

JOSÉ ANTÔNIO MIGUEL RODRIGUES JÚNIOR

**INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DO TRATAMENTO DE
GALVANNEALING EM CHAPAS DE AÇO IF UTILIZADAS NA
INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA SOBRE O GRAU DE
POWDERING E RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

Trabalho de Formatura
apresentado à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Neusa
Alonso Faleiros

São Paulo 2002.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai José Antônio pelo exemplo de vida que sempre foi para mim e à minha mãe Eni, sempre minha companheira e incentivadora em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao amigo André de Albuquerque Vicente, que foi o grande idealizador deste trabalho que me abriu muitas portas dentro da CSN. Agradeço pelo incentivo e pelas cobranças e digo que sem essa ajuda, não teria conseguido concluí-lo.

Agradeço à equipe da GPD (Gerência de Pesquisa e Desenvolvimento) da CSN principalmente ao Douglas, ao José Eduardo e à Flavia pela orientação e a todos aqueles que me ajudaram desde a preparação dos corpos de prova até a execução dos experimentos.

Aos técnicos dos laboratórios deste Departamento, Lívio e Cláudio pela ajuda no momento em que precisei.

À minha querida irmã Juliana por me aturar no dia-a-dia e pela referência que sempre foi para mim, inclusive na realização deste trabalho.

À minha namorada Joana por ser minha fiel companheira e por ter o dom de me fazer feliz nos momentos difíceis.

