

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE GALVANNEALING NA QUALIDADE DO REVESTIMENTO GALVANNEALED FORMADO SOBRE AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA¹

Aldo Henrique de Almeida Barbosa²

Ronaldo Rodrigues Vieira³

José Januário Zacarias⁴

Resumo

O revestimento *galvannealed* (GA) possui excelentes características de soldabilidade, conformabilidade, resistência à corrosão e aderência da tinta. A qualidade desse revestimento é estreitamente dependente da condição de seu tratamento térmico, principalmente nos aços de alta resistência mecânica, que em função de suas baixas reatividades, necessitam de um aporte térmico mais controlado. Nesse estudo, visou-se determinar o efeito do tratamento térmico (*galvannealing*) na qualidade de revestimentos GA formados sobre aços de alta resistência. Para isso, foram simulados em uma máquina Gleeble, ciclos de *galvannealing* dentro de uma ampla faixa de processamento. Os resultados permitiram identificar, para cada aço estudado, a existência de uma faixa adequada de temperatura e tempo, abaixo da qual o revestimento não está transformado, e acima da qual ocorre uma formação excessiva da fase Γ , que fragiliza a camada galvanizada.

Palavras-chave: Galvanização a quente; *Galvannealed*; Aços de alta resistência.

EFFECT OF GALVANNEALING CONDICTIONS ON THE GALVANNEAL COATING QUALITY OF HIGH STRENGTH STEELS

Abstract

Galvanneal coated sheet steels has good corrosion resistance, assists paint to adhere to the steel and improves weldability and formability. The quality of these galvannealed products is close related with the galvannealing cycles, mainly in high strength sheet steels, which the presence of elements such as P and B decrease the Fe reactivity. The purpose of this work was to identify the influence of galvannealing cycles on the galvanneal coating of high strength steels. The galvannealing thermal cycles were simulated in a large range of temperature and time, using a Gleeble machine. The results showed a range of temperature and time necessary to reach the better microstructure of galvannealed coatings. Outside of these limits the coating is not completed transformed or can occur an excessive Fe enrichment on the coating, with a preferable formation of Γ phase, which causes problems of adherence.

Key words: Hot dip galvanizing; Galvanneal coating; High strength steels.

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

² Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Superintendência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga, MG.

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

⁴ Membro da ABM; Técnico em Química, Superintendência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga, MG.

1 INTRODUÇÃO

Dentre os revestimentos galvanizados a quente destaca-se o tratado termicamente (*galvannealed*), por possuir uma estrutura composta por fases Fe-Zn, que lhe confere ótimas características de soldabilidade, conformabilidade, resistência à corrosão e aderência da camada de tinta.

Com relação aos fatores que afetam a qualidade do revestimento GA, o tratamento de *galvannealing* é um dos que exerce efeito mais significativo, por afetar diretamente as condições termodinâmicas e cinéticas de formação dos compostos intermetálicos Fe-Zn. Além disso, condições inadequadas de temperatura e tempo de tratamento térmico podem causar problemas de qualidade superficial no revestimento, que vão desde a formação de crateras, por insuficiência de aporte térmico, até a falta de aderência, por excesso.

Esse efeito do tratamento térmico se torna ainda mais significativo nos aços de alta resistência mecânica, em função das presenças de elementos como P e B, que reduzem a reatividade do substrato (menor dissolução de Fe para o revestimento), aumentando a necessidade de aporte térmico para a continuidade do processo.

A formação do revestimento GA é rápida, extremamente complexa e envolve uma grande quantidade de variáveis. Esses fatores, associados às limitações quanto as técnicas de análises, dificultam a caracterização desse revestimento e contribuem para que não exista extensa literatura abordando a influência do tratamento térmico na sua qualidade.

Portanto, torna-se essencial conhecer a influência das condições de tratamento de *galvannealing* na qualidade dos revestimentos GA, para se estabelecer padrões otimizados de tratamentos térmicos para esses revestimentos, específicos para cada qualidade de aço, adequados às aplicações mais exigentes.

