

EFEITO DA TEMPERATURA DA TIRA NA ENTRADA DO BANHO DE ZINCO NO REVESTIMENTO POR IMERSÃO A QUENTE COM LIGA DE Fe-Zn¹

Ronaldo Rodrigues Vieira²

Aldo Henrique de Almeida Barbosa³

Heyne Rodrigues de Lima⁴

Resumo

O material galvanizado revestido com liga de Fe-Zn possui características que lhe conferem um amplo mercado consumidor, e dependem dos fenômenos envolvidos nas transformações de fases ocorridas durante o tratamento térmico do revestimento. De modo geral, avalia-se o resultado através das espessuras das fases do revestimento e a forma na qual elas estão distribuídas. Uma das variáveis de processo que afeta a qualidade do *galvannealed* é a temperatura do aço na entrada do pote de Zn. Essa temperatura tem efeito direto nos aspectos relacionados à camada Fe-Al, formada na interface entre substrato/revestimento, e também, na reatividade do substrato. Nesse estudo, foi verificada a influência da temperatura de entrada da tira no banho de Zn, sendo experimentados valores de 470°C e 500°C. Na temperatura mais baixa, ocorre um menor desenvolvimento da fase Gama, e a estrutura morfológica do revestimento apresenta-se de forma mais refinada. No segundo caso, com a temperatura mais alta, a fase Gama é mais presente e a estrutura do revestimento apresenta-se de forma mais grosseira, com uma maior densidade de crateras.

Palavras-chave: Galvanização a quente; *Galvannealed*.

EFFECT OF THE STEEL STRIP TEMPERATURE IN THE ENTRY OF THE BATH OF ZINC IN THE COATING FOR HOT DIP WITH ALLOY OF Fe-Zn

Abstract

The galvanized material coated with a Fe-Zn alloy possesses characteristics which give it a wide market and depend on the phenomena involved in the phase transformations taking place during the heat treatment of the coating. In general, the result is evaluated through the thickness of the coating phases and the form in which they are distributed. One of the process variables which affect the quality of the galvannealed material is the temperature of the steel at the zinc pot entry side. It has a direct effect in the aspects related to the Fe-Al layer, formed at the interface substrate/coating, and also in the reactivity of the substrate. In this study the influence of the temperature at the entry side of the zinc pot was verified, and the values used were 470°C and 500°C. At the lowest temperature, a smaller development of the Gamma phase occur and the morphologic structure of the coating is more refined. In the second case, with the highest temperature, the Gamma phase is more present and larger density of craters.

Key words: Galvannealed; HDG.

¹ Contribuição técnica ao 45º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 21 a 24 de outubro de 2008, Ipajuca - Porto de Galinhas - PE

² Membro da ABM, Engenheiro Mecânico, M.Sc., Gerência Técnica da Unigal, Ipatinga, MG. rrvieira@unigal.com.br.

³ Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Superintendência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG. abarbosa@usiminas.com.br.

⁴ Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, Gerência Técnica da Unigal, Ipatinga, MG. hdelima@unigal.com.br.

1 INTRODUÇÃO

Um dos materiais mais utilizados na construção de carrocerias de automóveis é o aço revestido com liga de Fe-Zn, conhecido como *galvannealed* (GA). Por possuir no revestimento fases formadas destes dois elementos, este revestimento possui propriedades que lhe conferem bom desempenho durante as etapas de fabricação na indústria automobilística. Estas características podem ser resumidas em boa estampabilidade, ótimo desempenho no processo de soldagem e excelente fixação das camadas de tinta. A formação de fases entre o Zn do revestimento e o Fe do substrato é proveniente do tratamento térmico que o material recebe logo após emergir do banho de Zn fundido. Nesta etapa, muitos parâmetros podem influenciar na formação das fases do revestimento, tais como: temperatura de tratamento térmico, velocidade da tira, composição química do banho, atmosfera do forno de recozimento contínuo e a composição química do substrato.⁽¹⁾ O controle na formação de fases do material *galvannealed* é fundamental para garantir a qualidade do revestimento e, por esse motivo, os parâmetros supracitados normalmente possuem sofisticados métodos de controle. Outro importante parâmetro no controle da qualidade do revestimento é a temperatura da tira na entrada do banho de Zn. Já é conhecido, que na produção de aço galvanizado com revestimento de Zn puro esta temperatura influencia na aderência do revestimento sobre o substrato por diminuir a espessura da camada inibidora composta de Fe_2Al_5 .⁽²⁾ Entretanto, não é este o mecanismo de aderência do revestimento sobre o substrato quando o material é o *galvannealed*.

