processamento das peças.

Tem sido informado na literatura^{25,40} que a baixa fricção (coeficiente de atrito) entre o revestimento e a matriz de conformação, acomodação da deformação e a alta resistência interfacial do revestimento, são os três fatores fundamentais na determinação da conformabilidade do revestimento. Quando a fase δ forma na superfície do revestimento a fricção é reduzida sensivelmente, ao contrário da presença da fase γ que eleva o coeficiente de atrito do revestimento⁴⁸. Entretanto, quando a fase δ é demasiadamente rica em Fe, a resistência ao “powdering” é significativamente reduzida por indução de trincas dentro dessa fase^{40,25}. Além disso, um revestimento com a interface G1/substrato exibe uma ligação entre o revestimento e o aço substrato mais forte²⁵.

O descolamento do revestimento é um processo de fratura no qual a propagação de trincas ao longo da interface conduz à perda de aderência, e o substrato é exposto a um acelerado processo de corrosão. As trincas desenvolvem-se na interface porque a conformabilidade das fases intermetálicas é muito menor que do aço base ou da camada de zinco puro.

Os revestimentos “galvannealed” exibem baixa ductilidade pela presença das fases intermetálicas inerentemente frágeis, por outro lado possuem boa aderência de pintura. Esta última qualidade está relacionada ao tamanho e orientação dos cristais de Zn-Fe, que dependem do tempo e da temperatura de tratamento do revestimento.

3.4.1 – Tipos de Falhas do Revestimento “Galvannealed”

Em relação aos processos de conformação, o revestimento “galvannealed” pode apresentar deficiências, devido à fragilidade das fases intermetálicas de Fe-Zn, especialmente as fases que apresentam teores maiores de Fe. Com isso a deformação do revestimento torna-se limitada, quando comparada ao substrato de aço.

Deits e Matlock²⁹ estabeleceram quatro categorias de falhas que podem ocorrer nos revestimentos “galvannealed”:

1. “Powdering”: Também conhecido como pulverização do revestimento. É a formação de partículas por uma falha intra-revestimento, produzindo partículas com dimensões menores que a espessura do revestimento. A resistência ao “powdering” é reduzida quando o teor de Fe da fase δ aumenta significativamente, ocasionando aparecimentos de trincas dentro desta fase.
2. “Flaking”: Formação de partículas com tamanho similar à espessura do revestimento pela decoesão na interface substrato/revestimento.
3. “Galling”: Dano provocado por partículas que se ligam a superfície das ferramentas. As partículas aderidas penetram através do revestimento ou se ligam a ele, resultando em degradação adicional do mesmo.
4. “Cracking”: Fratura através da espessura do revestimento sem decoesão das partículas do substrato.

Dentre as falhas citadas acima, o “powdering” resulta em maior perda de massa do revestimento, quando submetido a um processo de conformação mecânica.

3.4.2 – “Powdering”

O “powdering” é caracterizado pela fragmentação do revestimento “galvannealed” que ocorre durante o processamento mecânico das chapas de aço revestidas.

Definida a necessidade de submeter as chapas revestidas a processos de conformação na maioria das aplicações, pode-se entender que o “powdering” é o maior problema que os produtos “galvannealed” podem apresentar.

Quando a fase δ pode ser observada no revestimento “galvannealed” com as fases δ e γ na superfície, as partículas esfoliadas são poucas, porém grandes. As falhas do revestimento ocorrem na interface revestimento/substrato e as trincas verticais ao substrato não se propagam para a superfície da camada.

Quando a fase δ pode ser observada no revestimento “galvannealed” sem δ na superfície, as partículas esfoliadas são mais numerosas e pequenas. As falhas do revestimento ocorrem na interface δ /substrato e algumas vezes, se propagam para a superfície.

O início de um nível inaceitável de “powdering” tem sido associado ao aparecimento de uma contínua fase G, e as regiões da interface entre o substrato e a fase G e o interior da própria fase G, são os sítios preferenciais para início do “powdering”. Entretanto, a análise de amostras com teor de Fe de 15% ou mais, indicam que o “powdering” tem surgido preferencialmente nas falhas dentro da fase G e na interface com a fase adjacente (fase d)³⁰.

3.4.2.1 – Efeito da Microestrutura do Revestimento sobre a ocorrência de “Powdering”

O comportamento de fratura após teste de dobramento (“Three-Point Bending Test” e “V60° – Bending Test”) e medições de microdureza, para diferentes microestruturas formadas sobre três substratos diferentes (IF, ELC e IF-P) foi avaliado por Lin²⁵. Para o mesmo conteúdo total de Fe no revestimento, a fase d sobre o aço IF-P apresentou maior conteúdo de Fe, e dureza mais elevada entre os três revestimentos estudados. Como pode ser observado na figura 3.5, a dureza da fase d (principal constituinte do revestimento) decresce com o aumento da distância da interface revestimento/substrato. Similarmente, a concentração de Fe decresce dessa interface para a superfície, como esperado do próprio processo de formação do revestimento por interdifusão Fe-Zn, indicando uma forte dependência entre a dureza da fase d e a concentração de Fe. A dependência da dureza com a composição em revestimentos “galvannealed” está também consistente com a descoberta que a dureza média do revestimento aumenta com o tempo de “galvannealing”²⁵.

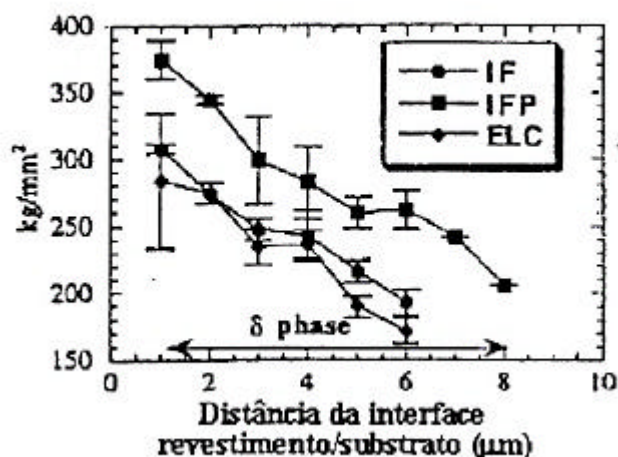


Figura 3.5 – Distribuição de dureza ao longo da espessura do revestimento²⁵.

Neste mesmo trabalho, foi observado no teste de cisalhamento (“Lap-Shear Test”), que as interfaces G/Fe-a (aço IF-P) e G/d (aço IF e IF-P) eram mais resistentes à delaminação que as interfaces G/Fe-a (aço IF e ELC) e G/d (aço ELC), sendo a última interface ainda menos resistente. O revestimento sobre aço IF-P exibiu diferentes propriedades mecânicas, como uma alta resistência cisalhante interfacial e uma fase d relativamente mais dura e frágil. Conseqüentemente, o revestimento sobre o aço IF-P apresentou maior incidência de “powdering” após o ensaio de dobramento e a perda de material ocorreu principalmente através de trincas dentro da região da fase d.

Baseado nas propriedades mecânicas e comportamento de fratura do “galvannealed”, Lin et al.²⁵ propuseram um modelo de fratura do revestimento com imposição de deformação compressiva para duas categorias de revestimento, contendo o mesmo teor de Fe (aproximadamente 11%), examinadas na figura 3.6: revestimento (a) com a interface G/Fe-a e revestimento (b) com a interface G₁/Fe-a.

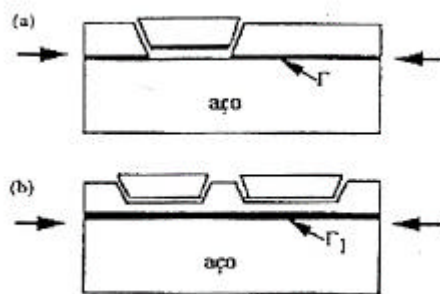


Figura 3.6 - Morfologia de fratura da chapa de aço revestida durante deformação compressiva: (a) Revestimento com a fase G na interface com o substrato e (b) Revestimento com a fase G₁ próxima do substrato²⁵.

De acordo com esse modelo, a deformação substancial do aço desenvolveria uma tensão de cisalhamento na interface com o revestimento e uma tensão trativa ou compressiva seria gerada no próprio revestimento. Essa tensão de cisalhamento interfacial será também gerada na interface entre as fases no revestimento, devido a diferença nos módulos de cisalhamento e resistência a deformação plástica das fases intermetálicas Fe-Zn. No primeiro revestimento (a), a energia de deformação acumulada é liberada predominantemente por decoesão na interface (“flaking”) onde a deformação é grande e a resistência interfacial não é muito alta. Por outro lado, a energia de deformação acumulada

no revestimento (b) é liberada por trincas horizontais propagando dentro de uma fase d relativamente mais dura (“powdering”), a qual é mais resistente à deformação plástica.

Embora o tamanho das partículas de “powdering” seja menor que as partículas de “flaking”, as primeiras são numerosas desde que um grande número de trincas horizontais se propaguem em extensão maior que a decoesão do revestimento. Isto explica a perda de revestimento mais severa sobre o aço IF-P entre os revestimentos estudados por Lin²⁵.

3.4.2.2 – Efeito da Camada Interfacial (G/d) sobre o “Powdering”

O aumento na quantidade de “powdering” quando o teor de Fe no revestimento está acima da faixa normalmente encontrada em revestimentos comerciais, está de acordo com diversos trabalhos citados na literatura^{25,32,33,38}. Entretanto, segundo Mercer³¹ o “powdering” aumenta com o teor de Fe até 14-15%, a partir do qual começa a decrescer, como pode ser observado na figura 3.7. O exame metalográfico de amostras obtidas com teores de Fe iguais ou maiores do que 15%, sugeriam que não era a camada de fase G, ou sua interface com o aço base, a principal origem do “powdering”. Nestes teores de Fe, o revestimento era constituído por 25% ou mais de fase G e algumas falhas nesta camada ou em uma de suas interfaces com uma fase adjacente eram claramente visíveis. Todavia, as análises metalográficas indicaram que a camada de fase G permaneceu firmemente unida ao aço base após dobramento, e que as falhas ocorreram usualmente na interface entre as fases G e d. Logo, a melhoria observada no “powdering” para teores de Fe mais elevado no revestimento pode ser explicada considerando que, quando a quantidade de fase G no revestimento aumenta, ocorre simultaneamente um decréscimo na quantidade de fase d disponível para gerar o “powdering”.

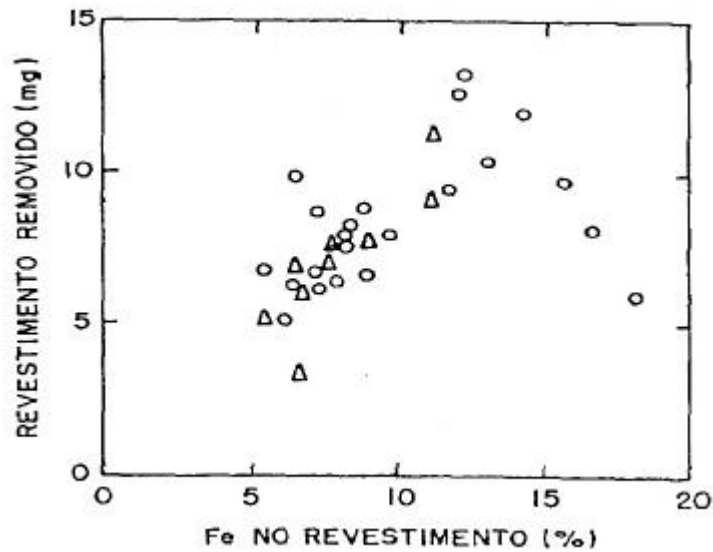


Figura 3.7 - Relação entre quantidade de “powdering” (revestimento removido) e teor de Fe no revestimento. (o) Amostras resfriadas ao ar e (?) resfriadas em água³¹.

A técnica de avaliação do “powdering” utilizado por Mercer³¹ envolvia a pesagem de um painel de 50 x 50 mm, que era então submetido a um teste de dobramento até 180° em torno de um diâmetro de dobramento de duas vezes a espessura do material. A chapa era então alinhada e algum revestimento era perdido por remoção da fita adesiva colocada em contato com a região que tinha estado sob compressão durante o dobramento. Posteriormente, o painel era repesado para determinação do revestimento removido.

Jordan et al³⁸ atribuíram a degradação das propriedades de conformação ao aumento do teor de Fe no revestimento, ao aparecimento de fases Fe-Zn mais ricas em Fe, e à presença de uma espessa camada interfacial (constituída das fases G, ou G + G₂). Pode-se observar nas figuras 3.8 e 3.9, respectivamente, que ocorre uma elevação do “powdering” no revestimento com a elevação do teor de Fe, e que a mesma tendência é observada quando a espessura da camada interfacial se torna maior que 1µm.

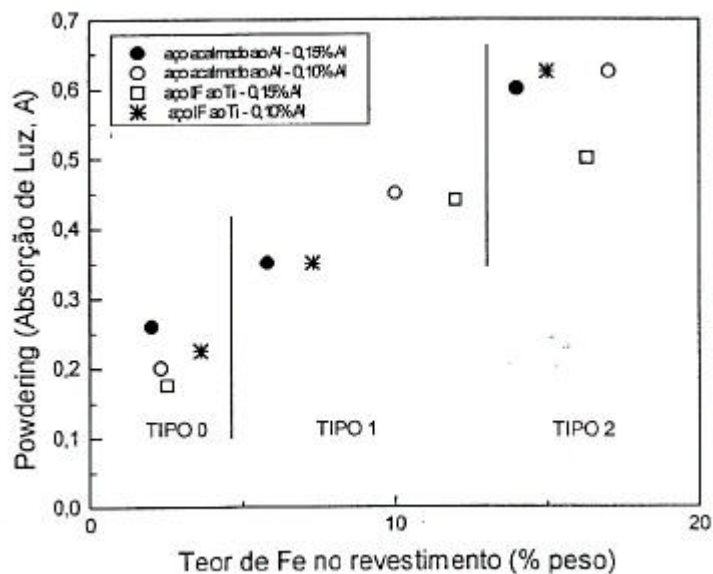


Figura 3.8 – Relação entre o “powdering” e o teor de Fe³⁸.

Para avaliação do “powdering”, Jordan³⁸ colocou fita adesiva sobre a superfície da amostra que estava em um estado tensão trativa durante dobramento a 60° (diâmetro da ponta da matriz = 1,0 cm), ou seja, no lado da amostra diretamente oposto a superfícies de contato com a matriz de dobramento. O grau de “powdering” para cada espécime era avaliado utilizando um espectrofotômetro, medindo a absorção de luz através da fita adesiva contendo partículas de revestimento desprendidas.

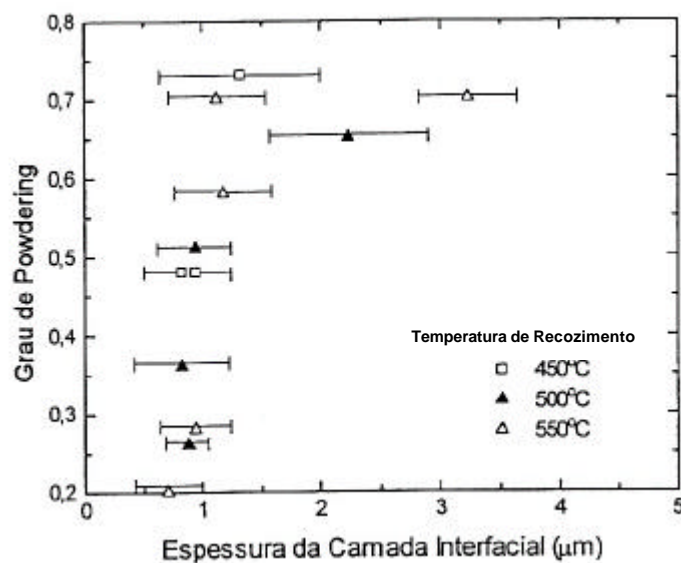


Figura 3.9 – Relação entre o grau de “powdering” e a espessura da camada interfacial³⁸.

Num trabalho mais recente, Jordan et al³⁹ exploraram em maior profundidade a relação entre o grau de “powdering” e a espessura da camada interfacial, dada na figura 3.9. Ficou constatado que não existe uma correlação definitiva entre essas duas variáveis, entretanto parecem existir duas regiões distintamente diferentes nessa figura. A primeira região, tendo uma espessura da camada interfacial menor ou igual a 1 μ m, não indica uma relação evidente entre espessura da camada interfacial e “powdering”. A segunda região, tendo uma espessura maior ou igual a 1,5 μ m, mostra um aumento correspondente de “powdering” quando a espessura da camada interfacial aumenta. Uma mudança no grau de “powdering” ocorreu a uma espessura da camada interfacial de 1 μ m. Para essa espessura, a quantidade de “powdering” variou de 0,25 para 0,50, assim indicando que a espessura da camada interfacial sozinha não pode determinar as propriedades de “powdering”. O espalhamento nos dados de “powdering” para a espessura de 1 μ m poderia ser devido a uma transição de fases $d + \delta$ para uma camada de fase toda d acima da camada interfacial, com posterior densificação e saturação de Fe na fase d . Portanto o “powdering” estaria relacionado à presença de alguma fase δ na espessura do revestimento, e para que o grau de saturação de Fe na fase d ocorra. A espessura da camada interfacial é útil como um indicador de conformabilidade do revestimento, porque uma espessa camada interfacial é acompanhada por outras características do revestimento que podem ser deletérias para a resistência ao “powdering”, tais como trincamento da fase d e o alto conteúdo de Fe.

3.4.2.3 – Efeito do Teor de Ferro do Revestimento no “Powdering”

Diversos autores têm realizado estudos no sentido de compreender as causas do “powdering”, bem como tem sido publicado com freqüência que o “powdering” aumenta com o aparecimento das fases de liga Fe-Zn mais ricas em Fe. O efeito do teor de Fe no revestimento sobre a conformabilidade foi investigado por Zhang e Strayer³². O aço foi inicialmente galvanizado e posteriormente sofreu um recozimento (“galvannealing”) em laboratório. Os resultados indicaram uma deterioração da conformabilidade com o aumento do teor de Fe do revestimento. Os mesmos autores observaram que, com o aumento do teor de Fe, a falha do revestimento passa de “flaking” para “powdering” independente do tipo de aço do substrato. Finalmente, foi observada uma deterioração da conformabilidade com o aumento do tempo ou da temperatura de recozimento.

Xavier³³; Bae et al.³⁴, Lin e Meshi²⁵, entre outros analisaram a influência de diversos parâmetros de processamento na ocorrência de “powdering”, tendo constatado que a resistência ao “powdering” do revestimento também deteriora rapidamente quando o teor de ferro no mesmo atinge níveis acima de 11% (figura 3.10). Além disso, nenhum decréscimo no nível de “powdering” foi observado quando o teor de Fe no revestimento se situou acima de 14%, o que não corresponde ao que foi observado por Mercer³¹.

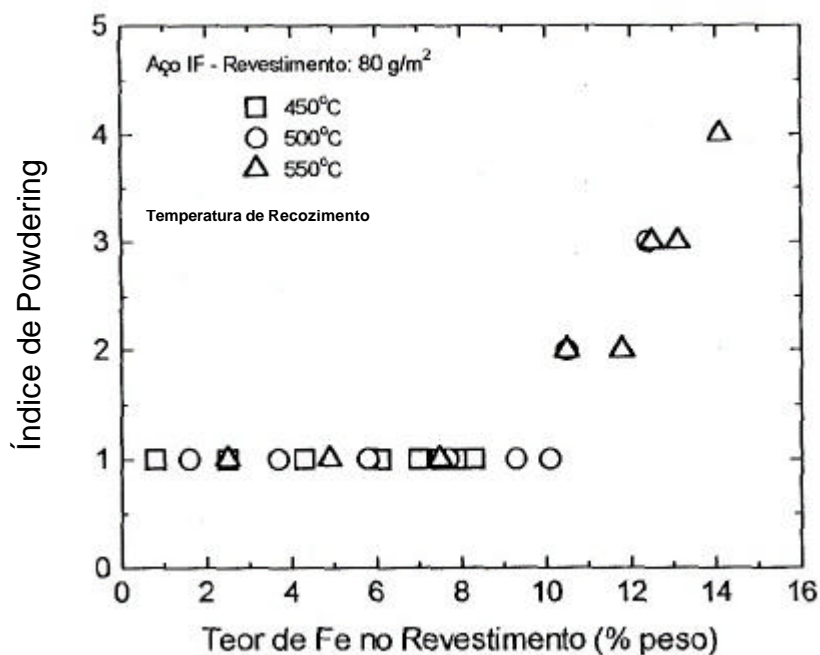


Figura 3.10 – Influência do teor de Fe sobre o índice de “powdering” em um aço IF³³.

Atualmente, para realizar o controle do teor de Fe do revestimento no processo industrial de “galvannealing”, utiliza-se um método de predição do teor de Fe e massa de revestimento “galvannealed” na linha de produção. O método utiliza a difração de Raio-X, e nesta aplicação se estima o teor de Fe diretamente. Os resultados obtidos nos ensaios “in situ” do teor de Fe em chapas de “galvannealed” tem sido satisfatórios em termos de mensuração para o controle do conteúdo de Fe nas camadas durante o processo industrial.

3.4.2.4 – Efeito do tempo e da temperatura de “galvannealing” no “Powdering”

Xavier³³ ao efetuar o tratamento de amostras em banho de sal com massas de revestimento de 60 e 80 g/m² por face em temperaturas mais altas e durante maiores tempos, demonstrou que o “powdering” atinge níveis mais elevados, figuras 3.11. e 3.12, nestas condições.

Outros autores^{32,34,35,36} também chegaram ao mesmo resultado, para os quais uma maior temperatura de recozimento conduz a uma menor resistência do revestimento ao “powdering”. O tempo de encharque mostrou pouca influência sobre a variação do nível de “powdering” do revestimento nas temperaturas de recozimento mais baixas, entretanto o efeito é pronunciado nas temperaturas mais elevadas^{33,35}.

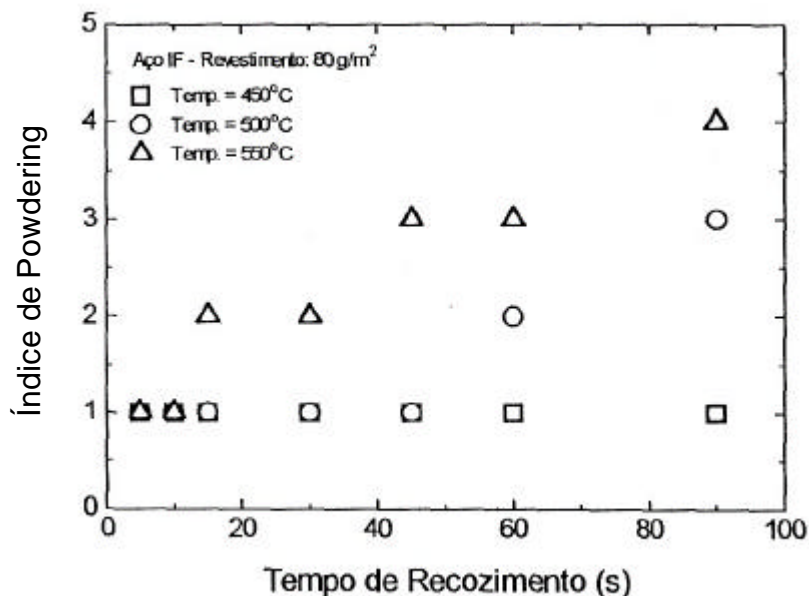


Figura 3.11 – Influência do tempo de recozimento sobre o índice de “powdering” em aço IF³³.

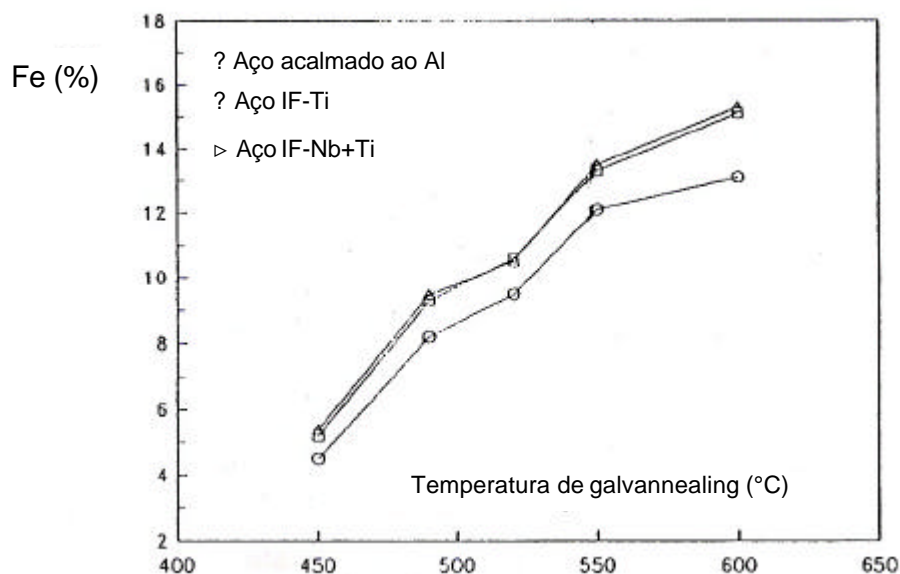


Figura 3.12 - Influência da temperatura sobre o teor de Fe no revestimento em um aço IF³⁴.

3.4.2.5 – Efeito do Teor de Al no Pote de Zinco na Ocorrência de “Powdering”

Lucas et al.³⁵ verificaram que devido ao fato das fases G e d serem mais duras do que as fases δ e ϵ , a presença de grandes quantidades destas duas fases (G e d) no revestimento é sempre responsável pela má ductilidade do mesmo, facilitando assim o “powdering”. Ela mostrou que menores temperaturas de recozimento (< 500°C) e baixo teor de alumínio no pote resultam em muito boa resistência ao “powdering” para largas faixas de temperatura e tempos de encharque. A condição de alta temperatura de recozimento com curto encharque também pode produzir bons revestimentos.

Urai et al.³⁶ verificaram que o aumento do teor de Al no pote ajuda a suprimir o “powdering”. Segundo estes autores, para um alto teor de Al no banho de Zn (0,16%), o progresso da formação de liga é lento e a fase δ aparece heterogeneamente na superfície. Uma parte desta fase δ permanece inalterada e não transforma para fase d, resultando então em uma estrutura consistindo de fases d e δ dispersas. Como a fase δ é mais dúctil do que a fase d, ela deforma-se preferencialmente durante a estampagem, e relaxa uma parte das tensões, suprimindo desta forma o “powdering”. No caso de baixo teor de Al, a fase δ desaparece completamente acima da sua temperatura de estabilidade (490° C), aparecendo a fase d no revestimento. Estes pesquisadores concluíram que:

- As características “anti-powdering” são melhoradas pelo aumento do teor de Al no pote, decréscimo da temperatura do banho e decréscimo da temperatura de recozimento no processo de “galvannealing”. Todas estas condições tendem a atrasar o processo de formação de liga;
- A camada de liga ternária Fe-Al-Zn, formada na interface entre o aço e o revestimento torna-se espessa com o aumento do teor de Al, e a reação de ligação ocorre heterogeneamente. Consequentemente, certa quantidade de fase δ permanece no revestimento após o processo de ligação. Considera-se que as características “anti-powdering” são melhoradas, pois a fase δ deforma-se preferencialmente e relaxa uma parte das tensões na estampagem, mas podem gerar outro defeito que é o “flaking”.