2 PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO A QUENTE

O processo de produção dos revestimentos galvanizados a quente consiste na imersão de bobinas de aço em um pote com uma solução de Zn líquido (contendo Al e Fe), após terem passado pelos fornos de recozimento. Durante a imersão ocorrem reações físico-químicas, que variam em função da composição química da solução de Zn no pote, gerando revestimentos de Zn puro, ou que, sendo termicamente tratados na sequência, resultam em uma mistura de fases Fe-Zn (GA).

No processo de galvanização as principais variáveis de controle são: o tempo de imersão (normalmente inferior a 3 segundos), a composição e a temperatura da solução de Zn no pote, e a temperatura da bobina na entrada do pote. Imediatamente após a saída do pote, a bobina passa por uma “navalha” de nitrogênio, onde se dimensiona a massa da camada de Zn.

Exclusivamente para a produção do revestimento GA a bobina é submetida a um tratamento térmico, que possibilita a conversão do revestimento de Zn puro em uma liga Fe-Zn, contendo entre 10% e 12% de Fe.⁽¹⁾ O tratamento térmico, mostrado esquematicamente na Figura 1, é muito rápido e consiste na passagem da bobina por um forno de indução, posicionado acima da “navalha” de nitrogênio, e na sequência, pelas etapas de encharque e de resfriamento, até alcançar a temperatura ambiente.

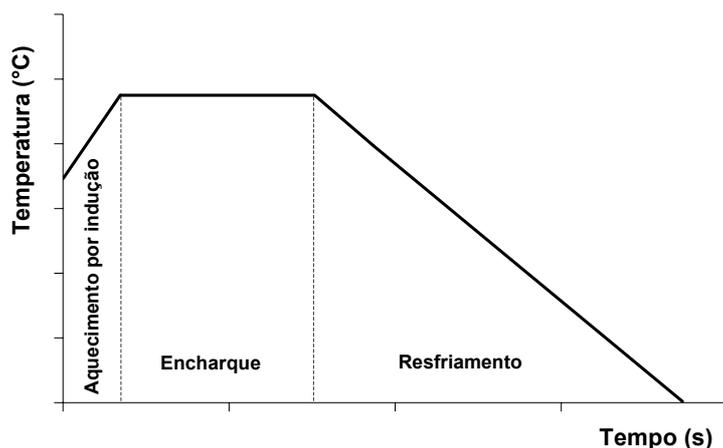


Figura 1. Representação esquemática do tratamento térmico de *galvannealing*.

3 MATERIAIS E MÉTODO EXPERIMENTAL

Para a realização dos trabalhos experimentais foram amostrados, em escala industrial, quatro qualidades de aços galvanizados a quente GA, todos de concepção ultrabaixo carbono, selecionados de maneira a se obter variações das concentrações de B e P no aço. Foram utilizados substratos de aço *interstitial free*, microligado com Ti e Nb, sem B e com baixa concentração de P (identificado nesse estudo como IF-Nb/Ti); aço também microligado com Ti e Nb, sem B, mas com elevada concentração de P (identificado como aço-P); aço com elevada concentração de B e valores intermediários de P (aço-B); e aço com elevados teores de P e B (aço-P/B).

Embora esses materiais tenham sido produzidos dentro dos padrões de operação para aços GA (baixa concentração de Al no pote de Zn), foram amostrados na região onde ocorreu o desligamento temporário do forno de indução, com o revestimento sem a formação de fases intermetálicas Fe-Zn.

Nessas amostras foram realizadas em escala de laboratório, em uma máquina Gleeble, simulações do tratamento térmico para a formação da liga GA, variando-se a temperatura no forno de indução entre $\pm 30^{\circ}\text{C}$ em relação a temperatura de referência (T_r), e o tempo de tratamento térmico entre ± 10 s em relação ao tempo de referência (t_r).

