

OTIMIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BANHO USADO NA GALVANIZAÇÃO POR IMERSÃO A QUENTE DURANTE A TRANSIÇÃO DE GALVANNEALING (GA) PARA GALVANIZING (GI)¹

Heyne Rodrigues de Lima²

Ronaldo Rodrigues Vieira³

Douglas Teixeira dos Reis⁴

Resumo

Em decorrência da crescente demanda na produção de veículos, busca-se o desenvolvimento de novas tecnologias de aços galvanizados por imersão a quente (HDG), que podem ser do tipo *galvannealed* (GA) ou *galvanized* (GI) produzidos na mesma linha com apenas um pote. Buscar o melhor gerenciamento do banho de galvanização é fundamental para atender a qualidade superficial do material exigida pelos clientes automotivos. O objetivo deste trabalho foi investigar dois métodos para correção da composição química do banho nas transições de GA para GI, associadas a outras influências durante o processo. Foi colocada ênfase no controle de composição química do banho (Al total, Al efetivo e Fe solúvel) devido à formação indesejada de compostos intermetálicos η -Fe₂Al₅Zn_x (*top dross*), δ -FeZn₇ (*bottom dross*) e ζ -FeZn₁₃ os quais, afetam a qualidade final do revestimento, associado à estabilização do teor de Fe abaixo de 0,015% em massa. De um modo geral, a aplicação do método 2 no gerenciamento da composição química banho, foi melhor para produção de GI em relação ao método 1.

Palavras-chave: Transição de GA para GI; Galvanização; HDG; *Dross*.

OPTIMIZATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE BATH USED IN THE HOT DIP GALVANIZING DURING THE OF GALVANNEALING (GA) FOR GALVANIZING (GI) TRANSITION

Abstract

Due to growing demand in the production of vehicles, there has been a search for the development of new technologies for hot dip galvanizing (HDG) steel, which can be of the galvannealed (GA) or galvanized (GI) type, produced in same line with only one pot. To look for a better management of the galvanizing bath is fundamental to achieve the demanded surface quality required by the automotive sector. The objective of this work was to investigate two methods for correction of the chemical composition of the bath in the GA to GI transition, associated to other influences during the process. Emphasis was put on the control of the chemical compositions of the bath (total Al, effective Al and soluble Fe) due to the formation of intermetallic compounds η -Fe₂Al₅Zn_x (*top dross*), δ -FeZn₇ (*bottom dross*) and ζ -FeZn₁₃, which affect the final quality of the coating, associated to the stabilization of the Fe content below 0.015% wt. In general, the application of the method 2 for the management of the bath chemical composition resulted in the best production of GI when compared to the method 1.

Key word: GA to GI transition; Galvanization; HDG; *Dross*.

¹ Contribuição técnica ao 45° Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 21 a 24 de outubro de 2008, Ipojuca - Porto de Gainhas - PE

² Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, Gerência Técnica da Unigal, Ipatinga, MG.

³ Membro da ABM; Engenheiro Mecânico, M.Sc., Gerência Técnica da Unigal, Ipatinga, MG, Ipatinga, MG.

⁴ Engenheiro Metalurgista, Gerência de Produção da Unigal, Ipatinga, MG.

1 INTRODUÇÃO

O gerenciamento do banho de galvanização na busca da otimização de sua composição química, tem sido tema de muitas pesquisas. Neste trabalho, foram considerados a produção de dois tipos de revestimento, GA e GI, em um único banho de galvanização. No processo de transição de GA → GI ocorre uma mudança na constituição do banho que surge da alteração de sua composição química, em relação aos teores de alumínio total (Al_t) e ferro solúvel (Fe).

Thompson⁽¹⁾ e Giorgi⁽²⁾ mostraram que a solubilidade do Fe em banhos de Zn fundido com teores de Al_t inferiores a 0,50 %, formam três fases intermetálicas com diferentes composições de Al, Fe e Zn, conforme descrito na Tabela 1.

As fases δ (*bottom dross*) e ζ são formadas no banho durante o processo de GA e a fase η (*top dross*) é formada no banho durante o processo de GI.