Zhang et al.³² mostraram que para altos teores de Al no pote, o início da formação de fase G é atrasado muito mais do que o início de formação das fases δ e d. Portanto, os

revestimentos “galvannealed” formados a altos teores de Al no banho devem apresentar uma fina camada de fase G, para ciclos constantes de “galvannealing”. Deste modo, altos teores de Al podem melhorar a resistência ao powdering, pois este fenômeno é frequentemente associado à presença de G

3.5 – Cinética de Formação das Fases Zinco-Ferro

O conhecimento de como as fases evoluem durante a galvanização por imersão a quente e subsequente tratamento térmico de recozimento (“galvannealing”) é essencial para aperfeiçoar as condições de processo, necessárias para produzir as chapas de aço “galvannealed” de alta qualidade. Sabe-se que o desenvolvimento de fases Fe-Zn em revestimentos “galvannealed” depende do rompimento da camada de inibição Fe-Al e das taxas de nucleação e crescimento característico das fases intermetálicas Fe-Zn individuais, as quais são fortemente influenciadas pela composição química do aço, composição do banho de zinco, parâmetros de imersão a quente e “galvannealing”.

Jordan et al^{37,38,39,40} realizaram “galvannealing” de revestimentos com teores de Al diferenciados no banho (0,10 e 0,15%), usando aquecimento por resistência elétrica em um simulador de ciclos térmicos Gleeble HAZ 1000, para avaliar a morfologia e a conformabilidade dos revestimentos. Foram observados três tipos morfológicos distintos (figuras 3.13 e 3.14) durante o desenvolvimento microestrutural do revestimento, sobre aço IF ao Ti (IF-Ti). São eles:

- Tipo 0 - Forma-se em baixas temperaturas e em curto tempo de permanência, tal como 450°C até 5 segundos de tratamento. Neste tipo, o revestimento não está completamente ligado e apresenta uma camada superior espessa de fase ?, uma solução sólida terminal de Fe e Zn (99,98% de Zn);
- Tipo 1 - Revestimento completamente ligado que contém pouca ou nenhuma fase ? evidente na superfície externa. Esta microestrutura desenvolveu-se em tempos de recozimento progressivamente mais longos do que para obtenção da morfologia tipo 0. A camada mais externa observada na estrutura tipo 1 é mais provavelmente uma mistura de fase ? (blocos cristalinos) e fase d com uma fase d colunar sob ela;
- Tipo 2 - Esta morfologia desenvolveu-se por sua vez para tempos de recozimento maiores do que aqueles exigidos na formação de tipo 1. A microestrutura tipo 2 é

caracterizada por uma espessa e compacta camada de fase d, e uma camada interfacial consistindo de fase G ou G + G. A fase d contém trincas ao longo dos planos basais, perpendiculares a interface aço/revestimento, como resultado da variação de volume associada à transformação de fase dentro do revestimento.

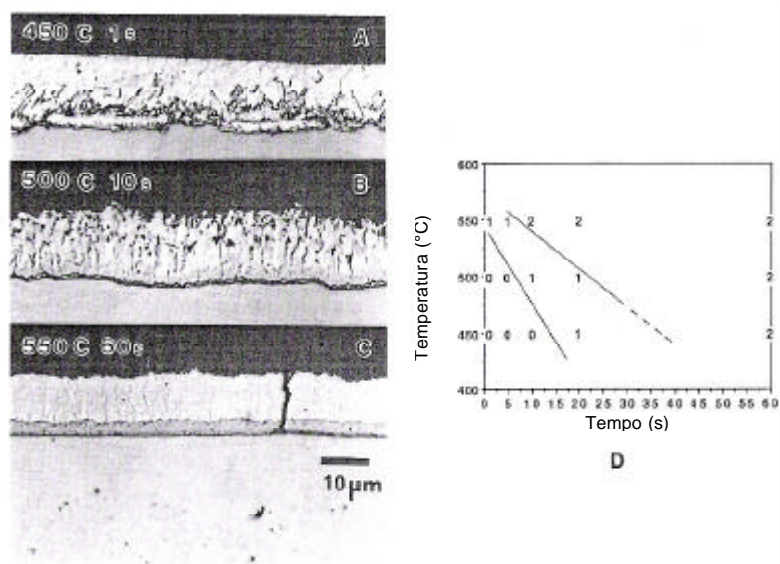


Figura 3.13 – Exemplos representativos de morfologias de revestimento para (a) tipo 0, (b) tipo 1 e (c) tipo 2, e (d) desenvolvimento morfológico com 0,10% Al no pote³⁷.

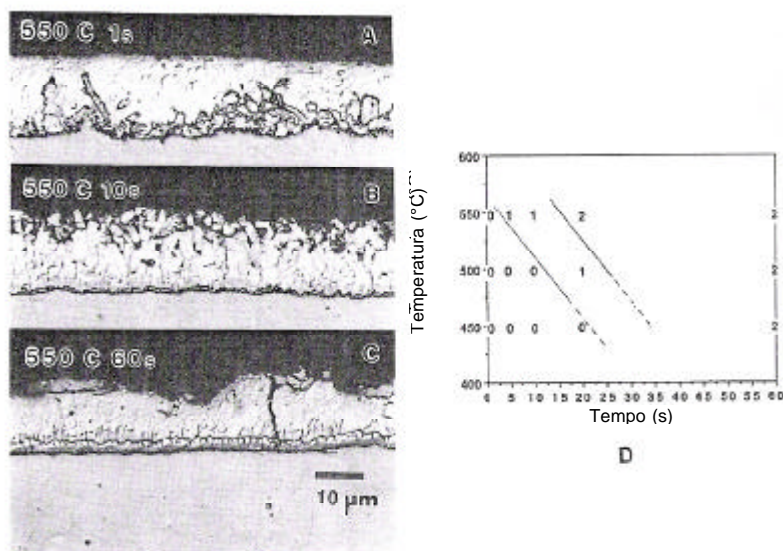


Figura 3.14 – Exemplos representativos de morfologias de revestimento para (a) tipo 0, (b) tipo 1 e (c) tipo 2, e (d) desenvolvimento morfológico com 0,15% Al no pote³⁷.

A transição microestrutural do revestimento exibida nas figuras 3.13 e 3.14 e o desenvolvimento de diferentes tipos de morfologia podem ser explicados pelo enriquecimento de ferro no revestimento e a formação de compostos Fe-Zn durante o recozimento. Com a transformação difusional no estado sólido após longos períodos de tempo, as fases mais ricas em ferro tais como δ , G e δ são capazes de se formar na interface e crescer às custas das fases γ e γ , ricas em zinco. Com a continuidade do tempo de permanência e enriquecimento de ferro, a camada G interfacial cresce às custas da fase δ . A camada eventualmente formaria uma frente de crescimento planar, característico de um par de difusão sólido-sólido G- δ .

O efeito do teor de Al no pote é extremamente relevante no tipo de morfologia formada, como pode ser observado nas figuras 3.13 e 3.14, através da comparação qualitativa entre os tipos de morfologias presentes nos revestimentos sobre aço IF que sofreram o mesmo ciclo de tratamento térmico, mas que foram obtidos com diferentes teores de Al no pote.

A cinética de transformação de fases durante processo “galvannealed” foi também estudada por Lin et al.^{24,26}, utilizando um simulador de galvanização por imersão à quente e as técnicas de análise de MO, MEV/EDS e MET combinadas. Uma estrutura de três camadas foi observada na amostra resfriada imediatamente após imersão no banho de zinco. A primeira camada próxima ao substrato era uma mistura de fases G, δ , γ e FeAl_3 (a existência destes 4 diferentes compostos intermetálicos é termodinamicamente impossível, logo deve representar uma estrutura transiente), indicando que a camada de inibição, composto binário Fe-Al ou ternário Fe-Al-Zn, já tinha começado a se transformar em compostos intermetálicos Fe-Zn quando o aço IF-Ti era galvanizado por imersão a quente em um banho 0,14%Al a 460°C por 4 segundos. Essa camada mostrou uma coloração similar à mais externa, a qual foi identificada como fase γ . A segunda camada foi identificada como fase γ supersaturada em ferro e tinha um contorno de fase distinto com γ .

Após 5 segundos de recozimento a 500°C aparece uma estrutura de duas camadas na secção transversal quimicamente atacada sob o MO. Observações no MET e difração de elétrons, entretanto, revelaram três camadas identificadas como G, δ + δ e δ . Diversas trincas foram observadas no revestimento quando a formação da fase δ atingiu a superfície. Muitas dessas trincas nucleiam na superfície do revestimento e propagam por toda a fase δ numa direção perpendicular ao substrato e se interrompem na interface G/ δ . Vazios foram

observados próximo a superfície, onde a última porção do revestimento tinha solidificado e seu número decresce com o aumento do tempo de “galvannealing”. A fronteira entre as fases $G + d$ e d nas amostras com 5 e 10 segundos não era tão distinta quanto aquela entre as fases G e d nas amostras com 15, 20 e 30 segundos de recozimento, onde a fase d na camada $G + d$ foi transformada para fase G . As fronteiras $(G + d)/d$ e G/d permaneceram estacionárias durante recozimento, enquanto a espessura da fase G aumentam com o tempo, indicando que G parece crescer às custas da fase G .

3.5.1 – Cinética de Enriquecimento de Fe

O conteúdo total de ferro do revestimento para amostras IF galvanizadas com baixo teor de Al no banho aumenta rapidamente no início do recozimento e em tempos prolongados a taxa de interdifusão de zinco e ferro começa a decrescer (figura 3.15). As amostras galvanizadas com teor de Al elevado no banho apresentam um acentuado retardamento, principalmente em baixas temperaturas.

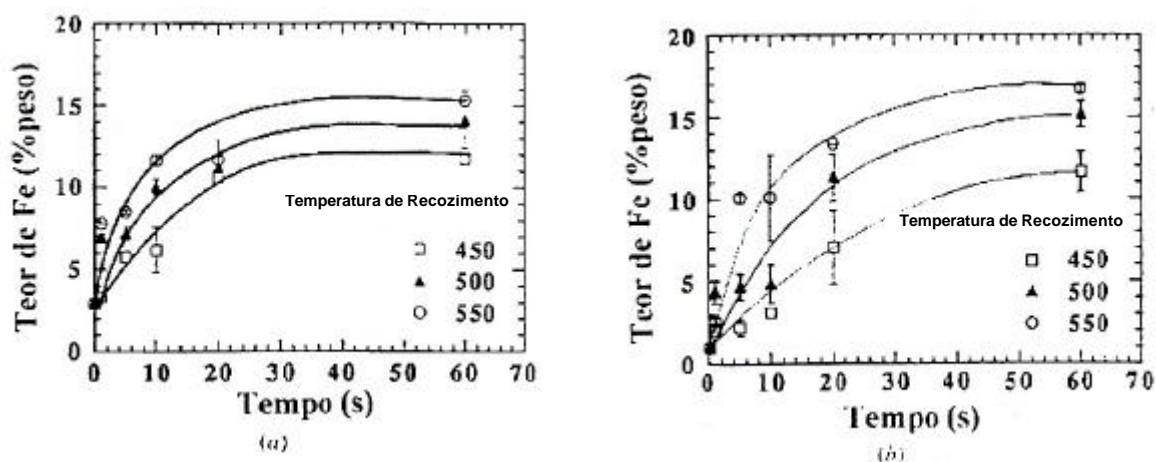


Figura 3.15 – Teor de Fe em função do tempo de recozimento para amostras com 0,10% de Al (a) e 0,15% de Al (b) no pote³⁹.

Os resultados de Lin et al.^{24,26} mostraram que o teor de Fe do revestimento aumentava rapidamente da amostra IF galvanizada (0,14%Al) para aquela que sofreu um tratamento de recozimento por 5 segundos. Entretanto, a taxa de aumento na concentração de Fe diminuía substancialmente após esse tempo, indicando que o mecanismo de difusão deve

ter mudado entre os dois estágios de recozimento. Assim, foi proposto um modelo de solidificação do revestimento, a partir do exame das microestruturas e morfologia superficial de uma série de revestimentos durante o processo de imersão a quente e posterior recozimento do mesmo.

De acordo com esse modelo a interdifusão de Fe através do zinco líquido resultando na solidificação do revestimento por super-resfriamento constitucional, deve ser responsável pelo rápido aumento na concentração de Fe do revestimento, durante os primeiros 5 segundos de recozimento. Essa tendência pode ser observada na figura 3.16, onde também é apresentada uma equação empírica representativa da variação do teor de Fe médio do revestimento nos aços IF e IF-P, em função do tempo de recozimento.

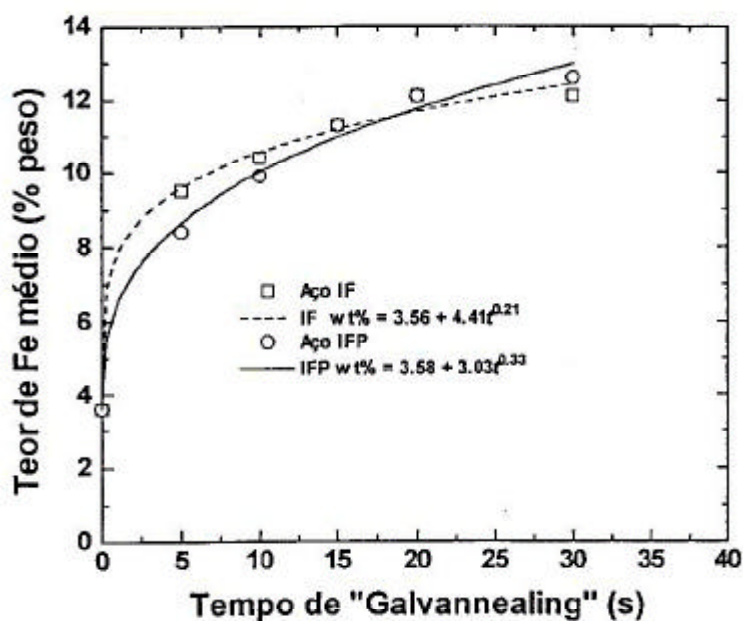


Figura 3.16 – Teor médio de Fe no revestimento como função do tempo de recozimento^{24,26}.

3.5.2 – Cinética de Crescimento da Camada Interfacial

Jordan et al.^{39,40} verificaram que, para amostras galvanizadas no banho de 0,10% de Al, o crescimento da camada interfacial sobre aço acalmado ao Al não era observado até o conteúdo de Fe total ter atingido aproximadamente 12%. Para a formação e crescimento da camada interfacial ocorrer sobre tal substrato era necessária a difusão de uma grande quantidade de Fe para dentro do revestimento. Por outro lado, o crescimento dessa camada

sobre aço IF apresentava importantes peculiaridades. Ela passava por três estágios de crescimento: inicialmente, com um crescimento rápido até aproximadamente $1\mu\text{m}$ de espessura, seguido por um período de estado estacionário sem nenhum crescimento, e então por um outro aumento na taxa de crescimento após longos tempos de recozimento (figura 3.17). Tal crescimento é significativo no estado sólido, após a fase d rica em ferro tornar-se o principal constituinte da camada de liga Fe-Zn. Observa-se também que para diferentes temperaturas de recozimento prevalece a mesma relação entre espessura da camada interfacial e tempo de recozimento.

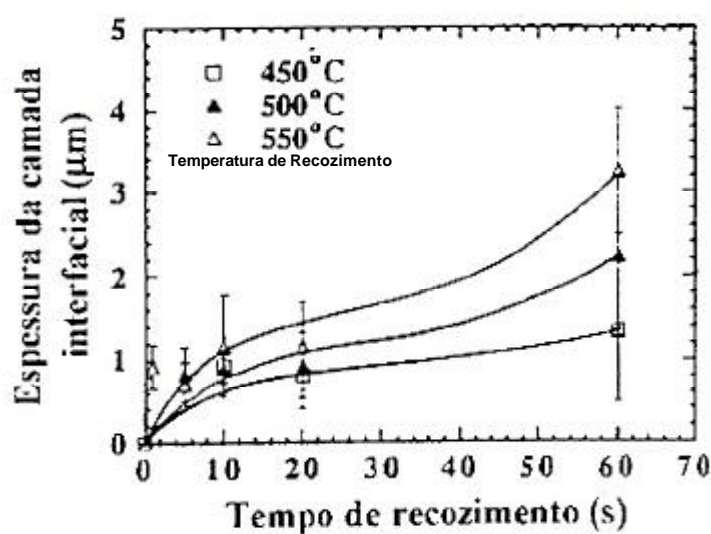


Figura 3.17 – Espessura da camada interfacial como uma função do tempo de recozimento para amostras galvanizadas com teor de Al no banho de 0.10%^{39,40}.

Correlacionando os dados de conteúdo de ferro e espessura da camada interfacial, Jordan et al.^{37,38,39,40} concluíram também que durante a etapa estacionária tal camada interfacial não parece inibir a interdifusão de zinco e ferro ou o desenvolvimento da camada de liga de revestimento. Nesta etapa, as fases δ e/ou δ' na superfície do revestimento são consumidas pelo crescimento de fase d . Após o revestimento estar completamente ligado e toda a fase δ ter sido consumida, o composto intermetálico predominante no revestimento foi a fase d . O início da etapa final de crescimento da camada interfacial seria num conteúdo de ferro correspondente ao seu limite de solubilidade na fase d (aproximadamente 12% de Fe), como pode ser visto na figura 3.18, assim estaria relacionado a saturação de ferro da fase d , favorecendo maior incidência de powdering no revestimento.

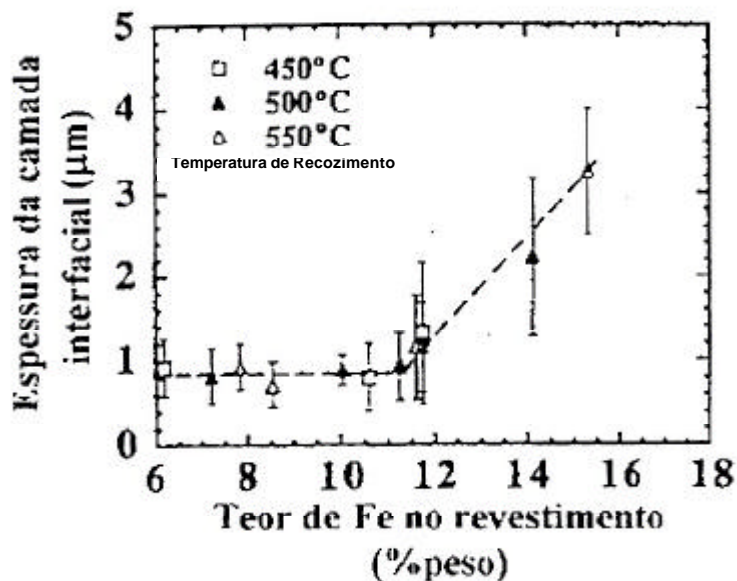


Figura 3.18 – Espessura da camada interfacial como uma função do teor de Fe no revestimento “galvannealed”⁴⁰.

Uma vez que o revestimento atingiu aproximadamente 12% de Fe, o crescimento da camada interfacial torna-se ativo. Com a saturação da camada d e a contínua interdifusão de zinco e ferro, a interface G/d progride para dentro da camada d. Este crescimento seria promovido por elevadas temperaturas de recozimento isotérmico e um gradiente de concentração de ferro existente dentro do revestimento.

3.5.3 – Modelos Cinéticos Propostos para a Formação das Fases Fe-Zn

Diversos modelos cinéticos foram desenvolvidos para simular a reação de “galvannealing”, entretanto, a maioria se baseia na interdifusão Fe-Zn no estado sólido e contém muitas hipóteses simplificadoras. Sabe-se que a microestrutura de vários compostos intermetálicos Fe-Zn formados através da difusão no estado sólido é diferente daquela formada através de reação sólido-líquido, em termos de morfologia de grão, tamanho e distribuição de fases dentro do revestimento, sugerindo diferentes mecanismos de formação. A difusão através do zinco fundido resultando na solidificação por super-resfriamento constitucional do revestimento, desempenha papel relevante no processo de “galvannealing”, sem falar que a existência da fase G₁ nunca tem sido considerada.

3.5.3.1 – Modelo Fenomenológico de Jordan e Marder

Um modelo fenomenológico para o desenvolvimento da morfologia do revestimento “galvannealed” foi proposto por Jordan e Marder³⁷, a partir de dados obtidos por MO, MEV e EDS do revestimento sobre aço IF-Ti. O modelo incorpora trabalhos de investigações anteriores e tenta descrever a seqüência de eventos que ocorrem durante o desenvolvimento de um revestimento “galvannealed” totalmente ligado (figura 3.19).

A seqüência de eventos segundo os autores seria a seguinte.

1. Formação da camada de inibição Fe-Al:

Estudos prévios indicam que adições de Al de 0,1-0,3% num banho de zinco saturado com ferro promove a formação de uma camada de liga Fe-Al sobre a chapa de aço revestida. Essa camada de inibição retarda a formação de instabilidades interfaciais geradas por impurezas do banho ou ligantes do aço, que podem causar crescimento localizado de fases Fe-Zn, então promovendo o desenvolvimento de um indesejável revestimento não-uniforme. A camada de inibição Fe-Al protege o aço adjacente de um rápido ataque pelo zinco e retarda a formação de estruturas Fe-Zn conhecidas como “outburst”. O volume do revestimento é fase δ rica em zinco e a estrutura do revestimento galvanizado é mostrado na figura 3.19 como t_0 .

2. Difusão inicial de Fe através da interface aço/revestimento:

A camada de inibição rompe com o tempo durante o recozimento causando a nucleação e crescimento difusional da fase δ na interface aço/revestimento. A formação de estruturas do tipo “outburst” pode também ocorrer, com crescimento acelerado e localizado de fases δ e G. A ocorrência de estruturas “outburst” está relacionada à composição do substrato. A fase δ pode formar-se durante o resfriamento pela reação peritética da fase δ e Zn líquido, ou δ pode nuclear devido a uma supersaturação de ferro na camada de fase δ . A fase δ aparece como blocos cristalinos no topo da fase δ e na superfície do revestimento permanece fase δ , mas ela está sendo consumida pelo crescimento da camada de liga, mostrado na figura 3.19 com t_1 .

3. Difusão contínua de ferro:

Com a continuidade do recozimento, ocorre crescimento difusional da fase d cuja morfologia é colunar. A fase γ anteriormente nucleada transforma-se em fase d com a frente de fase no estado sólido progredindo em direção a superfície do revestimento. Durante o crescimento da fase d uma camada interfacial de fase G foi observada formar-se na interface aço/revestimento. Outra vez a fase γ pode ser formada por resfriamento ou pode nuclear devido a supersaturação de Fe na fase γ . A etapa t_2 descreve esquematicamente este estágio do desenvolvimento morfológico.

O esgotamento de zinco ocorre com maiores tempos de recozimento, resultando no completo consumo da fase γ na superfície do revestimento. O Fe continua a difundir e a fase γ é “empurrada” para a superfície do revestimento, isto é consumida até ficar restrita a superfície (t_3 na figura 3.19). Embora o conteúdo de ferro no revestimento continue a aumentar com o tempo, e ocorra crescimento da fase d, a camada G não mostra crescimento durante este período (após ter atingido a espessura de $1,0\mu\text{m}$).

Com tempos mais longos, continua o crescimento difusional da fase d para a superfície do revestimento e grande parte da fase γ transforma-se em fase d. O crescimento da fase G não ocorre, e a estrutura aparece como t_4 na figura 3.19.

4. A fase d torna-se supersaturada com Fe:

Uma vez que a fase d atinge a superfície do revestimento, ela serve como o lado rico em zinco do par de difusão Fe-Zn, portanto o par aço/revestimento não é um par de difusão infinito de Fe e Zn, sendo limitado pela quantidade de zinco disponível. Neste ponto do desenvolvimento morfológico o crescimento da fase G torna-se ativo outra vez e o crescimento da camada interfacial ocorre a custa da fase d. Também ocorre trincamento ao longo de planos basais da fase d (eixos colunares) após longo tempo de recozimento e, em alguns casos, cristais de fase γ permanecem na superfície do revestimento, como mostrado na estrutura t_5 da figura 3.19.

O modelo tenta explicar de maneira geral a seqüência de eventos, que ocorrem durante a transformação de um revestimento galvanizado num revestimento “galvannealed” totalmente ligado. O modelo não inclui uma explicação para o

mecanismo de formação de cratera ou “outburst”, nem a razão para a supersaturação de ferro da fase d.

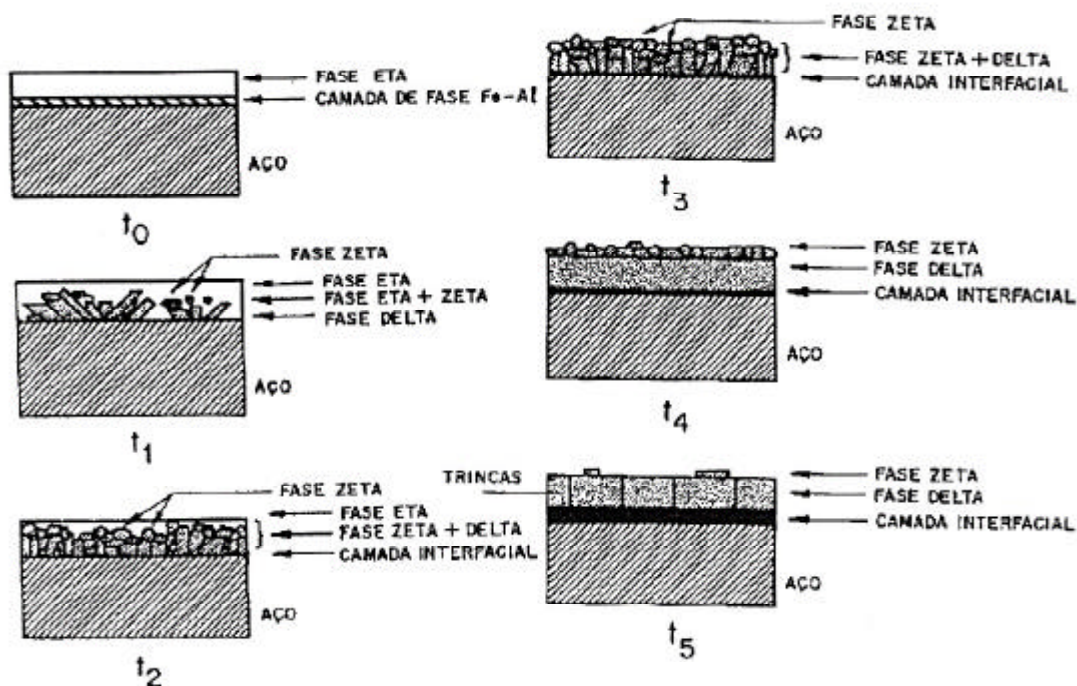


Figura 3.19 – Representação esquemática do modelo fenomenológico de desenvolvimento da morfologia do revestimento “galvannealed”. O tempo t_0 corresponde a uma estrutura galvanizada, e o desenvolvimento ocorre de acordo com o tempo t , tal que: $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$ ³⁷.

3.5.3.2 – Modelo Fenomenológico de Simard, L’Esperance e L’Écuyer

Analogamente ao modelo fenomenológico acima, Simard et al⁴¹ propuseram um modelo da evolução microestrutural do revestimento, utilizando um simulador de zincagem por imersão a quente seguido de recozimento em forno de indução.

