



INFLUÊNCIA DO TEOR DE ALUMÍNIO NO BANHO DE ZINCO NA QUALIDADE SUPERFICIAL DE REVESTIMENTOS GALVANNEALED*

Sandra Goulart-Santos¹
 Aldo Henrique de Almeida Barbosa²

Resumo

Os aços galvanizados são amplamente utilizados devido à sua excelente resistência à corrosão. Além disso, esses aços apresentam alta qualidade superficial, o que é um requisito importante para aplicações exigentes como as da indústria automobilística. Dentre os parâmetros de processo importantes para a qualidade dos revestimentos está o teor de alumínio no banho de zinco. Nesse estudo, foi utilizado o simulador do processo de galvanização a quente (HDPS), para investigar a influência do teor de alumínio efetivo do banho na qualidade superficial do revestimento *galvannealed* (GA), sendo avaliados os teores de 0,09% e 0,14%. Para acompanhar os estágios de formação das fases Fe-Zn foram realizadas interrupções do ciclo de galvanização ao longo das etapas de imersão no banho e de tratamento térmico de *galvannealing*. Utilizando a técnica GDOES, foi possível acompanhar as variações da concentração de alumínio ao longo do revestimento durante a formação das fases Fe-Zn. Os resultados das simulações mostraram que o alumínio efetivo mais baixo no banho favoreceu a cinética de formação das fases Fe-Zn durante o tratamento térmico e diminuiu a ocorrência de regiões com aspecto brilhante no revestimento, melhorando a qualidade superficial.

Palavras-chave: Revestimento GA; Qualidade superficial; Alumínio efetivo; GDOES.

INFLUENCE OF THE ZINC BATH ALUMINUM CONTENT ON THE SURFACE QUALITY OF GALVANNEALED COATINGS

Abstract

Galvannealed steels are widely used due to its excellent corrosion resistance. In addition, these steels have high surface quality, which is an important requirement for demanding applications such as in the automotive industry. An important parameter for the quality of galvannealed steel is the aluminum content in the zinc bath. In this study, a hot-dip process simulator (HDPS) was used to investigate the influence of aluminum content in the bath on the surface quality of the galvannealed coating; baths with 0.09% and 0.14% effective aluminum were evaluated. To follow the formation of Fe-Zn phases, galvanizing cycles were interrupted along the steps of immersion in the bath and heat treatment. Using the GDOES, it was possible to follow the variations of aluminum concentration within the coating during the formation of the phases. The simulation results showed that the lowest effective aluminum in the bath have favored the kinetics of Zn-Fe phases formation during heat treatment and have decreased the occurrence of regions with bright appearance on the coating, improving the surface quality.

Keywords: Galvannealed coating; Surface quality; Effective aluminum; GDOES.

¹ Engenheira Química, Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Pesquisadora do Centro de Tecnologia Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Pesquisador Especialista do Centro de Tecnologia Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

Os revestimentos *galvannealed* (GA) se caracterizam por uma estrutura composta pelas fases Fe-Zn: ζ (FeZn₁₃), δ (FeZn₇), Γ (Fe₃Zn₁₀) e Γ_1 (FeZn₄), sendo sua qualidade superficial dependente do controle das reações entre o zinco do banho e o ferro do aço. Os banhos de zinco em linhas de galvanização contínua possuem em sua composição uma pequena quantidade de alumínio, responsável pela formação de uma camada de compostos intermetálicos Fe-Al na superfície do aço. Essa camada, chamada de camada inibidora, apresenta um efeito de inibição parcial ou total das reações Fe-Zn durante o tratamento térmico de *galvannealing* [1]. De acordo com Baril *et al.* [2], o nível de inibição das reações Fe-Zn está diretamente relacionado ao teor de alumínio efetivo (%Al_{ef}) no banho, sendo o alumínio efetivo calculado subtraindo-se o percentual de ferro total do percentual de alumínio total. Uma inibição completa seria obtida para concentrações acima de 0,15% Al_{ef}. Entretanto, a inibição das reações Fe-Zn é temporária e sua interrupção ocorre devido à desestabilização dos compostos de Fe-Al, que pode ser causada por uma escassez local de alumínio e/ou pela difusão de zinco através camada inibidora em direção ao substrato, formando compostos de Fe-Zn de maior volume abaixo da camada e ocasionando a sua ruptura [2].

Nakayama *et al.* [3] investigaram os efeitos da concentração de alumínio no banho de zinco (0,03 a 0,16% Al) na formação de revestimentos GA e verificaram que o período de incubação, isto é, o tempo necessário para iniciar a formação de fases intermetálicas Fe-Zn, aumentou com a concentração de alumínio e diminuiu com a temperatura do banho. Como as reações entre Fe-Zn são controladas por difusão, a velocidade dessas reações é altamente dependente dos caminhos difusionais existentes [4]. Barbosa [1] cita que o coeficiente de difusão do zinco pela camada inibidora é de $5,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, o que implica em um tempo de 1s para se atravessar uma camada de 70 nm de espessura a 460°C. Para camadas mais espessas esse tempo pode ser superior a 3s, o que pode levar à formação heterogênea das fases Fe-Zn. Outro fator que deve ser levado em conta para o entendimento da influência do alumínio na qualidade de revestimentos GA é a cinética das reações Fe-Al e Fe-Zn. De acordo com Baril *et al.* [2], as reações Fe-Al consomem o ferro mais rapidamente do que as reações Fe-Zn. Assim, no caso de um aumento da concentração de alumínio no banho ou no revestimento ainda líquido, os compostos Fe-Al se formariam preferencialmente aos compostos Fe-Zn. Como consequência, a camada inibidora formada apresentaria uma espessura maior e seria mais estável, ou, no caso de uma grande concentração de Al, poderiam se formar partículas de compostos Fe-Al.

