

ESTUDO DE REVESTIMENTOS GALVANNEALED POR ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE EMISSÃO POR CENTELHAMENTO¹

Vicente Tadeu Lopes Buono²
Ana Lúcia Frade Drumond³
Cristiane Brasil Magalhães³
Natália Isabel de Azevedo Lopes⁴

Resumo

O processo galvannealing consiste de um tratamento térmico adicional aplicado ao revestimento galvanizado, realizado em temperaturas altas o suficiente para causar a interdifusão dos átomos de Zn do revestimento e de Fe do substrato. O objetivo deste estudo foi desenvolver metodologias de caracterização de revestimentos obtidos por esse processo utilizando a espectroscopia óptica de emissão por centelhamento (*glow discharge optical emission spectroscopy* – GDOES). Foram analisados aços galvanizados em escala industrial e tratados termicamente nas mesmas condições. Três diferentes tipos de substratos de aços livres de intersticiais (IF), contendo Ti, Nb-Ti e Nb-Ti-P, foram considerados. Os perfis de concentração obtidos por GDOES permitiram avaliar a influência do substrato na formação das fases intermetálicas do sistema Zn-Fe na superfície dos aços, tendo sido verificado que a reatividade do Fe no revestimento é maior no aço IF/Ti, decresce no aço IF/Nb-Ti e é menor no aço IF/Nb-Ti-P.

Palavras-chave: Aços galvannealed; Sistema Zn-Fe; Perfis de composição.

STUDY OF GALVANNEALED COATINGS BY GLOW DISCHARGE OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY

Abstract

The galvannealing process consists of an additional heat treatment applied to the galvanized coating which is performed at temperatures high enough to cause interdiffusion of Zn atoms from the coating and Fe atoms from the substrate. The aim of this study was to develop methodologies for characterizing coatings obtained by this process using glow discharge optical emission spectroscopy – GDOES. Steels galvanized in industrial scale and heat treated in the same condition were analyzed. Three different types of interstitial free (IF) steels, containing Ti, Nb-Ti and Nb-Ti-P, were considered. The concentration profiles obtained by GDOES allowed the evaluation of the influence of the substrate on the formation of the intermediate phases of the Zn-Fe system on the steel surface. It has been verified that the Fe reactivity in the substrate is higher for the IF/Ti steel, decreases in the IF/Nb-Ti steel and is lower for the IF/Nb-Ti-P steel.

Key words: Galvannealed steels; Zn-Fe system; Composition profile.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Dr., Professor Associado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG.*

³ *Graduando em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG.*

⁴ *Graduando em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG.*

1 INTRODUÇÃO

O termo galvanized (GA) designa o aço revestido com Zn pelo processo de galvanização por imersão a quente, quando o mesmo é em seguida submetido a um tratamento térmico de recozimento que promove a interdifusão do Zn do revestimento e do Fe do substrato, formando um revestimento “ligado”, ou seja, contendo diferentes fases intermetálicas do sistema Zn-Fe. Em comparação com os aços com revestimento de Zn não ligado (galvanizados por imersão - GI), os aços GA apresentam melhor resistência à corrosão, soldabilidade a ponto e pintabilidade, propriedades, estas, de especial interesse para aplicação do material em painéis automotivos.

O revestimento ligado possui um potencial anódico mais positivo do que o do Zn puro, em relação ao aço não revestido, ou seja, a diferença de potencial entre o revestimento e o aço é menor, resultando em uma proteção catódica com menor consumo do revestimento, que leva a um melhor desempenho frente à corrosão.⁽¹⁾ Além disso, a superfície levemente rugosa desse revestimento, caracterizada também pela presença de numerosas microtrincas associadas às mudanças de volume durante as transformações de fase, conferem excelente ancoragem da pintura aos aços GA.⁽²⁾ O sistema duplex formado pelo revestimento ligado e a pintura produz um efeito sinérgico favorável, tornando a vida em serviço do revestimento combinado significativamente maior do que a vida esperada da soma dos revestimentos aplicados individualmente.⁽³⁾ Já a superioridade da soldabilidade a ponto dos aços GA em relação aos aços GI está relacionada à minimização da reatividade do eletrodo de cobre com o revestimento, formando uma liga Cu-Zn, que causa alta resistência local, grande aquecimento, aumento da lente de solda e erosão da área de contato com o eletrodo.⁽⁴⁾