Foram realizados estudos com aço IF e dois diferentes teores de Al no banho (0,11 e 0,14%Al), estabelecendo a seguinte seqüência de reações para a completa ligação do revestimento (figura 3.20):

1. Na entrada do banho de zinco ocorre a competição entre duas reações na superfície do aço, a reação direta entre o Fe e Zn para formar cristais da fase δ , assim como a reação entre o Al livre e o Fe para iniciar a formação da camada de inibição Fe-Al.
2. O crescimento de cristais da fase δ é então controlado pela difusão de Fe no estado sólido, através da camada de inibição Fe-Al, a qual cobre toda a região não reagida e também se estende ao longo da interface Fe- δ .
3. O subsequente crescimento de cristais da fase δ é severamente restringido. A reação prossegue pela desestabilização da camada de inibição, através da formação de fase ζ .
4. O Zn entra em contato direto com o substrato e reage para formar as camadas compactas de fases δ , ζ e Γ . Seria razoável esperar que todas as interfaces se movam para dentro do aço, enquanto que o Zn não reagido esteja disponível no revestimento. O Zn nas vizinhanças dos cristais de fase δ é efetivamente drenado para dentro do aço, deixando os cristais originais de fase δ para trás, na superfície do revestimento.
5. Uma vez que todo o zinco não reagido é consumido, as interfaces δ/ζ e ζ/Γ se movem para trás, em direção a superfície e são controladas por difusão de Fe. As fases δ e ζ são então consumidas pelas seguintes reações: $\text{Fe} + \delta \rightarrow \zeta$ e $\zeta + \text{Fe} \rightarrow \Gamma$.

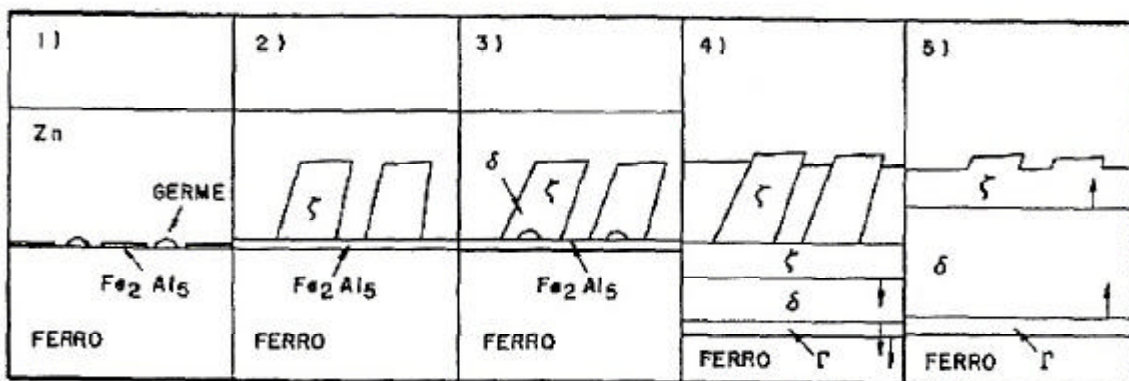


Figura 3.20 – Seqüência para completa ligação do revestimento⁴¹.

3.5.3.3 – Modelo Fenomenológico de Rios

A partir dos resultados obtidos nos trabalhos de Lin et al.^{24,25,26} e Jordan et al.^{37,38,39,40}, Rios^{42,43} propôs um modelo para o enriquecimento de Fe em revestimentos “galvannealed” sobre aços IF.

O ponto explorado por Rios para propor o modelo baseou-se nas seguintes observações feitas com relação aos dois trabalhos:

- Lin et al.^{24,25,26}, utilizando um simulador de zincagem por imersão a quente, encontraram que a camada interfacial se formava rapidamente nos instantes iniciais de recozimento e que sua espessura permanecia aproximadamente constante e igual a 2µm, durante o subsequente enriquecimento de Fe do revestimento.
- Jordan et al.^{37,38,39,40} utilizando um simulador de ciclos térmicos, Gleeble HAZ 1000, para simulação das transformações do revestimento, também encontraram que a camada interfacial crescia rapidamente até 1µm nos instantes iniciais de recozimento, e então permanecia aproximadamente constante com subsequente enriquecimento de Fe do revestimento, como mencionado anteriormente.

O modelo de Rios se aplica somente ao período de tempo em que a espessura da camada interfacial permaneceu constante (estágio 2). O modelo sugere que a taxa de aumento do conteúdo de Fe do revestimento, dw/dt , é proporcional à diferença entre um certo teor de Fe (% peso) de saturação do revestimento W_s , e o teor de Fe do revestimento W :

$$dW/dt = k(W_s - W) \quad (3.1)$$

A equação 3.1 significa que no começo do estágio 2, quando o teor de Fe do revestimento é ainda baixo, a reação é rápida. Entretanto, a fase se satura em Fe, W se aproxima de W_s , a reação se torna lenta e, neste momento, o estágio 3 começa.

A equação 3.1 pode ser integrada, admitindo que para $t = 0$, $W = W_0$, onde W_0 é o teor inicial de Fe no revestimento:

$$W = W_0 + (W_s - W_0) (1 - \exp(-kt)) \quad (3.2)$$

Em termos de variáveis adimensionais essa equação pode ser escrita como:

$$\gamma = 1 - \exp(-t) \quad (3.3)$$

Onde $\gamma = (W - W_0) / (W_s - W_0)$ é o conteúdo de Fe adimensional e $t = kt$ é o tempo adimensional.

Pode ser observado na figura 3.21, o ajuste da equação 3.2 pelo método dos mínimos quadrados não linear (linha sólida) aos resultados experimentais obtidos por Jordan et al.^{37,38,39,40} para o teor de Fe em função do tempo de recozimento. Analogamente, pode ser observado na figura 3.22 o ajuste da mesma equação (linha sólida) aos dados experimentais obtidos por Lin et al.^{24,25,26} para o aço IF (a) e IF-P (b), e também uma equação empírica ajustada pelos autores aos seus resultados (linha pontilhada)²⁴.

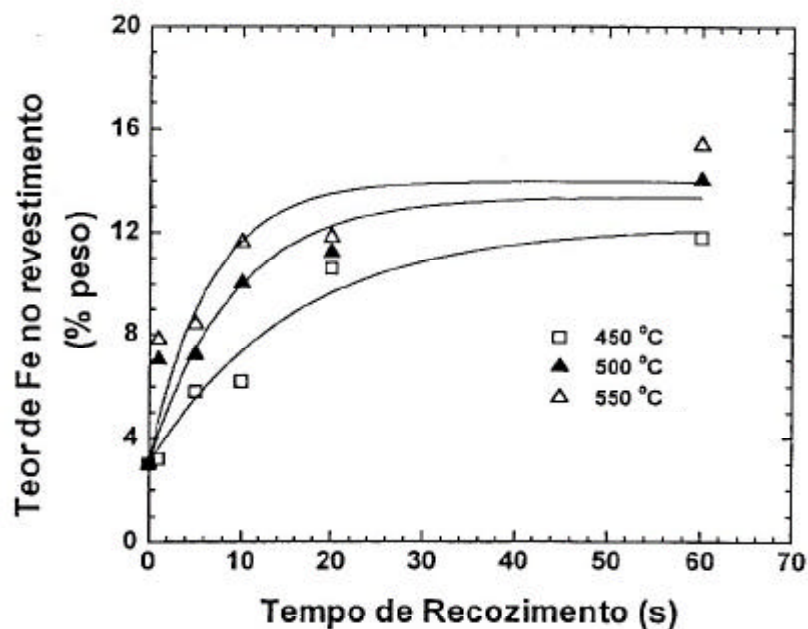
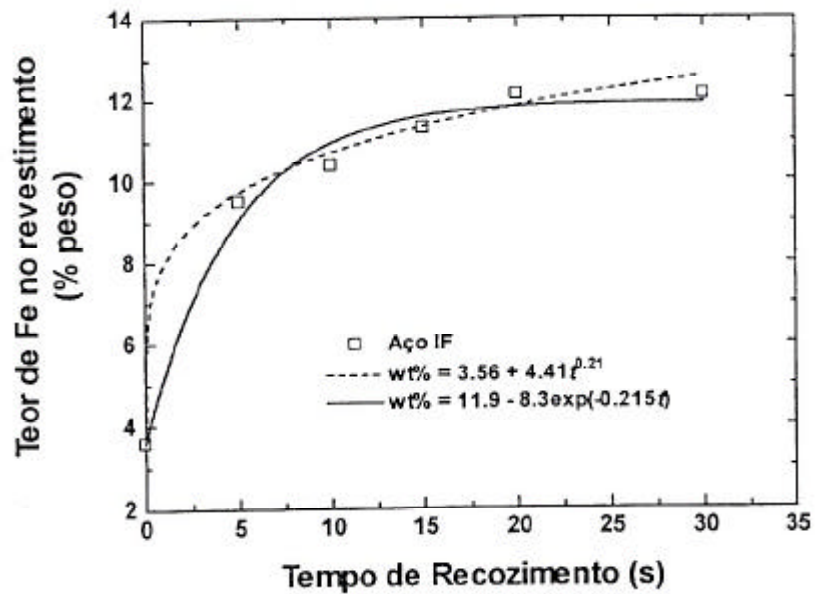
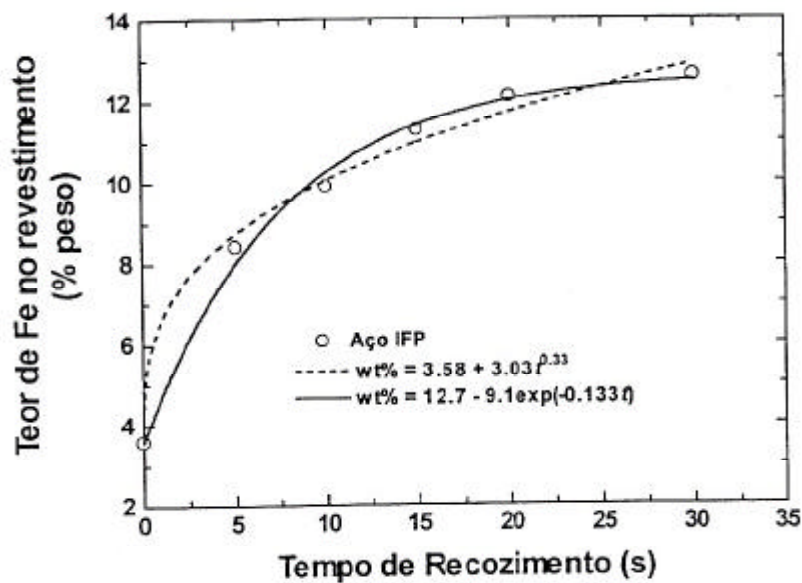


Figura 3.21 – Ajuste da equação 3.2 aos resultados experimentais de Jordan et al. para o teor de Fe no revestimento em função do tempo de recozimento para aços IF³⁹.



(a)



(b)

Figura 3.22 – Ajuste da equação 3.2 (linha sólida) aos resultados experimentais de Lin para o teor de Fe função do tempo de recozimento para aços IF (a) e IF-P (b)²⁴.

Os resultados obtidos com o ajuste concordam satisfatoriamente com os dados experimentais, levando em consideração ainda que estes apresentavam algum espalhamento experimental.

3.6 – Influência das Variáveis de Processo sobre o Revestimento “Galvannealed”

Para prever quais as fases se formam entre o ferro e o zinco na presença de outros elementos de liga, o diagrama de equilíbrio binário Fe-Zn apresentando anteriormente deve ser substituído por diagramas ternários ou quaternários.

Dos elementos presentes no substrato, de modo geral, observa-se que pequenas adições de elementos de liga ao metal base (C e P), afetam as fases convencionais formadas em pares de difusão Fe-Zn. Porém, pequenas adições (Fe e Al) ao banho de zinco líquido causam também alterações substanciais nas fases formadas, o Fe pelo próprio processo de dissolução do ferro sólido no banho de zinco líquido e o Al pela adição utilizada em banhos de zinco.

3.6.1 – Efeito da Adição de Alumínio no Banho de Zinco

Pequenas quantidades de Al tem sido adicionadas deliberadamente aos banhos de zinco utilizados em galvanização à quente, com objetivo de aumentar o brilho do revestimento, reduzir a oxidação do banho de zinco, aumentar a ductilidade do revestimento através da inibição do crescimento de fases Fe-Zn mais frágeis (G, d e ?), além de reduzir o acúmulo de resíduos no fundo do banho, conhecidas como “bottom-dross”⁴⁴.

Durante o período inicial de galvanização, a chapa de aço reage com Al para formar uma camada interfacial de liga binária Fe-Al (FeAl_3 ou Fe_2Al_5), ou ternária Fe-Al-Zn⁴⁴, ou uma mistura destas fases, a qual cresce muito lentamente de acordo com uma lei parabólica.

O banho de Zn contém normalmente entre 0,12 e 0,20% de Al em peso. O teor de Al no banho é muito crítico na obtenção do produto desejado: galvanizado ou “galvannealed”. A formação de compostos Fe-Zn na obtenção do produto galvanizado é indesejável porque estes enfraquecem a adesão do revestimento de Zn. Consequentemente, o nível de Al no

banho de Zn é controlado entre 0,15 e 0,20% em peso durante a produção de chapas galvanizadas. Todavia, a produção de “galvannealed” requer que a camada de inibição formada (FeAl_3 ou Fe_2Al_5) seja capaz de se dissolver facilmente quando a chapa, depois de revestida, passa através do forno de recozimento em temperaturas entre 480 e 535°C. Desta forma, o nível de Al no banho de Zn deve ser controlado em torno de 0,13% em peso durante a produção de chapas com este tipo de revestimento⁴⁵.

Durante a galvanização, excesso de ferro (acima do limite de solubilidade) precipita formando fases de Fe-Zn que, devido a sua alta densidade, depositam-se no fundo do pote (“Bottom dross”) e podem também formar fases de Fe-Al que ascendem para superfície do zinco fundido como “Top dross”. Estes precipitados conduzem para a redução do conteúdo de Al e Fe no banho de zinco.

O alumínio encontra-se no banho de zinco em duas formas: dissolvido no zinco líquido e presente em partículas intermetálicas. E é o alumínio em solução líquida, referido como alumínio “ativo” ou “efetivo”, que exerce a função de inibição da reação Fe-Zn na formação do revestimento. Como é difícil, se não impossível, evitar a coleta de partículas intermetálicas nas amostras do banho, é também difícil determinar o teor de alumínio efetivo a partir de análise química do banho de Zn.

A determinação do alumínio efetivo do banho requer que a composição da fase líquida seja determinada numa dada temperatura a partir da amostra do banho, que é normalmente constituída de duas ou três fases. Segundo Tang e Adams⁴⁶, isto pode ser obtido por aplicação da regra da alavanca na região de duas fases ou por aplicação da regra das fases de Gibbs para a região de três fases no sistema Fe-Al-Zn. Entretanto, o procedimento requer o uso de um diagrama de fases ternário preciso. Então, foi revisado o vértice rico em zinco no diagrama de fases ternário Fe-Al-Zn⁴⁶. Determinou-se o limite de solubilidade do ferro nas ligas de zinco como função do conteúdo de alumínio e identificaram os compostos intermetálicos no equilíbrio térmico com o líquido.

No zinco puro a solubilidade limite do Fe em % (peso), é uma função da temperatura (T) em Kelvin:

$$\ln [\text{Fe}] = 17,78 - 15388/T \quad (3.4)$$

Para banhos com conteúdos de alumínio menores que 0,10%, a fase em equilíbrio com o líquido é a fase δ . Para banhos com conteúdos de alumínio de 0,10% a aproximadamente 0,14%, a fase em equilíbrio com o líquido é a fase δ . A fase δ , $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$, é a fase em equilíbrio com o líquido contendo alumínio em excesso de 0,14%.

O produto de solubilidade, $[\text{Fe}]^2[\text{Al}]^5$ em % (peso), na região dominante de fase δ , satisfaz a seguinte equação:

$$\ln [\text{Fe}] [\text{Al}] = 32,3 - 36133/T \quad (3.5)$$

E construiu-se, para o vértice rico em zinco, o diagrama do sistema ternário, figura 3.23.

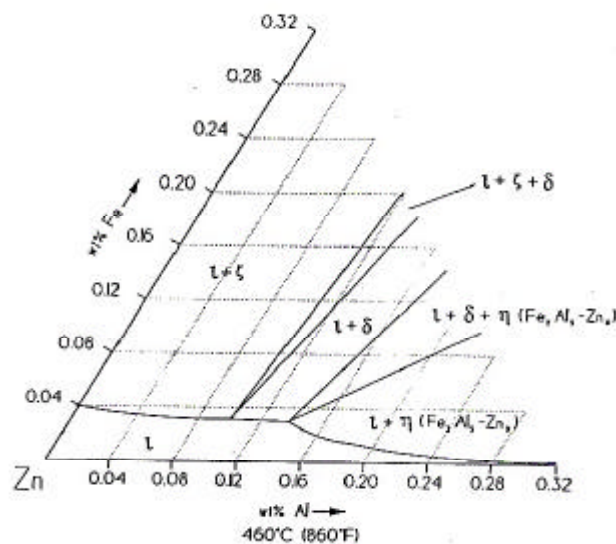


Figura 3.23 – Isoterma parcial (460°C) do sistema ternário Fe-Al-Zn no vértice do zinco⁴⁶.

Biele⁴⁴ realizou cálculos termodinâmicos para estimar as quantidades de fases Fe-Zn e Fe-Al precipitadas no banho de zinco variando temperatura, conteúdo de alumínio e conteúdo de ferro. Utilizou um conteúdo de alumínio na faixa de 0,11 a 0,20%, conteúdo de ferro na faixa de 0,020 a 0,060% e a temperatura do banho de 430 a 490°C. Seus resultados são apresentadas nas figuras 3.24 e 3.25.

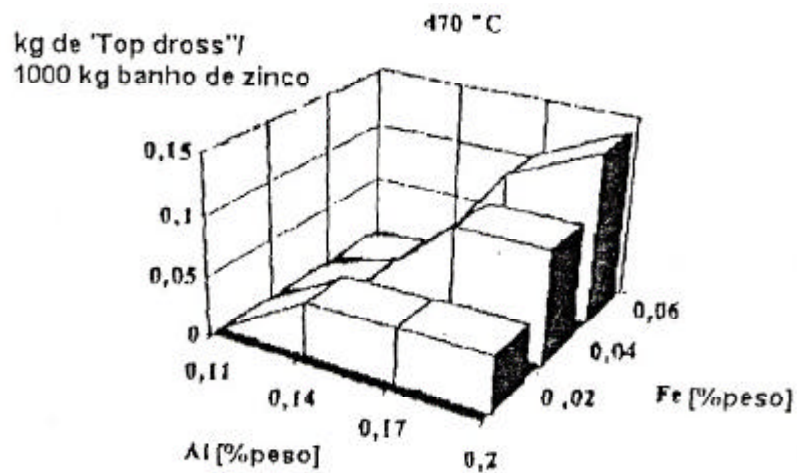


Figura 3.24 – Formação de "top dross" Fe_2Al_5 no banho de zinco⁴⁶.

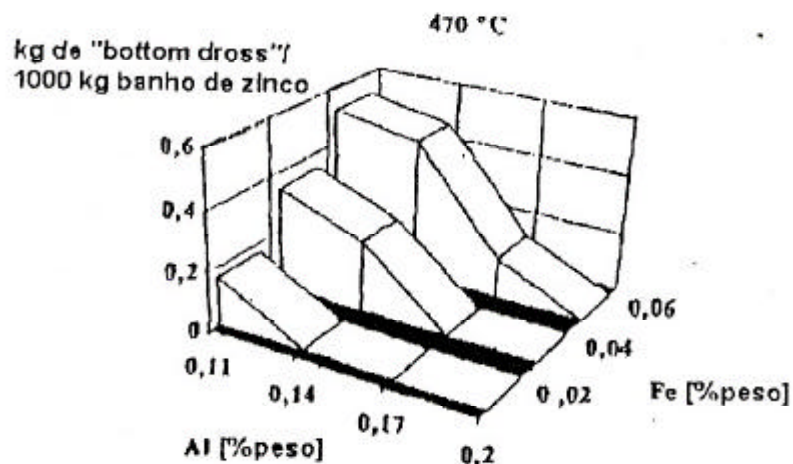


Figura 3.25 – Formação de "bottom dross" FeZn_7 no banho de zinco⁴⁶.

Estes gráficos mostram que a precipitação da fase Fe_2Al_5 a partir da fase d (FeZn_7) aumenta com o aumento do conteúdo de alumínio. Isto significa que a ocorrência de "bottom dross" diminui com o aumento do conteúdo de Al, porém, a ocorrência de "top dross" aumenta.

Com o aumento da quantidade de Al no banho, aumenta a quantidade de precipitados de Fe_2Al_5 formados a partir de FeZn_7 , através da reação:



Para a determinação do alumínio efetivo, desenvolveu-se uma carta de correção baseada no princípio da curva de solubilidade para o Fe e Al no zinco fundido⁴⁴, representada pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} \text{Log}[(\% \text{Fe})^{1,72} (\% \text{Al})^{4,43}] = & 14,18 - 12536/T - 4,43 \log(8,3424 - 0,0074T) \\ & - 1,72 \log(19,2692 - 0,0133T) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Sendo conteúdos em % (peso) e temperatura em Kelvin.

Construíam-se curvas de solubilidade para cinco diferentes temperaturas representadas na figura 3.26. Concluíam-se que para os conteúdos de alumínio maiores que 0,14%, o ferro precipita como Fe_2Al_5 , e para o conteúdo de Al menor que 0,12%, precipita como FeZn_7 . Para o conteúdo de Al entre 0,12 e 0,14% há uma transição e ambas as fases são formadas.

Plotando os valores obtidos da análise química do banho (conteúdo total de alumínio e ferro) no gráfico (figura 3.26) e se os valores analisados estiverem abaixo da linha de solubilidade correspondente a temperatura do banho, estes conteúdos serão os valores efetivos. Se estiverem acima da linha de solubilidade, significa que as quantidades que estão presentes como precipitados podem ter conteúdos de alumínio, Fe_2Al_5 como precipitado, onde para cada 2 átomos de ferro estão ligados 5 átomos de alumínio.

Se os valores das análises do banho de zinco estão acima da curva de solubilidade correspondente a temperatura do banho mas abaixo do teor de alumínio de 0,12% não há alumínio ligado e o conteúdo de alumínio determinado é o conteúdo efetivo. O ferro precipita como uma fase Fe-Zn. Quando o valor de alumínio total for maior que 0,14% há formação de precipitados Fe_2Al_5 .

Para os valores acima de 0,14% de Al a linha de correção possui uma inclinação de 0,83 que corresponde a razão estequiométrica para a formação do composto Fe_2Al_5 .

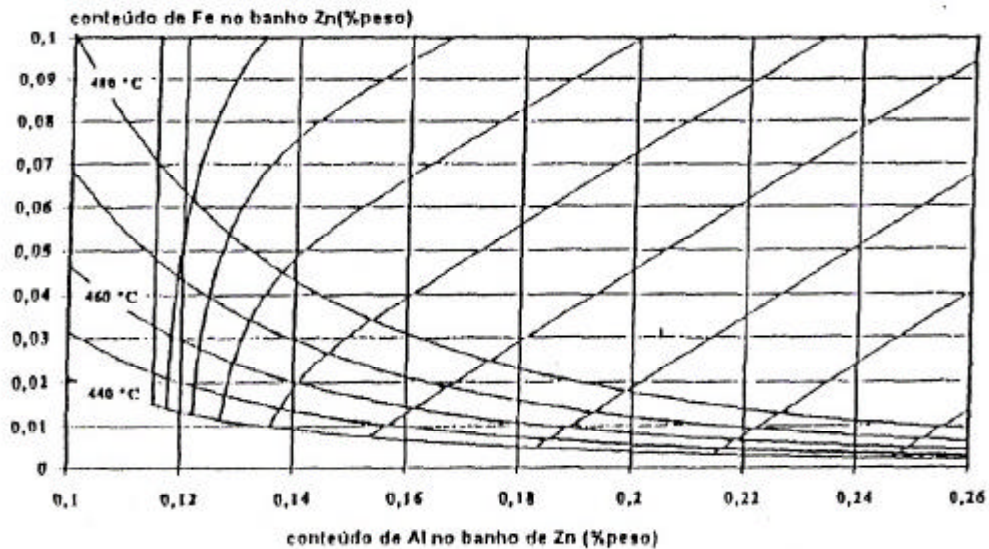


Figura 3.26 – Diagrama de correção⁴⁴.

Tang e Adams⁴⁶, ao estabelecerem a solubilidade do ferro no zinco fundido como uma função do conteúdo de Al e temperatura, observaram que em regiões com alto teor de alumínio o produto de solubilidade do Fe e Al pode ser determinado pelo equilíbrio entre zinco fundido e o composto $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}$. Observaram que a solubilidade do ferro no zinco fundido diminui, quase linearmente, com o aumento do conteúdo de alumínio de até 0,14% em peso. Para conteúdos de alumínio maiores que 0,14% a solubilidade diminui mais rapidamente. Este ponto de transição a 0,14% de Al indica que para conteúdos de alumínio até cerca de 0,14% as fases termodinamicamente estáveis são as fases d e ?, e para Al em excesso de 0,14%, $\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{Zn}_x$ é o composto em equilíbrio com o fundido.

Propuseram que pode-se obter o teor de alumínio efetivo no banho de zinco baseado nos resultados de amostras contendo intermetálicos. Para banhos com concentrações menores que 0,14 % de Al, o alumínio efetivo no banho não difere significativamente dos resultados das amostras recolhidas do banho, devido os intermetálicos presentes conter somente menos que 3% de Al. Entretanto, para banhos com conteúdos de Al em excesso de 0,14%, o composto $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ contém mais que 40% de Al. Então, o Al efetivo pode diferir marcadamente das amostras analisadas.

O efeito do teor de Al no banho de zinco sobre o tempo para completa ligação do revestimento foi estudado por Smith e Batz⁴⁷ através de recozimento isotérmico do aço galvanizado em banho de sal. Como pode ser observado nas curvas de ligação marginal (figura 3.27), um conteúdo de alumínio mais alto retarda a completa ligação do revestimento. Para baixos níveis de Al no banho (0,13 – 0,15%) as curvas são relativamente suaves e mostram a necessidade de um tempo mais curto para obtenção de um revestimento totalmente ligado a altas temperaturas de tratamento. Para altos níveis de Al no banho (0,16 – 0,17%) foi observada uma descontinuidade ou “cotovelo” na cinética de ligação, implicando na existência de uma temperatura ótima de ligação.

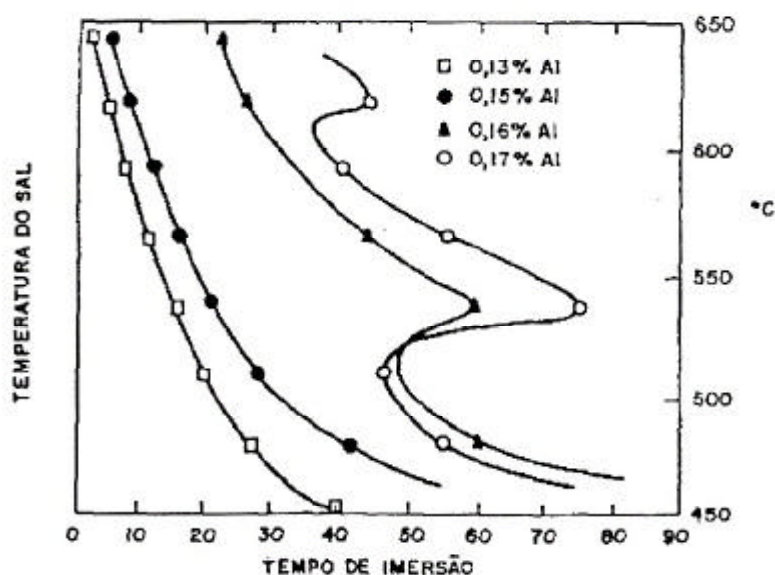


Figura 3.27 - Efeito do teor de Al no banho de Zn sobre o tempo necessário para completa ligação do revestimento; espessura de 22,9 – 25,4 $\mu\text{m}/\text{face}$ ⁴⁷.