O presente estudo tem como objetivo apresentar os resultados obtidos da investigação do efeito da temperatura da tira sobre a formação de fases no material *galvannealed*, em uma linha industrial de produção deste tipo de aço revestido.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Através de alterações na temperatura de entrada da tira no banho de Zn de uma linha de galvanização por imersão a quente, foram obtidas amostras de materiais ultra baixo carbono (Tabela 1), com revestimento *galvannealed* processadas com 470°C e 500°C, sendo tais amostras preparadas e ensaiadas para caracterização de ambos os revestimentos.

Tabela 1. Composição Química do Substrato.

C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	Nb	N
0,0018	0,10	0,007	0,010	0,003	0,036	0,020	0,0014	0,0020

Os materiais foram ensaiados através do processo de dissolução eletroquímica (curva de polarização potencioestática anódica/catódica). Este ensaio inicia-se com a remoção do revestimento dissolvendo a fase Zeta que é a mais externa. Em seguida inicia-se a dissolução da fase Delta que é a fase intermediária no revestimento e também a mais espessa. Por último ocorre a dissolução da fase Gama que está localizada na interface do revestimento com o substrato.

A dissolução eletroquímica fornece resultados qualitativos e semi-quantitativos sobre a participação das fases presentes no revestimento com liga de Fe-Zn. A dissolução

foi realizada com uma solução 100gL^{-1} de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 200gL^{-1} de NaCl e aplicada uma densidade de corrente de 2mAcm^{-2} .

Com a análise das curvas resultantes da dissolução eletroquímica, foi possível determinar as fases formadas no revestimento *galvannealed* através da comparação entre os níveis de energia que cada fase apresentou e os valores registrados na literatura,⁽³⁾ conforme Tabela 2.

Tabela 2. Níveis de energia padrão das fases do sistema Fe-Zn.⁽³⁾

Fases	Zn	ζ	δ	Γ / Γ_1	Γ_{PSE}	Fe
Potencial (mV)	-950 a -960	-830 a -850	-835 a -858	-775 a -780	-665 a -690	-425 a -468

Outro ensaio realizado para caracterização do revestimento foi a análise morfológica da superfície e seção transversal, via microscopia eletrônica de varredura (MEV), em que foram preparados corpos-de-prova de cada condição. Os embutimentos foram preparados com resina de cura lenta para não prejudicar a integridade do revestimento e, em seguida, as amostras embutidas foram encaminhadas para o polimento e ataque químico.

Após a preparação das amostras, as mesmas foram analisadas para identificação da morfologia do revestimento. Realizou-se também o ensaio via espectroscopia de emissão a plasma (ICP), que é realizado no revestimento *galvannealed* dissolvido em HCl e fornece a composição química do revestimento.

Para verificar a condição de aderência do revestimento, *powdering*, foi realizado o teste, *V-Bend 60°*, que deforma o material de forma a simular as mais críticas condições de conformação em uma estampagem.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados do ensaio de dissolução eletroquímica revelaram que, no material processado com temperatura de 500°C , ocorreu um desenvolvimento da fase Gama (Γ) bem maior do que no material processado com temperatura de 470°C (Figuras 1 e 2). Este fato pode estar relacionado com a antecipação da formação de fases do revestimento, ou seja, com a temperatura da tira em 500°C , o desenvolvimento das fases do revestimento é intensificado quando a tira ainda se encontra dentro do banho de Zn.⁽²⁾