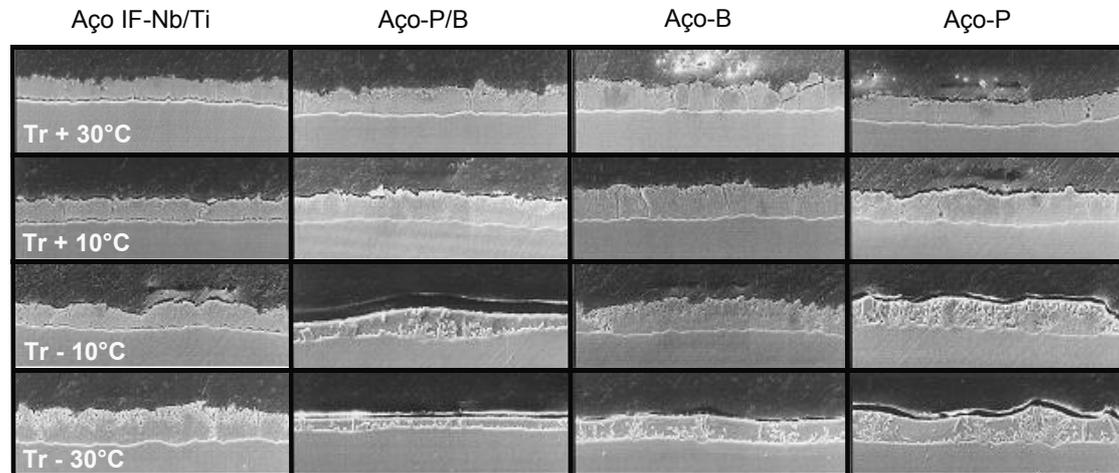
Para a caracterização desses revestimentos foram realizadas análises de composição química, de morfologia, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e de aderência, através do teste *V-Bend*.

É importante destacar que a taxa de aquecimento na Gleeble foi bastante elevada (150°C/s), com o objetivo de minimizar a diferença entre as condições iniciais das amostras processadas em escala de laboratório e industrial. Ou seja, o efeito de se iniciar o tratamento térmico para transformação de fases a partir de uma camada galvanizada no estado sólido.

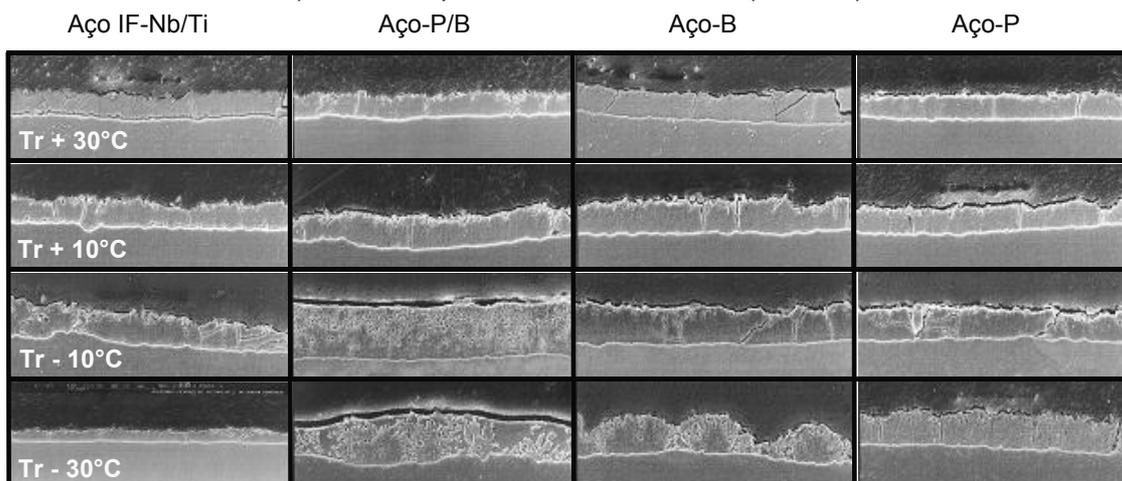
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 são apresentadas micrografias, observadas por MEV, das seções das camadas galvanizadas dos 4 aços analisados nesse estudo, após os tratamentos térmicos de *galvannealing* na Gleeble. De maneira geral, os resultados dessas simulações permitiram identificar a existência de limites adequados para o