As principais deficiências das chapas de aço GA dizem respeito ao seu comportamento em operações de estampagem, quando tensões de compressão elevadas são aplicadas ao material revestido. Dois tipos principais de defeitos podem ocorrer nesse caso: a pulverização (*powdering*) e o esfoliamento (“flaking”). O revestimento pulverizado ou esfoliado pode acumular-se na superfície da matriz de conformação e causar danos ao produto estampado.⁽⁵⁾ A ocorrência desses defeitos e, de um modo geral, o comportamento mecânico do aço GA, estão diretamente relacionados às fases intermetálicas Zn-Fe presentes no revestimento. Desta forma, o controle das características microestruturais, da composição química e da quantidade relativa dessas fases é de importância fundamental no desenvolvimento de recobrimentos galvanized.

As fases intermetálicas que podem se formar no sistema Zn-Fe são apresentadas na Tabela 1. A fase ζ , de estrutura monoclinica, é rica em Zn e forma-se na parte superior do revestimento. A fase δ , de estrutura hexagonal compacta, forma-se logo abaixo da fase ζ e apresenta boa ductilidade. Já as fases Γ e Γ_1 , de estrutura cúbica, mas com um grande número de átomos por célula unitária, possuem ductilidade limitada.⁽⁶⁾

Tabela 1. Algumas características das fases intermetálicas do sistema Zn-Fe⁽⁶⁾

| Fase | Estrutura Cristalina | Teor de Fe (% em peso) | Fórmula Química | Dureza Vickers |
|------------|----------------------|------------------------|-----------------------------------|----------------|
| ζ | Monoclínica | 5 – 6 | FeZn ₁₃ | 270 |
| δ | Hexagonal | 7 – 12 | FeZn ₁₁ | 450-470 |
| Γ_1 | CFC | 17 - 19 | FeZn ₄ | 500-550 |
| Γ | CCC | 23 - 28 | Fe ₁₁ Zn ₄₀ | 450 |

Vários fatores, além da temperatura e do tempo de tratamento térmico do revestimento, influenciam a formação das fases intermetálicas Zn-Fe no aço GA, podendo ser citados os teores de Al e Fe no banho de Zn, a temperatura de entrada da chapa no banho, a temperatura do banho, a espessura do revestimento, etc.⁽⁷⁾ Além disso, o aço utilizado como substrato também apresenta forte influência nas características microestruturais, na composição química e na quantidade relativa das fases intermetálicas formadas no processo galvannealing. A presença de C e P dissolvidos na ferrita retarda o desenvolvimento das fases intermetálicas, uma vez que esses elementos segregam para os contornos de grão durante o resfriamento do aço após tratamentos térmicos em altas temperaturas.⁽⁷⁾ Sabe-se que a presença de contornos de grão isentos de C nos aços livres de intersticiais (*interstitial free* – IF) causa uma aceleração das reações Zn-Fe, devido a esses contornos atuarem como caminhos de alta difusividade.⁽⁸⁾

No presente trabalho, buscou-se avaliar comparativamente o efeito de diferentes substratos de aços IF na constituição do revestimento GA. A principal técnica de análise utilizada foi a espectroscopia de emissão óptica por centelhamento (*glow discharge optical emission spectroscopy* – GDOES). Foram analisados os revestimentos GA produzidos nas mesmas condições industriais sobre três substratos diferentes: IF ao Ti, IF ao Nb-Ti e IF ao Nb-Ti-P.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os aços estudados foram produzidos em escala industrial e atendiam as especificações usuais para serem agrupados nas classes IF/Ti, IF/Nb-Ti e IF/Nb-Ti-P, com teores de C < 0,005%, Mn < 0,3%, Si < 0,05%, N < 0,005%. O processo de galvanização por imersão foi realizado em banho de zinco contendo 0,12%Al, teor de alumínio típico para posterior tratamento de galvannealing. A espessura nominal das chapas foi de 0,70 mm e a massa de revestimento foi de aproximadamente 50 g/m² em ambas as faces, correspondendo a uma espessura do revestimento entre 7,0 μ m e 7,5 μ m. Os tratamentos térmicos para formação das fases Zn-Fe no revestimento foram realizados em linha industrial, em condições semelhantes para os três aços investigados.

