



APLICAÇÃO DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER NA CARACTERIZAÇÃO DE FASES FERRO/ZINCO EM AÇOS GALVANNEALED¹

Rosangela Maria Vitor Paranhos²

Vanessa Cunha Freitas Lins³

Waldemar Augusto de Almeida Macedo⁴

Evandro de Azevedo Alvarenga⁵

Natália Isabel de Azevedo Lopes⁵

Fleudiane Cassemiro da Silva⁵

Resumo

Os aços galvanizados por imersão a quente do tipo *galvannealed* são muito utilizados pelo setor automobilístico. Esses aços são produzidos em linhas contínuas de galvanização com seção para tratamento térmico de camada de zinco, fazendo com que seu revestimento metálico apresente soluções sólidas intermetálicas intermediárias de ferro-zinco. O conhecimento de fases presentes no revestimento metálico permite alterar o processo industrial de modo a controlar a formação de alguns compostos e privilegiar o crescimento de outros. O trabalho visa caracterizar as fases presentes na camada ferro/zinco por meio de técnica de dissolução eletroquímica e de espectroscopia Mössbauer. A técnica de dissolução eletroquímica evidenciou a presença de quatro fases na camada ferro/zinco da amostra estudada, ou seja, η (Zn), ζ (FeZn₁₃), δ (FeZn₇) e Γ (Fe₃Zn₁₀). Por meio de espectroscopia Mössbauer mostrou-se que o revestimento metálico de aços *galvannealed* é constituído predominantemente pela fase δ (FeZn₇) sem descartar, no entanto, a presença de pequenas quantidades da fase ζ (FeZn₁₃).

Palavras-chave: Aços galvanizados a quente; Dissolução eletroquímica; Espectroscopia Mössbauer.

APPLICATION OF MÖSSBAUER SPECTROSCOPY IN THE CHARACTERIZATION OF IRON-ZINC PHASES IN GALVANNEALED STEELS

Abstract

The hot dipping galvanized steel known as galvannealed steel are widely used by the automotive sector. These steels are produced in continuous galvanizing lines with heat treatment section of zinc layer provide intermediate intermetallic solid solution of iron-zinc layer. Knowledge of phases present in the metallic layer permit to change the manufacturing process controlling the formation of some compounds and focuses on the growth of others. This work aims to characterize the phases present in the zinc-iron layer by means electrochemical stripping technique and Mössbauer spectroscopy. The electrochemical stripping revealed the presence of four phases in the zinc-iron layer of the sample, i.e., η (Zn), ζ (FeZn₁₃), δ (FeZn₇) and Γ (Fe₃Zn₁₀). The Mössbauer spectroscopy showed that the metallic coating of galvannealed steels is made up predominantly by the δ (FeZn₇) phase, however, without ruling out the presence of small amounts of the ζ (FeZn₁₃) phase.

Keywords: Hot-dip galvannealed steel; Electrochemical stripping; Mössbauer spectroscopy.

¹ Contribuição Técnica ao 65^o Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 26 a 30 de julho de 2010.

² Centro Universitário do Leste de Minas Gerais - UnilesteMG, Coronel Fabriciano, MG.

³ Departamento de Engenharia Química da UFMG, Belo Horizonte, MG.

⁴ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, MG.

⁵ Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG.

1 INTRODUÇÃO

As características particulares de aços *galvannealed*, tais como conformabilidade, soldabilidade e resistência à corrosão,^(1,2) fizeram com que o emprego desse aço fosse intensificado pela indústria automobilística na fabricação de carrocerias de seus veículos.