Um grande número de teorias tem sido propostas para explicar o mecanismo através do qual o composto intermetálico Fe-Al muda para o composto Fe-Zn. Segundo Inagaki⁴⁸, a camada interfacial Fe-Al produz um efeito de inibição sobre a reação Fe-Zn, de modo que somente quando quase todo o Al está exaurido na interface é que as fases Fe-Zn começam a se formar. Este efeito de inibição é proporcional à espessura da camada rica em Al formada, que por sua vez é maior de acordo com o teor de Al no banho. Segundo Fader⁴⁹, até cerca de 80% de todo o Al no revestimento pode estar ligado aos compostos Fe-Al-Zn

na interface. Isto pode ser causado por uma difusão adicional de Al para a interface, após a saída da chapa do banho e antes da solidificação.

De acordo com Hisamatsu⁵⁰ durante o estágio inicial de imersão, uma fina camada de composto intermetálico Fe-Al consistindo principalmente de Fe_2Al_5 se formaria na superfície do aço e o zinco difundiria para dentro desta camada. Então, o Zn na camada de Fe_2Al_5 se difundiria para dentro do contorno de grão isento de intersticiais, formando compostos intermetálicos Fe-Zn. Pela expansão de volume do composto intermetálico Fe-Zn, o contorno de grão ferrítico se expande, induzindo a formação de fendas na camada do composto intermetálico Fe-Al formada inicialmente sobre o aço. Desta forma, o Zn fundido se introduz através destas fendas, causando uma reação rápida para formação de liga Fe-Zn e, assim, ocorrendo a reação “outburst” como representada na figura 3.28.

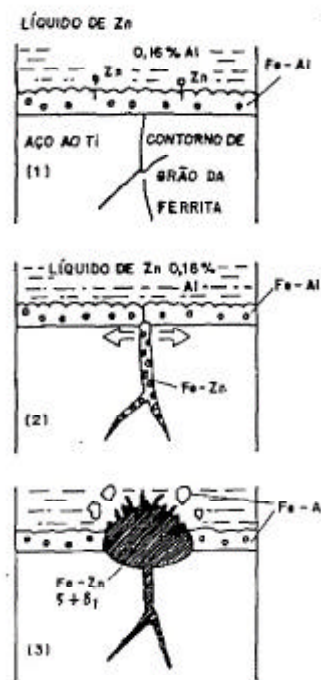


Figura 3.28 – Diagrama esquemático mostrando o comportamento “outburst”⁵⁰.

Em seus estudos sobre os mecanismos de inibição proveniente da adição de Al ao banho de Zn, Urednicek e Kirkaldy⁵¹ partiram da idéia do caminho virtual de difusão sobre o diagrama isotérmico para o sistema Fe-Al-Zn (figura 3.29), e a observação experimental na temperatura de 450°C. Eles concluíram que as fases $FeAl_3$ e Fe_2Al_5 são as primeiras a se

Por outro lado, os resultados experimentais apresentados por Inagaki⁴⁸ mostram o crescimento de fase δ colunar num estágio da reação de ligação Fe-Zn anterior a formação da estrutura “outburst”. Assim, eles propuseram que a formação da fase δ colunar é uma reação independente da reação “outburst”, cujo mecanismo de nucleação ainda não está bem esclarecido.

Quando o conteúdo de Al no banho é alto, os compostos intermetálicos Fe-Zn crescem localmente como “outburst” numa taxa mais rápida que em outras áreas, portanto o revestimento tende a ter uma estrutura multifase de δ e δ' . Como a fase δ' tem maior capacidade de deformação plástica que a fase δ , ela deforma preferencialmente durante a conformação, entretanto o aumento de fase δ' resulta, por outro lado, no aumento do coeficiente de atrito, desfavorável à conformação.

3.6.2 – Efeito do Teor de Ferro no Pote de Zinco

As principais fontes de Fe do banho de Zn numa linha de galvanização contínua é a própria tira sendo galvanizada e os componentes do pote imersos no banho. O excesso de Fe (acima do limite de solubilidade) precipita como duas possíveis fases: em banhos com Al elevado toma a forma de uma liga Fe-Al (Fe_2Al_5) que ascende para a superfície do Zn fundido como “top-dross”, e em banhos com baixo Al precipita como uma liga Fe-Zn (fase δ – FeZn_7), que assenta no fundo do pote como “bottom-dross”. Portanto, o deslocamento do Fe para a formação de uma dessas fases depende do nível de Al presente no banho de Zn.

Biele⁴⁴ verificou que aumentando a quantidade de Fe do banho causa-se um distinto aumento da formação de fases Fe-Zn dentro do revestimento, tanto no processo de zincagem da chapa de aço quanto no processo “galvannealing”.

3.6.3 – Efeito da Temperatura de Entrada do Aço no Pote de Zinco

Faderl et al⁴⁹ demonstraram através de um simulador de galvanização por imersão a quente, que o abaixamento da temperatura de entrada da chapa no banho leva a uma significativa redução da camada de inibição Fe-Al-Zn, resultando num período de incubação mais curto para formação das fases Fe-Zn no revestimento.

O mesmo resultado foi obtido por Smith e Batz⁴⁷ durante tratamento em banho de sal de amostras de aço efervescente e acalmado ao Al, galvanizadas num banho com 0,13% de Al para diferentes temperaturas de entrada da chapa no pote. Uma maior temperatura de entrada da chapa resultou no aumento do tempo exigido para formação do revestimento completamente transformado. Entretanto, esse efeito torna-se menos pronunciado a elevadas temperaturas de “galvannealing”.

De acordo com os autores⁴⁷, esta tendência pode possivelmente ser explicada pela camada de inibição Fe-Zn-Al presente inicialmente na amostra galvanizada, que se desenvolve muito mais rapidamente e extensivamente em temperaturas do banho mais elevadas. Assim, durante o breve período de tempo quando a temperatura do aço excede aquela do banho de galvanização, uma camada de inibição mais efetiva é formada sobre a superfície do aço. Esta camada é provavelmente uma fase ternária Fe-Zn-Al, a qual se forma em conjunção ou em substituição a camada de inibição Fe-Al normalmente associada com as usuais temperaturas de entrada do aço, próximas da temperatura do banho de zinco.

3.6.4 – Efeito da Temperatura e Tempo de “Galvannealing”

No processo “galvannealing” a chapa de aço galvanizada é aquecida em forno de indução ou em forno a gás por chama direta, em temperaturas variando entre 480 e 535°C, e passa a seguir por uma seção de encharque onde ocorre a interdifusão entre o Fe e o Zn. No entanto, a natureza frágil dos compostos intermetálicos Fe-Zn formados e a presença de um elevado teor de Fe no revestimento, podem contribuir para um insatisfatório nível de “powdering” do revestimento quando submetido a um processo de conformação. Portanto, com a finalidade de se obter revestimentos com boas propriedades para conformação, é necessário um rígido controle sobre a temperatura e o tempo de “galvannealing”.

Lucas et al³⁵ encontraram que um aumento na temperatura de “galvannealing” de 500 para 520°C, aumentou por um fator de 2 ou 3 o “powdering” do revestimento (figura 3.30). O tempo de encharque teve pouca influência sobre a variação do nível de “powdering” do revestimento em baixas temperaturas, entretanto, este efeito tornou-se significativo quando se utilizou temperaturas mais altas (550°C).

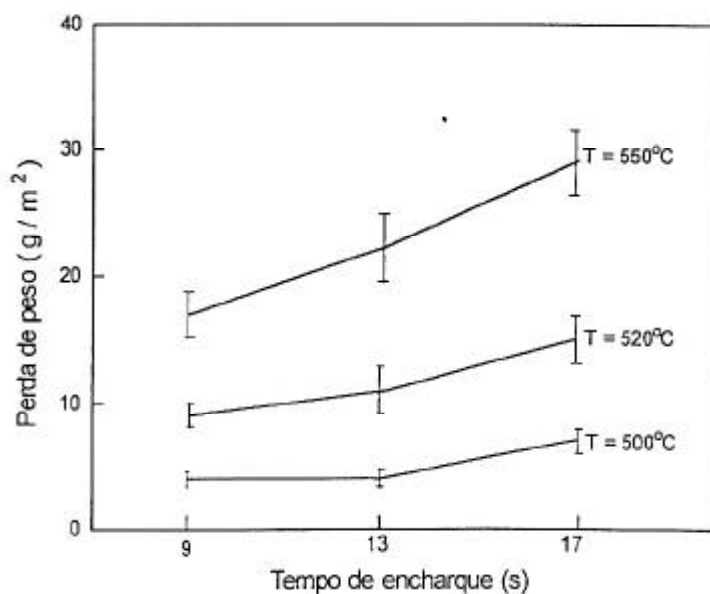


Figura 3.30 – Influência da temperatura e tempo de encharque sobre a resistência ao “powdering” do revestimento³⁵.

3.6.5 – Efeito da Temperatura do Pote de Zinco

Os resultados de Biele⁴⁴ mostram que a variação de temperatura do pote (440-470°C) não tem uma influência direta sobre a formação de fases Fe-Zn, porém atuaria sobre a solubilidade de Fe no banho, que funcionaria na verdade como variável de controle direto. Esta afirmação pôde ser feita através da realização de experimentos em um simulador de galvanização por imersão a quente, onde foi possível ajustar o teor de Fe idealmente, de uma maneira independente da temperatura do banho, o que não acontece nas linhas industriais devido a supersaturação de Fe.

3.6.5 – Efeito da Espessura do Revestimento

Smith e Batz⁴⁷ observaram que a cinética de enriquecimento de Fe é mais rápida para mais baixos pesos de revestimento, exigindo um tempo mais curto para completa ligação. Este resultado foi obtido para amostras num banho com 0,13% de Al em tratamentos isotérmicos em banho de sal. Conforme era esperado, o tempo necessário para obtenção de um revestimento completamente ligado foi maior com o aumento de sua espessura (figura 3.31).

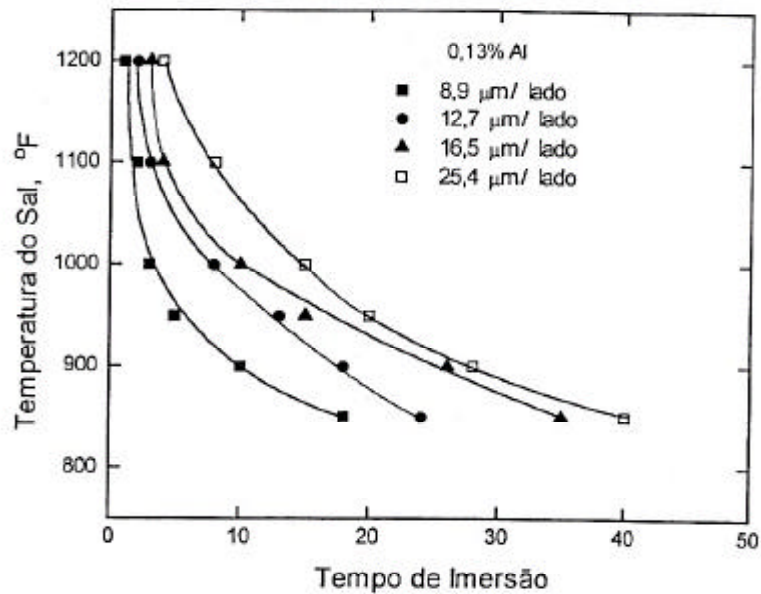


Figura 3.31 – Efeito da espessura do revestimento sobre o tempo exigido para completa formação de liga⁴⁷.

3.7 – Influência do Substrato sobre o Revestimento “Galvannealed”

Os tipos de compostos intermetálicos formados na superfície do aço durante o processo de zincagem são fortemente influenciados não somente pelo conteúdo de Al no banho, mas também pelo tipo de aço base. De um modo geral, observa-se na literatura que pequenas adições de elementos de liga ao metal base (C e P, por exemplo), afetam as fases convencionais formadas em pares de difusão Fe-Zn. O C e P pela fácil segregação nos contornos de grão do aço, embora o carbono seja fortemente estabilizado por adições de Ti e Nb no caso de aços IF.

3.7.1 – Efeito do Substrato na Formação do Revestimento “Galvannealed”

Em um aço com carbono ou fósforo em solução sólida, estes elementos facilmente segregam nos contornos de grão durante o resfriamento após tratamento térmico em altas temperaturas, retardando a formação “outburst” de compostos intermetálicos Fe-Zn. Por outro lado, em um aço com adição de Ti ou Nb, os elementos intersticiais como C e N são

estabilizados como carbonetos e nitretos e os contornos de grão da ferrita tornam-se puros. Como resultado, a estrutura “outburst” é acelerada nos contornos de grão^{50,52}.

O efeito da composição química do aço foi também estudado por Inagaki et al⁴⁸ utilizando aço IF ao Ti e aço acalmado ao Al, galvanizado no banho 0,13% Al e recozido a 450°C. A estrutura “outburst” sobre substrato de aço IF ao Ti aparece primeiro do que no aço acalmado ao Al, devido ao efeito da falta do C, entretanto cristais colunares de fase ? anteriores à formação “outburst” são gerados ao mesmo tempo nos dois substratos.

Fader et al⁴⁹ verificaram a maior reatividade sobre aço IF comparado ao aço baixo carbono trabalhando com revestimento eletrozincado (sem camada interfacial Fe-Al-Zn), ocasionada pela alta taxa de difusão de Zn no aço IF. Trabalhando com revestimento galvanizado por imersão a quente, Jordan e Marder³⁹ verificaram que a reatividade do aço IF ao Ti, utilizando um banho com 0,15% de Al, foi maior que a reatividade de um aço acalmado ao Al, embora para baixos teores de Al no pote (0,10%) não tenham obtido o mesmo resultado. A inibição promovida pelo Al foi observada sobre ambos substratos; entretanto, a inibição global foi mais pronunciada no aço acalmado ao Al do que no aço IF ao Ti. A camada de liga Fe-Zn-Al formada inicialmente sobre o aço IF ao Ti, em um banho com 0,15% de Al, não foi aparentemente uma barreira tão efetiva a difusão do Fe, como aquela formada sobre o aço acalmado ao Al.

Utilizando o conceito de que contornos de grão no aço IF servem como sítios de nucleação para as fases Fe-Zn, Jordan e Marder³⁷ mencionaram que uma elevada taxa de reação poderia ter sido causada pela presença de maior quantidade de contornos grãos termodinamicamente ativos (isentos de C) no aço IF quando comparado ao aço acalmado ao Al. Acredita-se que os contornos de grãos livres de C atuam como caminhos de alta difusibilidade, causando o esgotamento localizado de Al (desestabilização) da camada intermetálica Fe-Zn-Al formada inicialmente e permitindo, desta forma, que o Zn reaja com o aço em sítios nos contornos de grãos do substrato.

Lin e Mesh²⁵ estudaram o efeito da composição química do aço sobre a formação das camadas de liga Fe-Zn em revestimentos zincados obtidos por imersão a quente, utilizando os aços IF, Extra Baixo Carbono (EBC) e IF refosforado (IFP). Foi verificado que a distribuição de fases era substancialmente diferente no revestimento sobre os três

substratos com o mesmo conteúdo médio de Fe. A presença de P no aço substrato favorece a formação da fase G₁ e retarda a nucleação da fase G. O revestimento sobre o aço EBC tem uma camada G mais fina que aquele sobre o aço IF. Os autores propuseram que o P e C que segregam para superfície do aço, reduzem a reatividade entre o Fe e o Zn no interior e nos contornos de grãos do Fe-a, retardando a nucleação e possivelmente o crescimento das fases intermetálicas Fe-Zn no revestimento.

3.7.2 – Efeito do Substrato na Formação da Camada de Inibição do Revestimento “Galvannealed”

Chen⁵³ observou que na superfície dos aços acalmado ao Al e IFP, após galvanização em banho de zinco contendo 0,16% de Al a 450°C, havia se formado um composto ternário rico em Al. Mas no caso do aço com adição de Ti, onde C e N são estabilizados como TiC e TiN, eram formados na superfície compostos intermetálicos de Fe-Zn.

Nishimoto et al⁵² encontraram “outburst” de compostos intermetálicos Fe-Zn nos contornos de grãos ferríticos da superfície do aço base. Em um aço com C e P, estes elementos segregam facilmente nos contornos de grãos, retardando o “outburst” de compostos de Fe-Zn. Por outro lado, em um aço com Ti e Nb, elementos intersticiais como C e N são estabilizados e os contornos de grãos ferríticos tornam-se puros. Como resultado, o “outburst” de compostos intermetálicos Fe-Zn no contorno de grão é acelerado.

Lucas e Quanti³⁵ analisaram o aço IF e o aço acalmado por Al, ambos zincados em banho de zinco contendo 0,15% de Al. Observaram que o aço acalmado necessita de maior temperatura para formar compostos de Fe-Zn do que o aço IF. Concluíram que como o carbono segrega para o contorno de grão durante o resfriamento após alta temperatura de tratamento, a energia do contorno de grão é diminuída. Consequentemente, inibe o rápido crescimento de fases de Fe-Zn no contorno de grão (estrutura “outburst”). Para o aço IF, como o titânio liga-se ao carbono formando carboneto, previne que haja uma migração do carbono para o contorno de grão, que assim, mantém grande reatividade.

Jordan e Marder³⁹ também analisaram aço IF e o aço acalmado por Al zincados em banhos de zinco com 0,15% de Al. Observaram que Al no banho inibe a formação dos compostos de Fe-Zn em ambos os aços, porém, o efeito de inibição foi mais pronunciado no aço

acalmado quando comparado ao aço IF. E usando o conceito de que o contorno de grão serve como sítios de nucleação para as fases Fe-Zn, concluíram que um aumento na taxa de reação poderia ter sido causada pela presença de mais contornos de grãos livres de carbono, portanto termodinamicamente ativos no aço IF quando comparado ao aço acalmado por Al.

Mercer³¹ observou que a composição do aço base tem um forte efeito sobre a taxa de formação das fases de Fe-Zn no revestimento “galvannealed”. Pode ser verificado que a taxa de formação ascende de IF-P < acalmado ao Al < aço IF.

Para o aço refosforado (IF-P) a taxa de formação foi tão lenta que não se obteve um revestimento totalmente ligado mesmo para teores de Al maiores que 0,14% enquanto que tal condição para o aço IF foi obtida, para um teor de 0,21% de Al, em curto tempo de aquecimento.

Lin e Meshi²⁴, analisando aços IF e IFP zincados em banho de zinco com 0,14% de Al, observaram que o revestimento no aço IF era formado por duas camadas. A primeira próxima ao aço, composta por uma mistura de fases G_1 , d, δ e $FeAl_3$. A segunda, uma camada contínua de fase G_2 . A camada superior era a fase δ .

A mistura de fases presentes na primeira camada do aço IF, antes do galvannealing, representa uma estrutura transiente, pois é termodinamicamente improvável a co-existência de quatro diferentes intermetálicos. Foi sugerido que a camada de inibição foi formada e rompida durante a imersão a quente. Os cristais de $FeAl_3$ podem ser os remanescentes desta reação. A heterogeneidade desta reação ao longo da interface pode ter causado variação de concentração lateral, o que promoveu a formação das fases G_1 , d e δ , mostrado na figura 3.32 (a). No início do “galvannealing”, o ferro dissolve no zinco fundido formando uma camada supersaturada em ferro na superfície do aço IF (figura 3.32 (b)). Após cinco segundos, a camada supersaturada em ferro no aço IF se solidifica, formando a fase G_1 . Uma fina camada G_2 nucleia entre as fases α -Fe e G_1 , figura 3.32 (c). Nesta fase, a camada superior do revestimento tem se transformado em d. Após completar o “galvannealing”, a fase G_2 cresce na expansão da fase G_1 , a interface G_1/d permanece constante e a espessura da camada d também permanece constante.

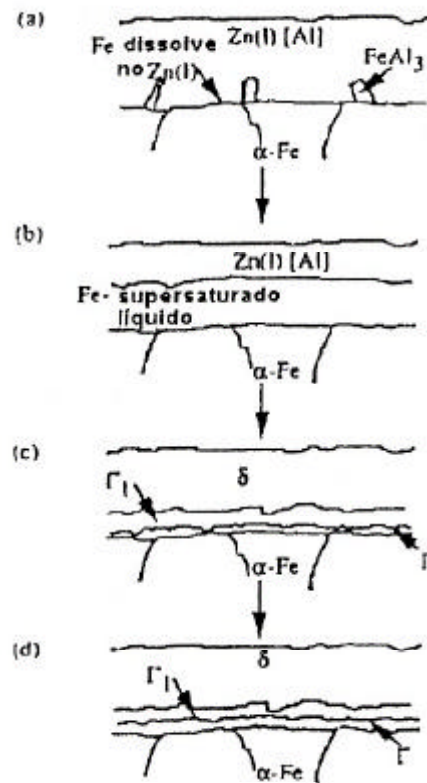


Figura 3.32 – Evolução das fases do revestimento no aço IF²⁴.

O efeito do fósforo na evolução das fases é manifestado pela estrutura interfacial do revestimento zincado. O fósforo no aço substrato, segrega para superfície e facilita a nucleação de uma fina camada G_1 no aço durante a imersão a quente, figura 3.33 (a). A formação de uma contínua camada de fase G_1 diminui a taxa de dissolução de Fe no zinco fundido. No início do “galvannealing” a competição entre o crescimento da camada G_1 e a formação da fase d, diretamente do zinco líquido, determinou a espessura final da camada G_1 , figura 3.33(b). No último estágio de “galvannealing”, figuras 3.33 (c) e 3.33 (d), a evolução das fases no revestimento IFP segue o mesmo que para o aço IF.

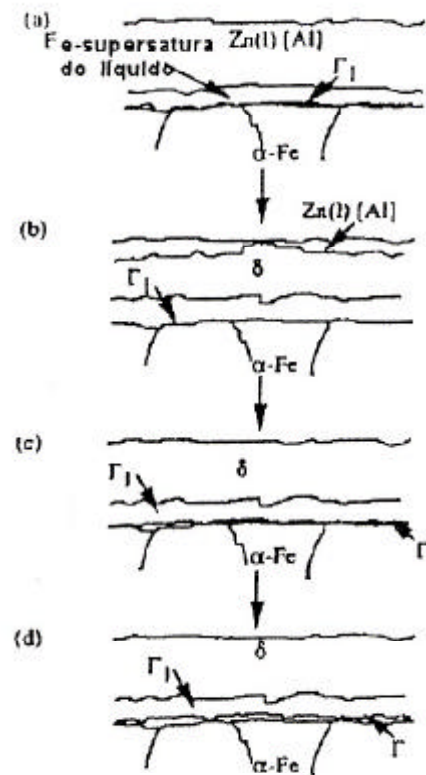


Figura 3.33 – Evolução das fases do revestimento no aço IFP²⁴.

Jordan e Marder³⁹ observaram que revestimentos produzidos usando 0,10% de Al no banho de zinco, o substrato acalmado ao Al teve desenvolvimento morfológico mais reativo do que o aço IF. Com 0,10% de Al, o revestimento ligou-se mais rapidamente no aço acalmado ao Al do que o aço IF. Para revestimentos produzidos a partir de 0,15% de Al, o substrato IF foi mais reativo. O efeito da inibição pelo Al foi observado para os dois substratos, entretanto, a inibição foi mais pronunciada no aço acalmado ao Al quando comparado com o aço IF. A camada Fe-Al-Zn formada inicialmente no aço IF com 0,15% de Al, aparentemente não foi uma barreira tão efetiva à difusão do ferro como aquela formada no aço acalmado ao Al.

Com o aço acalmado ao Al e o aço IF possuem o mesmo tamanho de grão a diferença significativa entre eles é a sua composição. O aço acalmado ao Al contém muito mais carbono do que o aço IF. O efeito do teor de carbono no desenvolvimento das camadas de ligas no revestimento tem sido estudado por Nishimoto⁵². Ele relata que com o aumento do conteúdo de carbono, a microdureza do revestimento diminui para aços revestidos em

banhos com 0,16% de Al em peso, indicando que o carbono do aço substrato inibe a taxa de ligação do revestimento das fases de Fe-Zn.

4 – METODOLOGIA

O estudo do revestimento “galvannealed” foi realizado a partir do aço IF, com os substratos IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P. Foi selecionado um produto de cada tipo de substrato, com espessura nominal de 0,70mm e massa de revestimento nominal de 45g/m², em cada face, com alumínio típico de processamento de material “galvannealed” (0,12% de Al), produzido em escala industrial. Tais produtos são aplicados em grandes painéis do setor automotivo, como portas, tampas dianteiras e traseiras. Amostras de cada um dos produtos selecionados foram retiradas para os testes laboratoriais.

Em paralelo, foram escolhidas 3 temperaturas de simulação do “galvannealing” (470, 520 e 570°C) e 5 tempos de encharque (5, 10, 20, 40, 80s). As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 50°C/s. As amostras foram tratadas no simulador termo-mecânico “Gleeble”, modelo 3500 (“Dynamic Systems Inc”), o qual está instalado no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, figuras 4.1 e 4.2.

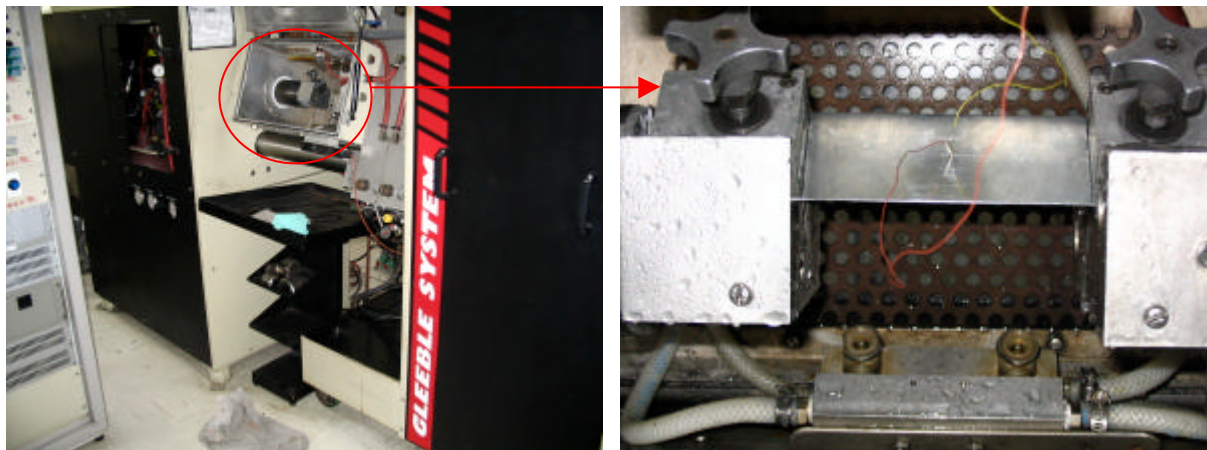


Figura 4.1 – Simulador termo-mecânico “Gleeble”.