Perfis de variação da composição química com a profundidade do revestimento foram obtidos por GDOES utilizando o espectrômetro Shimadzu GDLS 9950 equipado com uma fonte de radiofrequência (RF). Nessa técnica de análise a amostra de interesse atua como cátodo (Figura 1). Átomos de argônio de alta pureza são lançados através do ânodo e sofrem ionização por uma diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo. Os íons argônio bombardeiam a amostra, desgastando a superfície (*sputtering*). Os átomos arrancados da amostra são excitados por colisões com elétrons ou com átomos de argônio. Quando o átomo excitado retorna ao seu estado mais estável, libera energia, formando um espectro

de emissão óptica característico, que é comparado com espectros conhecidos. A luz emitida é analisada por seu comprimento de onda. Várias amostras-padrão foram empregadas para calibração do instrumento. A espessura nominal dos revestimentos foi utilizada para determinação da taxa de *sputtering*, que foi a mesma empregada na análise das amostras dos diferentes substratos. O tempo necessário para análise de uma amostra de revestimento foi de cerca de 5 minutos, após a calibração do equipamento.

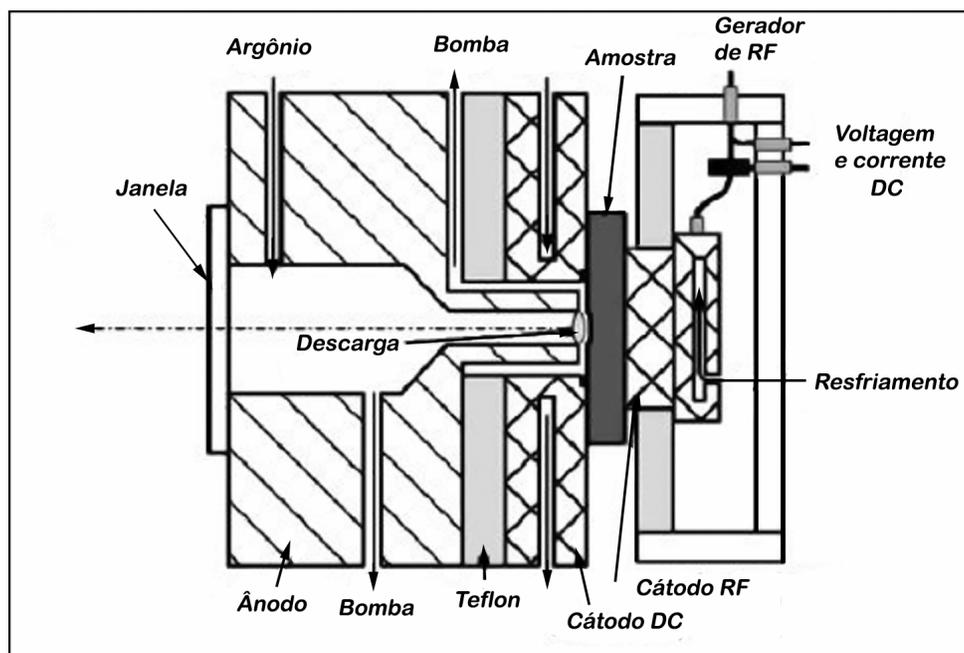


Figura 1. Diagrama de um espectrômetro GDOES.

Seções transversais dos revestimentos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura – MEV (Jeol 6360LV) e espectroscopia de energia de Raios X – EDS (Thermo Noran Quest).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra curvas médias intensidade x tempo de “sputtering” para o revestimento nos três tipos de substrato avaliados. Os elementos analisados nessa etapa foram Zn, Fe, Al, P, Mn, Si, S, Ti, Nb. A forma das curvas no início do processo de “sputtering” é resultado da instabilidade da fonte de RF. Além disso, as contagens elevadas de Al no espectro do revestimento são um artefato, cuja presença se deveu provavelmente ao emprego de um padrão inadequado deste elemento para análise do revestimento. Entretanto, padrões apropriados para análise do Al em revestimentos GA não estão ainda disponíveis, tendo por isso sido empregado um padrão para aços acalmados ao Al.