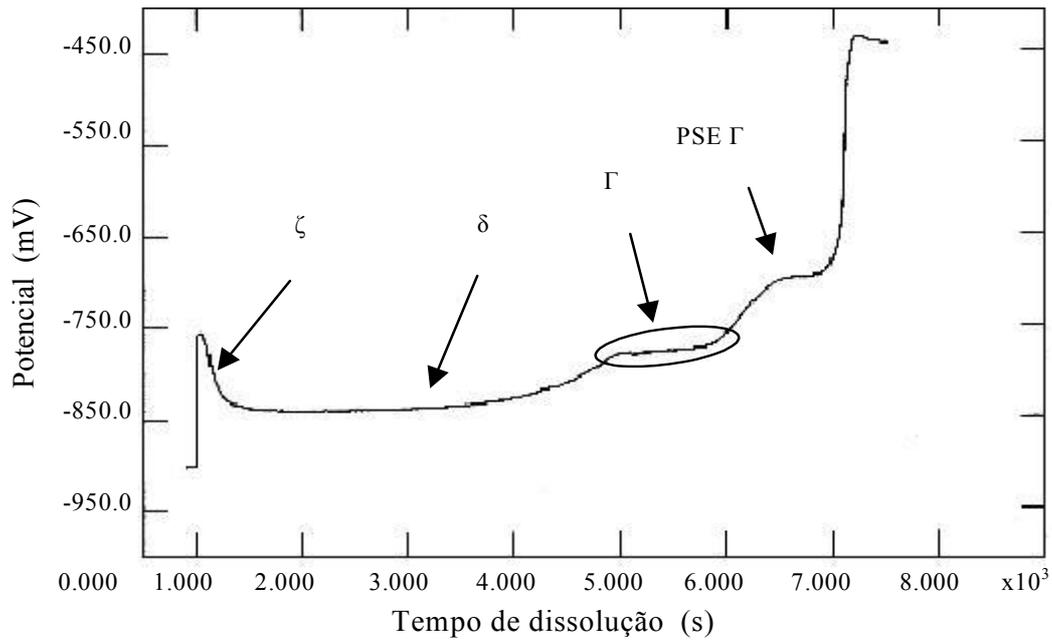


Figura 1. Curva de dissolução eletroquímica de material *galvannealed* processado com temperatura de entrada no pote de 500°C.

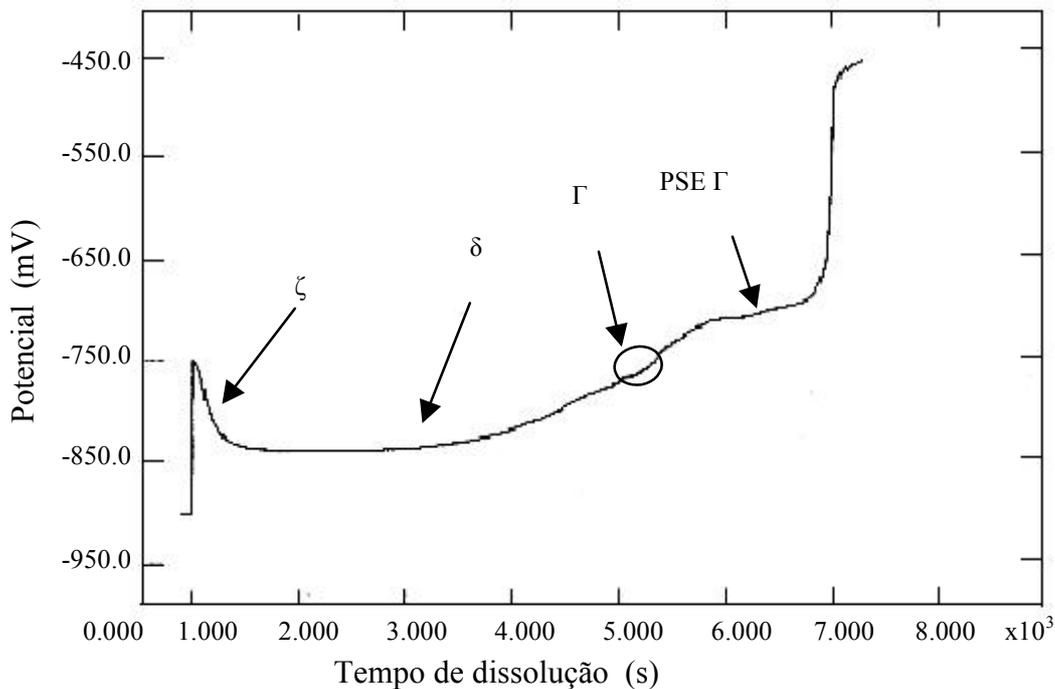


Figura 2. Curva de dissolução eletroquímica de material *galvannealed* processado com temperatura de entrada no pote de 470°C.

Através de microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que a morfologia do revestimento também sofreu alterações. Nas Figuras 3 e 4, observa-se que quando são comparadas as imagens obtidas através do MEV das superfícies dos materiais tratados com temperaturas de entrada no banho de Zn de 500°C e 470°C, é possível perceber que para a temperatura mais baixa o revestimento apresenta-se de forma mais homogênea que o revestimento de temperatura mais alta. Verifica-se, ainda, que no material de temperatura a 500°C o revestimento apresenta uma estrutura

mais grosseira e com uma maior proporção de crateras, quando comparado ao material processado a 470°C. De acordo com Hertveldt.⁽²⁾ com o aumento da temperatura da tira na entrada do pote de Zn, o teor de Al da camada inibidora tende a diminuir com a presença de fases mais pobre em Al. Forma-se assim camadas mais finas, com menor área de cobertura do substrato e mais permeável às difusões de Fe e Zn. Com base neste estudo, o efeito desta camada inibidora é minimizado à alta temperatura e, portanto, a formação das fases Fe-Zn é facilitada.