A camada de revestimento de aços *galvannealed* é constituída por mistura de diferentes soluções sólidas intermetálicas intermediárias de ferro/zinco, produzidas em linhas contínuas de galvanização por imersão a quente. A qualidade de revestimento metálico está estreitamente relacionada às características do aço (composição química, microestrutura e condição de superfície), do banho de zinco (composição química e temperatura) e de condições operacionais (tempo de imersão e tratamento térmico do revestimento metálico).⁽³⁾

O conhecimento da quantidade de fases presentes nas soluções sólidas intermetálicas intermediárias de ferro/zinco permite promover alterações no processo industrial e com isso controlar a formação de alguns compostos e privilegiar o crescimento de outros, melhorando substancialmente a conformabilidade desse aço.⁽¹⁾

Ao final do processo de galvanização por imersão a quente com tratamento térmico de camada de zinco, o revestimento metálico de aços *galvannealed* apresenta as seguintes fases cristalinas: eta (η), Zn - hexagonal; zeta (ζ), FeZn₁₃ - monoclinica; delta (δ), FeZn₇ - hexagonal e gama (Γ), Fe₃Zn₁₀ - cúbica de corpo centrado.⁽⁴⁻⁶⁾

Estudos mostraram que a formação dessas fases na camada de zinco melhora a soldabilidade e pintabilidade do aço, porém em proporções inadequadas podem trazer alguns problemas de estampagem como, por exemplo, o desprendimento de pós ou de lascas.⁽⁷⁾

Várias técnicas têm sido empregadas para examinar a estrutura e a composição do revestimento de zinco, como as de natureza espectroscópica, metalográfica e química. Entre essas se destaca a espectroscopia Mössbauer (EM), uma técnica nuclear não destrutiva utilizada na investigação de propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas de diferentes materiais sólidos.⁽⁸⁾

Na espectroscopia Mössbauer, se compara os níveis nucleares de energia presentes nos núcleos de um mesmo isótopo em uma fonte radioativa e em uma amostra (absorvedor), permitindo a determinação de propriedades químicas, estruturais e magnéticas de sólidos contendo isótopos Mössbauer por absorção nuclear ressonante.⁽⁸⁾

Absorção nuclear ressonante de radiação eletromagnética é o fenômeno físico fundamental para se entender a espectroscopia Mössbauer. Essencialmente, o processo ressonante consiste na emissão de radiação por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por outro núcleo idêntico, sem perda de energia pelo recuo de núcleos, se o emissor ou o absorvedor estiverem incorporados a um corpo sólido.⁽⁸⁾

Alterações na estrutura eletrônica de um sólido provocam perturbações em seus níveis nucleares de energia. Na espectroscopia Mössbauer, o efeito Doppler é utilizado para medir tais perturbações, isto é, para medir a quantidade de alteração de energia necessária para que seja estabelecida a condição de ressonância entre fonte e absorvedor.⁽⁸⁾

O objetivo desse trabalho foi caracterizar fases presentes na camada de revestimento metálico de aços *galvannealed* ou GA por meio da técnica de dissolução eletroquímica e espectroscopia Mössbauer.

2 METODOLOGIA

2.1 Materiais

Os aços empregados foram os galvanizados por imersão a quente com tratamento térmico de camada de zinco, com massa de camada da ordem de 55 g/m^2 . Os corpos-de-prova desses aços foram obtidos a partir de bobinas industriais, desengraxados em laboratório e submetidos à dissolução eletroquímica, gerando amostras com as seguintes fases expostas: eta (η) formada por zinco hexagonal, zeta (ζ) FeZn_{13} com bastonetes monocínicos; delta (δ) FeZn_7 de estrutura hexagonal e gama (Γ) $\text{FeZn}_3/\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ cuja estrutura é cúbica de corpo centrado.

2.2 Caracterização do Substrato Metálico

As composições químicas dos substratos metálicos dos aços foram determinadas quanto aos teores de carbono, manganês, silício, fósforo, enxofre, alumínio, nióbio, titânio e nitrogênio. O carbono e o enxofre foram determinados por combustão com detecção por infravermelho, utilizando-se o analisador LECO 444 LS da Leco Corporation; o alumínio por espectrometria de emissão ótica por plasma de acoplamento indutivo (ICPOES) com o auxílio do Spectroflame Modula da Spectro GMBH; os demais elementos químicos por raios-X, por meio do equipamento SRS 3000 Sequential X-Ray Spectrometer da Siemens.