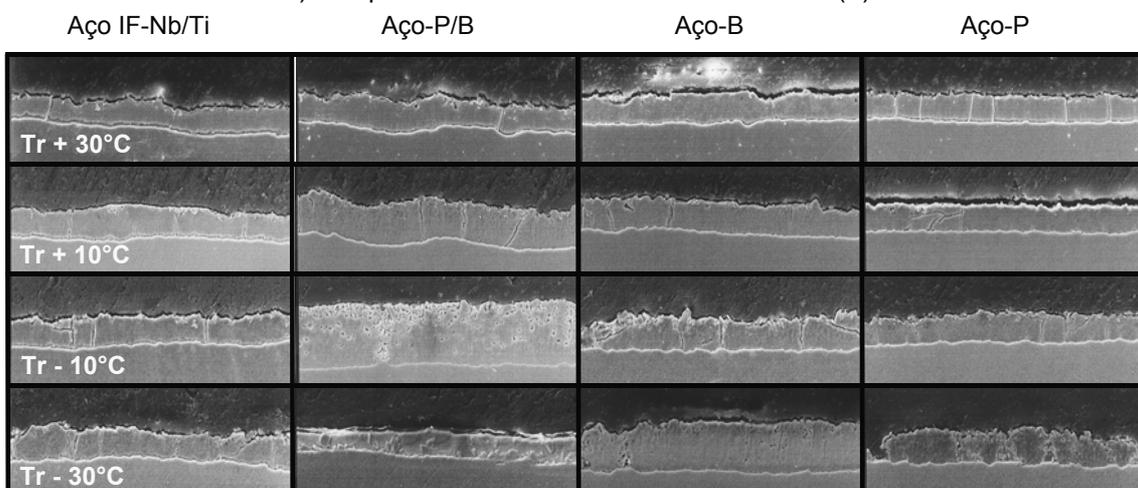
tratamento térmico desses aços (faixas de temperatura e tempo), abaixo dos quais o revestimento não está completamente transformado em GA, e acima dos quais ocorre um crescimento excessivo da fase Γ . Entre esses limites, as diferenças morfológicas obtidas com os aumentos de temperatura e de tempo evidenciam um aumento na taxa de formação das fases Fe-Zn à medida em que há um maior aporte de energia ao sistema.



a) Menor tempo de tratamento térmico (tr -10°C)



b) Tempo de tratamento térmico intermediário (tr)



c) Maior tempo de tratamento térmico (tr + 10 s)

Figura 2. Efeitos da temperatura e do tempo de tratamento térmico de *galvanizing* na morfologia da camada galvanizada formada sobre aços de alta resistência, observados via MEV.

O aço IF-Nb/Ti, por ser de concepção ultrabaixo carbono, microligado com Ti e Nb e sem elevadas concentrações de P e B, possui contornos de grãos extremamente limpos, que produzem uma intensa dissolução de Fe do substrato, tornando-o o mais reativo dentre os aços analisados. Nota-se que embora o tratamento realizado com o menor aporte térmico ($Tr-30^{\circ}C$ e $tr-10$ s) não tenha sido suficiente para promover a completa formação do revestimento GA (apresentando uma estrutura bastante heterogênea, com cristais com formato acicular, atípicos para o revestimento GA), a simples elevação da temperatura em $20^{\circ}C$ (para $Tr-10^{\circ}C$) já foi suficiente para promover essa formação. Com o aumento do aporte térmico o que se percebe é a continuidade do processo difusional, tanto que nos limites superiores das faixas de tratamento térmico testadas ($Tr+30^{\circ}C$ e $tr+10$ s), o maior inconveniente é o crescimento excessivo da fase Γ (mostrado na Figura 2c, junto a interface revestimento/substrato). O aumento da espessura da fase Γ , mais dura e, portanto frágil, é decisivo na ocorrência de deslocamento quando a tira é submetida à esforços de compressão.