Nesse estudo, foi utilizado o simulador do processo de galvanização a quente, em escala piloto, para investigar a influência do teor de alumínio no banho na qualidade superficial do revestimento *galvannealed*, sendo avaliados banhos com 0,09% e 0,14% de alumínio efetivo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

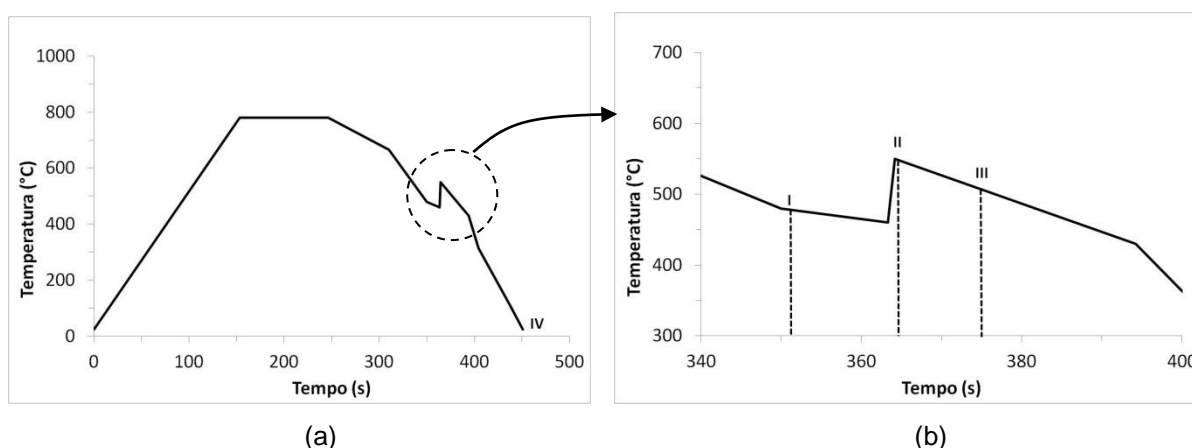
O banho de zinco foi preparado no simulador do processo de galvanização piloto (Iwatani modelo EV AV) a partir de zinco eletrolítico e liga Zn-10% Al. A composição química do banho foi determinada via ICP (*Inductively Coupled Plasma*), sendo o alumínio efetivo calculado subtraindo-se o percentual de ferro total do de alumínio total (%Al_{ef} = %Al - %Fe), conforme Tabela 1.

* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.


Tabela 1. Composição química dos banhos de zinco via ICP

Banho	%Fe	%Al	%Al_ef
1	0,03	0,12	0,09
2	0,02	0,16	0,14

Como substrato, foi utilizado um aço *bake hardenable* com limite de escoamento da ordem de 180 MPa. Os ciclos térmicos de galvanização (Figura 1a) consistiram das etapas de recozimento, imersão no banho de zinco, aquecimento indutivo até a temperatura de 550°C (temperatura de *galvannealing*), seguido de um resfriamento brando, com uma taxa correspondente à de resfriamento natural (ao ar livre) e outro, mais acentuado, com taxas superiores a 15°C/s. Para acompanhar os estágios de formação das fases Fe-Zn no revestimento, foram realizadas interrupções do processo de galvanização ao longo das etapas de imersão no pote e de tratamento térmico de *galvannealing*, nos pontos: (I) início da imersão no pote; (II) início do tratamento térmico; (III) após 10 s de tratamento térmico (Figura 1b) e (IV) após o ciclo completo de produção do revestimento (Figura 1a). Os revestimentos foram resfriados rapidamente com gás hélio (aproximadamente 80°C/s) para congelar a microestrutura, o que permitiu acompanhar a evolução da formação das fases Fe-Zn ao longo do processo.


Figura 1. (a) Ciclo térmico completo e (b) detalhe na região de imersão no pote e tratamento térmico

Os revestimentos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura com *Field Emission Gun* (MEV-FEG), microanálise via EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) e espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente (GDOES - *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*). A técnica GDOES realiza a análise química elementar da superfície de sólidos e também permite a determinação do perfil de concentração de elementos químicos ao longo da espessura do material (QDP - *Quantitative Depth Profile*). Durante a análise, a superfície é bombardeada continuamente por íons de argônio (*sputtering*), o que promove a remoção de átomos. Os átomos removidos são ionizados em um plasma e quando retornam ao estado de mais baixa energia emitem uma radiação com comprimento de onda (λ) característico do elemento, que é medida pelo espectrômetro [5]. A correlação entre a intensidade da radiação e o tempo de bombardeamento permite a determinação do perfil de composição, isto é, das curvas concentração versus profundidade, normalmente expressas em termos de porcentagem em peso (%p) por micrometros (μm) [6].