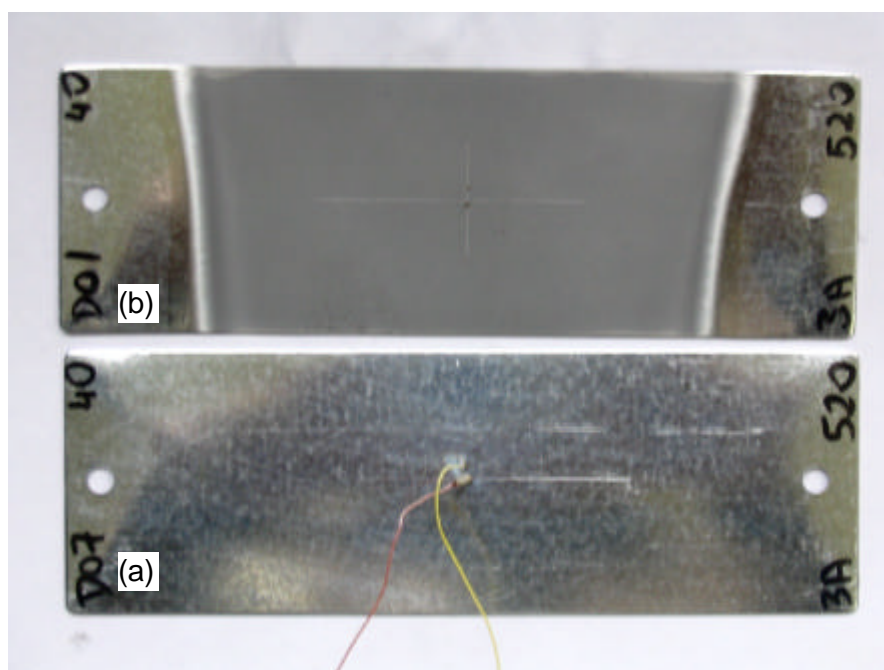


Figura 4.2 – Amostra antes (a) e após o tratamento termico (b) de “galvannealing” no simulador de ciclos térmicos..

4.1 – Análise Química do Substrato

A verificação da composição química do substrato foi realizada no laboratório de análise química da Gerência de Laboratórios e Ensaio de Liberação da Usiminas. Para os elementos carbono e enxofre o método empregado foi de absorção infravermelho, realizado em equipamento da LECO – CS444. Para o Al, o método utilizado foi o de espectrometria de plasma, utilizando-se um aparelho Espectro, modelo “Módula”. Todos os demais elementos foram determinados através de espectrometria de absorção óptica, utilizando-se um aparelho ARL3460.

4.2 – Análise do Revestimento

Todos os ensaios para caracterização do revestimento foram realizados nos laboratórios de metalurgia física e de corrosão da Gerência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas.

4.2.1 – Determinação da Massa e Composição Química

A massa de revestimento foi determinada segundo norma ASTM A 90⁵⁴. Os corpos de prova foram imersos em solução de ácido clorídrico 1:1, com inibidor de Hexametileno Tetramina para evitar a reação da solução ácida com o substrato metálico. O ácido clorídrico reage com a camada de zinco por cerca de 15 a 60s até cessar a evolução de hidrogênio (geração de bolhas), removendo completamente o zinco. A massa de revestimento é determinada pela diferença de massa da amostra antes e após a remoção do revestimento em relação à área do corpo de prova.

As soluções obtidas na determinação de massa de revestimento foram utilizadas para determinar o teor de ferro e alumínio total no revestimento através de análise por espectrometria de emissão a plasma (Vista RL CCD ICP-AES Varian).

4.3 – Determinação de Fases Intermetálicas

Observações microestruturais da seção transversal e da superfície foram realizadas com uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizando análise por “Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) das fases intermetálicas de Zn-Fe. Cuidados na preparação metalográfica da seção transversal foram tomados durante o embutimento, lixamento e polimento, para evitar o arrancamento do revestimento.

4.4 – Análise por Difração de Raios-X de Baixo Ângulo

As amostras em estudo foram analisadas por difratometria de raio-X de ângulo rasante utilizando uma fonte de cobre $K\alpha$, operando a 40kV e 20mA, ângulo de incidência de 2° e faixa de varredura de 2θ variando entre 10 e 80°. Através da análise do espectro pelos dados dos cartões JCPDS foram identificados os principais planos de difração das fases intermetálicas Fe-Zn presentes no revestimento. As contagens foram realizadas nas posições angulares de 74,06° para a fase delta (δ), 75,37° para a fase zeta (ζ) e 78,15° para a fase gama (Γ), com distância interplanar (d) de 1,279Å para a fase delta (δ), 1,260Å para a fase zeta (ζ) e 1,222Å para a fase gama (Γ).

4.5 – Avaliação da Aderência de Revestimento

A aderência de revestimento foi analisada através do ensaio “V-Bend Test” e avaliando-se o arrancamento do revestimento pelo uso de fita adesiva incolor, através da análise da massa das partículas aderidas. Todos os ensaios foram realizados no laboratório da CGL.

5. O “V-Bend test”: Emprega um corpo de prova circular com diâmetro de 64,5mm que é estampado de uma amostra de 75mm de comprimento pela largura da chapa. O corpo de prova é conformado em uma prensa, utilizando o conjunto de punção e matriz em “V” com ângulo de 60°. Posteriormente, o corpo de prova é desempenado em prensa com conjunto punção e matriz planas, até retornarem a posição original. O arrancamento do revestimento é avaliado analisando a quantidade de revestimento aderido na fita adesiva, aplicada sobre a região encurvada (parte convexa), medindo-se a largura de pó aderido na fita e também a massa arrancada. Este teste fornece dados referentes à ocorrência de “powdering”, também conhecido como pulverização do revestimento, que é a formação de partículas por uma falha intra-revestimento, produzindo partículas com dimensões menores que a espessura do revestimento. A resistência ao “powdering” é reduzida quando o teor de Fe da fase d aumenta significativamente, ocasionando aparecimentos de trincas dentro desta fase.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, são apresentados os resultados de caracterização do substrato metálico e do revestimento e, em seguida, serão apresentados os resultados das simulações dos tratamentos isotérmicos de “galvannealing”, realizados nas três amostras de aço IF utilizadas (IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P), assim como a avaliação dos efeitos de diferentes substratos nas propriedades do revestimento “galvannealed”, e na cinética de enriquecimento de ferro.

5.1 – Caracterização do Substrato e do Revestimento Galvanizado

5.1.1 – Composição Química do Substrato

Os resultados obtidos para as composições químicas dos substratos do aço galvanizado são apresentados na tabela V.1.

Tabela V.1 – Composição química dos aços (%).

Aço	C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	Nb	N
IF-Ti	0,0019	0,10	0,01	0,010	0,011	0,028	0,052	0,001	0,0033
IF-Nb+Ti	0,0014	0,10	0,01	0,013	0,010	0,044	0,023	0,014	0,0025
IF-P	0,0022	0,29	0,01	0,051	0,011	0,051	0,024	0,018	0,0025

5.1.2 – Massa e Composição Química do Revestimento de Zn

Os resultados da análise de revestimento são apresentados na tabela V.2. Pode-se observar que a massa de revestimento em todos os aços está próxima do valor nominal de 45g/m². Os valores encontrados para a composição química do revestimento estão em conformidade com a característica do processo de fabricação descrito no item 3.2.1.

Tabela V.2 – Massa e composição química do revestimento.

Aço	Massa de Zinco por face (g/m ²)	Composição Química (% em peso)			
		Zn	Fe	Al	Si
IF-Ti	45,5	balanço	0,41	0,248	0,028
IF-Nb+Ti	45,1	balanço	0,46	0,246	0,028
IF-P	45,8	balanço	0,53	0,248	0,028

5.2 – Caracterização do Revestimento Após o Tratamento de “Galvannealing”

5.2.1 – Massa do Revestimento de Zn-Fe

Os resultados da determinação da massa da análise de revestimento da face superior da amostra são apresentados na tabela V.3. Pode-se observar que a massa de revestimento em todos os aços aumenta com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento, indicando que maior quantidade de ferro é difundida do substrato para o revestimento.

Tabela V.3 – Massa do revestimento em função dos tempos e temperaturas de tratamento.

Aço	Temperatura de Tratamento (°C)	Tempo de Tratamento (s)				
		5	10	20	40	80
IF-Ti	470	46,5	49,2	51,8	52,6	54,2
	520	49,8	50,1	52,4	53,9	54,7
	570	51,5	52,0	54,3	56,9	57,5
IF-Nb+Ti	470	47,0	49,7	51,0	51,1	52,9
	520	49,3	51,9	51,4	52,8	54,3
	570	52,4	53,1	55,0	56,7	57,2
IF-P	470	46,8	46,4	50,1	52,2	53,3
	520	49,1	49,7	51,9	52,6	54,0
	570	52,3	53,1	54,4	55,7	56,6

5.2.2 – Teor de Ferro no Revestimento de Zn-Fe

Os resultados da determinação do teor de ferro do revestimento da face superior da amostra são apresentados na figura 5.1. Observa-se que o teor de ferro do aço IF-Nb+Ti está normalmente dentro dos dois outros aços, isto é, menor que o aço IF-Ti e maior que o IF-P.

Pode-se observar tabela V.4 que para um mesmo aço, o teor de ferro aumenta tanto com a temperatura quanto com o tempo de tratamento térmico. Para qualquer combinação de tempo e temperatura o teor de ferro é mais elevado para o aço IF-Ti, seguido pelo IF-Nb+Ti e, por último, o aço IF-P, o que demonstra que o aço IF-Ti tem a maior reatividade e o IF-P tem a menor, em relação a difusão de ferro para o revestimento.

Tabela V.4 - Teor de ferro (% em massa) do revestimento em função dos tempos e temperaturas de tratamento.

Aço	Temperatura de Tratamento (°C)	Tempo de Tratamento (s)				
		5	10	20	40	80
IF-Ti	470	4,6	8,4	10,8	12,4	13,7
	520	9,8	11,9	13,5	14,5	16,1
	570	11,2	12,9	14,1	15,4	17,1
IF-Nb+Ti	470	3,1	6,7	9,3	11,3	12,1
	520	8,1	10,4	12,0	13,5	15,0
	570	10,8	12,4	13,5	14,9	16,3
IF-P	470	1,0	2,1	4,5	7,1	8,7
	520	6,0	7,9	10,0	11,2	12,1
	570	8,9	10,6	12,3	14,3	16,3

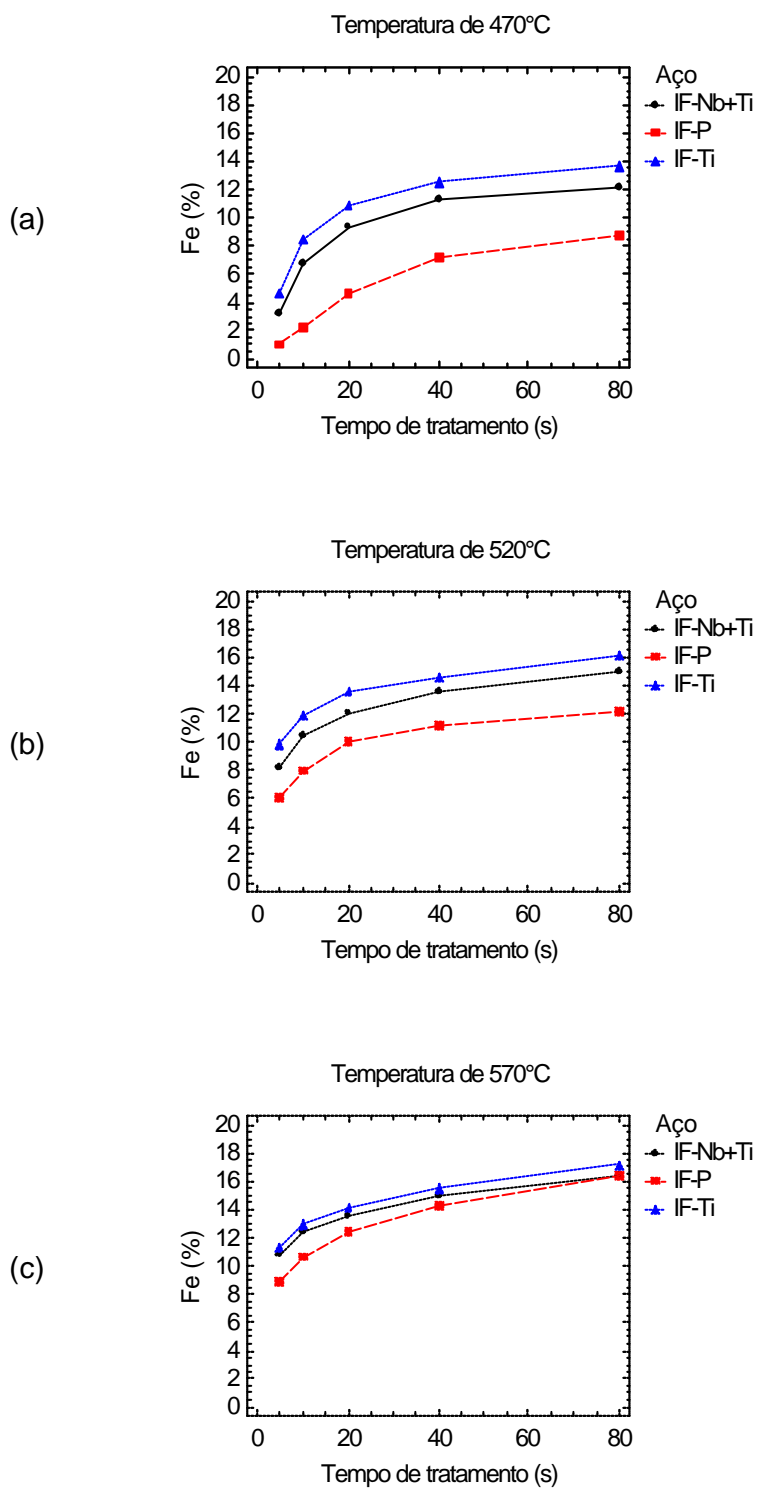


Figura 5.1 - Teor de ferro (% em massa) do revestimento dos aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, tratados termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).

Na tabela V.5 pode ser observado que, para um mesmo tempo de tratamento térmico, o aumento da temperatura sempre reduziu a diferença entre o teor de ferro, como mostra a redução dos valores de razões. Por outro lado, para uma mesma temperatura, embora o aumento desse tempo também tenha, na maioria das vezes, reduzido as diferenças entre o teor de ferro dos aços, houve casos em que essa diferença manteve-se quase constante.

Tabela V.5 - Razão entre o teor de ferro obtido nos tratamentos isotérmicos de “galvannealing”, em relação ao aço IF-Nb+Ti.

Aço	Temperatura de Tratamento (°C)	Tempo de Tratamento (s)				
		5	10	20	40	80
IF-Ti / IF-Nb+Ti	470	1,48	1,25	1,16	1,10	1,13
	520	1,20	1,14	1,13	1,08	1,07
	570	1,04	1,04	1,04	1,04	1,05
IF-P / IF-Nb+Ti	470	0,33	0,32	0,49	0,63	0,72
	520	0,74	0,76	0,83	0,83	0,81
	570	0,83	0,85	0,92	0,96	1,00

5.2.3 – Índice de “Powdering”

Através do dobramento a 60° (ensaio de aderência V-Bend 60°) das amostras tratadas isotermicamente, foram obtidos os resultados de índice de “powdering” do revestimento da face superior da amostra, que variou de 1 ponto para o revestimento que apresentou as melhores propriedades de conformação até 9 pontos para o revestimento com as piores propriedades, são apresentados na tabela V.6.

O índice de “powdering” para todos os aços aumenta com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento.

Tabela V.6 – Índice de “powdering” em função dos tempos e temperaturas de tratamento.

Aço	Temperatura de Tratamento (°C)	Tempo de Tratamento (s)				
		5	10	20	40	80
IF-Ti	470	1	3	3	5	6
	520	3	6	7	7	8
	570	5	7	7	8	9
IF-Nb+Ti	470	1	1	2	3	4
	520	3	4	5	6	7
	570	4	7	7	8	9
IF-P	470	1	1	1	3	4
	520	2	3	5	6	7
	570	4	6	7	8	9

A influência do tempo de tratamento térmico sobre a resistência ao “powdering” do revestimento pode ser observado na figura 5.2. Verifica-se que para as temperaturas de tratamento mais elevadas o revestimento tem sua resistência ao “powdering” deteriorada em curtos tempos de tratamento.

Na figura 5.3 são apresentados, para cada tipo de aço, os resultados de aderência em função dos teores de ferro. Pode ser observado que a resistência ao “powdering” deteriorou-se rapidamente quando o teor de ferro dos revestimentos atingiu níveis acima de 12%. Provavelmente devido a saturação de ferro da fase δ . Observou-se também que em geral para o mesmo teor de ferro o aço IF-P apresentou maior propensão ao “powdering” e o aço IF-Nb+Ti o de menor. Os resultados são semelhantes são observados na literatura, que o “powdering” aumenta com o aparecimento das fases de liga Fe-Zn mais ricas em Fe. O efeito do teor de Fe no revestimento sobre a conformabilidade foi investigado por Zhang e Strayer⁵⁵, os resultados indicaram uma deterioração da conformabilidade com o aumento do teor de Fe do revestimento. Xavier⁵⁶; Bae et al.⁵⁷, Lin e Meshi²⁵, constataram que a resistência ao “powdering” do revestimento também deteriora rapidamente quando o teor de ferro no mesmo atinge níveis acima de 11%. Além disso, nenhum decréscimo no nível de “powdering” foi observado quando o teor de Fe no revestimento se situou acima de 14%, o que não corresponde ao que foi observado por Mercer³¹.

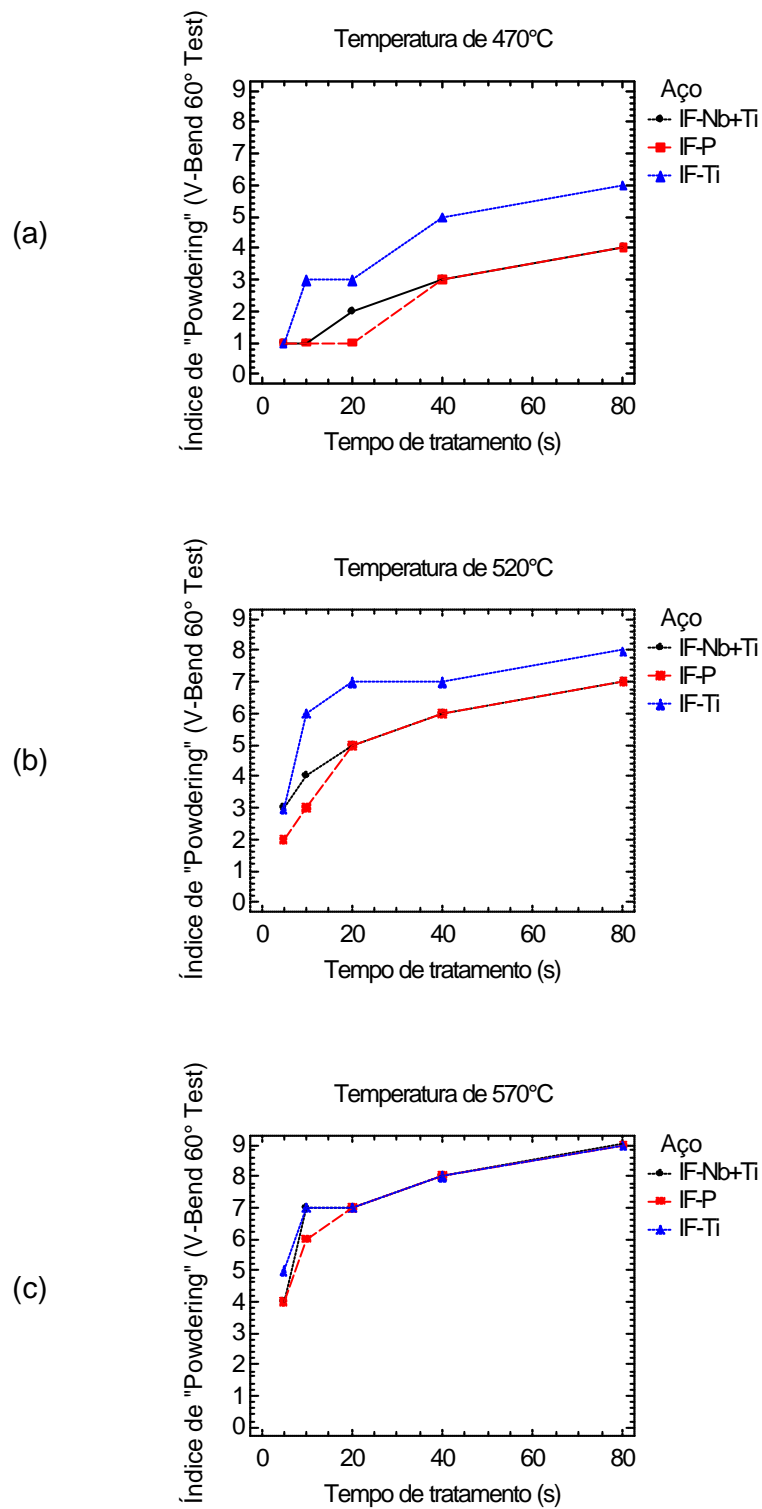


Figura 5.2 - Índice de "powdering" (de 0 a 9, isto é, do melhor para o pior) do revestimento Zn-Fe para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, tratados termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).

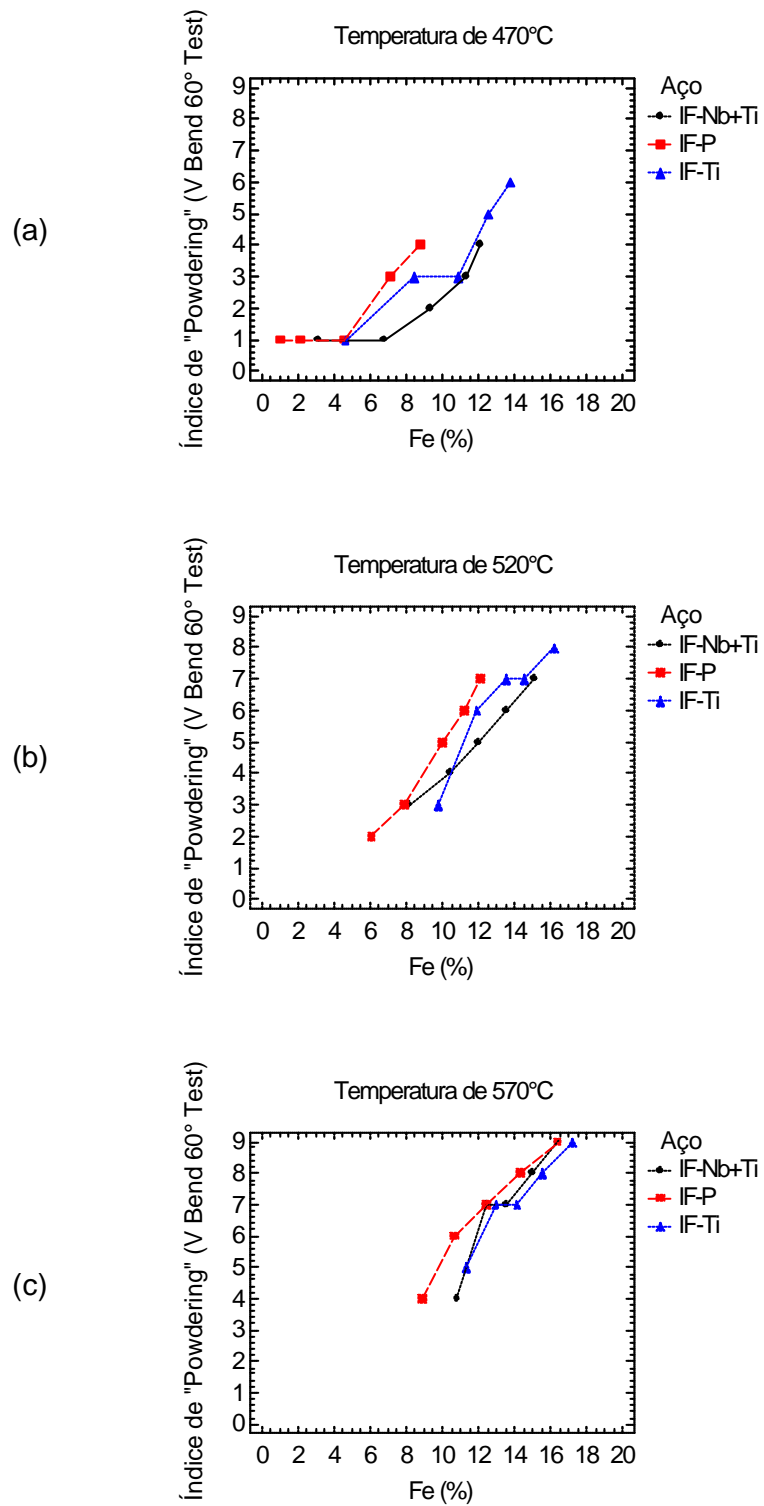


Figura 5.3 - Índice de "powdering" do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, correlacionado ao respectivo teor de ferro (%), nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).

5.2.4 – Determinação das Fases por Difração de Raio-X de Baixo Ângulo

Foi observado nos difratogramas de raios-X que os picos de identificação das fases δ e Γ sofreram deslocamentos das posições com o tempo de tratamento, enquanto a fase ζ manteve-se mais constante. No caso da fase δ , que tem estrutura hexagonal, o deslocamento pode ser explicado por distorções na rede causada pela variação do teor de ferro nessa fase, que fica entre 7% e 12%. A posição da fase ζ , de estrutura monoclinica é mais constante, pois o teor de ferro situa-se numa faixa mais estreita, de 5% a 6%. Já a fase dita Γ , na realidade, são duas fases distintas. Uma delas é a fase Γ ($\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$) propriamente dita, de estrutura CCC e teor de ferro entre 23% e 28%. A outra é a Γ_1 (FeZn_4), de estrutura CFC e teor de ferro entre 17% e 19%. A contagem para essa fase foi feita na posição angular de $78,15^\circ$, que é a da fase Γ . No presente estudo não foi feita contagem específica para a fase Γ_1 , por não ter sido encontrada informação da posição angular adequada. Como os picos estão deslocados, nem sempre a contagem é feita na posição de máximo, de modo que os valores daí derivados são aproximações.

Para as amostras IF-Ti os melhores ajustes nas posições dos picos no difratograma ocorreram da seguinte maneira: i) 10s e 20s, respectivamente, para as fases δ e Γ , na temperatura de 470°C ; ii) a 520°C os tempos foram de 5s para a fase δ e 20s a fase Γ ; iii) na temperatura de 570°C os ajustes ocorreram entre 5s e 10s para a fase δ e 20s para a fase Γ .

Os picos das amostras IF-Ti/Nb ajustaram-se de acordo com: i) entre 10s e 20s para a fase δ e 40s e 80s para a fase Γ , na temperatura de 470°C ; ii) 5s para a fase δ e 20s para a fase Γ , na temperatura de 520°C e; iii) 5s e 20s, respectivamente, para as fases δ e Γ , na temperatura de 570°C .

Para as amostras IF-P, os picos de identificação das fases ficaram mais próximos das posições de contagem e ocorreram da seguinte maneira: i) na temperatura de 470°C a fase δ ajustou-se entre 40s e 80s, enquanto a fase Γ não ficou bem definida em nenhum momento; ii) nenhuma das fases ficou ajustada a 520°C e a 570°C e; iii) apenas a fase Γ ficou ajustada entre 40s e 80s.