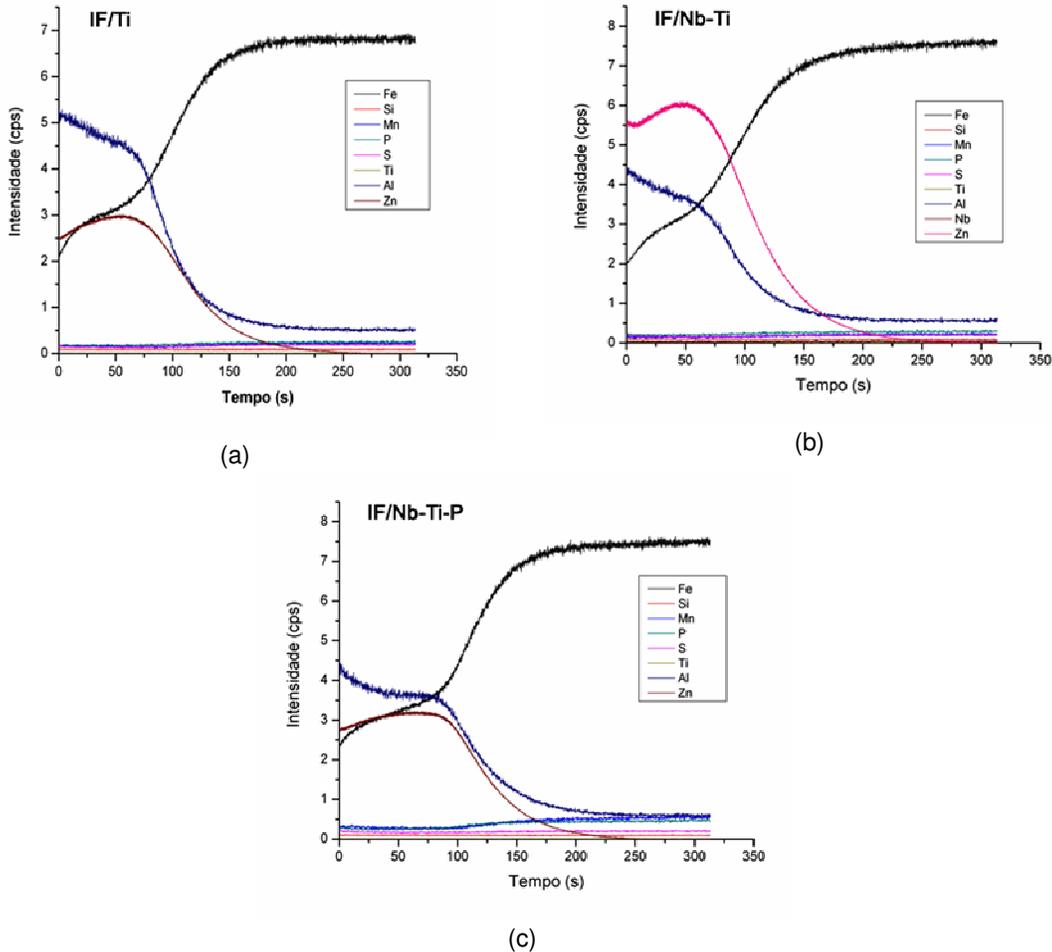


Figura 2. Curvas de intensidade (cps) x tempo de “sputtering” para os elementos analisados por GDOES no revestimento sobre os aços (a) IF/Ti, (b) IF/Nb-Ti e (c) IF/Nb-Ti-P.

As curvas de variação na composição de Zn e Fe em função da profundidade a partir da superfície, obtidas a partir do ajuste e da normalização das curvas mostradas na Figura 2, com a eliminação da curva para o Al, são apresentadas na Figura 3. Verifica-se que os perfis obtidos foram diferentes para cada substrato. A variação nos teores de Zn e Fe foi mais abrupta no revestimento sobre o aço IF/Ti, enquanto que o aumento do teor de Fe no revestimento sobre o aço IF/Nb-Ti-P foi o menos acentuado. Já o revestimento sobre o aço IF/Nb-Ti apresentou variações de composição de intensidade intermediária. Tomando-se, por exemplo, o teor de Fe no revestimento a 4 μm de profundidade, verifica-se que este é mais alto no aço IF/Ti, intermediário no aço IF/Nb-Ti e mais baixo no aço IF/Nb-Ti-P.