A norma ISO 16.962 [6] estabelece a espessura do revestimento como sendo a profundidade na qual a concentração de Zn é igual a 50% do valor da concentração

* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.



máxima deste elemento. Neste estudo, para maior praticidade, a espessura do revestimento foi estimada como sendo a profundidade na qual ocorre a interseção entre as curvas de concentração de Zn e Fe.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises das microestruturas de seção transversal dos revestimentos (Figuras 2 e 3) mostraram que a formação dos compostos intermetálicos na interface substrato/revestimento se iniciou ainda dentro do banho de zinco (Ponto I), para os teores de 0,09% Al_{ef} e 0,14% Al_{ef}, respectivamente, Figuras 2a e 2b. As análises via EDS dos cristais da interface (Figura 2c) mostraram picos de Zn, Fe e Al, indicando a formação de compostos intermetálicos de Fe-Al (camada inibidora) e/ou de fases Fe-Zn, enquanto a análise da camada superior do revestimento apresentou apenas um pico intenso de zinco (Figura 2d), indicando se tratar de revestimento de zinco ainda não transformado.

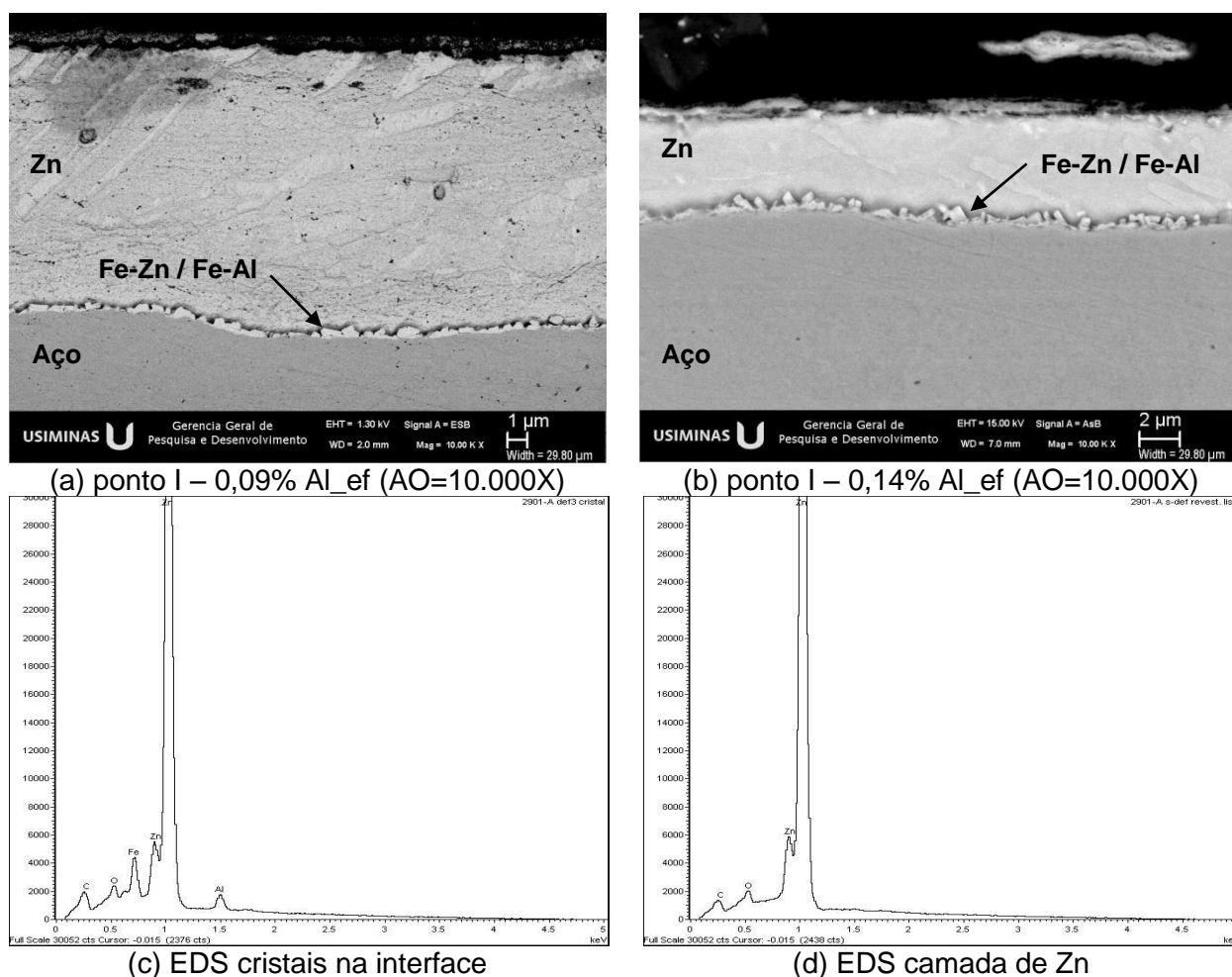


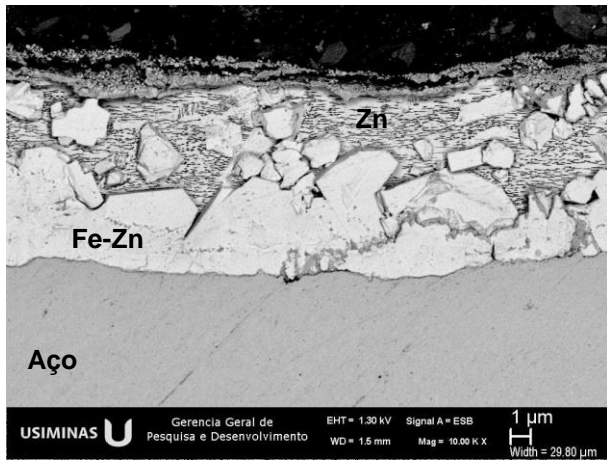
Figura 2. Fotomicrografias e espectros de EDS dos revestimentos formados no ponto I do ciclo de galvanização. (AO=Aumento original).

Nas microestruturas dos revestimentos congelados após o aquecimento indutivo (pontos II e III, Figura 3), observou-se, claramente, a evolução da formação das fases Fe-Zn da interface em direção à superfície com o aumento do tempo. No entanto, para os revestimentos produzidos com 0,14% Al_{ef} foi observado que a formação de cristais das fases Fe-Zn se deu com menor intensidade do que para os

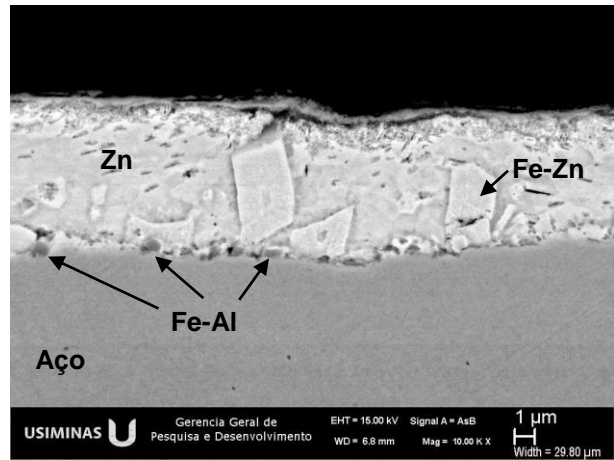
* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.



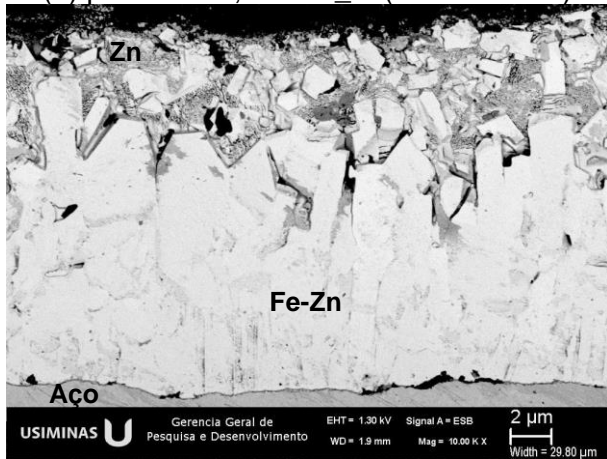
revestimentos com 0,09% Al_{ef} (Figuras 3a, 3b, 3c e 3d). As análises via EDS dos cristais formados durante o tratamento térmico de *galvannealing*, em ambos os revestimentos, mostraram picos intensos de zinco e ferro, sem a presença de Al, indicando se tratar das fases Fe-Zn (Figura 3e).



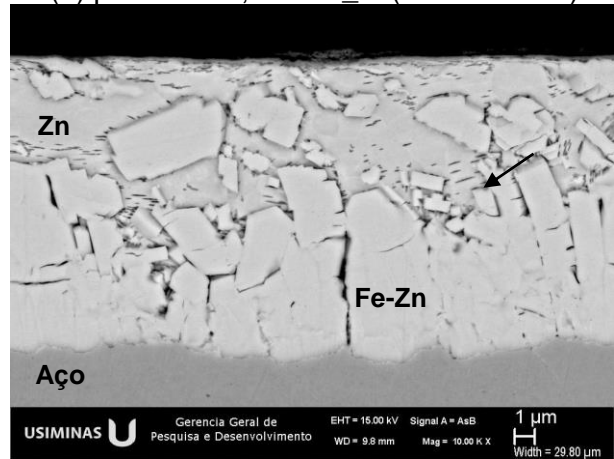
(a) ponto II – 0,09% Al_{ef} (AO=10.000X)