2.3 Caracterização de Revestimento Metálico

Os revestimentos metálicos dos aços foram caracterizados quanto à massa, composição química, fases presentes e morfologia de cristais de zinco.

A massa e a composição química dos revestimentos metálicos foram determinadas em cinco corpos-de-prova com dimensões de $40 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ para cada aço revestido. Esses corpos-de-prova devidamente desengraxados e limpos foram inicialmente pesados, depois imersos em uma solução própria para remoção de camada de zinco, constituída de HCl 1:1 com adição de inibidor de corrosão hexametilenotetramina ($3,5 \text{ g/L}$), até que cessasse a evolução de hidrogênio, caracterizada pela geração de bolhas. Em seguida, os corpos-de-prova sem o revestimento metálico foram lavados com água destilada, secados com nitrogênio e pesados novamente. A massa do revestimento metálico foi então calculada utilizando-se a equação (1):

$$M_{\text{zn}} = \frac{(M_1 - M_2)}{A} \quad (1)$$

onde:

M_{zn} – massa da camada de zinco (g/m^2);

M_1 – massa inicial do corpo de prova (g);

M_2 – massa final do corpo de prova (g);

A – área do corpo-de-prova (m^2).

As composições químicas dos revestimentos metálicos foram determinadas por espectroscopia de plasma, analisando-se suas soluções de remoção quanto às concentrações de zinco, ferro, alumínio e silício. O equipamento utilizado nessa análise foi o espectrômetro de emissão ótica por plasma de acoplamento indutivo (ICPOES) Spectroflame Modula da Spectro GMBH.

A morfologia de cristais de zinco foi avaliada usando-se microscópio eletrônico de varredura modelo EVO 50 da Zeiss, com tensão de aceleração de 20 kV acoplado a espectrômetro por dispersão de energia (EDS), modelo INCA 350 e espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDS), modelo INCA 500i, ambos da Oxford.

2.4 Identificação de Fases por Dissolução Eletroquímica

A medição galvanostática de potencial eletroquímico de fases presentes no revestimento metálico em função do tempo foi feita em solução 0,35 mol.L⁻¹ de ZnSO₄.7H₂O mais 3,42 mol.L⁻¹ de NaCl⁽⁹⁾ e densidade de corrente de 2 mA/cm² a 10 mA/cm², utilizando-se potenciostato EG & G Princeton Applied Research, modelo 273A.

2.5 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente usando-se fonte de isótopo de ferro 57 (E₀ = 14,37 keV, ER = 1,96 meV) imerso em matriz de cobalto. As medidas foram feitas na configuração de retroespalhamento sendo coletados os elétrons de conversão (*Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy – CEMS*), técnica que resulta na análise de profundidade máxima de cerca de 2000 Å de material a partir da superfície, sendo, portanto, sensível às fases contendo ferro presentes nas superfícies expostas do material.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização de Substrato Metálico

Conforme apresentado na tabela 1, o aço estudado possui composição química típica de aço ultrabaixo carbono livre de átomos intersticiais estabilizado por titânio e nióbio.

Tabela 1 – Composição química típica de substrato metálico de aço *galvannealed*

Composição Química (% p/p)							
C	Mn	Si	P	S	Al _{sol}	Nb	Ti
0,0019	0,12	0,01	0,013	0,009	0,034	0,019	0,022

3.2 Caracterização de Revestimento Metálico

Pelos resultados apresentados na Tabela 2, as massas de revestimento metálico dos aços *galvannealed* estão em conformidade com as previamente selecionadas para este estudo. Em relação à composição química dos revestimentos metálicos, verifica-se que os teores de ferro, de alumínio, estão de acordo com o tipo de revestimento metálico (soluções sólidas intermetálicas intermediárias de ferro e zinco) e os teores de silício e de estanho são residuais.



Tabela 2 – Resultados típicos de massa, de composição química e de fases em aço *galvannealed*

Massa de Camada (g/m ²)	Composição Química (% p/p)					Principais Fases ^(a)
	Zn	Fe	Al	Si	Sn	
55,45	87,2	10,66	0,245	0,085	0,004	ζ - zeta δ - delta Γ - gama

OBS.: (a) - Determinado por difratometria de raios-X.