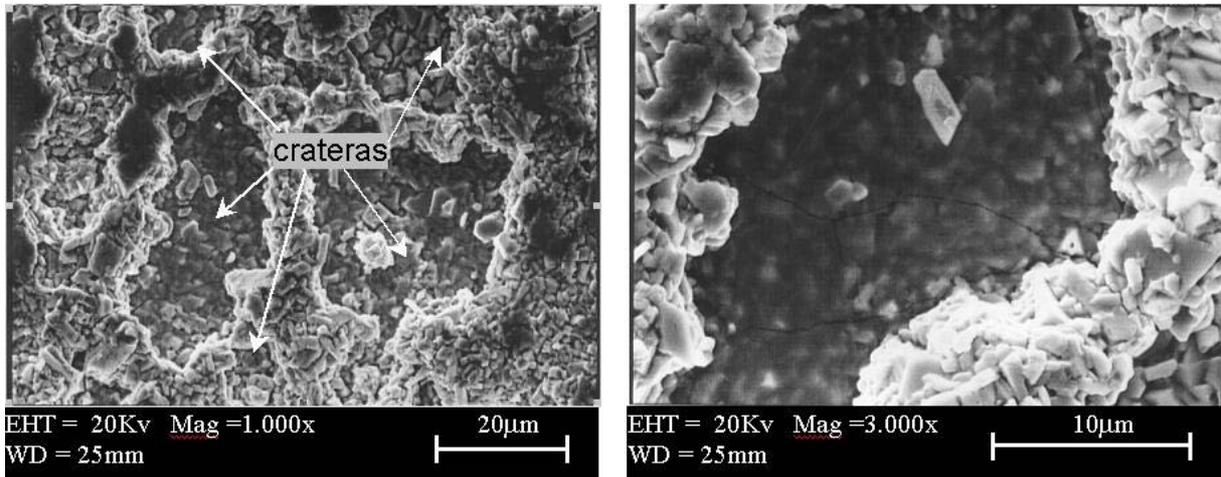


Figura 3. Imagens obtidas por MEV de amostras processadas com temperatura de entrada no banho de Zn de 500°C.

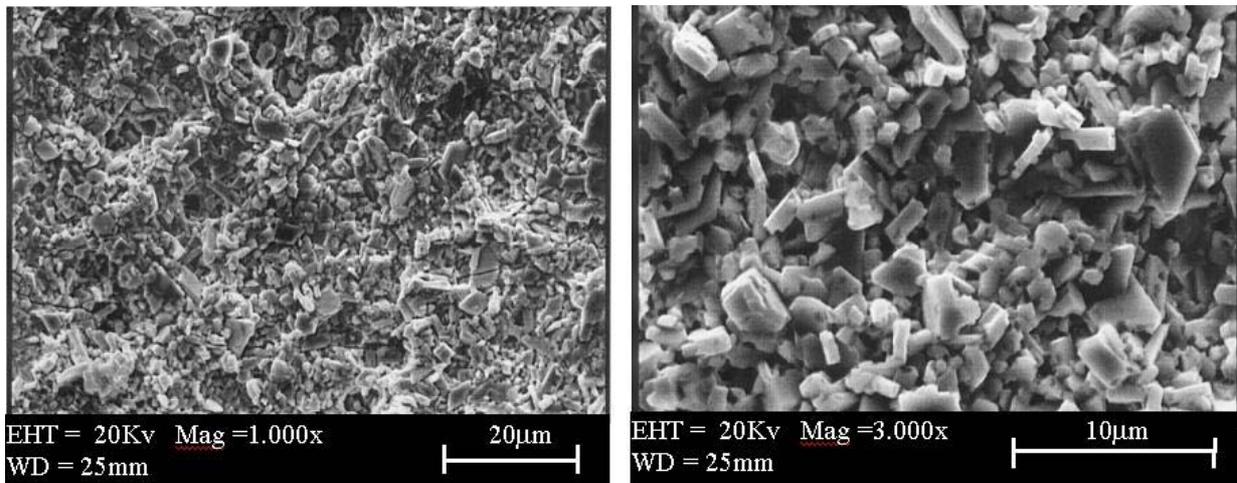


Figura 4. Imagens obtidas por MEV de amostras processadas com temperatura de entrada no banho de Zn de 470°C.