Merecem, também, consideração os pontos das curvas de variação de composição em que ocorrem mudanças de inclinação. Esses pontos correspondem às interfaces de fases. Observa-se, na Figura 3, que os pontos onde o aumento no teor de ferro sofre uma rápida variação positiva situam-se a cerca de 4 μm de profundidade no revestimento sobre o aço IF/Ti, cerca de 5 μm para o aço IF/Nb-Ti e 6 μm para o aço IF/Nb-Ti-P, corroborando o que foi dito anteriormente sobre a influência do substrato no revestimento GA.

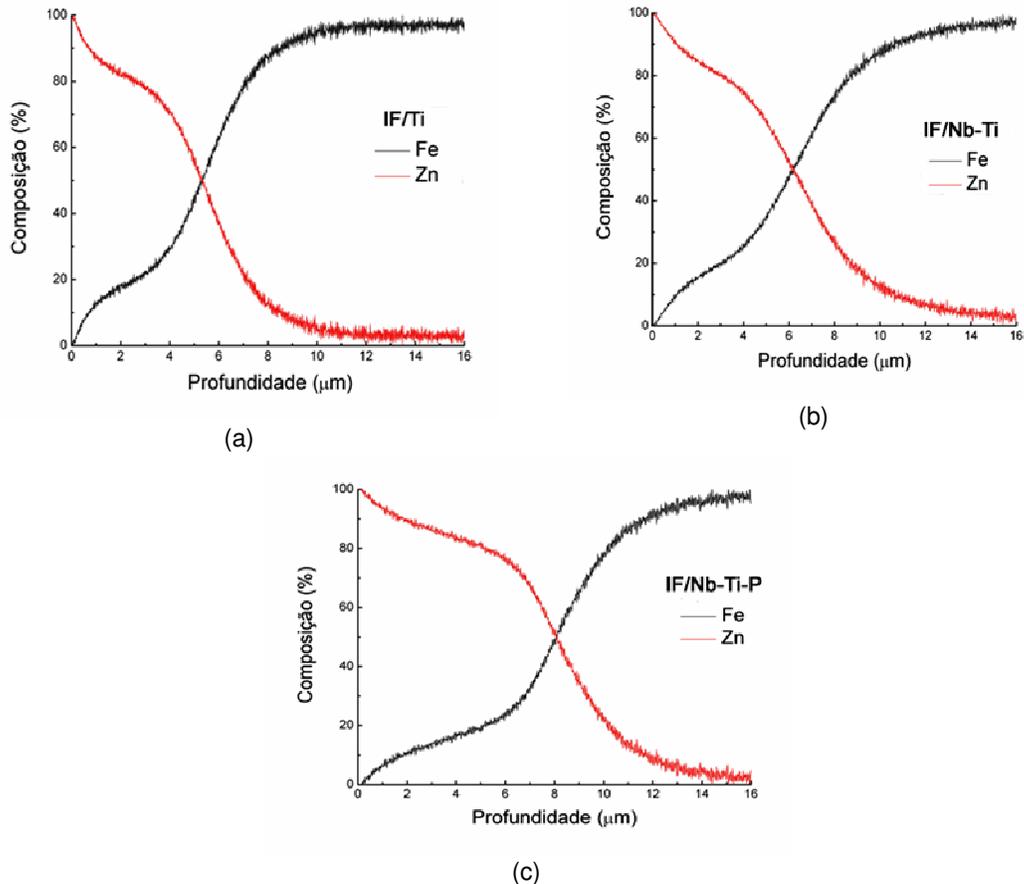


Figura 3. Curvas normalizadas de variação dos teores de Zn e Fe obtidas na análise por GDOES do revestimento sobre os aços (a) IF/Ti, (b) IF/Nb-Ti e (c) IF/Nb-Ti-P.

Estes resultados foram corroborados pelas análises realizadas por MEV/EDS. As imagens de elétrons secundários mostradas na Figura 4 exemplificam essas análises. Os teores de Fe e Zn obtidos por EDS nos pontos indicados nas imagens são também mostrados. De um modo geral, os teores de Fe estão acima do esperado, mas isso se deve provavelmente às deficiências da técnica de análise. De qualquer forma, esses teores permitem verificar que a difusão de Fe para o revestimento foi mais efetiva nos aços na seguinte ordem: IF/Ti > IF/Nb-Ti > IF/Nb-Ti-P. Embora sem ataque químico, as imagens da Fig. 4 mostram a presença inequívoca da fase Γ no revestimento sobre os aços IF/Ti e IF/Nb-Ti, próxima ao substrato. Já no aço IF/Nb-Ti-P, essa fase não está claramente revelada. A região clara no restante da seção transversal do revestimento nos três aços é provavelmente a fase δ .