3.3 Identificação de Fases por Dissolução Eletroquímica

Na Figura 1 apresenta-se curva representativa de dissolução anódica de revestimento metálico de aços *galvannealed* avaliados. Na Tabela 7 estão os dados de potencial e tempo de dissolução obtidos dessa curva.

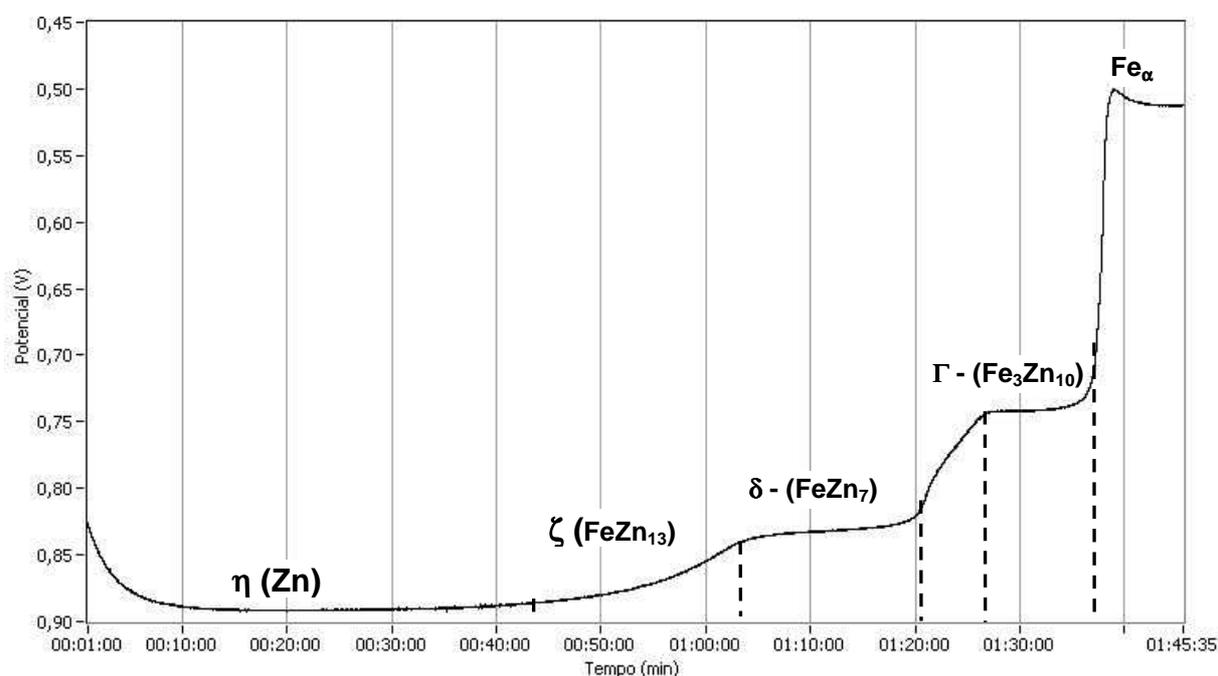
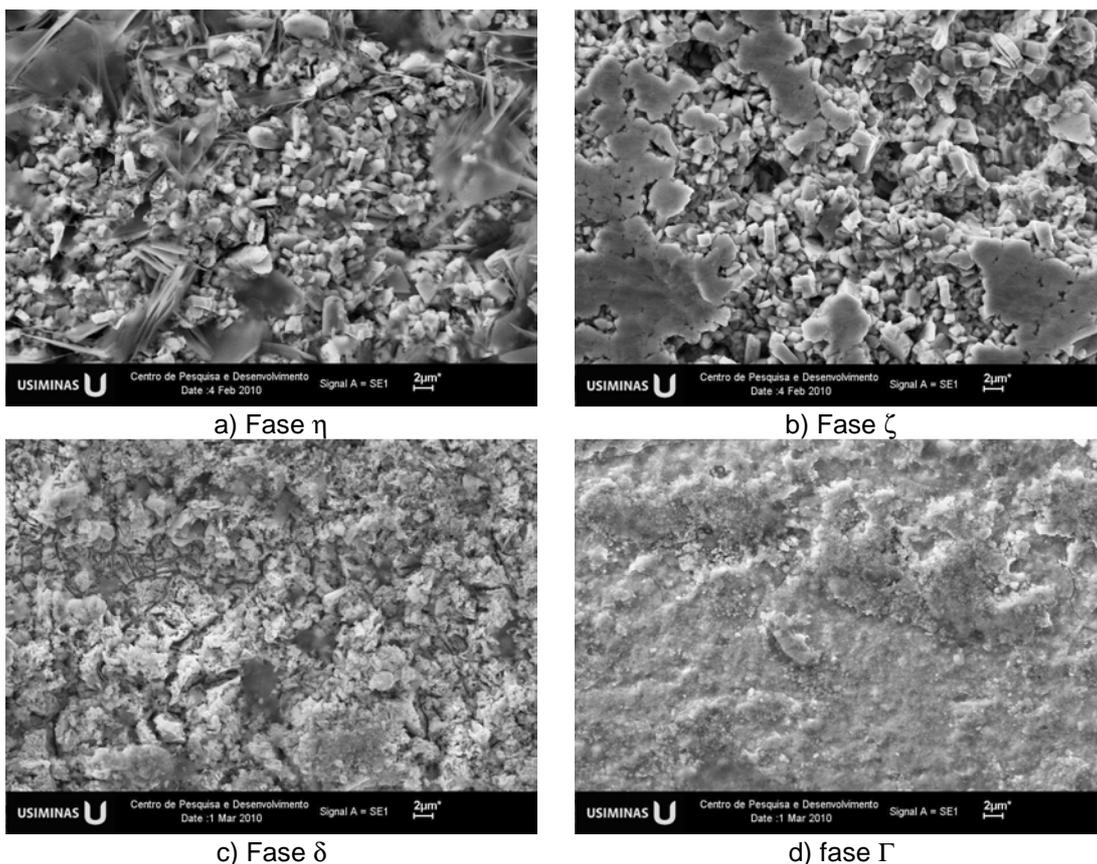