Observando os resultados de contagem de fases obtidos com as amostras tratadas, verifica-se que a proporção de cada fase varia com o substrato. Assim, numa condição adequada de tratamento, a menor proporção da fase Γ ocorre com o aço IF-P, seguido do aço IF-Ti/Nb. As proporções da fase ζ são similares para os aços IF-Ti/Nb e IF-P. O aço IF-Ti é o que apresenta as maiores proporções das fases δ e Γ e a menor da fase ζ . Isso mostra que, quanto menos reativo é o aço, menor a proporção da fase Γ e pode significar que a fase Γ se forma à custa da fase δ .

Tomando como referência os resultados nas amostras, pode ser observado que os tempos de tratamento térmico necessários para obter um revestimento completamente transformado (ligado) variam em função do substrato e da temperatura. Na temperatura de 470°C, o aço IF-Ti requer cerca de 20s de tratamento, o aço IF-Nb+Ti entre 20s e 40s e o aço IF-P cerca de 40s. Na temperatura de 520°C todos os aços requerem entre 10s e 20s de tratamento. Na temperatura de 570°C os tempos de tratamento térmico foram de 10s, 10s e 5s, respectivamente para os aços, IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P. Nesse caso, o menor tempo de tratamento requerido pelo aço IF-P foi o contrário do que vinha ocorrendo. Uma possível explicação são os fatos de que a contagem nem sempre é feita na posição de máximo dos picos, a fase Γ_1 pode estar presente e não foi detectada e também que diferença na reatividade dos aços diminui com o aumento da temperatura de tratamento.

5.2.4.1 – Quantidade Relativa de Fase Γ

Os resultados da contagem líquida da fase Γ por difração de raio-X da face superior da amostra são apresentados na figura 5.4 e tabela V.7. Pode-se observar que a quantidade relativa da fase Γ no revestimento em todos os aços está aumentando com o aumento de temperatura e tempo de tratamento.

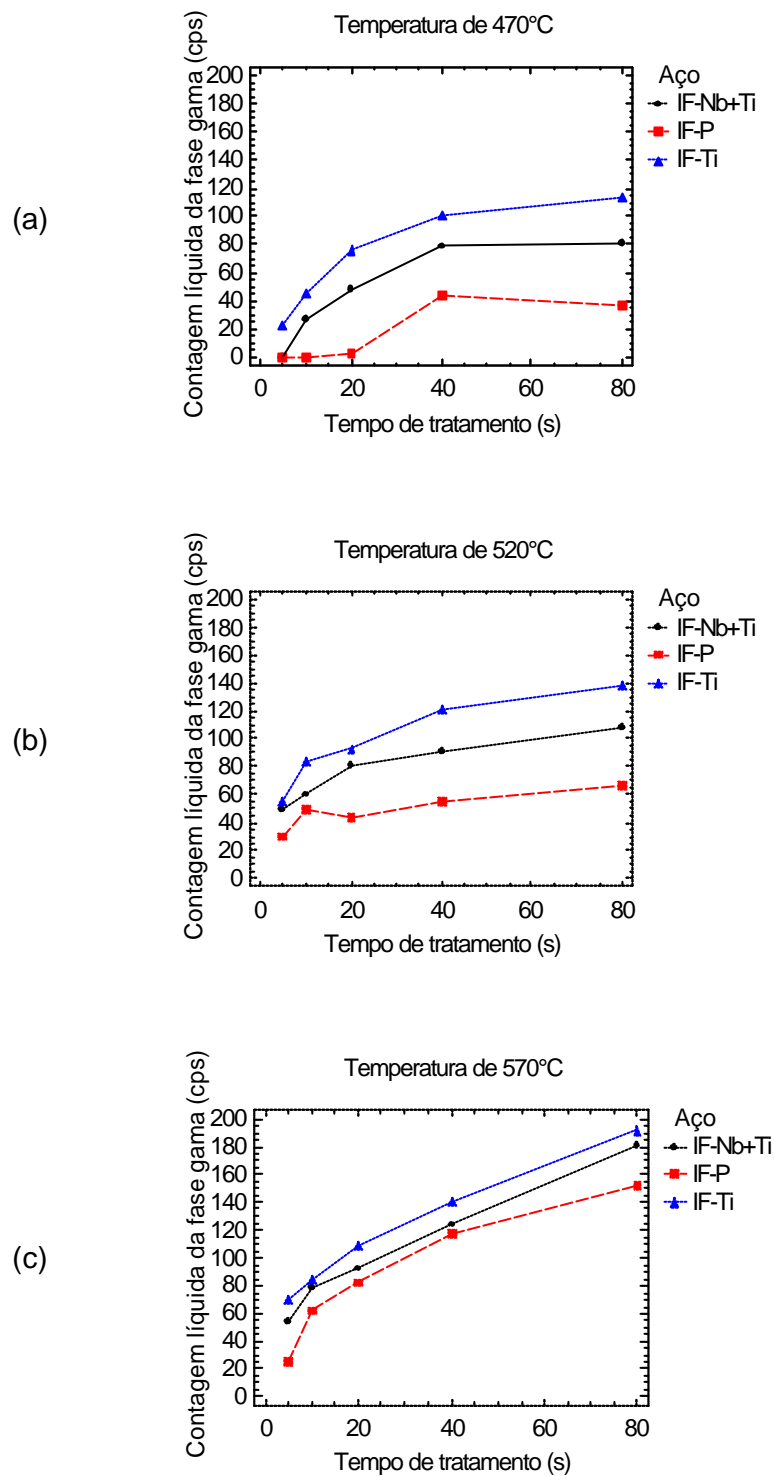


Figura 5.4 - Contagem líquida da fase Γ por difração de raio-X do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, tratados termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).

Tabela V.7 – Contagem líquida da fase Γ por difração de raio-X do revestimento, obtido nos tratamentos isotérmicos de “galvannealing”, associado aos respectivos tempos e temperaturas de tratamento.

Aço	Temperatura de Tratamento (°C)	Tempo de Tratamento (s)				
		5	10	20	40	80
IF-Ti	470	23	45	76	101	114
	520	55	84	93	121	138
	570	70	84	109	141	192
IF-Nb+Ti	470	0	27	48	79	81
	520	49	60	81	90	108
	570	54	78	92	124	181
IF-P	470	0	0	3	44	37
	520	30	49	44	55	67
	570	25	62	82	117	152

Na figura 5.5 verifica-se que resistência ao “powdering” do revestimento deteriorou rapidamente com o aumento da fase Γ (contagem líquida da fase Γ por difração de raio-X).

Observa-se também na figura 5.6 que o teor de ferro do revestimento tem grande correlação com a fase Γ (contagem líquida da fase Γ por difração de raio-X).

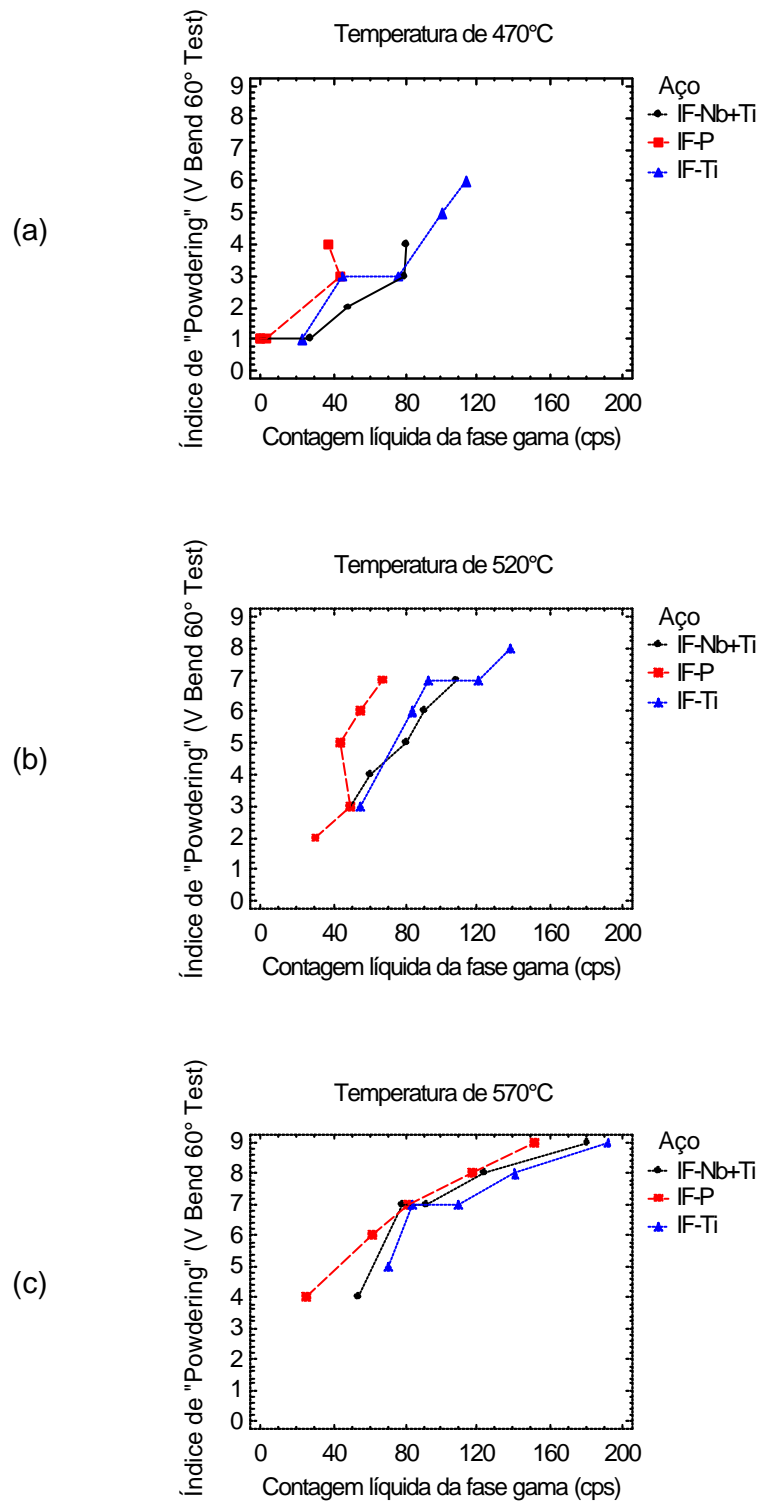
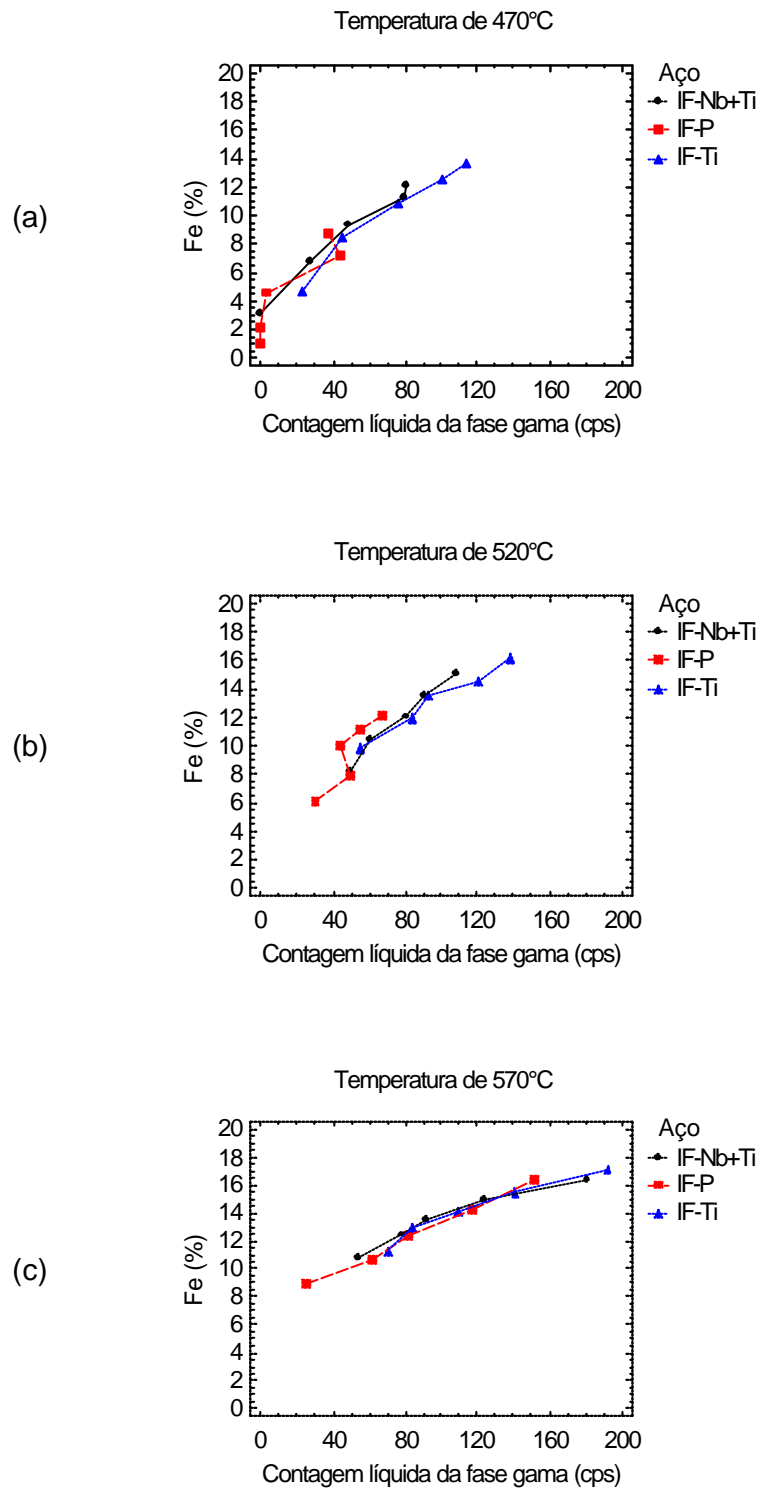


Figura 5.5 - Resultado do índice de "powdering" do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, correlacionado a respectiva contagem líquida da fase Γ por difração de raio-X, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).



5.2.4.2 – Quantidade Relativa da Fase δ

Os resultados da contagem líquida da fase δ por difração de raio-X da face superior da amostra são apresentados na tabela V.8 e na figura 5.7. Pode-se observar que a quantidade relativa da fase δ no revestimento aumenta em temperaturas e tempos de tratamento reduzidos e com o aumento da reação ocorre sua diminuição em todos os aços, isto se deve a saturação da fase δ com ferro e também ao incremento da fase Γ . Pode-se também observar na figura 5.8 que a contagem de fase δ chega a um máximo de aproximadamente 220 a 240cps e essa contagem líquida corresponde aproximadamente a 12% de teor de ferro no revestimento.

Tabela V.8 – Contagem líquida da fase δ por difração de raio-X do revestimento, obtido nos tratamentos isotérmicos de “galvannealing”, associado aos respectivos tempos e temperaturas de tratamento.

Aço	Temperatura de Tratamento (°C)	Tempo de Tratamento (s)				
		5	10	20	40	80
IF-Ti	470	52	192	206	202	207
	520	191	212	182	120	90
	570	238	221	135	73	56
IF-Nb+Ti	470	0	175	196	198	178
	520	239	195	217	198	140
	570	188	224	169	107	55
IF-P	470	0	0	62	176	172
	520	163	247	237	174	185
	570	139	216	190	145	65

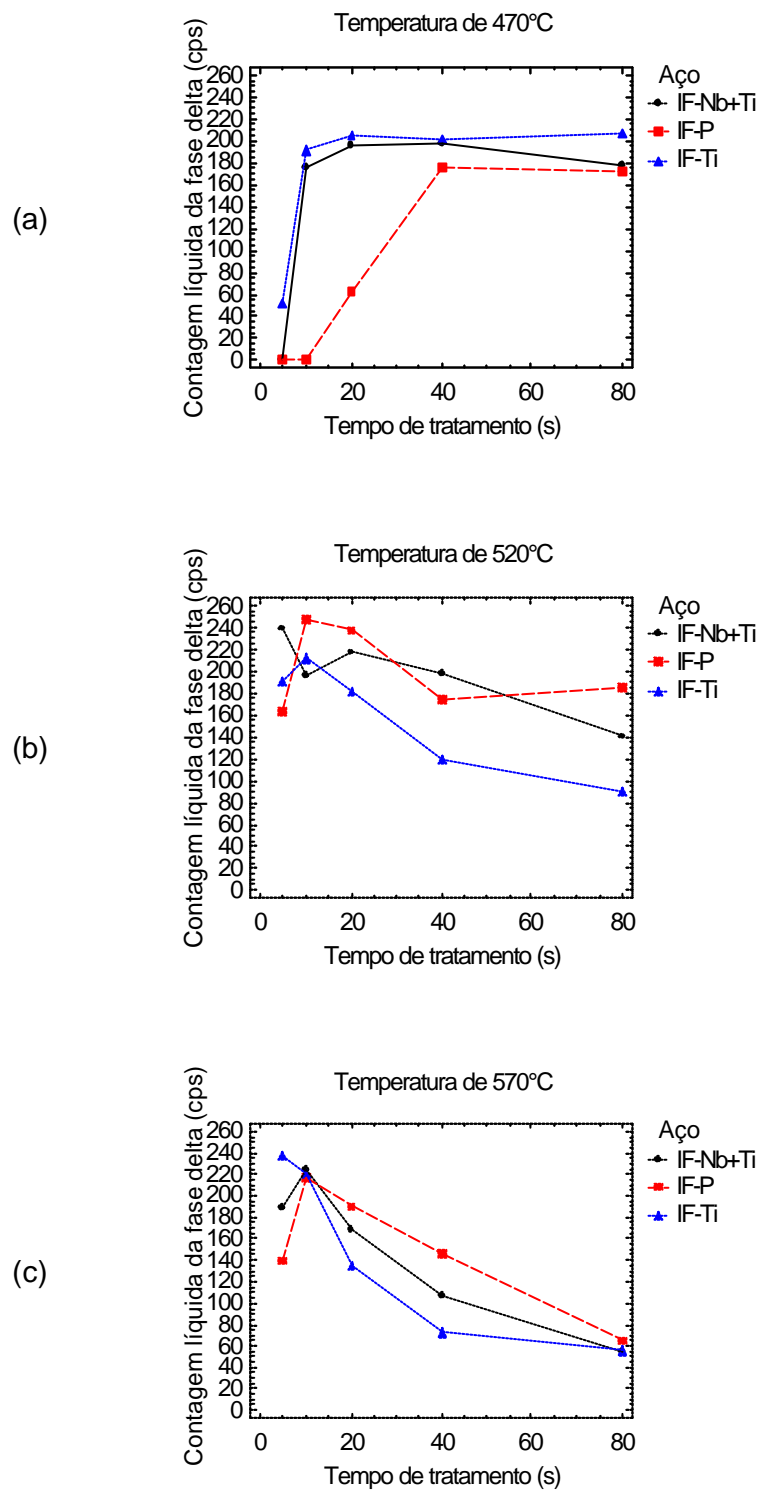


Figura 5.7 - Contagem líquida da fase δ por difração de raio-X do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, tratados termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).

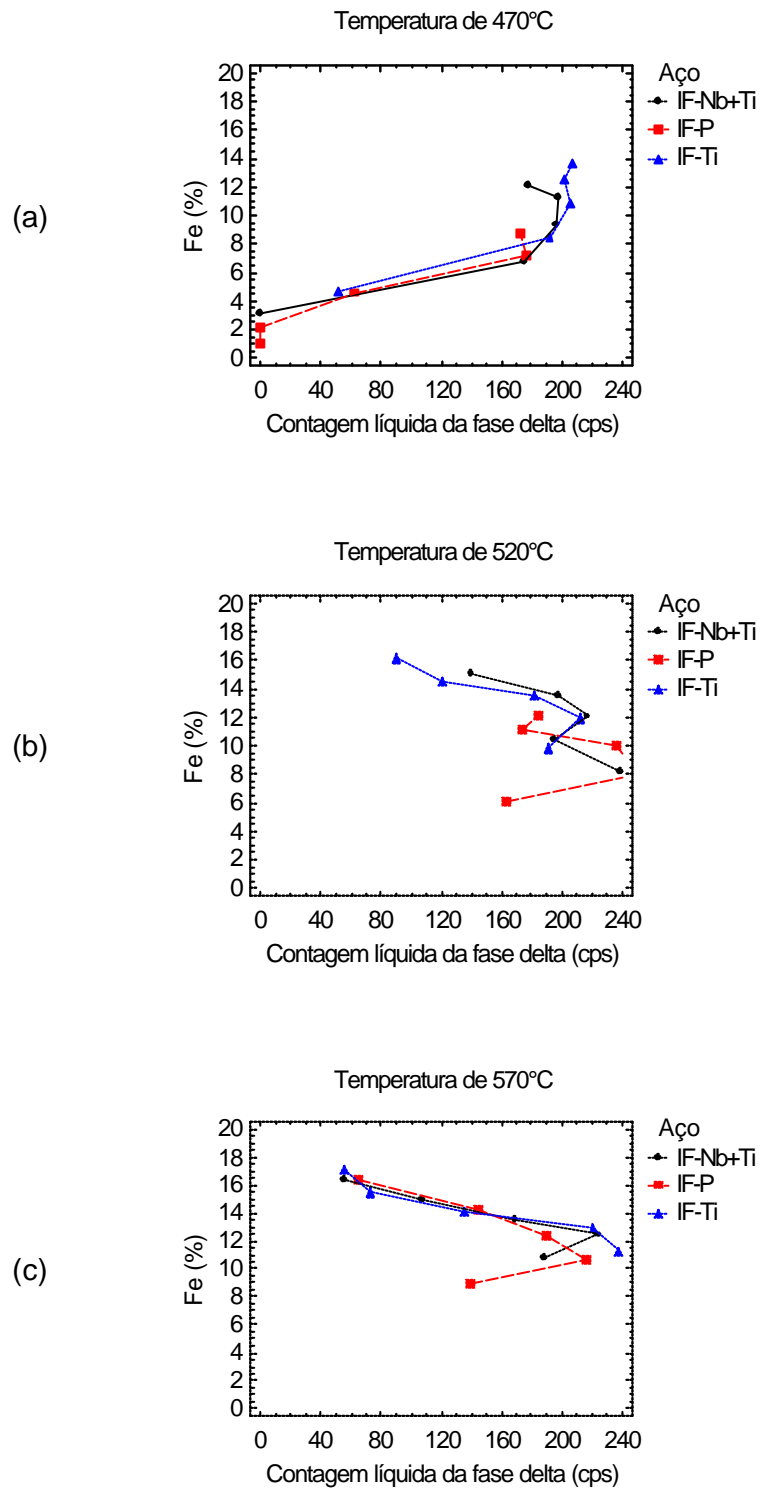


Figura 5.8 - Resultado do teor de ferro (%) do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, correlacionado a respectiva contagem líquida da fase δ por difração de raio-X, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).

5.2.4.3 – Quantidade Relativa da Fase ζ

Os resultados da contagem líquida da fase ζ por difração de raio-X da face superior da amostra são apresentados na tabela V.9 e na figura 5.9. Pode-se observar que a quantidade relativa de fase ζ no revestimento em todos os aços está diminuindo com o aumento de temperatura e tempo de tratamento.

Tabela V.9 – Contagem líquida da fase ζ por difração de raio-X do revestimento, obtido nos tratamentos isotérmicos de “galvannealing”, associado aos respectivos tempos e temperaturas de tratamento.

Aço	Temperatura de Tratamento (°C)	Tempo de Tratamento (s)				
		5	10	20	40	80
IF-Ti	470	40	97	37	26	28
	520	23	24	30	35	39
	570	26	25	31	26	25
IF-Nb+Ti	470	0	102	80	28	33
	520	27	29	26	22	27
	570	27	30	31	31	30
IF-P	470	0	0	95	39	37
	520	15	32	26	25	31
	570	14	26	28	27	32

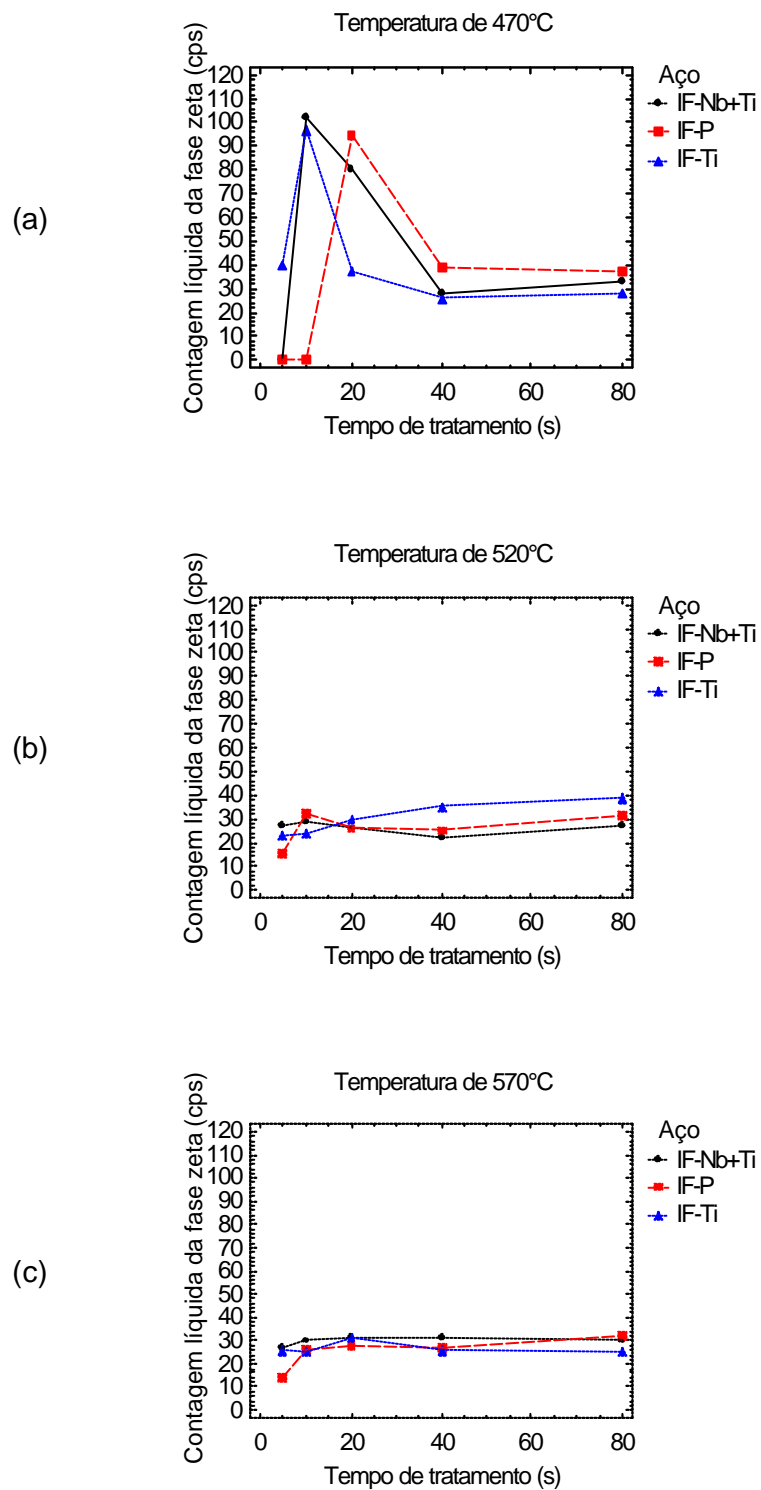


Figura 5.9 - Contagem líquida da fase ζ por difração de raio-X do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, tratados termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).