Com as imagens da seção transversal do revestimento ilustradas na Figura 5, observa-se maior quantidade de crateras na Figura 5(a) que na Figura 5(b). Observa-se também uma estrutura que sugere uma forte heterogeneidade do revestimento, provavelmente por descontrole na formação da camada inibidora e, conseqüentemente, nas reações de *outburst*, que são explosões reativas entre Zn e Fe decorrentes de uma grande facilidade de interdifusão.⁽⁴⁾ Estas reações geram, inicialmente, uma grande participação de fase Zeta que, em seguida, se transformam em fase Delta.⁽¹⁾ Verifica-se que as crateras não produzem pontos descobertos do substrato, mas formam micro-irregularidades de espessuras no revestimento. Tais irregularidades (crateras) podem trazer benefícios ao material com revestimento *galvannealed*. Segundo O'Dell,⁽⁵⁾ quanto maior a densidade de

crateras no revestimento, menor é a incidência de *powdering*, apesar do maior desenvolvimento da fase Γ . A cratera proporciona pontos de alívio de tensão no revestimento quando este dobra sobre si mesmo, durante a conformação do processo estampagem. Outros autores relacionam a intensidade de crateras no revestimento com a maior aderência da tinta após a pintura,⁽⁶⁾ o que faz com que o material com revestimento *galvannealed*, fique mais resistente à corrosão após a pintura.

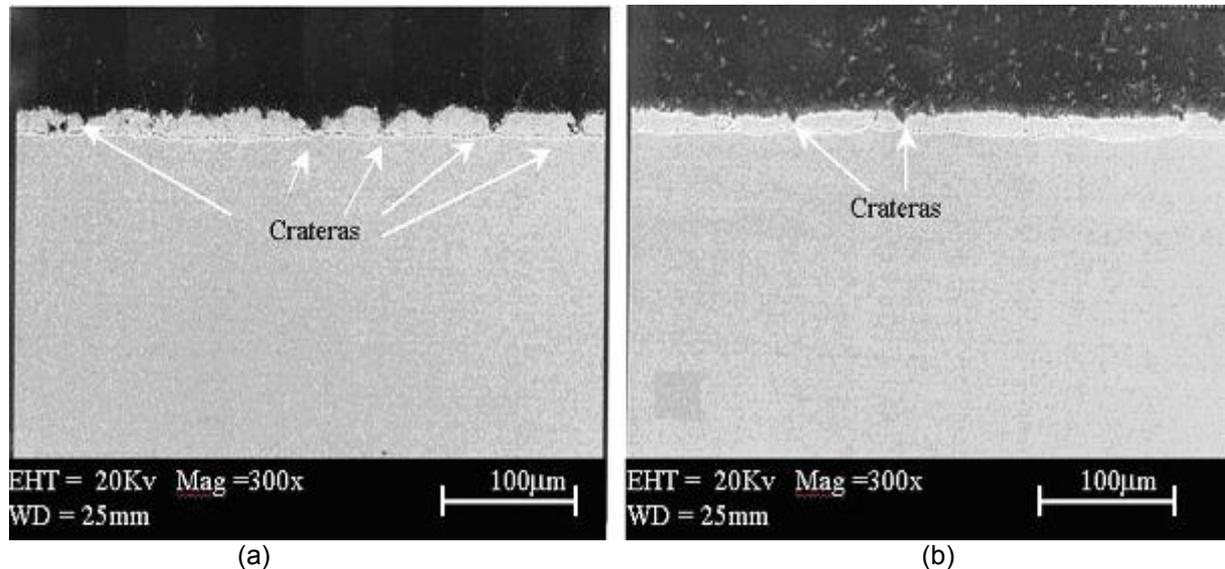


Figura 5. Imagens da seção transversal do revestimento obtidas por MEV de amostras processadas com temperatura da tira de entrada no banho de Zn de (a) 500°C e (b) 470°C.

Apesar da temperatura mais alta ter produzido alterações na morfologia e no tamanho da fase Γ do revestimento, os resultados de composição química mostraram que este parâmetro não surtiu efeito significativo sobre a participação de Fe no revestimento *galvannealed*, como pode ser observado na Tabela 3. Nota-se que o percentual de Fe não apresentou grandes variações em função da alteração da temperatura de entrada da tira no banho de Zn.