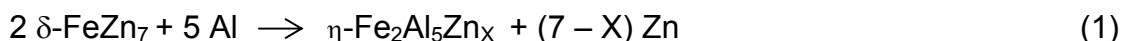
Tabela 1. Composição química das fases intermetálicas.^(1,2)

	Al (%massa)	Fe (%massa)	Zn (%massa)
η -Fe ₂ Al ₅ Zn _x (<i>top dross</i>)	37,0 - 46,0	31,0 - 37,0	18,0 - 25,0
δ -FeZn ₇ (<i>bottom dross</i>)	1,5 - 3,5	2,2 - 9,5	87,0 - 93,0
ζ -FeZn ₁₃	0,7 - 1,0	5,8 - 6,1	93,2

As correções de composição química do banho, normalmente são realizadas pelas adições de lingotes Jumbo e pequenas barras de uma liga Zn-Al (5 a 10% de Al), para compensar o Al que é consumido através do revestimento e da formação de *top dross*.

Pode ser visto na Figura 1 que, no processo de transição, esta adição de Al leva a composição do banho, na fase δ +Líquido (processo de GA), a alterar seus campos de fase para δ + η +Líquido, até atingir o campo de η +Líquido (processo de GI), mudando significativamente o teor de Fe. Tipicamente, o aumento do teor de Al nesta transição, favorece o surgimento de partículas de *top dross* no campo de η +L⁽³⁾.

A fase intermetálica δ não é termodinamicamente estável em um banho de galvanização com concentrações mais elevadas de Al, onde ela sofre uma transformação para fase η de acordo com a reação:⁽³⁾



Como pode ser visto na reação (1), a transformação das fases intermetálicas consomem o Al do banho. Dado as quantidades significativas de fase δ , elas podem acumular-se no banho, como partículas de *bottom dross*, durante a campanha de GA e a conversão destas partículas em η podem consumir uma grande quantidade de Al, fazendo com que o teor de alumínio efetivo (Al_{ef})⁽³⁾ diminua ($Al_{ef} = Al_t - Fe$).

Outro fato, é que as partículas de *bottom dross* se dissolvem rapidamente nas primeiras 09 horas de transição,⁽⁴⁾ favorecendo a redução no teor de Fe.