Ao CMR e a todos os amigos que conviveram comigo neste espaço nos últimos 6 anos: João, Buzeta, Binda, Alemão, Paloma, Batata, Felipe, Ernesto, Tiago Guelfi, Vitor, Formigão, Zóio, Peruca, Tiago Akissue, Mauro, Elcio, Solange, Lilian, Willian, Rafael, Elio Augusto, José Vinicius Osnney, Ari, aos “manos” da Engenharia de Minas e muitos outros. Mesmo com todas as adversidades, e “falta de sorte” consegui concluir este trabalho.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVO	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 UTILIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE ZINCO	12
3.2 “GALVANNEALED”, CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO, VANTAGENS E APLICAÇÕES.....	16
3.2.1 Pintabilidade	17
3.2.2 Resistência à Corrosão.....	18
3.2.3 Soldabilidade	19
3.2.4 Conformabilidade.....	20
3.2.5 Resistência ao Calor.....	21
3.3 FRAGILIZAÇÃO	21
3.4 FORMAS DE CORROSÃO	21
3.5 PROCESSO CONTÍNUO DE GALVANIZAÇÃO POR IMERSÃO À QUENTE	24
3.5.1 Seção de entrada	25
3.5.2 Seção de Processo	26
3.5.3 Aspecto Superficial, tipos de revestimento e aplicações.....	31
3.6 PINTURA	32
3.7 PRINCIPAIS VARIÁVEIS DO PROCESSO.....	33
3.8 O SISTEMA BINÁRIO FE-ZN	35
4. MERCADO	38
5. MATERIAIS E MÉTODOS	42
5.1 CONFEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	43
5.2 REALIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	46
5.3 TESTE DE DOBRAMENTO E AVALIAÇÃO DO GRAU DE <i>POWDERING</i>	47
5.4 MEDIÇÃO DO PESO E DO TEOR DE FERRO DO REVESTIMENTO.....	48
5.4.1 Amostras	48
5.4.2 Método.....	48
5.4.3 Preparação.....	49
5.4.4 Procedimento.....	49
5.4.5 Cálculos.....	50
5.5 ENSAIO DE CORROSÃO EM BANHO SALINO.....	50
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
6.1 GRAU DE <i>POWDERING</i>	52
6.2 TEOR DE FERRO NO REVESTIMENTO.....	55
6.3 PESO DO REVESTIMENTO	59
6.4 ANÁLISE METALOGRÁFICA	66
6.5 ENSAIO DE CORROSÃO EM BANHO SALINO.....	69
7. CONCLUSÃO.....	70
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - ASPECTO DA SUPERFÍCIE DE AÇO GALVANNEALED AMPLIADO 2000 VEZES	14
FIGURA 2 - ASPECTO SUPERFICIAL DE UM AÇO ELETROGALVANIZADO, AMPLIADO 1000 VEZES.....	14
FIGURA 3 - COMPOSIÇÃO PADRÃO DE UM VEÍCULO PRODUZIDO NOS EUA.....	16
FIGURA 4 - TESTE DE CAMPO PARA AVALIAR A EVOLUÇÃO DA CORROSÃO NOS DIFERENTES TIPOS DE REVESTIMENTO, ONDE CGA É CHAPA DE GALVANNEALED, CZ É CHAPA ZINCADA POR IMERSÃO À QUENTE E EZ É CHAPA ELETROZINCADA.....	19
FIGURA 5 - CLASSIFICAÇÃO DA SEVERIDADE DOS MEIOS CORROSIVOS NOS EUA	22
FIGURA 6 - FLUXO DE CORRENTE ATUANDO DURANTE A CORROSÃO GALVÂNICA.....	23
FIGURA 7 - COMO A SUJEIRA RETIDA EM CONTATO COM O AÇO PODE CAUSAR CORROSÃO.....	23
FIGURA 8 - ATUAÇÃO DA CORROSÃO POR PITE.....	24
FIGURA 9 - ESQUEMA DE UMA LINHA DE ZINCAGEM POR IMERSÃO À QUENTE.....	25
FIGURA 10 - ESQUEMA DO POTE DE ZINCO.....	27
FIGURA 11 - SISTEMA DE CONTROLE DE REVESTIMENTO.....	28
FIGURA 12 - OCORRÊNCIA DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE NO SISTEMA Zn-Fe.....	30
FIGURA 13 - DIFERENTES ASPECTOS SUPERFICIAIS E FASES FORMADAS EM CADA UM.....	32
FIGURA 14 - DIAGRAMA DE FASES Fe-Zn	37
FIGURA 15 - PROJEÇÃO DO CONSUMO DE AÇO NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA.....	38
FIGURA 16 - GRÁFICO: PRDUÇÃO X CAPACIDADE INSTALADA NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA. DO BRASIL	41
FIGURA 17 - PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA OS MATERIAIS A E B.....	44
FIGURA 18 - PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA O MATERIAL C.....	45
FIGURA 19 - PADRÕES PARA REALIZAÇÃO DO TESTE DE POWDERING.....	47
FIGURA 20 - CRITÉRIO DE ACEITAÇÃO E PADRÃO VISUAL DO GRAU DE POWDERING PARA O MATERIAL GALVANNEALED.....	48
FIGURA 21 - GRÁFICO: GRAU DE POWDERING X TEMPO - MATERIAL A.....	53
FIGURA 22 - GRAU DE POWDERING X TEMPO - MATERIAL B.....	54
FIGURA 23 - GRAU DE POWDERING X TEMPO - MATERIAL C.....	54
FIGURA 24 - GRÁFICO: %Fe NO REVESTIMENTO X TEMPO - MATERIAL A	57
FIGURA 25 - GRÁFICO: %Fe NO REVESTIMENTO X TEMPO - MATERIAL B.....	58
FIGURA 26 - GRÁFICO: %Fe NO REVESTIMENTO X TEMPO - MATERIAL C.....	58
FIGURA 27 - PESO DO REVEST. X TEMPO - MATERIAL A	60
FIGURA 28 - PESO DO REVESTIMENTO X TEMPO - MATERIAL B.....	61
FIGURA 29 - PESO DO REVESTIMENTO X TEMPO - MATERIAL C.....	61
FIGURA 30 - GRÁFICO: GRAU DE POWDERING X %Fe - MATERIAL A	63
FIGURA 31 - GRÁFICO: GRAU DE POWDERING X %Fe - MATERIAL B.....	64
FIGURA 32 - GRÁFICO: GRAU DE POWDERING X %Fe - MATERIAL C.....	65
FIGURA 33 - METALOGRAFIA DO CORPO DE PROVA B1 21 – AMPLIADO 500 VEZES.....	67
FIGURA 34 - METALOGRAFIA DO CORPO DE PROVA B2 22 – AMPLIADO 500 VEZES.....	67
FIGURA 35 - METALOGRAFIA DO CORPO DE PROVA B3 23 - AMPLIADO 500 VEZES	68