Figura 1 – Curva de dissolução anódica de revestimento metálico de aço *galvannealed*, indicando as fases intermetálicas de ferro/zinco presentes.

Tabela 3 – Resultados de potencial e tempo de dissolução anódica de fases de aço *galvannealed*

Fase	Potencial (V)	Tempo dissolução da fase (s)
η (Zn)	-0,880 a -0,884	3000
ζ (FeZn ₁₃)	-0,884 a -0,835	715
δ - (FeZn ₇)	-0,835 a -0,822	839
Γ - (Fe ₃ Zn ₁₀)	-0,741 a -0,736	476
Fe _α	-0,504	não avaliado

Na Figura 2 encontram-se as morfologias típicas obtidas após a remoção de cada fase presente no revestimento metálico das amostras em estudo.



a) Fase η

b) Fase ζ

c) Fase δ

d) Fase Γ

Figura 2 – Morfologia típica de fases presentes no revestimento metálico de aço *galvannealed* após dissolução anódica de cada fase.

3.4 Espectroscopia Mössbauer

Conforme mostrado na Figura 3, os resultados de CEMS obtidos em todas as séries indicam para as amostras com a fase η exposta e também após as duas primeiras etapas de dissolução anódica, expondo as fases zeta e delta, que seus espectros são dominados pela fase delta. Porém, devido à superposição de picos, a presença de pequenas quantidades da fase zeta não pode ser descartada.

Em todas as séries é possível identificar o subespectro correspondente ao substrato/aço base (o sexteto presente nas figuras) através de camadas de zinco/zinco-ferro. Isto pode indicar recobrimentos com espessura total muito pequena (abaixo de 2.000 Å) como, por exemplo, os das fases η e γ . Na Figura 3 é evidente que os espectros são dominados pela fase delta das camadas ferro/zinco e que o aço base (sexteto) é detectável mesmo antes de qualquer etapa de remoção de camadas.