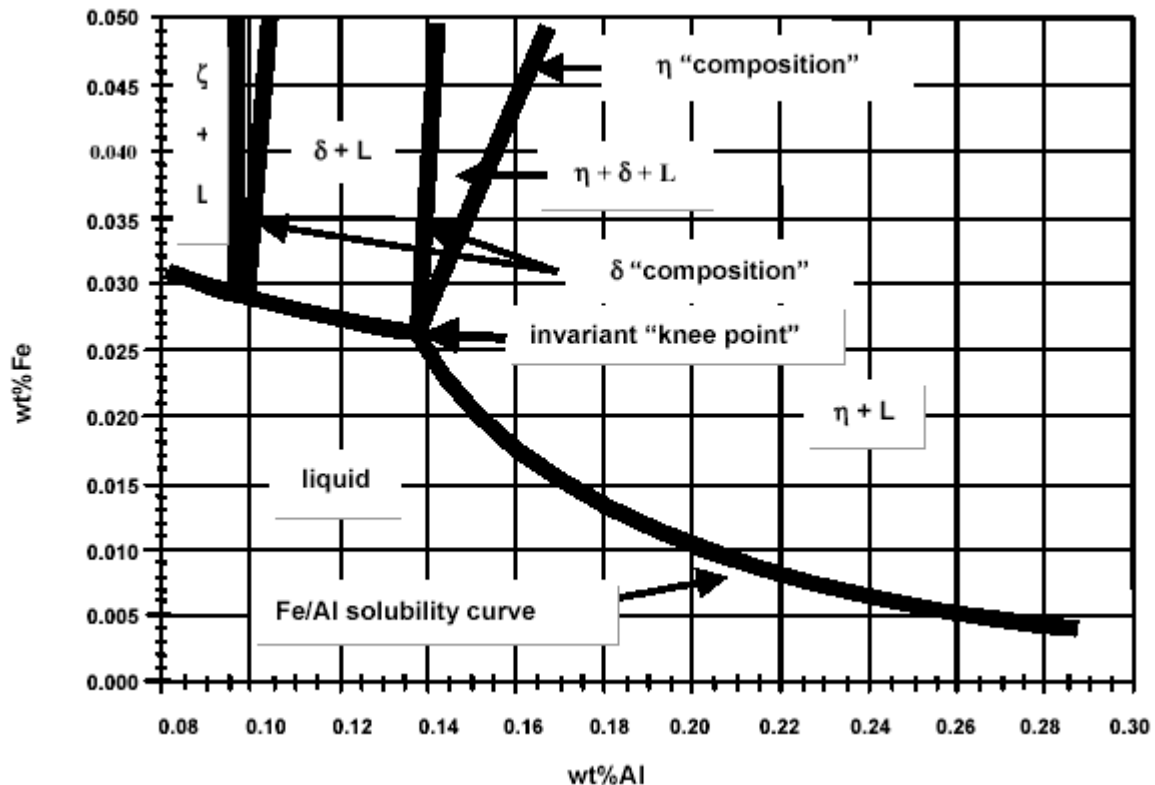


Figura 1. Representação esquemática de uma transição de GA → GI usando o digrama de equilíbrio de fases a 460°C.⁽³⁾

A transição do GA → GI consiste em acrescentar uma quantidade elevada de Al no banho, através de dois métodos de adição da barra de Zn-Al, conforme descrito no item 2. Estes métodos visam reduzir, através do gerenciamento de composição química do banho, a formação indesejada de compostos intermetálicos, ajustados por um período de maior estabilidade do Fe, em concentrações abaixo de 0,015%.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram avaliados dois métodos de correção química do banho de galvanização, com a adição de barras (Zn-Al), independente dos tamanhos dos lotes de GA, que antecediam os lotes de GI. O primeiro levou em consideração uma prática habitual de correção do banho até atingir o teor de Al_t, em torno de 0,25%, com a adição das barras em um intervalo de tempo de até 10 horas (método 1). O segundo foi realizado com a correção até atingir 0,40%, com a adição das barras em menos de 20 minutos, voltando a estabilizar em 0,25% após 48 horas de processo (método 2). As diferenças nos métodos de correções do banho, afetam o comportamento da formação de compostos intermetálicos, η -Fe₂Al₅Zn_x (*top dross*), δ -FeZn₇ (*bottom dross*) e ζ -FeZn₁₃.⁽⁴⁾

Os resultados de composição química do banho, durante as transições, foram coletados e analisados em intervalos de 2 horas, por espectroscopia de emissão a plasma (ICP). A posição de coletas das amostras foram mantidas constantes independentes das intervenções do processo, ou seja, mantendo os intervalos de adições de lingotes jumbo e barras (Zn-Al), as limpezas do banho (retirada de *top dross*) e as variações nas qualidades da matéria prima (bobina laminada a frio).

As variações de velocidade da linha, temperatura do banho, camada de revestimento e dimensões do material, foram monitoradas continuamente, conforme Tabela 2.

Tabela 2. Dimensões, faixa de trabalho operacional e números de transições de GA → GI.

Item	Mínimo	Máximo	Número de alterações	Número de transições
Largura (mm)	707	1820	Continuamente	21
Espessura (mm)	0,40	0,97	Continuamente	
Velocidade da linha (m/min)	100	150	88	
Temperatura do pote (°C)	458	467	Continuamente	
Peso de camada por face(g/m ²)	53	151	35	

3 RESULTADOS

As adições das barras de Zn-Al para correção do banho ocorreram em duas etapas distintas. Inicialmente foram realizadas 9 transições sucessivas do banho, corrigindo o teor de Al_t de 0,13% até 0,25%, adicionando as barras de Zn-Al em um intervalo de tempo de aproximadamente 10 horas (método 1). Posteriormente, outras 12 transições foram realizadas, corrigindo o banho de 0,13% para 0,40%, com adições das barras em um tempo inferior a 20 minutos (método 2). Em ambos os casos as barras foram adicionadas pelo lado frontal do banho.