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - FASES ENCONTRADAS NO SISTEMA ZN-FE E SUAS PROPRIEDADES.....	29
TABELA 2 - RESULTADO DE TESTE REALIZADO COM MATERIAL PINTADO, EM DIFERENTES MEIOS.....	33
TABELA 3- DISTRIBUIÇÃO EM KG DOS MATERIAIS UTILIZADOS NOS CARROS LANÇADOS EM 2002.....	39
TABELA 4 - DEMANDA X OFERTA DE PRODUTOS ZINCADOS PARA I.A.....	40
TABELA 5 - MATERIAIS UTILIZADOS	42
TABELA 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO DE GRAU 4013	42
TABELA 7 -COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO DE GRAU 4023	42
TABELA 8 - DISPOSIÇÃO DOS CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NOS TRATAMENTOS TÉRMICOS, CONFORME TIPAGEM.....	46
TABELA 9 - RESULTADOS DO GRAU DE POWDERING MATERIAL A	52
TABELA 10 - RESULTADOS DO GRAU DE POWDERING MATERIAL B.....	52
TABELA 11 - RESULTADOS DO GRAU DE POWDERING MATERIAL C.....	53
TABELA 12 – TEOR DE FERRO DO REVESTIMENTO MATERIAL A.....	55
TABELA 13 - TEOR DE FERRO DO REVESTIMENTO MATERIAL B.....	56
TABELA 14 -TEOR DE FERRO DO REVESTIMENTO MATERIAL C.....	56
TABELA 15 - PESO DO REVSTIMENTO MATERIAL A	59
TABELA 16 - PESO DO REVESTIMENTO MATERIAL B.....	59
TABELA 17 - PESO DO REVESTIMENTO MATERIAL C.....	60

RESUMO

A excelente resistência à corrosão em diferentes ambientes e sua facilidade de ligação metalúrgica com o ferro fazem do zinco um dos mais importantes revestimentos usados para proteger o aço contra corrosão atmosférica.

Atualmente, dois processos distintos de galvanização são comercialmente utilizados:

- HDG (*Hot Dip Galvanizing*) - zincagem por imersão à quente
- EG – eletro galvanização

Os materiais zincados por imersão à quente apresentam menor custo, no entanto podem sofrer alteração nas propriedades mecânicas do aço durante a zincagem, limitando suas aplicações.

Neste trabalho, são estudados os materiais zincados por imersão à quente que são submetidos a um tratamento térmico denominado *galvannealing* após a imersão no banho de zinco, com o intuito de se atingir melhores propriedades que possam atender às necessidades especificadas pelos clientes. Estes materiais são denominados *galvannealed*. Eles apresentam as seguintes vantagens com relação ao material zincado sem pós tratamento: igual ou maior resistência à corrosão, excelente aderência à pintura, melhor condutividade elétrica para realização de soldagem e superfície uniforme isenta de cristais. No entanto, devido à formação de diferentes fases do sistema Zn-Fe na região da interface entre o substrato e o revestimento com diferentes propriedades mecânicas, pode ocorrer desprendimento de partículas do revestimento quando o material é conformado, ocasionando um desgaste maior das ferramentas de estampagem e descontinuidades no revestimento. Sendo que isso pode gerar regiões passíveis de sofrer ataques corrosivos.

Uma maneira de se tentar minimizar este problema é ajustando as variáveis do tratamento térmico de modo a se obter as melhores propriedades possíveis estudando as

relações entre estas propriedades com os fenômenos que ocorrem durante o tratamento (mudança do teor de ferro no revestimento, formação de fases do sistema Zn-Fe, e alterações no aspecto superficial).

Hoje em dia, nota-se uma crescente demanda por esse tipo de material no mercado automobilístico e muitos investimentos vêm sendo feitos neste setor.

1. Introdução

A necessidade do aumento da competitividade do aço frente a outros materiais, principalmente na indústria automobilística, tem ampliado significativamente a utilização de materiais zincados, pois desta forma pode-se conciliar as boas propriedades mecânicas de um substrato de aço com as boas propriedades protetivas de um revestimento de zinco.

O presente trabalho trata exatamente disso, o revestimento de zinco sobre substratos de aço. Materiais galvanizados tem sido utilizados por décadas e muito conhecimento já foi acumulado sobre o assunto. Entretanto, as reações que ocorrem no sistema Zn-Fe são muito complexas e ainda há muito a se aprender. Recentemente, novas tecnologias e novos projetos de liga têm sido desenvolvidos para o processo de galvanização, o revestimento *galvannealed* ou *galvanneal* está entre eles.

Galvannealing é um processo onde o material galvanizado é submetido a um tratamento térmico subsequentemente à imersão a quente. Este tratamento após a galvanização fornece a energia necessária para promover a interdifusão dos átomos de ferro, zinco e outros elementos presentes no sistema resultando na conversão do revestimento original de zinco em uma mistura de fases intermetálicas. O sistema Fe-Zn tem várias fases, que tem propriedades termodinâmicas muito similares. Por outro lado as propriedades físicas de cada intermetálico são bastante distintas, devido a suas diferentes estruturas cristalinas. O novo revestimento, embora mais frágil, oferece um grande número de vantagens e vem sendo crescentemente empregado na indústria principalmente no setor automotivo.