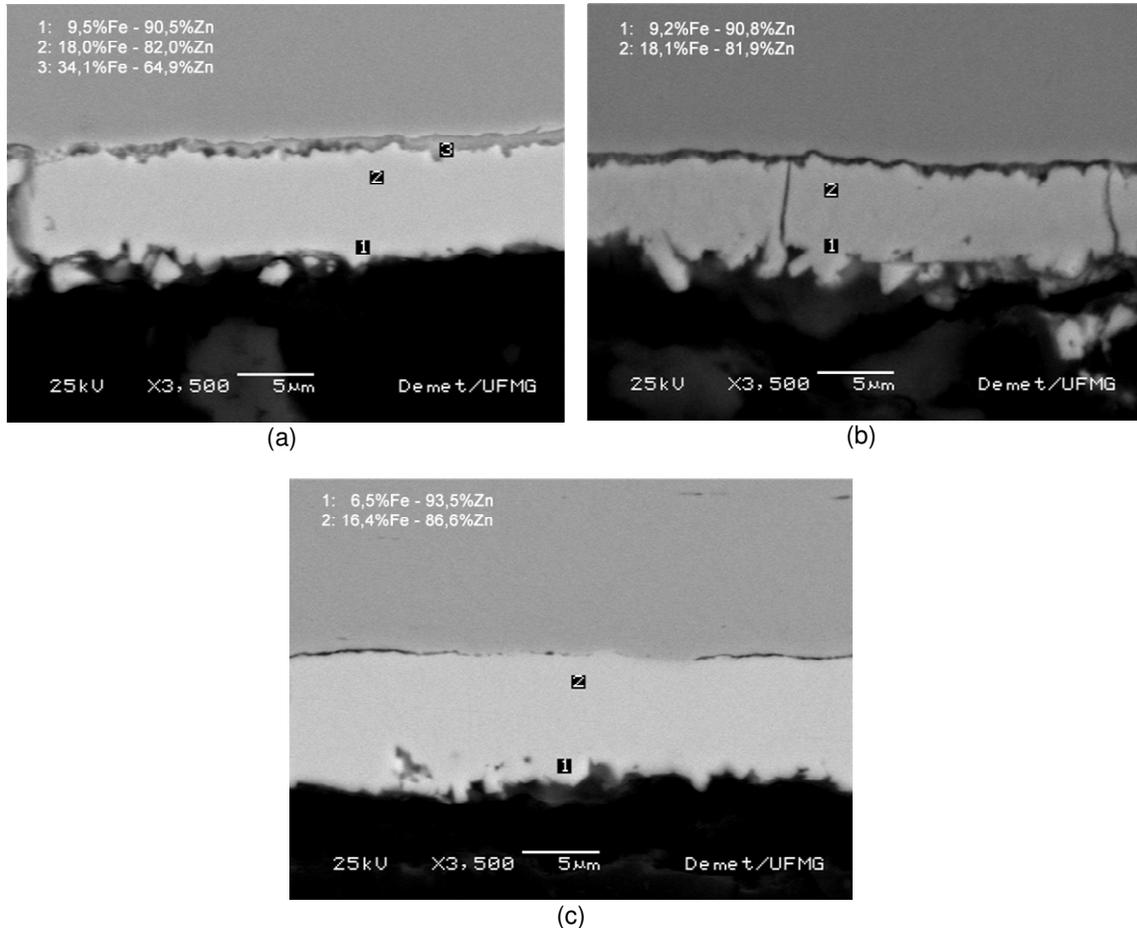


Figura 4. Imagens de elétrons secundários obtidas no MEV e teores de Zn e Fe obtidos por EDS no revestimento sobre os aços (a) IF/Ti, (b) IF/Nb-Ti e (c) IF/Nb-Ti-P.

Os resultados apresentados estão em acordo com as observações de Fonseca,⁽⁷⁾ que avaliou revestimentos galvannealed produzidos em laboratório sobre os três tipos de aço aqui estudados, tendo verificado que o Ti favorece a difusão do Fe do substrato para o revestimento, enquanto que a presença de teores mais elevados de P no substrato retarda esse processo.