5.3 – Evolução Microestrutural do Revestimento “Galvannealed”

As amostras tratadas termicamente foram observadas quanto ao aspecto morfológico (seção transversal) por microscopia eletrônica de varredura (figuras 5.10, 5.11 e 5.12). Pela seqüência é possível observar a variação da microestrutura do revestimento a partir da interface com o substrato em função do tempo e temperatura para os três aços estudados.

As transformações das fases do sistema Fe-Zn ocorreram paralelamente ao enriquecimento de ferro do revestimento.

Os revestimentos “galvannealed” obtidos por simulação apresentaram uma evolução microestrutural que pode ser dividida em três etapas:

1. Aparecimento dos primeiros cristais da fase ζ que se apresentaram no revestimento em forma de estruturas colunares com a fase η ocupando a porção superior do mesmo.
2. Início da reação de “outburst”, com formação principalmente de fase δ . Esta reação propiciou o rápido crescimento da fase δ para a superfície do revestimento, através do consumo simultâneo das fases ζ e η que ainda estavam presentes no revestimento.
3. O revestimento era composto exclusivamente pela fase δ com uma espessa camada de fase Γ situada na interface aço/revestimento. Esta morfologia contém ainda trincas perpendiculares ao substrato do aço, resultado de mudanças de volume associadas as transformações de fases que ocorrem dentro do revestimento.

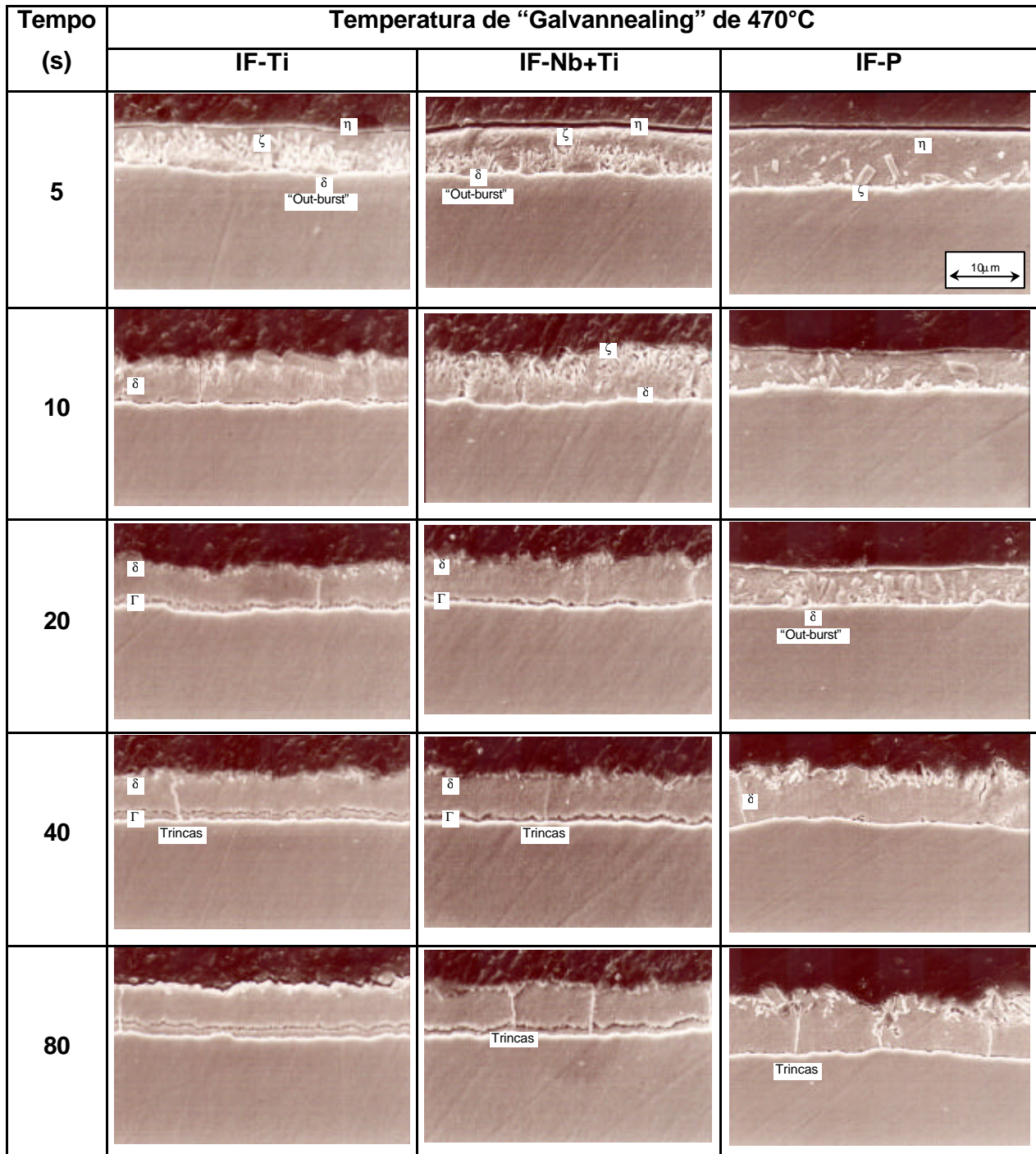


Figura 5.10 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P tratadas termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s. Temperatura de 470°C. Aumento de 2000X.

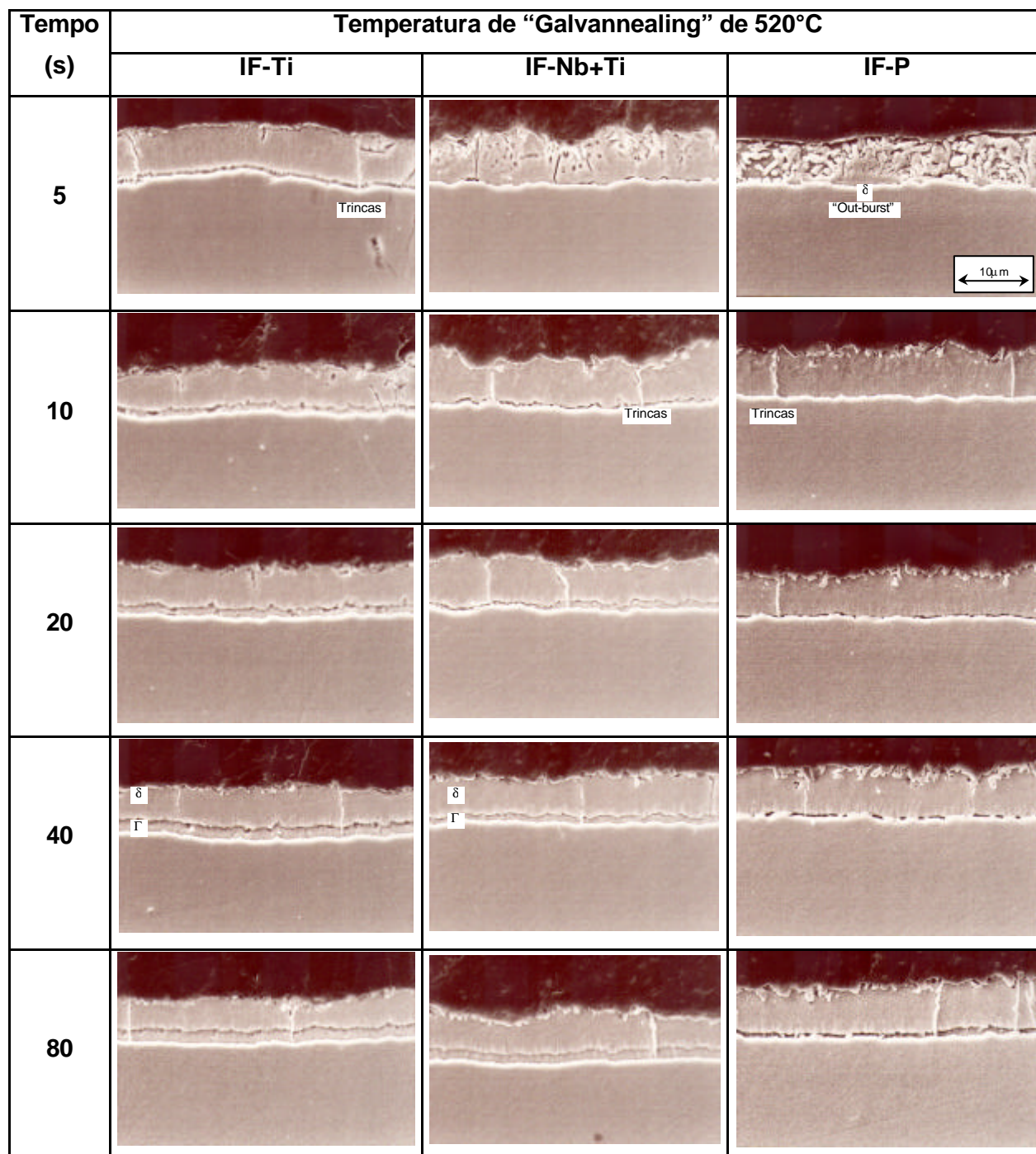


Figura 5.11 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P tratadas termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s. Temperatura de 520°C. Aumento de 2000X.

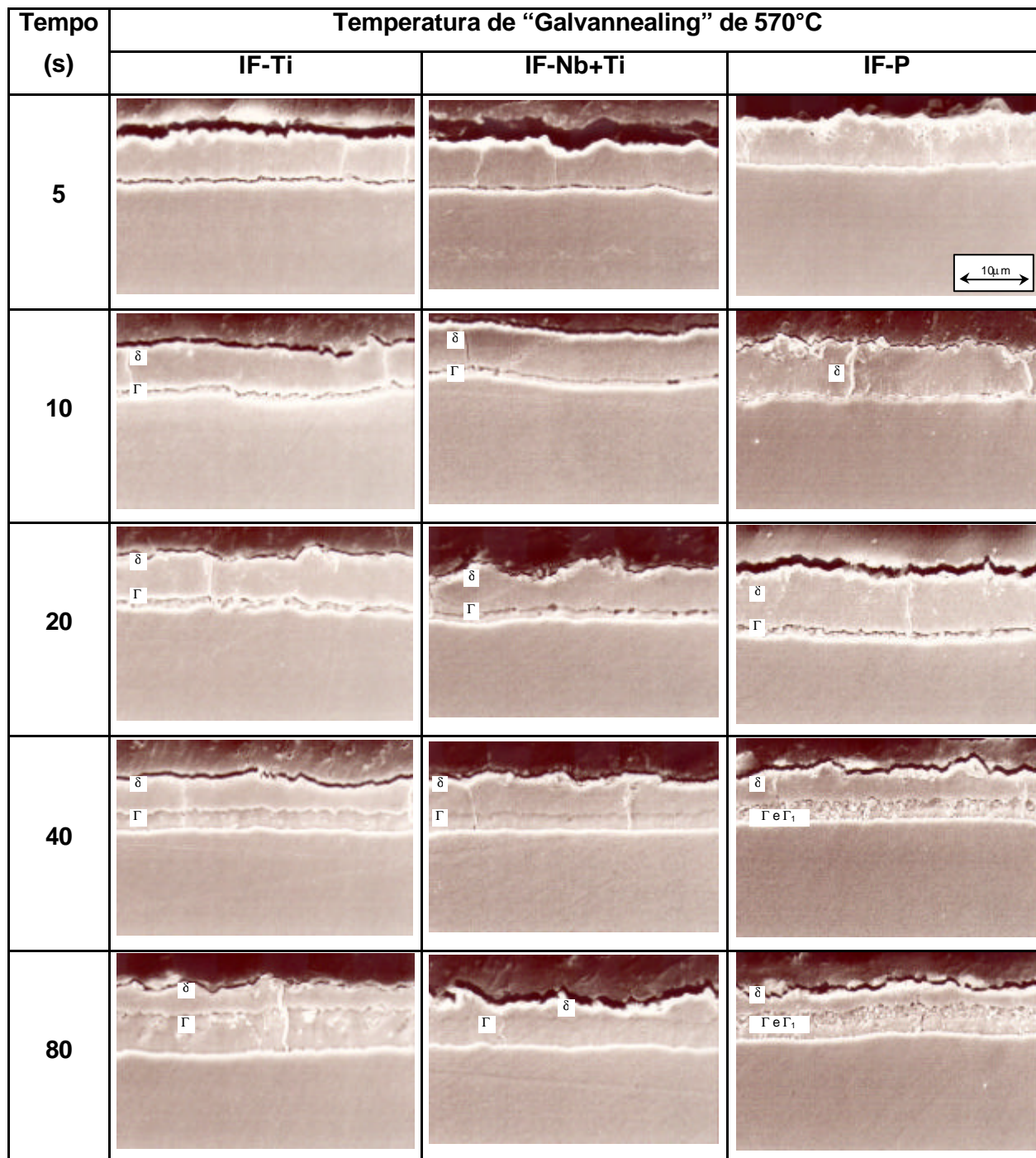


Figura 5.12 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P tratadas termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s. Temperatura de 570°C. Aumento de 2000X.

Observou-se nas temperaturas de 470°C (nos tempos de 5, 10 e 20s para o aço IF-P, 5 e 10s para o aço IF-Nb+Ti e 5s para o aço IF-Ti) e 520°C (nos tempos de 5 e 10s para o aço IF-P e 5s para o aço IF-Nb+Ti) que o revestimento está parcialmente transformado, com a fase η ocupando grande porção do revestimento, e com o aparecimento de cristais alongados, colunares e prismáticos de fase ζ , diretamente da interface com o substrato. Os cristais ζ nucleiam e crescem epitaxialmente aos planos da superfície do ferro α . Observa-se também a reação de “outburst” (erupção ou afloramento) em algumas micrografias gerando cristais de fase δ . A reação de “outburst” cresce lateralmente e para a superfície do revestimento consumindo as fases η e ζ . Observou-se que a fase ζ possui uma baixa taxa de crescimento em relação às reações de “outburst”.

Nos tempos de encharque de 20 e 40s, típicos da produção industrial do revestimento Zn-Fe, observa-se na temperatura de 470°C, a presença das fases δ e Γ no aço IF-Ti e IF-Nb+Ti, sendo a espessura da fase Γ maior no aço IF-Ti e o aço IF-P encontra-se ainda em transformação. Na temperatura de 520°C observa-se a presença das fases δ e Γ no aço IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, sendo a espessura da fase Γ maior no aço IF-Ti e menor no aço IF-P. Na temperatura de 570°C observa-se a presença das fases δ e Γ no aço IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, sendo a espessura da fase Γ semelhante entre os três aços.

A formação das fases do revestimento η , ζ , δ e Γ foi mais rápida para o substrato IF-Ti e mais lenta para o IF-P.

Pelas micrografias (nos tempos de 10 a 40s) pode-se confirmar que a deterioração da aderência é fruto da fase Γ mais espessa, isto é, as amostras que apresentaram piores índices de “powdering” no ensaio de aderência são as com maior espessura de fase Γ .

Na morfologia pode-se observar também a presença de trincas em todo o revestimento Zn-Fe que são geradas pelas variações volumétricas das fases Zn-Fe durante as transformações, que são inerentes ao revestimento “galvannealed”.

5.4 – Cinética Isotérmica de Enriquecimento de Ferro no Revestimento

Para o revestimento “galvannealed”, a temperatura de recozimento é um parâmetro que influencia diretamente na cinética de reação de formação das ligas do sistema Fe-Zn, uma vez que a taxa de crescimento das fases é controlada por difusão, que por sua vez é um fenômeno termicamente ativado.

Neste item é estudada a cinética de enriquecimento de ferro no revestimento sob condições isotérmicas de tratamento térmico de “galvannealing”, aplicando uma equação do tipo Arrhenius e também a equação 5.2, proposta por Rios^{42,43}.

5.4.1 – Cinética Isotérmica de Enriquecimento de Ferro – Equação Tipo Arrhenius

Podem ser observados na figura 5.13, os resultados experimentais do enriquecimento de ferro no revestimento durante o seu tratamento térmico isotérmico na “Gleeble”. As curvas representam o ajuste da equação do tipo Arrhenius (equação 5.1), aos resultados experimentais.

$$Z = A * t^n * \exp (-B / T) \quad (5.1)$$

Onde o Z é o parâmetro de quantidade (%), A, B e n são parâmetros de regressão, T a temperatura de “galvannealing” (K) e t o tempo de tratamento (s).

Conforme pode ser observado na figura 5.13, as curvas correspondentes às temperaturas de tratamento mais altas ficaram sempre sobrepostas àquelas correspondentes as temperaturas mais baixas para os três aços utilizados. Observa-se também que a taxa de enriquecimento de ferro no revestimento aumentou rapidamente até 30s, após o qual esta taxa começou a diminuir.

O modelo proposto pela equação 5.1 não se aplica muito bem na temperatura de 470°C, onde visualmente pode ser visto um maior espalhamento dos pontos em relação a curva ajustada.

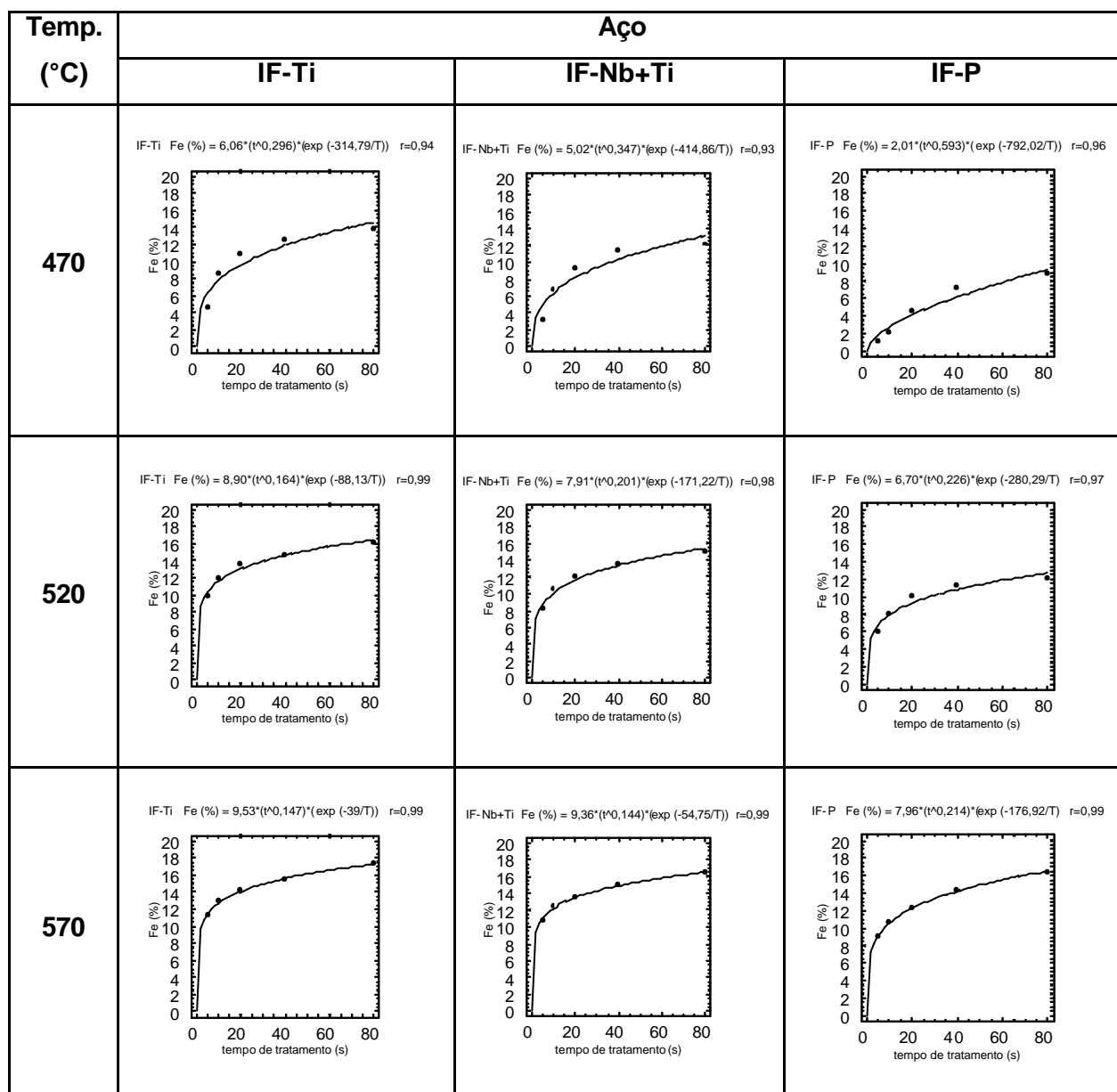


Figura 5.13 - Ajuste da equação 5.1 aos resultados do teor de ferro do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, tratados termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80s, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).

Os valores obtidos para os parâmetros ajustados e o respectivo coeficiente de determinação, podem ser encontrados na tabela V.10.

Tabela V.10 – Parâmetros obtidos pelo ajuste da equação 5.1 e o respectivo coeficiente de correlação.

Temp. (°C)	Aço											
	IF-Ti				IF-Nb+Ti				IF-P			
	A	B	n	R ²	A	B	n	R ²	A	B	n	R ²
470	6,06	314	0,296	0,88	5,02	414	0,347	0,87	2,01	792	0,593	0,92
520	8,90	88	0,164	0,98	7,91	171	0,201	0,96	6,70	280	0,226	0,94
570	9,53	39	0,147	0,99	9,36	54	0,144	0,98	7,96	176	0,214	0,98

5.4.2 – Cinética Isotérmica de Enriquecimento de Ferro – Equação de Rios

Podem ser observados na figura 5.14, os resultados experimentais do enriquecimento de Fe do revestimento durante o seu tratamento térmico isotérmico na “Gleeble”. As curvas representam o ajuste da equação de Rios do tipo cinética irreversível de primeira ordem (equação 5.2), aos resultados experimentais.

$$W = W_0 + (W_s - W_0) (1 - \exp(- kt)) \quad (5.2)$$

Onde o W é o teor de ferro do revestimento (%), W_0 é o teor inicial de ferro no revestimento, W_s é o teor de ferro de saturação do revestimento, t é o tempo e k é o parâmetro cinético em função da temperatura.

Conforme pode ser observado na figura 5.14, as curvas correspondentes às temperaturas de tratamento mais altas ficaram sempre sobrepostas àquelas correspondentes as temperaturas mais baixas para os três aços utilizados. Observa-se também que a taxa de enriquecimento de ferro aumentou rapidamente até 30s, após o qual esta taxa começou a diminuir.

Pode ser observado na tabela V.11 que os valores de W_s aumentaram com o aumento da temperatura de tratamento para os três tipos de aços estudados, entretanto ao se comparar seus valores na mesma temperatura, os valores de W_s foram sempre menores para o aço IF-P e maiores para o IF-Ti. Os valores de k (constante cinética) também variaram com

comportamento crescente com o aumento da temperatura. Seus valores (k) foram sempre menores para o aço IF-P e maiores para o IF-Ti.

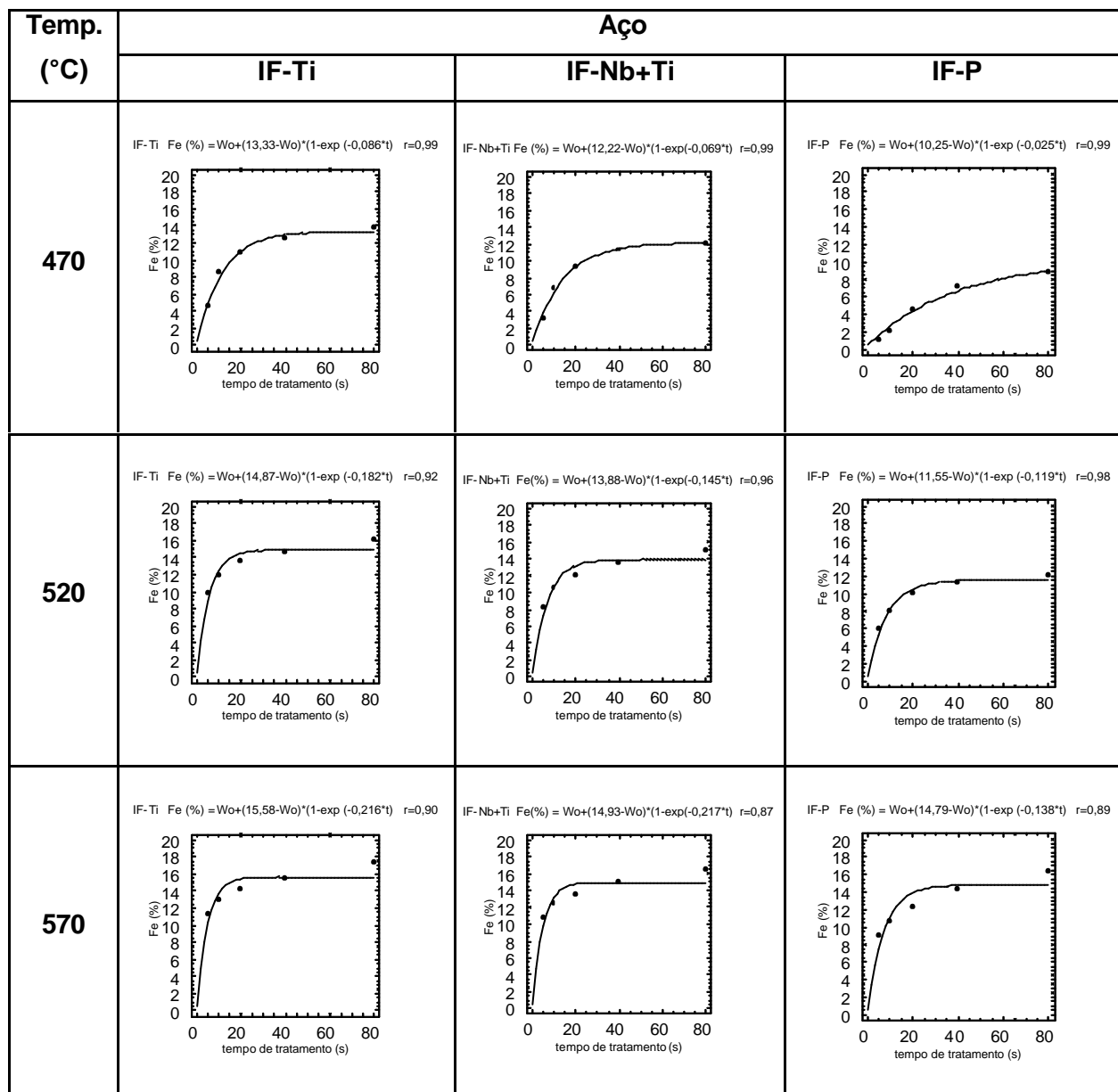


Figura 5.14 - Ajuste da equação 5.1 aos resultados do teor de ferro do revestimento para os aços IF-Ti, IF-Nb+Ti e IF-P, tratados termicamente por 5, 10, 20, 40 e 80, nas temperaturas de 470 (a), 520 (b) e 570°C (c).

O modelo proposto pela equação 5.2 não se aplica muito bem na temperatura de 570°C, onde visualmente pode ser visto um maior espalhamento dos pontos em relação a curva ajustada.