Por outro lado, comparativamente aos demais aços analisados, nota-se que a menor reatividade do revestimento foi encontrada no aço-P/B, que só se completa a partir de $Tr+10^{\circ}C$. Portanto, uma temperatura mais elevada que necessária para produzir o mesmo efeito no aço IF-Nb/Ti. Em função das presenças de P e B em concentrações mais elevadas nesse aço, espera-se existir uma forte segregação desses elementos nos contornos de grãos, além de precipitação de partículas de segunda fase, produzindo a necessidade de um maior aporte de calor para que o revestimento possa se completar. Com isso, há um atraso no início da formação das reações de *outburst* (que só se iniciam com $Tr-10^{\circ}C$), repercutindo na menor dissolução de Fe e, conseqüentemente, formação do revestimento. Vale a pena destacar que essas reações de *outburst* não são suprimidas⁽²⁾, mas atrasadas, e são intensificadas à medida que se aumenta o aporte de energia ao sistema.

Nesse aço é possível analisar com mais detalhes, a sequência de reações que dão origem ao revestimento GA. Percebe-se que com baixo aporte de calor, antes mesmo de surgirem as primeiras reações de *outburst*, começam a se formar cristais de liga Fe-Zn na interface revestimento/substrato. Esses cristais são pequenos, não afloram para a superfície do revestimento e não chegam a causar alterações de espessura da camada galvanizada. Se distribuem aleatoriamente em toda a superfície do substrato, sem espaçamento definido, indicando estarem dissociados dos contornos de grãos. A formação desses cristais só foi percebida em aços com baixa reatividade, devido ao atraso nas reações de *outburst*, acredita-se em função dos contornos de grãos do substrato estarem segregados, principalmente com P e B.

Outro aspecto importante é a percepção de que o aço-P e o aço-B apresentaram reatividades similares, e em níveis intermediários aos dos demais aços. Essa similaridade, em toda a faixa de tratamento térmico, sugere que o efeito do P seja próximo ao do B. Nesse caso, ao segregarem ou, até mesmo precipitarem nos contornos de grãos, reduzem a interdifusão de Zn e Fe nesses contornos, atrasando as reações de *outburst* e, conseqüentemente, a formação do revestimento GA.

Na Figura 3 são apresentados os resultados de aderência dos revestimentos GA produzidos nesse estudo. De modo geral, nota-se que o tratamento de *galvannealing* exerce forte influência nesse parâmetro, que aumenta principalmente com a temperatura. Ou seja, quanto maior for a temperatura de tratamento térmico, maior será a deterioração do revestimento pela falta de aderência ao substrato.

Por razões já citadas durante a análise da morfologia do revestimento, os piores índices de aderência (> 3) foram obtidos no aço IF-Nb/Ti, em toda a faixa de processamento, e os melhores encontrados no aço-P/B. Valores intermediários a esses aços foram obtidos no aço-P e no aço-B.