A influência dos teores mais elevados de P no substrato sobre o revestimento GA foi investigada por Lin e Meshii⁽⁹⁾ em um aço IF refosforado. Esses autores propuseram que o mecanismo de retardo da difusão do Fe do substrato para o revestimento durante o tratamento térmico de galvannealing está relacionado com a segregação deste elemento para os contornos de grão da ferrita na região próxima à superfície do substrato, onde sua presença retarda a nucleação e o crescimento das fases intermetálicas do sistema Zn-Fe.

Finalmente, em relação aos perfis de composição obtidos por GDOES neste trabalho, é importante observar que é uma característica dessa técnica que o efeito do bombardeamento com átomos de Ar em um feixe de 4 mm de diâmetro não é um desgaste uniforme, uma vez que este é influenciado por diferentes características da amostra, tais como composição química e orientação dos grãos. Desta forma, as crateras produzidas não possuem um fundo propriamente plano, mas sim com certo relevo, ou seja, átomos arrancados em diferentes profundidades são analisados simultaneamente. O resultado principal disso é que interfaces claramente delineadas na amostra dão origem a transições suaves nas curvas de variação de

composição.⁽¹⁰⁾ Na continuação deste trabalho, pretende-se tratar as curvas obtidas por diferenciação, de forma a determinar os pontos de variação máxima na inclinação das curvas e assim os pontos correspondentes a interfaces de fases.

4 CONCLUSÕES

O emprego da espectroscopia óptica de emissão por centelhamento para análise do revestimento GA em aços IF apresentou resultados promissores. As principais vantagens do emprego dessa técnica foram a simplicidade do ensaio, que não requer preparo prévio da amostra, e a rapidez na sua execução. Os perfis de composição do revestimento revelam importantes características, que podem ser usadas para escolha de parâmetros e aprimoramento de processos. Os perfis de concentração obtidos por esta técnica permitiram avaliar a influência do substrato na formação das fases intermetálicas do sistema Zn-Fe na superfície de diferentes aços IF, tendo sido verificado que a reatividade do Fe no revestimento é maior no aço IF/Ti, decresce no aço IF/Nb-Ti e é menor no aço IF/Nb-Ti-P.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro (proc. 478478/2006-2) e à Usiminas S.A. pela cessão do material estudado.

REFERÊNCIAS

- 1 YASUDA, A.; UMINO, S.; KYONO, K.; YAMATO, K. Cosmetic corrosion of Zn alloy coated sheet steels. World Materials Congress, Chicago, 1988. Corrosion-Resistant Automotive Sheet Steel, Metals Park: ASM, 1988, p. 31-37.
- 2 SAKURAI, M.; IMOKAWA, I.; YAMASAKI, Y. HASHIMOTO, S.; INAGAKA, J.; YAMASHITA, M. Effect of surface modification on coefficient of friction of galvanized steel sheets. Proc. International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), Belgium, 2001, p. 65-72.
- 3 YASUDA, A. Development of high performance galvanized steel sheet for outer panels of automobiles. World Materials Congress, Chicago, 1988. Corrosion-Resistant Automotive Sheet Steel, Metals Park: ASM, 1988, p. 45-53.
- 4 HORITA, T. Study of nugget formation in spot welding of galvanized steel sheet. Welding International, v. 10, p. 937-942, 1996.
- 5 NAKAMORI, T.; SHIBUYA, A. Effects of galvanizing conditions and coating weight on powdering resistance of galvanized steel sheet. World Materials Congress, Chicago, 1988. Corrosion-Resistant Automotive Sheet Steel, Metals Park: ASM, 1988, p. 139-148.
- 6 GUTTMANN, M. Diffusion phase transformation in hot dip galvanizing. Materials Science Forum, p. 527-548, 1994.
- 7 FONSECA, F.A.V. Efeito do Substrato dos Aços IF nas Propriedades do Revestimento Galvanized. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006, 105p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- 8 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.
- 9 LIN, C.; MESHII, M. Effect of steel chemistry on the microstructure and mechanical properties of the commercial galvanneal coating. Proc. International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), Chicago, 1995, p. 477-484.
- 10 NELIS, T.; PAYLING, R. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2003, 212p.