O processo de *galvannealing* pode ser afetado por diferentes fatores. As etapas anteriores ao processamento até o tratamento térmico após galvanização podem afetar a reatividade da superfície (decapagem, tratamento térmico de recristalização, imersão a quente). Em cada etapa do processamento, diferentes variáveis são relevantes tais como o ponto de orvalho, temperatura e composição do banho etc. A composição química também

pode interferir diretamente sobre a cinética de transformação das fases Zn-Fe (carbono, fósforo, silício, titânio, nióbio etc.). O produto final é o resultado das interações sinérgicas entre todas as variáveis presentes.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é obter uma relação entre o grau de *powdering* e as propriedades protetivas de chapas de aço IF (*Interstitial Free*) utilizadas na Indústria Automobilística e o teor de ferro no revestimento de ligas do sistema Zn-Fe, obtidas através do processo de zincagem por imersão à quente, com posterior tratamento de *galvannealing*.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Utilização de Revestimentos de Zinco

A resistência do zinco à corrosão em todos os tipos de atmosfera é sem dúvida sua propriedade mais explorada. Em materiais zincados, esta característica serve para aumentar a vida útil do produto. No aço galvanizado, a resistência inicial (barreira mecânica) do zinco à corrosão é fundamental para aumentar a vida útil de uma determinada peça. E quando o aço é finalmente exposto, a capacidade do zinco de proteger o aço galvanicamente continua agindo. Dentre os metais utilizados para proteção do aço, o zinco é certamente o mais eficaz na proteção de “sacrifício” do ferro. Um terceiro uso do zinco no intuito de controlar a corrosão do ferro e do aço é na forma de anodo aplicado em estruturas de aço pintadas ou não(1). Assim sendo, o revestimento de zinco é realizado com dois propósitos:

- Proteger o aço de ataques corrosivos na maioria dos ambientes, agindo como uma barreira contínua protetora entre o aço e a atmosfera
- Agir como um protetor galvânico, “se sacrificando” na presença de agentes corrosivos continuando a proteger o aço, mesmo quando áreas relativamente grandes do metal base estejam expostas

Esta segunda habilidade é possível porque o zinco é mais eletroquimicamente ativo que o aço. Estas propriedades também podem estar disponíveis em alguns revestimentos de zinco e alumínio, mas o zinco claramente oferece maior proteção galvânica. Com a maioria dos outros revestimentos protetivos que atuam apenas como uma barreira mecânica, os ataques se dão rapidamente quando o metal base é exposto.(2)

O zinco metálico pode ser aplicado ao aço por um destes 3 processos: HDG (*hot dip galvanizing*) zincagem por imersão a quente, EG eletrogalvanização ou *zinc spraying*. (3)

A Zincagem por Imersão à Quente é o processo na qual o revestimento protetor de zinco e de ligas do sistema Zn-Fe são obtidas na tira de aço imergindo-a num banho de zinco fundido. A maior parte dos produtos de aço zincados são obtidos através deste processo, geralmente em linhas contínuas de galvanização. Um revestimento típico obtido por imersão à quente consiste numa série de camadas. Começando a partir do aço base, cada sucessiva camada contém uma maior proporção de zinco até a camada mais externa, onde zinco praticamente puro é encontrado. Entretanto, não existe uma linha de demarcação nítida entre o ferro e o zinco, mas uma transição gradual através de uma série de ligas Fe-Zn que propiciam uma forte adesão entre o metal base e o revestimento.

Eletrogalvanização: revestimentos de zinco mais finos, indicados para estampagem profunda ou pintura podem ser obtidas em produtos de aço através da eletrogalvanização. O zinco pode ser eletrodepositado numa grande variedade de produtos siderúrgicos como chapas, arames e até tubos. A eletrogalvanização de chapas e arames em forma de bobinas produzem uma camada fina e uniforme de zinco com altíssimo grau de pureza. A sua estrutura é bem mais simples que a de um HDG. Ela é homogênea, composta de zinco puro e altamente aderente. Por isso, apresenta ótimas propriedades de trabalho (conformação) e se mantém intacta após grandes deformações. Através da eletrodeposição também é possível realizar-se revestimentos em produtos acabados, que não puderam ser zincados em etapas anteriores do processo. Outra vantagem é que como ela é feita a temperatura ambiente ela não muda as propriedades mecânicas do aço. Nas linhas de eletrogalvanização, a chapa de aço passa por um processo de limpeza, de ativação e por várias células de eletrodeposição, que possuem anodos insolúveis. Nessas células ocorre um fluxo constante de eletrólito à base de sulfato de zinco, com a corrente elétrica fluindo entre a chapa de aço e os anodos insolúveis, permitindo a redução do zinco que é depositado na superfície da chapa de aço (4).