Tabela 3. Composição química dos revestimentos processados com 500°C e 470°C.

TEMPERATURA DA TIRA NA ENTRADA DO BANHO DE Zn (°C)	N° da amostras	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%p/p)	
		Zn	Fe
500	1	91,5	8,2
	2	90,0	9,8
	3	90,6	9,1
	4	90,4	9,4
	5	91,3	8,5
470	1	91,9	7,9
	2	87,9	9,9
	3	89,9	9,4
	4	90,5	9,3
	5	91,5	8,3

Os resultados obtidos no teste de *V-Bend 60°*, confirmam que apesar do maior desenvolvimento da fase Γ no revestimento tratado com 500°C, a incidência de *powdering* foi menor em função da maior intensidade de crateras neste material. A quantificação da intensidade do *powdering* é classificada por pontos, onde o menor valor é igual a 1. Na Tabela 4, encontram-se os valores de classificação do

teste *V-Bend 60°* para os materiais tratados com 500°C e 470°C. Com a comparação dos resultados é possível perceber que os valores obtidos para a maior temperatura são mais satisfatórios do que os obtidos para a temperatura mais baixa.

Tabela 4. Resultado do teste *V-Bend 60°* de materiais processados com 500°C e 470°C.

TEMPERATURA DA TIRA NA ENTRADA DO BANHO DE Zn (°C)	N° da amostras	<i>Powdering</i> (pontos)
500	1	2
	2	2
	3	2
	4	2
	5	2
470	1	5
	2	6
	3	6
	4	6
	5	5

4 CONCLUSÕES

A caracterização de amostras de material *galvannealed* processadas em uma linha industrial com temperatura da tira de 500°C e 470°C na entrada do banho de Zn, mostrou que o revestimento processado a 500°C apresenta uma estrutura mais grosseira, heterogênea e com crateras. Isso indica um crescimento desordenado e irregular dos *outbursts* com uma maior proporção de fase Γ que, provavelmente, cresceu em detrimento da fase δ . Essa mudança na estrutura do revestimento pode ser entendida como resultado de uma maior reatividade da interface aço/revestimento. Com relação à composição química do revestimento, foram observadas algumas variações nos valores medidos, contudo, estas variações não indicam ter influência sobre o revestimento.

Apesar do maior desenvolvimento da fase Γ no revestimento processado, com temperatura de entrada da tira no banho de 500°C, os resultados do teste *V-Bend 60°* confirmaram que a maior concentração de crateras no revestimento, diminui a ocorrência de *powdering*.

A produção de material *galvannealed* exige um rigoroso controle destes parâmetros de modo a obter características adequadas para o revestimento.

REFERÊNCIAS

- 1 VIEIRA, R. R., Estudo sobre o desprendimento do revestimento de Zn em materiais galvanizados com liga de Fe-Zn. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) REDEMAT - Universidade Federal de Ouro Preto. p. 106. Maio. 2007.
- 2 HERTVELDT, I., VANDENBERGHE, L.; COOMAN, B. C. Influence of strip temperature, dipping time and Al content on the inhibition layer formation on TiNb+P IF high strength steels in continuous galvanizing, Proceedings of the 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Chiba, Japan, p.190-196, 1998.
- 3 ANGERMAYER, P., MAYR, M.; ANGELI, J.; FARDEL, J. Identification of Fe-Zn Phases on Galvannealed Steel Sheets by Low Incident Angle X-ray Diffraction in Combination with Electrochemical Preparation. Voest-Alpine, Research & Development, Zeitschrift fur Metallkunde, v.84, n.10, p.716-720, Oct. 1993.

- 4 JORDAN, C.E., MARDER, A.R. Inhibition layer breakdown and outburst Fe-Zn alloy formation during galvanizing. In: International Symposium Zinc-Based Steel Coating: Production and Performance. p .115-126. 1998.
- 5 O'DELL, S.P., CHARLES, J.; RANDLE, V. The formation of craters within the galvaneal coating and their effects on processing properties. Proceedings. Warrendale: Iron and Steel Society. v.40. p.1299-1307. 2002.
- 6 HALE, P.M., WRIGHT, R.N.; GOODWIN, F.E. The role of cratering in the processing and properties of galvanealed steel sheet. Detroit: SAE Technical paper series 2001-01-0084, p. 7. 2001.