As 9 primeiras transições tenderam ao mesmo comportamento. As Figuras 2 e 3 referem-se a uma destas correções. As semanas 1 e 2, representam processo de 14 dias corridos.

A Figura 2 apresenta uma campanha completa de material GI e GA em suas diferentes composições de Al_t. A transição T₁ faz referência ao método 1, com isto, foi avaliado o efeito deste método durante toda a campanha do GI.

O efeito do Al_t na variação do teor de Fe é claramente observado na Figura 3. Mesmo o teor de Al_t oscilando em torno de 0,25%, a estabilidade do Fe manteve-se em torno de 3 dias de campanha de GI (P₁), abaixo de 0,015%, favorecendo a formação de partículas indesejáveis de *top dross*. De acordo com Strutzenberger⁽⁵⁾, quanto maior o teor de Al no banho, menor a quantidade de Fe solúvel disponível para formar *top dross*.⁽⁵⁾

As pequenas oscilações no teor de Al_t estão associadas a variações de velocidade da linha.⁽⁴⁾

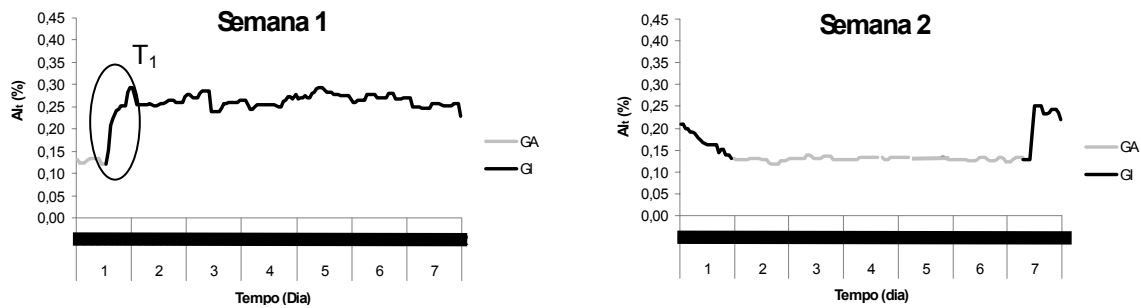


Figura 2. Curva de Al_t , durante a transição de GA \rightarrow GI na semana 1 e 2, com o banho em torno de 460°C , método 1.

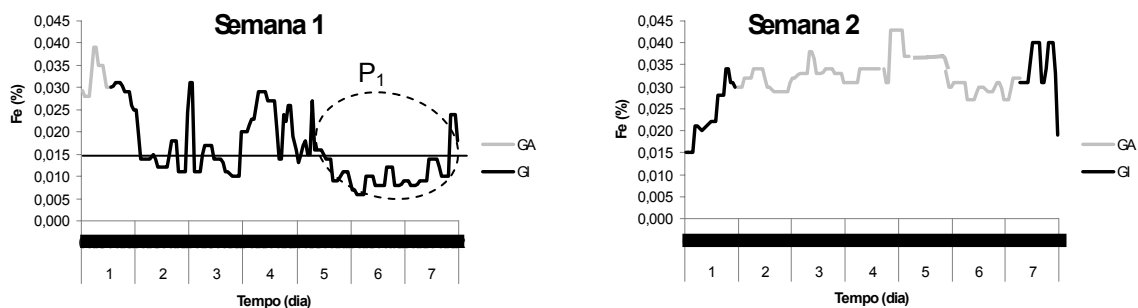


Figura 3. Curva de Fe, durante a transição de GA \rightarrow GI na semana 1 e 2, com o banho em torno de 460°C método 2.

As outras 12 transições subseqüentes foram avaliadas com o mesmo critério. As Figuras 4 e 5 referem-se a uma destas transições do banho (T_3) diferenciando-se na quantidade de barras de Zn-Al adicionadas em um intervalo de tempo mais curto (método 2). As semanas 3 e 4 representam uma transição de GA \rightarrow GI e uma de GI \rightarrow GA durante 14 dias corridos de processo.