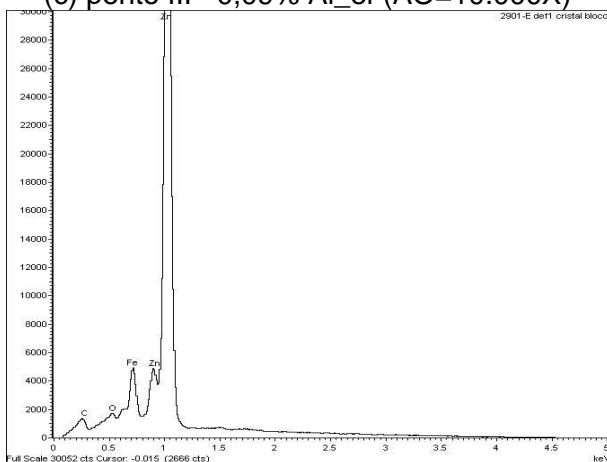
(b) ponto II – 0,14% Al_{ef} (AO=10.000X)



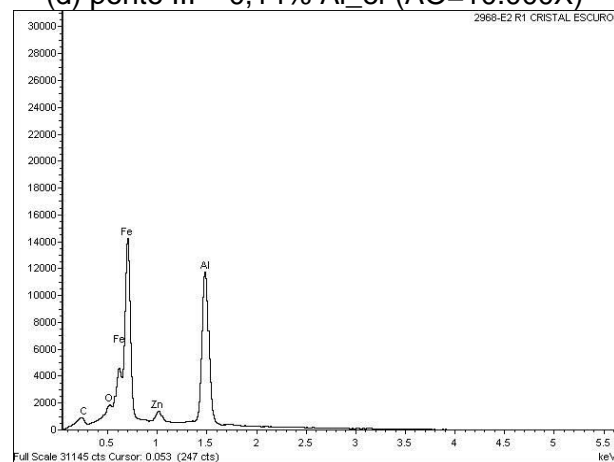
(c) ponto III – 0,09% Al_{ef} (AO=10.000X)



(d) ponto III – 0,14% Al_{ef} (AO=10.000X)



(e) EDS representativo das fases Fe-Zn



(f) EDS compostos Fe-Al na interface de (b)

Figura 3: Fotomicrografias e espectros de EDS dos revestimentos formados nos pontos II e III do ciclo de galvanização. (AO=Aumento original).

Já as análises via EDS de compostos presentes na interface do revestimento com maior alumínio efetivo mostraram picos de ferro e alumínio (Figura 3f), indicando se tratar de compostos Fe-Al, que podem ser associados com a formação da camada

* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.



inibidora, e que não foram visualizados com a mesma intensidade no revestimento produzido com menor %Al_{ef}. A presença dos compostos de Fe-Al na interface e a menor quantidade de cristais de Fe-Zn nos revestimentos com %Al_{ef} mais alto, evidenciaram o papel do alumínio na formação da camada inibidora e no controle da velocidade de reação entre o ferro e o zinco.

Buscando esclarecer o comportamento do alumínio durante a formação do revestimento GA, foram realizadas análises via GDOES dos revestimentos produzidos na simulação (Figura 4). Foram avaliados os perfis de concentração ao longo da espessura do revestimento para os elementos Fe, Zn e Al e, para melhor visualização, a concentração de alumínio foi multiplicada por cem vezes. Analisando comparativamente os perfis de composição química dos revestimentos produzidos com 0,09% Al_{ef} e 0,14% Al_{ef} nos mesmos pontos de congelamento das microestruturas, isto é, do Ponto I ao Ponto IV, observou-se diferenças na distribuição do alumínio entre os revestimentos, principalmente no início do processo de galvanização. Para os revestimentos com microestrutura congelada na região de imersão no banho (Ponto I, Figuras 4a e 4b), foram observados picos na concentração de Al na região da interface substrato/revestimento (região da interseção das curvas Zn e Fe), que caracterizam a formação da camada inibidora. No entanto, para o revestimento com 0,14% Al_{ef} o pico de alumínio mostrou-se mais largo e intenso do que para o revestimento com 0,09% Al_{ef}, indicando a formação de uma camada de compostos Fe-Al mais contínua e/ou espessa na interface.

Para os revestimentos com microestrutura congelada durante o tratamento térmico de *galvannealing*, observou-se que logo após o aquecimento (ponto II, Figuras 4c e 4d) o alumínio tendeu a concentrar-se na interface revestimento/substrato. Neste estágio do processo de galvanização, o revestimento ainda se encontrava no estado líquido, o que facilitou a difusão. Este comportamento foi mais intenso para o revestimento produzido com 0,14% Al_{ef} e, provavelmente, está relacionado com a cinética mais rápida das reações Fe-Al em comparação com as reações Fe-Zn. Acredita-se que o Al presente no revestimento fundido tenha migrado para a região da interface aonde a abundância de ferro vindo do substrato era maior. Com a evolução da formação das fases Fe-Zn, os compostos com alumínio migraram gradativamente da interface em direção à superfície e se distribuíram ao longo da espessura dos revestimentos (pontos III e IV, Figuras 4e, 4f, 4g e 4h). Simultaneamente, foi observado o aumento da concentração de ferro ao longo do revestimento, evidenciando a formação das fases Fe-Zn. Em um estudo anterior dos mesmos autores [7], foi mostrado que o alumínio se difunde no revestimento em direção à superfície acompanhando a evolução das fases ζ (FeZn₁₃) e δ (FeZn₇).