Os valores obtidos para os parâmetros ajustados e o respectivo coeficiente de determinação, podem ser encontrados na tabela V.11.

Tabela V.11 – Parâmetros obtidos pelo ajuste da equação 5.2 e o respectivo coeficiente de correlação.

Temp. (°C)	Aço											
	IF-Ti				IF-Nb+Ti				IF-P			
	K	Ws	Wo	R ²	K	Ws	Wo	R ²	K	Ws	Wo	R ²
470	0,086	13,33	0,50	0,98	0,069	12,22	0,50	0,98	0,025	10,25	0,50	0,98
520	0,182	14,87	0,50	0,85	0,145	13,88	0,50	0,92	0,119	11,55	0,50	0,96
570	0,216	15,58	0,50	0,81	0,217	14,93	0,50	0,76	0,138	14,79	0,50	0,80

5.5 – Determinação das Condições Adequadas de Tratamento Térmico para Obtenção do Revestimento “Galvannealed” sobre Aços IF (Janela de Processamento).

Os dados referentes aos teores de ferro e aderência obtidos pelo tratamento térmico, em cada temperatura, tempo e tipo de substrato, foram ajustados pelo método de regressão não linear dos mínimos quadrados de maneira a se obter os parâmetros necessários para construção de um programa desenvolvido para descrever a cinética de enriquecimento de ferro no revestimento “galvannealed”, em prol da criação das janelas de processamento para cada tipo de aço, temperatura e tempo (velocidade) de tratamento industrial.

Estas janelas são, na verdade, domínios (fechados), dentro do qual se poderia trabalhar (no gráfico temperatura x tempo de tratamento térmico), o que se chama de janela de processamento. O tempo de tratamento é função da velocidade da tira e da espessura da chapa. Ao se representar graficamente o comportamento de cada aço submetido ao tratamento térmico de “galvannealing”, pode-se ter uma visão das tendências de cada tipo de amostra tratada, figura 5.15 e 5.16.

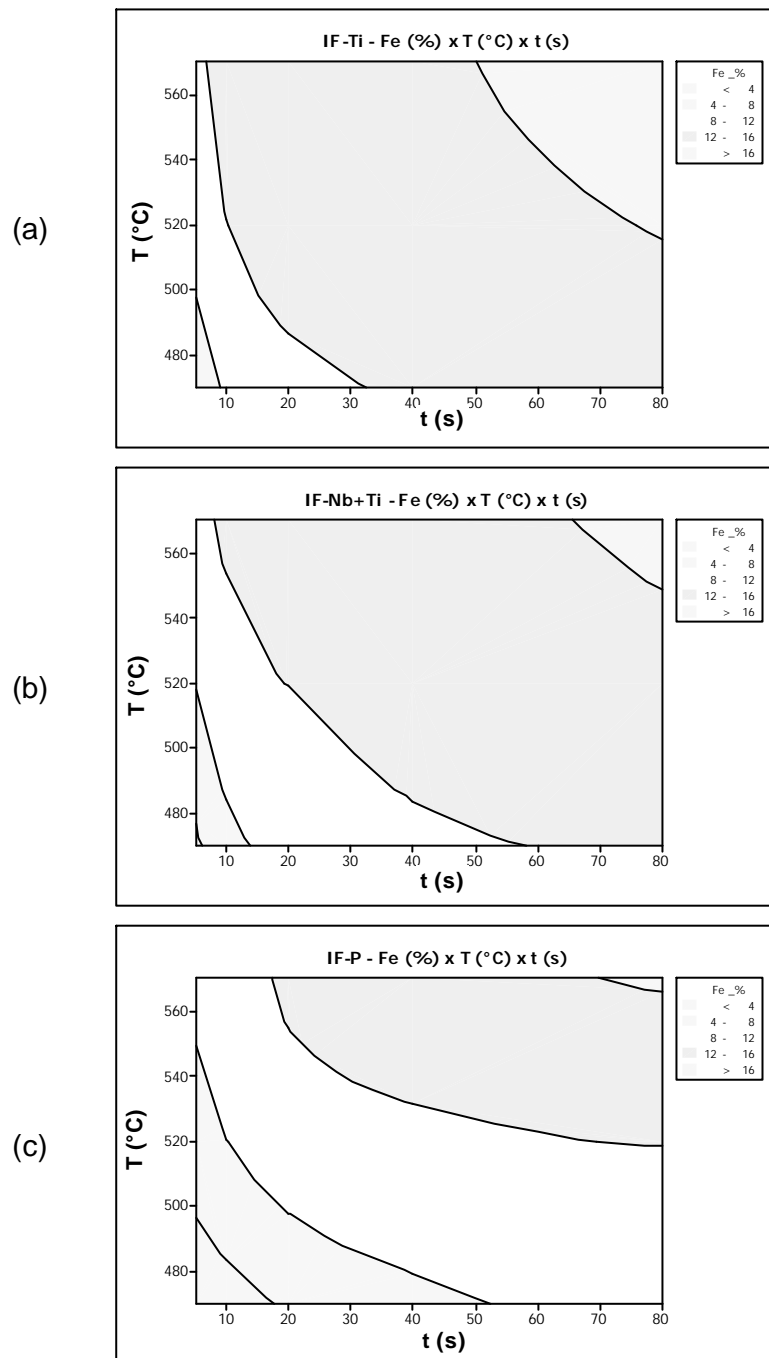


Figura 5.15 - Janela de processamento temperatura x tempo, com domínio de resposta ao teor de ferro, para os aços IF-Ti (a), IF-Nb+Ti (b) e IF-P (c). O teor de ferro ideal é o domínio branco do gráfico, isto é, entre 8 a 12% de ferro.

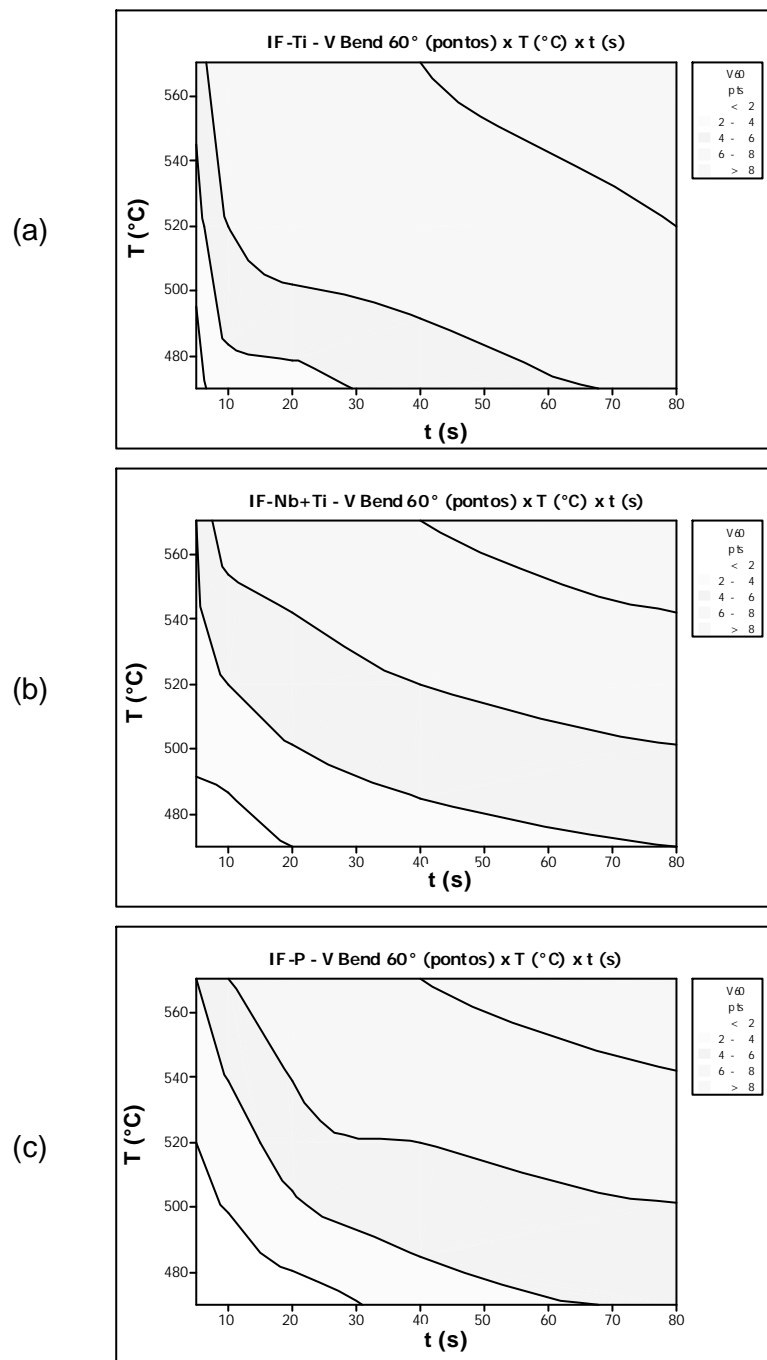


Figura 5.16 - Janela de processamento temperatura x tempo, com domínio de resposta ao índice de “powdering” (ensaio de aderência V-Bend 60°), para os aços IF-Ti (a), IF-Nb+Ti (b) e IF-P (c). O índice de “powdering” ideal é o domínio branco, pontilhado leve e pontilhado grosso do gráfico, isto é, menor que 6 pontos no ensaio de aderência V-Bend 60°.

Considerando que o teor ótimo de teor de ferro no revestimento está na faixa de 8 a 12%, na temperatura de 470°C os tempos de tratamento térmico ficariam entre 9s e 33s (range de 24s) para o aço IF-Ti, entre 14s e 56s (range de 42s) para o aço IF-Nb+Ti e entre 54s e 80s (range de 26s) para o aço IF-P. Na temperatura de 520°C os tempos de tratamento térmico ficaram entre 5s e 10s (range de 5s) para o aço IF-Ti, entre 5s e 20s (range de 15s) para o aço IF-Nb+Ti e entre 10s e 76s (range de 66s) para o aço IF-P. Na temperatura de 570°C os tempos de tratamento térmico ficariam entre 5s e 7s (range de 2s) para o aço IF-Ti, entre 5s e 9s (range de 4s) para o aço IF-Nb+Ti e entre 5s e 17s (range de 12s) para o aço IF-P.

Considerando que o valor ótimo de aderência do revestimento deve ser menor que 6 pontos no ensaio de V-bend 60°, na temperatura de 470°C o tempo máximo de tratamento térmico seria de 66s para o aço IF-Ti, 80s para o aço IF-Nb+Ti e 80s para o aço IF-P. Na temperatura de 520°C o tempo máximo de tratamento térmico seria de 10s para o aço IF-Ti, 40s para o aço IF-Nb+Ti e 40s para o aço IF-P. Na temperatura de 570°C o tempo máximo de tratamento térmico seria de 6s para o aço IF-Ti, 8s para o aço IF-Nb+Ti e 10s para o aço IF-P.

As janelas referentes ao aço IF-Ti são muito estreitas comparadas aos outros aços, isto é possui um domínio mais fechado, em todas as situações simuladas, exigindo assim um rígido controle de temperatura e tempo de tratamento térmico em relação aos aços IF-Nb+Ti e IF-P.

6 – CONCLUSÕES

A partir da aplicação da metodologia de simulação do tratamento térmico de “galvannealing” em aços IF pode-se concluir que:

Para um mesmo aço, o teor de ferro aumenta tanto com a temperatura quanto com o tempo de tratamento térmico. Para qualquer combinação de tempo e temperatura o teor de ferro é mais elevado para o aço IF-Ti, seguido pelo IF-Nb+Ti e, por último, o aço IF-P, o que demonstra que o aço IF-Ti tem a maior reatividade e o IF-P tem a menor.

A cinética de transformação de fase (completa ligação do revestimento) foi mais rápida para o aço IF-Ti e mais lenta para o aço IF-P o que demonstra que em relação ao aço IF-Nb+Ti que, o fósforo retarda a cinética de transformação de fases e o aumento do titânio acelera a cinética de transformação de fase.

O modelo proposto por Rios para cinética isotérmica de enriquecimento de Fe, teve um bom ajuste aos resultados nas temperaturas de 470°C e 520°C. O modelo de equação tipo Arrhenius teve um bom ajuste aos resultados nas temperaturas de 520°C e 570°C. Os modelos demonstraram que a taxa de enriquecimento de ferro no revestimento foi rápida para todas as temperaturas e aços até 30s, a partir deste tempo começou a diminuir.

A microestrutura do revestimento com melhores propriedades de conformabilidade seria composta principalmente de fase δ , com teor de ferro menor que 12% e com uma camada interfacial Γ menor que 1 μ m.

O estudo confirmou que o aumento no teor de ferro do revestimento, acima de 12%, conduz uma drástica redução na sua conformabilidade, tendo como efeito elevado índices de “powdering”. Pode-se dizer que o “powdering” foi função do teor de ferro do revestimento e da espessura da fase Γ , enquanto outros fatores como o substrato, temperatura e tempo tiveram um efeito indireto, já que eles afetaram a cinética da reação.

7 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

A metodologia de simulação desenvolvida do tratamento de “galvannealing” na “Gleeble” poderá ser utilizada em estudos futuros visando o desenvolvimento de aços revestidos com uma distribuição de fases adequadas a um excelente desempenho durante os processos de conformação. Esta metodologia também será de validade para auxiliar na busca da otimização dos parâmetros de tratamento térmico de “galvannealing”.

Este estudo permitiu avaliar comparativamente a influência do substrato de aço IF no revestimento “galvannealad” disponível comercialmente e empregados em processos industriais pelo setor automotivo; verificou-se ainda a influência dos principais parâmetros de tratamento térmico que definem as fases intermetálicas do sistema Fe-Zn. Assim, melhorou-se o conhecimento para a realização de atividades de desenvolvimento de produtos revestidos, como por exemplo: janela de processamento.

8 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Desenvolver metodologia para avaliação das fases intermetálicas através da técnica de “GDOES”, objetivando confirmar os resultados obtidos neste estudo.

Avaliar a quantificação das fases e os locais exatos das interfaces entre as mesmas através do “GDOES”.

Repetir a metodologia em aços de alta resistência.

Repetir a metodologia em aços com diferentes massas de revestimento.

9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ QUANTIN, D., BABBIT, M., CHARDON, B. CHÉRAULT, M. *Experience of Products for Automotive Outer Panels at French Car Makers*. 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), Chiba: Japão, 1998, p.583-588.

² OLIVEIRA, C. R. *Caracterização Microestrutural de Revestimentos em Aços Galvanizados a Quente*. Belo Horizonte: Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia Metalúrgica e Minas da UFMG, 1999.

³ SHAFFER, J. S., PHILIP, A. M., MORRIS Jr., J.W. *The Micromechanisms of Surface Friction in Zinc Electroplated Steel Sheets*. Proceeding of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), Tokyo: 1989, p.338-344.

⁴ KATO C., KOUMURA H., UESUGI Y., MOCHIZUKI K. *Influence of Phase Composition on Formability of Galvannealed Steel Sheet*. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel. The Minerals, Metals & Materials Society: 1993, p.241-249.

⁵ RABELO, G. B. *Avaliação Comparativa De Aços Livres de Intersticiais (IF) e Aços Endurecíveis por Envelhecimento na Cura da Pintura (BH) da Classe de 220 MPa de Limite de Escoamento*. Belo Horizonte: Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia Metalúrgica e Minas da UFMG, fevereiro, 1999.

⁶ HUTCHINSON, W. B. *Development and Control of Annealing Textures in Low-Carbon Steels*. International Metals Review: v.29, n.1, 1984, p.25-42.

⁷ GUPTA, I., BHATTACHARYA, D. *Metallurgy of Formable Vacuum Degassed Interstitial-Free Steels*. Metallurgy of Vacuum Degassed Steels: 1990, p.43-72.

⁸ ASAMURA, T. *Recent Development of Modern LC and ULC Sheet Steels in Japan*. Modern LC and ULC Sheet Steels for Cold Forming: Processing and Properties: v.1, 1998, p.1-14.

-
- ⁹ COFFIN C., THOMPSON S. W. *Galvannealing of Interstitial-Free Sheet Steels Strengthened by Manganese, Silicon or Phosphorous: Initial study*. The Physical Metallurgy of Zinc Coated steel. The Minerals, Metals & Materials society: 1993, p.181-195.
- ¹⁰ CHEN, H.C., HWANG Y.S., Effects of Phosphorus and Boron on the Mechanical Properties of High - Strength IF Sheet Steel, China Steel Technical Report, no. 9, p.44-53, 1995.
- ¹¹ DUBOIS, M. *Present & Future of The Hot Dip Galvanized Process*. Proceeding of The International Conference on Zinc And Zinc Alloy Coated Steel Sheet, (GALVATECH), Chicago: 1995.
- ¹² GUTTMANN M. *Diffusive Phase Transformations in Hot Dip Galvanizing*. Materials Science Forum: V.155-156, 1994, p.527-548.
- ¹³ YASUDA, A.. *Development of high performance galvanized steel sheet for outer panels of automobiles*. World Materials Congress, 1988, Chicago. Corrosion-resistant automotive sheet steels. Chicago: ASM International , 1988. p.45-53.
- ¹⁴ SAKURAI, M., IMOKAWA, I., YAMASAKI, Y., HASHIMOTO, S., INAGAKA, J., YAMASHITA M. *Effect of Surface Modification on Coefficient of Friction of Galvanized Steel Sheets*. 5th International Conference on Zinc And Zinc Alloy Coated Steel Sheet. (GALVATECH):Belgium, 2001, p.65-72.
- ¹⁵ YASUDA, A., UMINO, S., KYONO, K., YAMATO, K. *Cosmetic Corrosion of Zn Alloy Coated Sheet Steels*. Corrosion-Resistant Automotive Sheet Steels - ASM, 1988, p. 31-37.
- ¹⁶ HORITA, T. *Study of nugget formation in spot welding of galvanised steel sheet*. Welding International, v.10, n.12, p.937-942, 1996.
- ¹⁷ NAKAMORI, T., SHIBUYA, A. *Effects of Galvannealing Conditions and Coating Weight on Powdering Resistance of Galvanized Steel Sheet*. Corrosions-Resistant Automotive Sheet Steels: Chicago, Illinois, USA, v.24-39, 1988, p.139-148.

-
- ¹⁸ FERNANDES, J.N., KOBAYASHI, M., REIS, D.T. *Linha de Galvanização por Imersão a Quente da Unigal*. CONGRESSO ANUAL DA ABM, Rio de Janeiro. São Paulo: ABM , 2000. p.414-419.
- ¹⁹ MARDER, A. *Microstructural Characterization of Zinc Coatings*. Proceeding of The International Conference on Zinc And Zinc Alloy Coated Steel Sheet, (GALVATECH), Chicago: 1990, p. 494-502.
- ²⁰ MACKOWIAK, J., SHORT, N. *Metallurgy os Galvanized Coatings*. CInternational Metals Reviews, nº1, 1979, p.172-175.
- ²¹ KUBASCHEWSKI, O. *Iron bynary phase diagrams*. Dusseldorf: Spring-Verlag Berlin Heidelberg and Verlag Stahleisen, 1982. p.172-175.
- ²² ROWLAND, D. *Metallography of Hot-Dipped Galvanizeed Coatings*. Transaction ASM, 1948, p.983-1011.
- ²³ GUTTMANN M. *Diffusive Phase Transformations in Hot Dip Galvanizing*. Materials Science Forum, 1994, p.527-548.
- ²⁴ LIN, C. S., MESHII, M., CHENG, C. *Phase Evolution During Galvanneal Process*. Proceeding of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), Chicago: 1995, p.485-496.
- ²⁵ LIN, C., MESHII, M. *Effect of Steel Chemistry on The Microstructure and Mechanical Properties of The Commercial Galvanneal Coating*. Proceeding of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, (GALVATECH): Chicago, 1995, p.477-484.
- ²⁶ LIN, C. S., MESHII, M., CHENG, C. *Phase Evolution in Galvanneal Coatings on Steel Sheets*. ISIJ International, vol. 25A, 1995, p.503-511.

-
- ²⁷ COOK, C., GRANT, G. *Iron-Zinc Phase Identification in Commercial Galvanneal Steel*. Proceeding of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), Chicago: 1995, p.509-514.
- ²⁸ JENKINS, G., BURROWS, L. *Investigation of Zinc/Iron Alloying in Various Commercial Galvanised Steels During Experimental Galvannealing by Radiation and Induction Heating*. 2th International Conference on Zinc And Zinc Alloy Coated Steel Sheet. (GALVATECH): Amsterdam, 1992, p. 117-121.
- ²⁹ DEITS, S., MATLOCK, D. *Formability of Coated Sheet Steels: An Analysis of Surface Damage Mechanisms*. 2th Proceeding of Symposium Zinc-Based Coating Systems: Metallurgy and Performance. Detroit, 1990, p. 297-317.
- ³⁰ INAGAKI, J. *Metallurgical view-points for producing IF base galvannealed steel sheets with good press formability*. International Symposium Modern LC And ULC Sheets For Cold Forming: Processing And Properties, 1998, Aachem , 1998. v.1. p.237-247.
- ³¹ MERCER, P. *Factors Which Affect the Alloy Growth Rate in Galvannealed Coatings*. 2th International Conference on Zinc And Zinc Alloy Coated Steel Sheet. (GALVATECH): Amsterdam, 1992, p. 204-214.
- ³² ZHANG, L., STRAYER, M. *Coating Formability of Hot Dip Galvannealed Steel in Press-Forming*. Technical Research Center, National Steel Corporation, U.S. Highway 12 Portage, Indiana 46368.
- ³³ XAVIER, C. R., SEIXAS, U.R., RIOS, P.R. *Further Experimental Evidence to Support a Simple Model for Iron Enrichment in Hot-Dip Galvanneal Coatings on IF Steel Sheets*. ISIJ International, vol. 36, 1996, p. 1316-1317.
- ³⁴ BAE, D., CHOI, Y., CHANG, S., SHIN, J. *Improved Powdering Resistance of Hot-Dip Galvannealed Steel Sheets*. 2th International Conference on Zinc And Zinc Alloy Coated Steel Sheet. (GALVATECH): Amsterdam, 1992, p. 132-???.

-
- ³⁵ LUCAS, P., QUANTIN, D., BRUN, C. *Effects of Alloying parameters on formability of Galvannealed sheets*. Proceeding of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), Tokyo: 1989, p.138-145.
- ³⁶ URAI, M., YAMAGUCHI, M., NOMURA, S. *Effects of Aluminum on Powdering Characteristics of Galvannealed Steel Sheet*. ISIJ International, Tokyo: 1991, p.71-77.
- ³⁷ JORDAN, C., MARDER, A. *A Model for Galvanneal Morphology Development*. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel. The Minerals, Metals & Materials Society. Colorado: 1993, p.197-219.
- ³⁸ JORDAN, E., GOGGINS, K. *Kinetics and Formability of Hot-Dip Galvanneal Coatings*. 2th International Conference on Zinc And Zinc Alloy Coated Steel Sheet. (GALVATECH): Amsterdam, 1992, p. 137-141.
- ³⁹ JORDAN, C., MARDER, A. *Morphology Development in Hot-Dip Galvanneal Coatings*. Metallurgical and Materials Transactions. Vol.25A, 1994, p. 937-947.
- ⁴⁰ JORDAN, C., GOGGINS, K., MARDER, A. *Interfacial Layer Development in Hot-Dip Galvanneal Coatings on Interstitial Free (IF) Steel*. Metallurgical and Materials Transactions. Vol.25A, 1994, p. 2101-2109.
- ⁴¹ SIMAED, A., L'ESPÉRANCE, G., L'ÉCUYER, J. *Microestructural Evolution During The Formation of Galvanneal Coatings*. Metallurgical and Materials Transactions. Vol.25A, 1994, p. 2101-2109.
- ⁴² RIOS, P. *Modeling Iron Enrichment in Hot-Dip Galvanneal Coatings on Interstitial-Free Steels*. Metallurgical and Materials Transactions. Vol.27A, 1996, p. 1132-1134.
- ⁴³ RIOS, P. *A Simple Model for Iron Enrichment in Hot-Dip Galvanneal Coatings on IF Steels Sheets*. ISIJ International. Vol.36A, 1996, p. 361-362.

-
- ⁴⁴ BIELE, P. *Determination of the Active Al and Fe Contents in the Zinc Bath and Their Influence on Alloy-Layer Formation in The Hot-Dip Galvanizing Process*. Proceeding of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, (GALVATECH): Chicago, 1995, p.746-775.
- ⁴⁵ JAGANNATHAN, V. *Emerging Technologies in the Hot-Dip Coating of automotive Sheet Steel*. The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society. Vol.45, 1993, p. 48-51.
- ⁴⁶ TANG, N., ADAMS, G. *On Determination Effective Aluminum in Continuous Galvanizing Baths*. Proceeding of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, (GALVATECH): Chicago, 1995, p.777-782.
- ⁴⁷ SMITH, H., BATZ, W. *Iron-Zinc Alloy Formation During Galvannealing*. Journal of The Iron and Steel Institute, December, 1972, p. 895-900.
- ⁴⁸ INAGAKI, J.; Morita, M., GAGIYAMA, M. *Iron-Zinc Alloying Reaction on IF Steels*. Surface Modification Technologies, 1992, p. 641-657.
- ⁴⁹ FADER L., PIMMINGER, M., SCHONBERGER, L. *Influence of Steel Grade and Surface Topography on the Galvannealing Reaction*. 2th International Conference on Zinc And Zinc Alloy Coated Steel Sheet. (GALVATECH): Amsterdam, 1992, p. 194-198.
- ⁵⁰ HISAMATSU, Y. *Science and Technology of Zinc Alloy Coated Steel Sheet*. Proceeding of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), Tokyo: 1989, p.3-12.
- ⁵¹ UREDNICEK, M., KIKALDY, J. S. *Mechanism of Iron Attack Inhibition Arising from Additions of Aluminium to Liquid Zn (Fe) During Galvanizing at 450°C*. Z. Metalkde, vol. 64, 1973, p. 899-910.
- ⁵² NISHIMOTO, A., INAKI, J., NAKAOKA, K. *Effects of Surface Microstructure and Chemical compositions of Steels on Formation of Fe-Zn Compounds During Continuous Galvanizing*. Transactions ISIJ, vol. 26, 1986, p. 807-813.

⁵³ CHEN, Z., GREGORY, J., SHARP, R. *Galvanizing*. Metallurgical Transactions ISIJ, vol. 26, 1992, p. 2393-2400.

⁵⁴ ASTM-A90; *Test Methods for Weight Coating on Iron and Steel Articles With Zinc or Zinc-Alloy Coating*. Annual Book of ASTM Standards – Coated Steel Products, V.01.06, 2002.

⁵⁵ ZHANG, L., STRAYER, M. *Coating Formability of Hot Dip Galvanized Steel in Press-Forming*. Technical Research Center, National Steel Corporation, U.S. Highway 12 Portage, Indiana 46368.

⁵⁶ XAVIER, C. R., SEIXAS, U.R., RIOS, P.R. *Further Experimental Evidence to Support a Simple Model for Iron Enrichment in Hot-Dip Galvanized Coatings on IF Steel Sheets*. ISIJ International, vol. 36, 1996, p. 1316-1317.

⁵⁷ BAE, D., CHOI, Y., CHANG, S., SHIN, J. *Improved Powdering Resistance of Hot-Dip Galvanized Steel Sheets*. 2th International Conference on Zinc And Zinc Alloy Coated Steel Sheet. (GALVATECH): Amsterdam, 1992, p. 132-???.