Observa-se na Figura 4 que o Al_t atingiu um patamar de aproximadamente 0,44% restabelecendo-se em uma rampa decrescente até atingir 0,25% de Al_t em, aproximadamente, 48 horas de processo. A partir destas 48 horas, as variações de Al_t ficaram equivalentes às condições apresentadas na Figura 2, porém, a estabilidade do Fe manteve-se em torno de 5 dias de campanha de GI, abaixo de 0,015% (Figura 5), (P_3), minimizando a possibilidade de formação de compostos intermetálicos como $\eta\text{-Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ (*top dross*).

Em uma comparação das Figuras 3 e 5, está caracterizado o efeito do Al no banho, na redução do teor de Fe e o seu tempo de estabilidade, em relação aos dois métodos propostos.

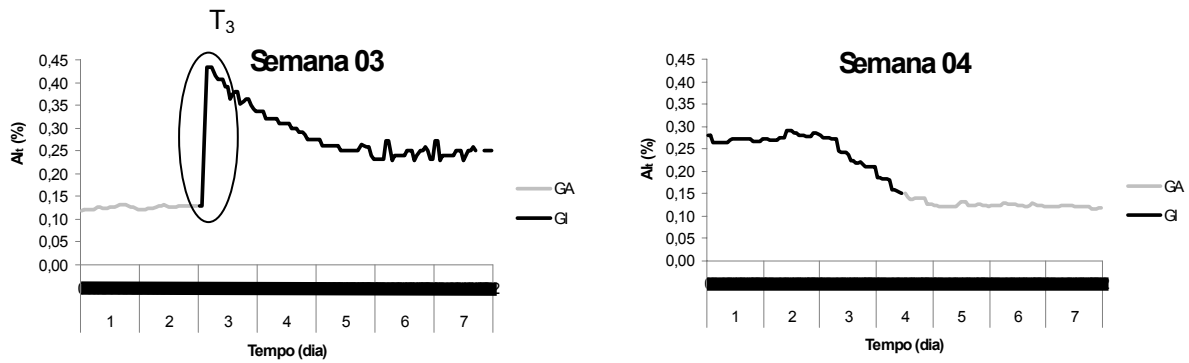


Figura 4. Curva de Al_t , durante à transição de GA → GI na semana 03 e 04, com o banho em torno de 460°C, método 2.

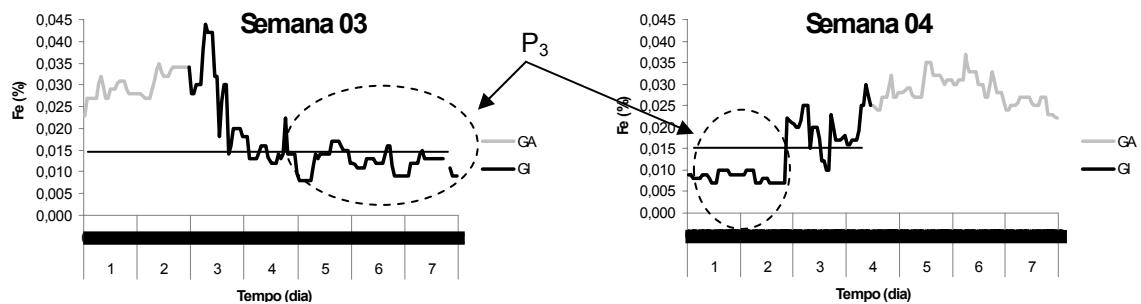


Figura 5. Curva de Fe, referente à transição de GA → GI na semana 03 e 04, com o banho em torno de 460°C, método 2.

Outro resultado favorável, foi o aumento na freqüência de transições de GA → GI, com tempos menores para estabilização do Fe, possibilitando reduzir em até 2 dias de acordo com o tipo de método aplicado (Figura 7).