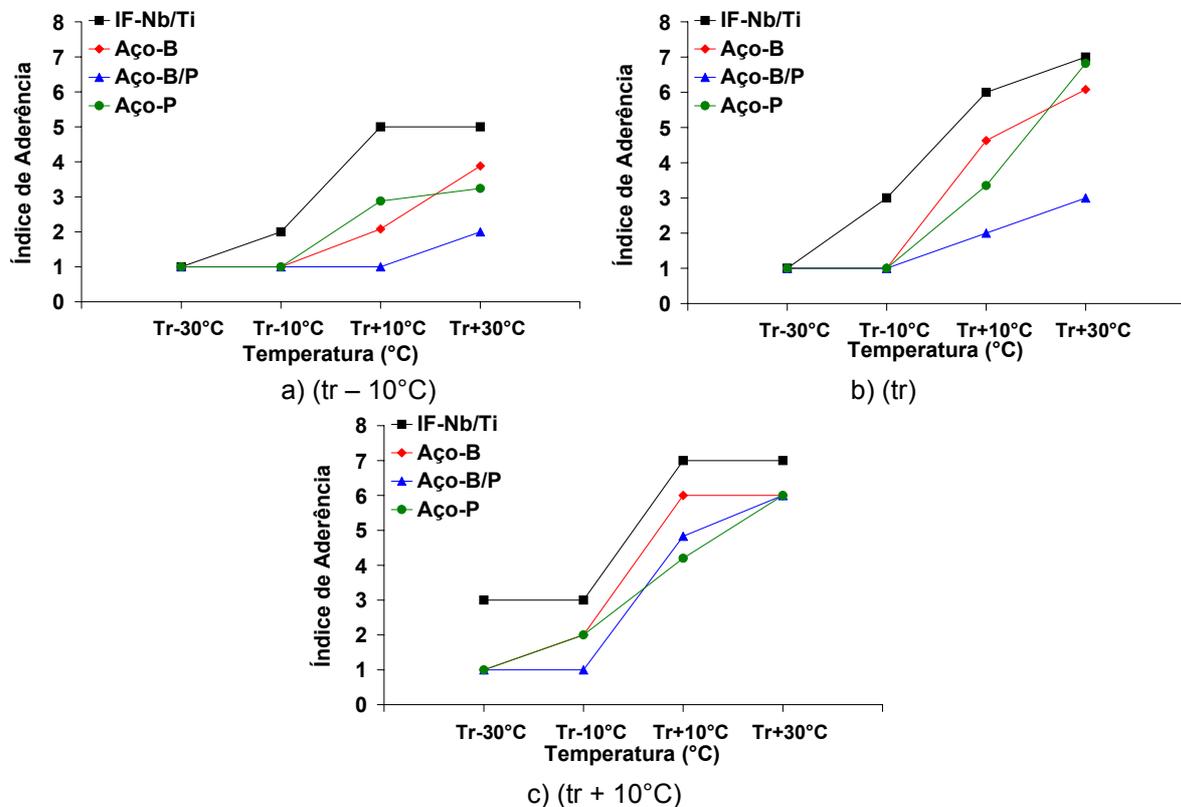


Figura 3. Efeitos da temperatura e do tempo de tratamento térmico de *galvannealing* na concentração de Fe dos revestimentos GA.

Os efeitos da temperatura e do tempo de *galvannealing* na concentração de Fe dos revestimentos GA são mostrados na Figura 4. O primeiro aspecto importante a salientar é que o teor de Fe do revestimento é resultante da dissolução do substrato. Essa constatação se baseia na topografia irregular do substrato⁽³⁾, mas principalmente nas diferenças entre as concentrações antes e após os tratamentos térmicos, que variaram de 0,29% (nas amostras antes do tratamento térmico) até valores próximos de 14,00%, após os tratamentos.

Nessa análise confirma-se que a dissolução de Fe do aço IF-Nb/Ti é bastante rápida e intensa em toda a faixa de tratamento, o que o torna pouco dependente das condições de tratamento térmico. Mesmo com baixas temperatura e tempo, foi nesse aço que foram encontradas as maiores taxas de reação para a formação do revestimento GA. Em função disso, cuidados devem ser tomados no sentido de se evitar excessos de temperatura e tempo, que resultem na formação de uma camada Γ espessa.