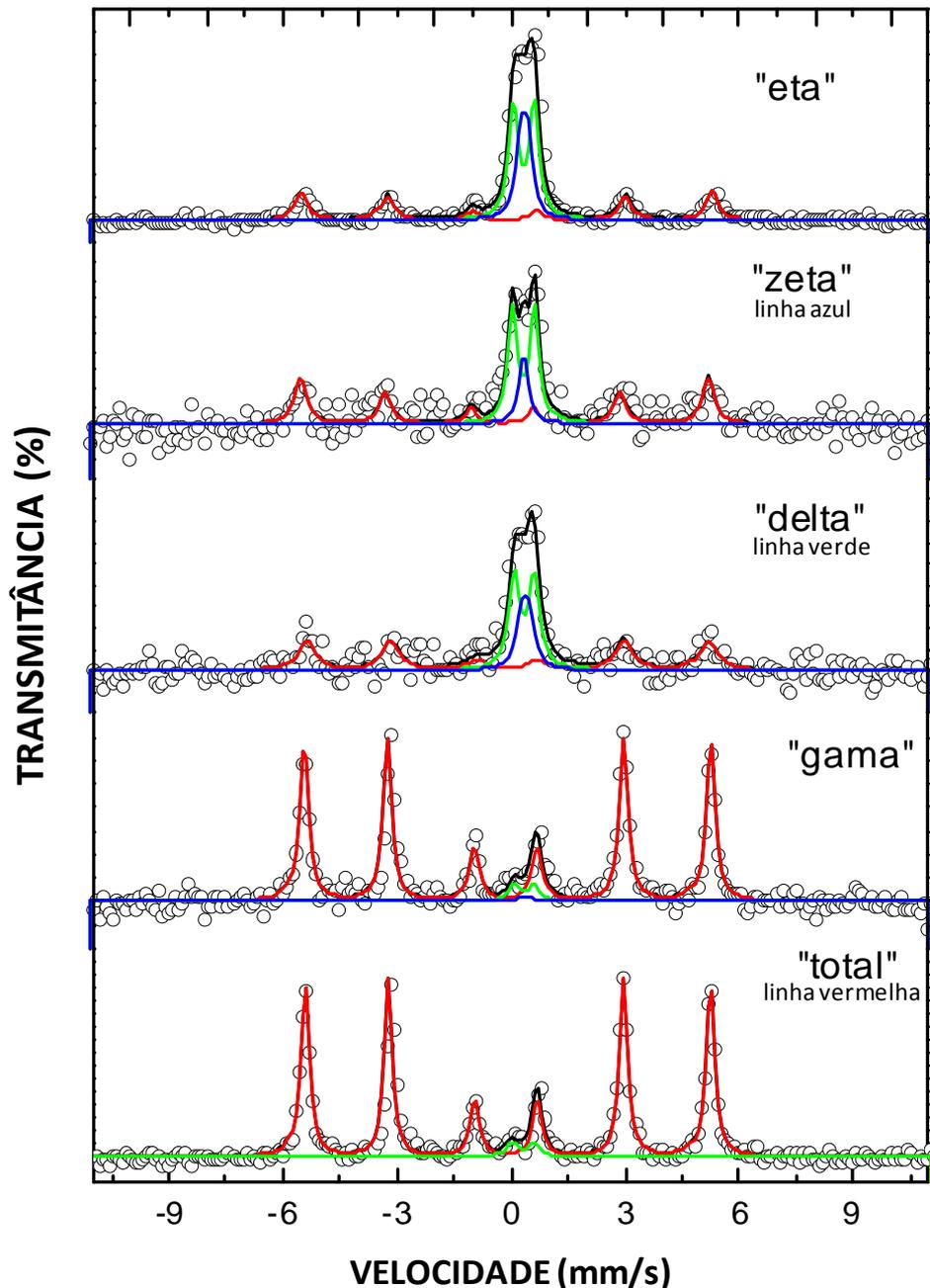


Figura 3 – Espectro Mössbauer de aço *galvanealed* após dissolução eletroquímica parcial e total do revestimento metálico.