Visando avaliar a qualidade superficial após o ciclo completo de galvanização (ponto IV, Figura 1a) foram realizadas análises visuais dos revestimentos. Nessas análises, identificou-se a existência de pequenas regiões com aspecto mais brilhante no revestimento GA, sendo que estas regiões aparentemente se formam mais no revestimento produzido com 0,14% Al_{ef}. As análises via MEV e os espectros via EDS característicos das regiões com aspecto brilhante são mostradas na figura 5. Observou-se que nessas regiões os cristais das fases Fe-Zn não estavam completamente formados, apresentando-se como uma camada fina, lisa e descontínua de revestimento (Figuras 5a e 5b).

* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

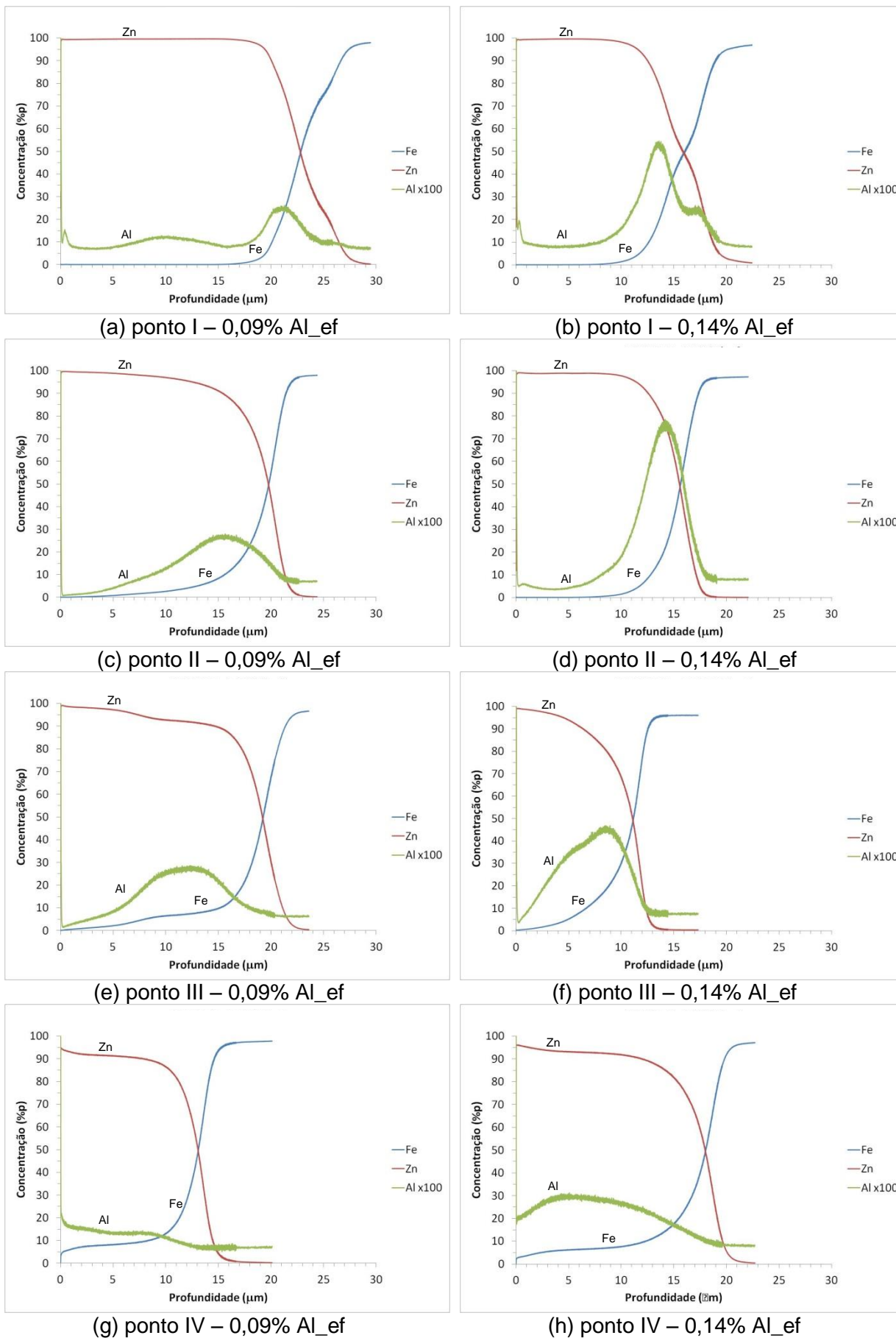
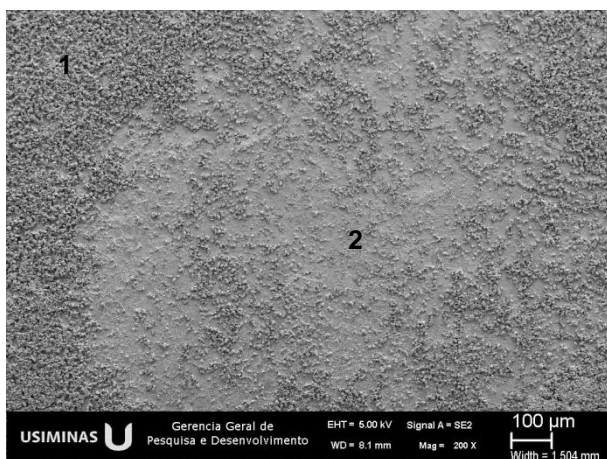
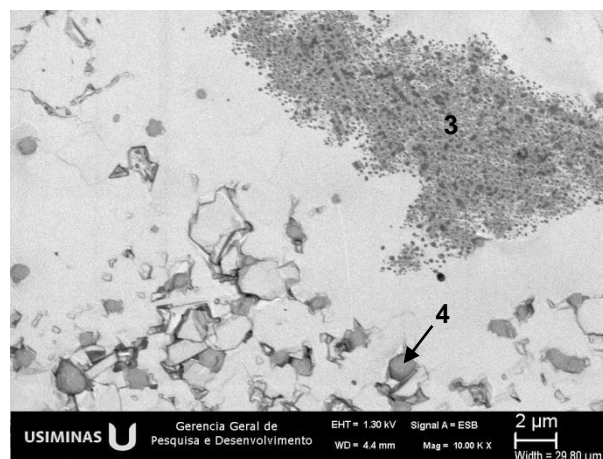