Por outro lado, conforme já comentado, a menor reatividade foi encontrada no aço-P/B, no qual as concentrações de Fe nos revestimentos não alcançaram à do aço IF-Nb/Ti, mesmo com tratamentos térmicos praticados com elevadas temperaturas e tempos longos. Em função disso, torna-se extremamente dependente das condições de *galvannealing*, necessitando de elevadas temperaturas e tempos para formar um revestimento GA de boa qualidade.

Já os aço-P e o aço-B, por possuírem, em geral, resultados próximos entre si e intermediários em relação aos demais já citados, devem ser submetidos a tratamentos térmicos intermediários.

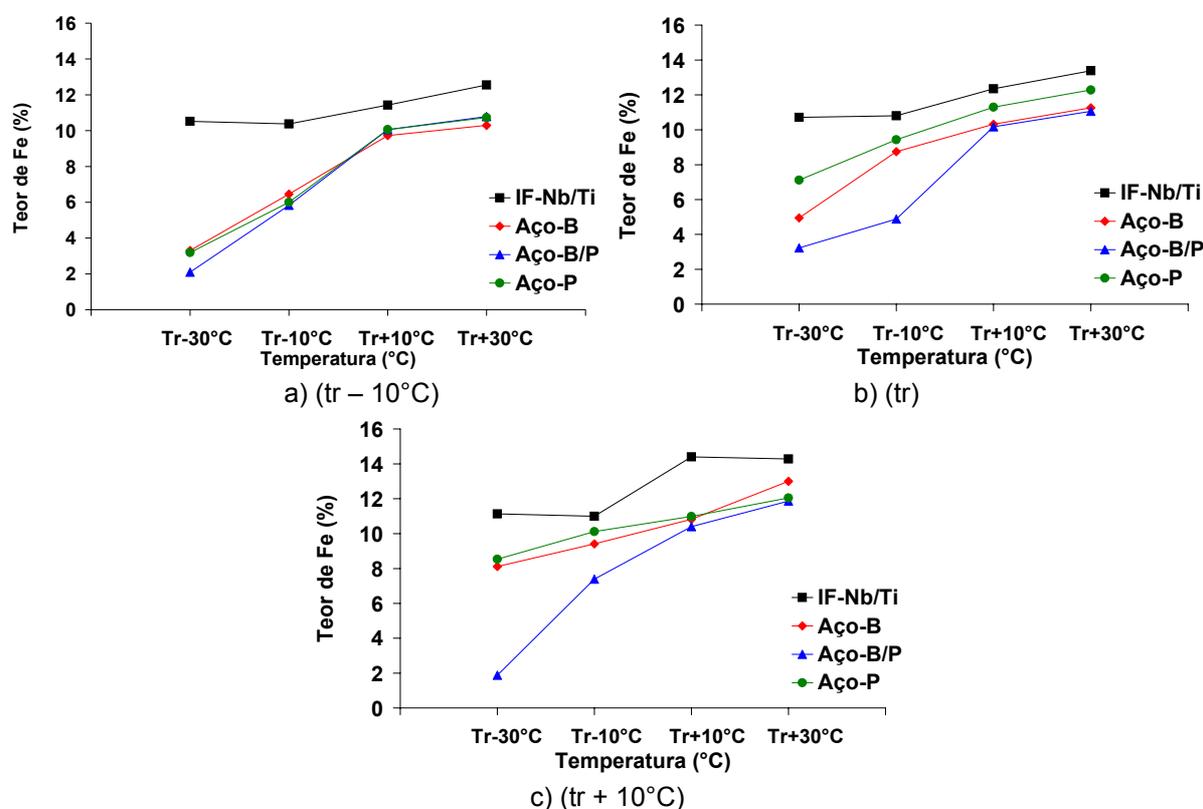


Figura 4. Efeitos da temperatura e do tempo de tratamento térmico de *galvannealing* na concentração de Fe dos revestimentos GA.