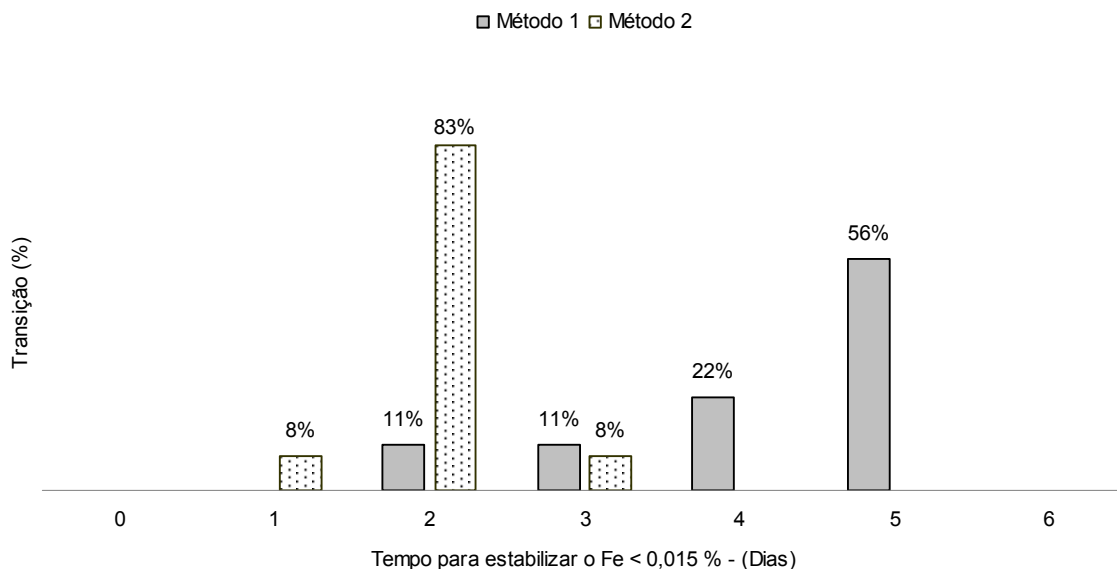


Figura 7. Efeito da correção do banho, atingindo 0,25% (método 1 com 9 transições) e 0,40% (método 2 com 12 transições) de Al_t no banho.

4 CONCLUSÕES

Na correção do banho com o método 1, o período de estabilidade do teor de Fe, abaixo de 0,015%, foi inferior ao método 2, portanto fica caracterizado que o método 2 é mais favorável para processo de material GI.

O método 2 possibilita produzir um maior volume de material GI, na faixa de maior estabilidade do teor de Fe, abaixo de 0,015%.

O tempo de processo para estabilizar o teor de Fe, abaixo de 0,015%, após o lote de GA, reduziu em torno de 2 dias, utilizando o método 2.

De um modo geral, a aplicação do método 2 para o gerenciamento da composição química do banho, foi melhor para produção de GI em relação ao método 1.

REFERÊNCIAS

- 1 McDERMITD, J.R.; THOMPSON, W.T., Fe Solubility in the Zn-rich Corner of the Zn-Al-Fe System for Use in Continuous Galvanizing," *44th Mechanical Working and Steel Processing Conference Proceedings, vol. XL*, Orlando, USA, Iron and Steel Society, pp. 805 – 813, 2002.
- 2 GIORGI, M.L.; GUILLLOT, J.B.; NICOLE, R. Assessment of the Zinc-Aluminium-Iron Phase Diagram in the Zinc-Rich Corner, *Calphad*, Vol. 25, No. 3, pp. 461 – 474, 2001.
- 3 McDERMITD, J.R.; BARIL, É. A.; GOODWIN, F.E. Galvanizing Bath Management During Galvanize to Galvanneal and Galvanneal to Galvanize Product Transitions, Proceedings of the 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech'04), Chicago, USA, p.871-881, 2004.
- 4 JESTIN, N; SPITTLER, J. A.; CHARLES, J; COLLINS, N. Chemical and Physical Constitution of the Bath during a Galvannealing to Galvanising Transition, Proceedings of the 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech'04), Chicago, USA, p.871-881, 2004.
- 5 STRUTZENBERGER, J; PREE, R.; MASCHKEK, W; FADERL, J. Kinetic of Dross Formation and Evolution of Particle Size Distribution During Bath Transitions, Proceedings of the 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech'04), Chicago, USA, p.883-892, 2004.