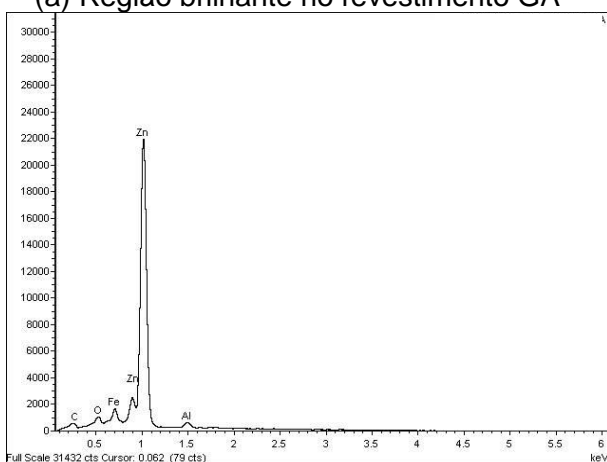
Figura 4: Perfis de composição química dos revestimentos nos pontos de I a IV via GDOES.



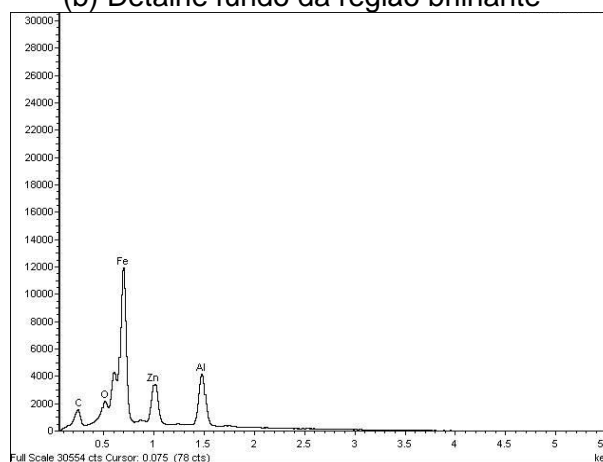
(a) Região brilhante no revestimento GA



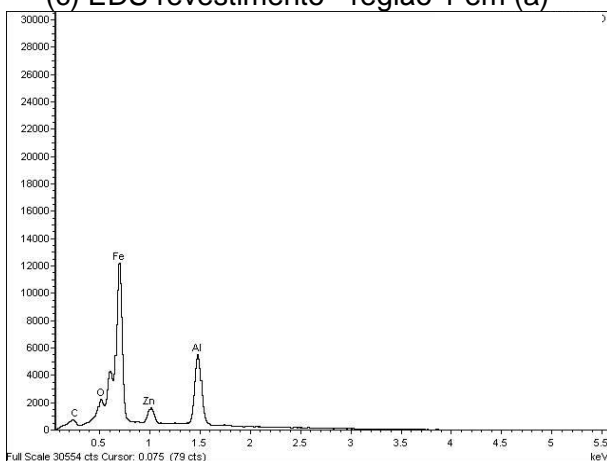
(b) Detalhe fundo da região brilhante



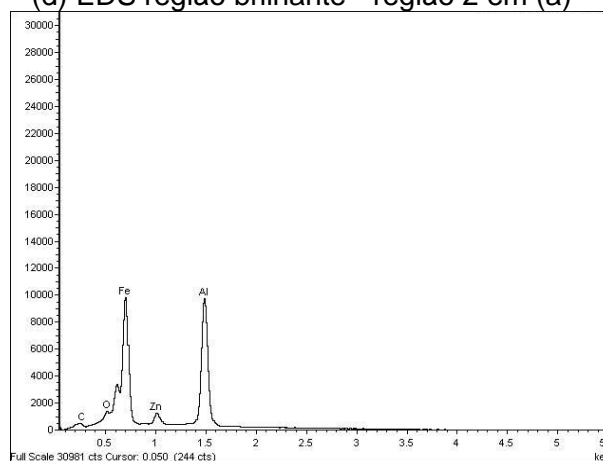
(c) EDS revestimento - região 1 em (a)