De um modo geral, a análise do teor de Fe no revestimento contribui para se estabelecer uma referência a partir da qual se iniciam os problemas de falta de aderência. A relação entre esses dois parâmetros (teor de Fe e falta de aderência), mostrada na Figura 5, sugere a existência de uma faixa de concentração de Fe, entre 8,5% e 10,0%, na qual o revestimento está completamente transformado e sem apresentar problemas de aderência (índice ≤ 3). Acima desse valor de 10% de Fe, a existência de diferentes resultados de aderência dentro de uma estreita faixa de concentração de Fe, e vice-versa, pode ser atribuída ao crescimento excessivo da fase Γ , em detrimento da fase δ , à medida que o teor de Fe aumenta como consequência do maior aporte de energia ao sistema.

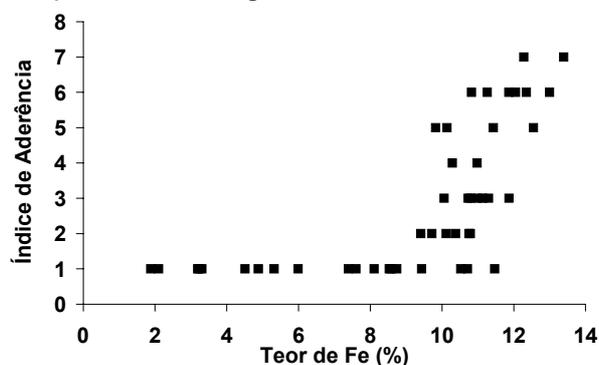


Figura 5. Relação entre o índice de aderência e o teor de Fe nos revestimentos GA.

5 CONCLUSÕES

As análises realizadas permitiram determinar condições adequadas para tratamento térmico dos aços estudados, dentro das quais os revestimentos encontram-se completamente transformados e sem ocorrência de deslocamento. O aumento da susceptibilidade à formação desse fenômeno decorre do aumento da proporção de fase Γ , em função da reatividade do substrato, causado por um excesso de calor. O crescimento da fase Γ se intensifica com a elevação da temperatura, causando forte deterioração do revestimento. Com relação ao tempo, embora exerça um efeito similar ao da temperatura, nas condições avaliadas não foi tão significativo para causar esse defeito.

Dentre os aços analisados nesse estudo, o IF-Nb/Ti é o mais reativo, devido à sua concepção ultrabaixo carbono, microligado com Ti e Nb e sem elevadas concentrações de P ou B. O menos reativo é o aço-P/B, cujos teores de P e B foram os mais elevados desse estudo. O aço-P e o aço-B apresentaram reatividades próximas, em um nível intermediário ao dos demais aços estudados.

A reatividade do substrato, caracterizada pela formação dos compostos intermetálicos Zn/Fe e pela variação na concentração de Fe no revestimento, é altamente dependente das condições dos contornos de grãos ferríticos. Nos aços em que esses contornos são bastante limpos, a formação das fases Zn/Fe é bastante intensa e rápida e, portanto, menos dependente das condições de tratamento térmico. Nos aços com concentrações mais elevadas de elementos que segregam nos contornos de grãos (por exemplo: P e B), a reatividade do substrato diminui, em função da quantidade desses elementos segregados, e se torna mais dependente das condições de tratamento térmico, havendo a necessidade de um maior aporte de calor para formação do revestimento.

REFERÊNCIAS

- 1 MARDER, A. R. The metallurgy of zinc-coated steel, Progress in Materials Science, USA, v.45, p.191-271, 2000.
- 2 HERTVELDT, I.; VANDENBERGHE, L.; DeCOOMAN, B. C.; XHOFFER, 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, Galvatech'98, ISIJ, p.190-196, Chiba, Japan, 1998.
- 3 GUTTMANN, M.; LEPRÊTRE, Y.; AUBRY, A.; ROCH, M.; MOREAU, T.; DRILLET, P.; MATAIGNE, J. M.; BAUDIN, H. Mechanisms of the galvanizing reaction. influence of Ti and P contents in steel and of its surface microstructure after annealing, Galvatech'95, ISS, p.295-307, 1995.