As amostras com a fase zeta exposta, após a primeira etapa de dissolução anódica, apresentam sempre relação sinal/ruído insatisfatória, isto é, resultam em medidas que não permitem identificação de fases mesmo após tempos de medidas de mais de 140 horas.

Esse resultado pode ser entendido de duas formas: as amostras com a fase eta exposta apresentam camada superficial mais rica em ferro do que a superfície obtida após a primeira remoção, expondo a fase zeta, o que não era de se esperar; ou a superfície com a fase zeta exposta resulta na exposição de componentes com grande emissão de elétrons secundários (não Mössbauer), que contribuem apenas para o *background* dos espectros. Essa última hipótese é plausível pela composição do material.



4 CONCLUSÃO

Usando-se a técnica de dissolução eletroquímica de revestimento metálico de aço *galvannealed*, observou-se a presença das quatro principais fases existentes na camada ferro/zinco desse aço: η (Zn), ζ (FeZn_{13}), δ (FeZn_7) e Γ ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$), sendo a fase η residual. O aprimoramento dessa técnica pode resultar em método quantitativo de medição de fases ferro/zinco presentes no revestimento metálico de aços *galvannealed*.

Os resultados de espectroscopia Mössbauer informaram que os revestimentos metálicos de aços *galvannealed* analisados são constituídos predominantemente pela fase δ (FeZn_7), sem descartar a presença de pequenas quantidades da fase ζ (FeZn_{13}), sendo o aço base (sexteto) detectável mesmo antes de qualquer etapa de remoção de camadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais (Usiminas, Ipatinga – MG), ao Centro Universitário do Leste de Minas Gerais (UnilesteMG, Coronel Fabriciano – MG), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig) e ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN, Belo Horizonte – MG) pelo apoio à realização do presente estudo.

REFERÊNCIAS

- 1 PISTOFIDIS, N.; VOURLIAS, G.; KONIDARIS, S., PAVLIDOU, E., STERGIOU, A., STERGIOUDIS, G. – Microstructure of Zinc Hot-dip Galvanized Coatings used for Corrosion Protection. MATERIALS LETTERS, v. 60, n. 6, pp. 786-789, 2006.
- 2 YADAV, A. P.; KATAYAMA, H.; NODA, K.; MASUDA, H.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. – Effect of Fe-Zn Alloy Layer on the Corrosion Resistance of Galvanized Steel in Chloride Containing Environments. CORROSION SCIENCE, vol. 49, pp. 3716-3371, 2007.
- 3 FERNANDES, J. N., KOBAYASHI, M., REIS, D. T. Linha de Galvanização por Imersão a Quente da Unigal. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, Rio de Janeiro. São Paulo: ABM, 2000. p. 414 a 419.
- 4 GUTTMANN, M. – Diffusive Phase Transformations in Hot Dip Galvanizing. MATERIALS SCIENCE FORUM, vols. 155-156, pp. 527-548, 1994.
- 5 MATAIGNE, J. M. – Les Revêtements Métalliques à Chaud. LE LIVRE DE L'ACIER Technique & Documentations - LAVOSIER, edited by BÉRANGER, G.; HENRY, G.; SANZ, G., pp. 634-658. Paris, 1994.
- 6 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. Edited by The Minerals, Metal & Materials Society, pp. 241-249, 1993.
- 7 XHOFFER, C.; DILLEN, H.; DE COOMAN, B. C. – Quantitative Phase Analysis of Galvannealed coatings by Coulometric Stripping. JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, vol. 29, pp. 209-219, 1999.
- 8 BANWELL, C. N. – Fundamentals of Molecular Spectroscopy. McGraw Hill. New York, 1994.
- 9 QUEIROZ, F. M.; COSTA, I. – Electrochemical, Chemical and Morphological Characterization of Galvannealed Steel Coating. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, vol. 201, pp. 7024-7035, 2007.