(d) EDS região brilhante - região 2 em (a)



(e) EDS descontinuidade - região 3 em (b)



(f) EDS glóbulo - região 4 em (b)

Figura 5: Fotomicrografias e espectros de EDS representativos da região com aspecto brilhante nos revestimentos formados no ponto IV do ciclo de galvanização.

O espectro de EDS do revestimento (Figura 5c) mostrou picos de Zn e Fe, típicos dos revestimentos GA completamente transformados em fases Fe-Zn. Já o espectro da região brilhante (Figura 5d) apresentou picos intensos para o Fe e Al, e um pico um pouco menos intenso para o Zn, sugerindo uma maior influência do substrato, que pode ser atribuída a menor espessura da camada, e uma maior quantidade de compostos com Al na região.

O espectro de EDS das regiões de descontinuidade do revestimento (Figura 5e) apresentou picos intensos de ferro e alumínio, evidenciando a presença de

* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.



compostos Fe-Al, relacionados à formação de uma camada inibidora. Também foram observados glóbulos nas regiões de aspecto brilhante, cujos espectros de EDS confirmaram se tratar de compostos Fe-Al (Figura 5f). A identificação de compostos Fe-Al, na forma de camada e/ou de glóbulos, associada às regiões com aspecto brilhante, aponta a elevada concentração de alumínio localmente como uma das possíveis causas para a ocorrência desse fenômeno em revestimentos GA. A presença do alumínio em quantidade mais elevada pode ser considerada como uma causa provável para a transformação incompleta do zinco em fases Fe-Zn durante o tratamento térmico de *galvannealing*, e conseqüentemente, para a ocorrência de regiões de aspecto brilhantes.

Assim, os resultados das simulações mostraram que o percentual de alumínio efetivo no banho exerce uma influência significativa na formação das fases Fe-Zn durante o tratamento térmico de *galvannealing*, sendo que quanto maior a concentração de Al maior a quantidade e compostos Fe-Al formados na interface substrato/revestimento e, conseqüentemente, menor a velocidade de formação das fases Fe-Zn que compõem o revestimento GA. Ficou evidenciado que a formação de regiões com aspecto brilhante está associada a um teor de alumínio mais elevado localmente, o que causou a transformação incompleta do Zn em fases Fe-Zn nessas regiões do revestimento durante o tratamento térmico de *galvannealing*. Como forma de se evitar a formação de regiões com aspecto brilhante, que podem impactar a qualidade superficial dos revestimentos GA, é recomendável se trabalhar com banho de Zn com um percentual de alumínio efetivo mais baixo.

4 CONCLUSÃO

A qualidade superficial dos revestimentos GA foi favorecida pela utilização de um percentual de alumínio efetivo mais baixo no banho de Zn, isto é 0,09% Al_{ef}. Este teor de Al favoreceu a cinética de formação das fases Fe-Zn durante o tratamento térmico de *galvannealing* e diminuiu a ocorrência de regiões com aspecto brilhante na superfície do revestimento, melhorando a qualidade da superfície.

REFERÊNCIAS

- 1 Barbosa AHA. Efeito das condições de tratamento de *galvannealing* na qualidade do revestimento galvanizado a quente “GA” formado sobre aços de alta resistência contendo P e B [Tese de Doutorado]: Universidade Federal de Minas Gerais; 2009.
- 2 Baril, E, L’Esperance, G, Boutin, E. Effect of process parameters on inhibition breakdown mechanisms during hot dip galvannealing. Galvatech’98 Conference Proceedings. 1998, 168-173.
- 3 Nakayama M, Kanamaru T, Numakumr Y. Effect of alloying conditions on phase growth behavior of galvannealed steel sheet. Defect and Diffusion Forum, 1993; 95-98: 661-666.
- 4 Van Koesveld W, Lamberigts M, Van der Heiden A, Bordignon I. Coating microstructure assessment and control for advanced product properties of galvannealed if steels. Galvatech ’95 Conference Proceedings. 1995; 343-355.
- 5 GLOW DISCHARGE DOT COM < www.glow-discharge.com > Acesso: abril, 2012.
- 6 ISO 16962-2005. Surface chemical analysis – Analysis of zinc and/or aluminium metallic coatings by glow-discharge optical-emission spectroscopy, ISO- International Organization for Standardization, 2005
- 7 Goulart-Santos S, Anício DF, Barbosa AHA. Estudo da distribuição de fases Fe-Zn em revestimentos galvannealed utilizando a técnica GDOES. Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração. 2013; 10:254-261.

* Contribuição técnica ao 51º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 28 a 31 de outubro de 2014, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.