Nas figuras 1 e 2 (4), podemos comparar os aspectos superficiais do *galvannealed* e do eletrozincado obtidas em microscópio eletrônico de varredura com aumento de 2000 e 1000 vezes respectivamente. Na figura 1 podemos notar uma superfície mais regular e homogênea com a presença das microtincas características deste material. Na figura 2,

temos zinco puro no revestimento depositado eletroliticamente e uma superfície muito mais irregular.

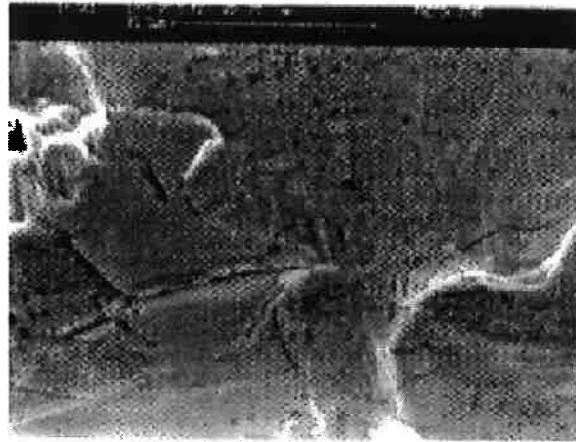


Figura 1 - Aspecto da superfície de aço galvanealed ampliado 2000 vezes

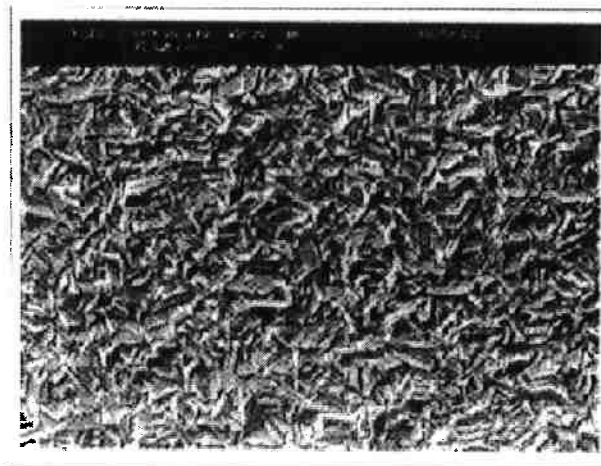


Figura 2 - Aspecto superficial de um aço eletrogalvanizado, ampliado 1000 vezes

Zinc Spraying: consiste em projetar partícula atomizadas de zinco fundido na superfície do metal. A porosidade não afeta as propriedades protetivas do material pois o zinco é anódico com relação ao aço e com isso o produto formado a partir da corrosão do zinco preenche as irregularidades dando aparência sólida ao material. Não se tem registro de aplicação deste processo na indústria automobilística.

A vida útil de uma peça revestida com zinco é diretamente proporcional à espessura do zinco do revestimento e a medida desta quantidade é extremamente importante. A medida do revestimento é mais freqüentemente realizada em função do peso do que em função da espessura, usualmente pelo método descrito pela norma ASTM A 90. Os materiais são divididos em de uma a três amostras da chapa de aço, conforme descrito na ASTM A 525. Então elas são pesadas, o zinco é removido (dissolvido) numa solução ácida e as amostras são repesadas. A massa perdida é reportada em onças por pé quadrado ou gramas por metro quadrado de chapa. No caso onde o teste é feito com três amostras, a perda de massa é uma média ponderada entre as 3 medidas(5).

Na indústria automobilística, as chapas de aço zincadas são o material revestido mais utilizado. A espessura do revestimento pode apresentar uma enorme gama de valores (desde 20 g/m^2 até 160 g/m^2) e também com revestimento em apenas um lado da peça, em ambos os lados com revestimento iguais ou diferentes

Os materiais galvanizados em apenas um lado são mais comuns em tetos, portas e painéis laterais. Materiais revestidos nos dois lados são utilizados para prevenir contra *inside-out corrosion* (corrosão de dentro para fora). Materiais com revestimentos diferentes em cada lado são geralmente com zinco puro na parte interior e ligas do sistema Zn-Fe no lado externo. Isso para aumentar a resistência à corrosão cosmética na superfície exterior. Materiais zincados em ambos os lados podem ser vistos em assoalhos, caixas de roda e alguns componentes estruturais(6). Na Figura 3, temos um esquema de um carro produzido nos EUA e qual o tipo de material utilizado para cada peça.

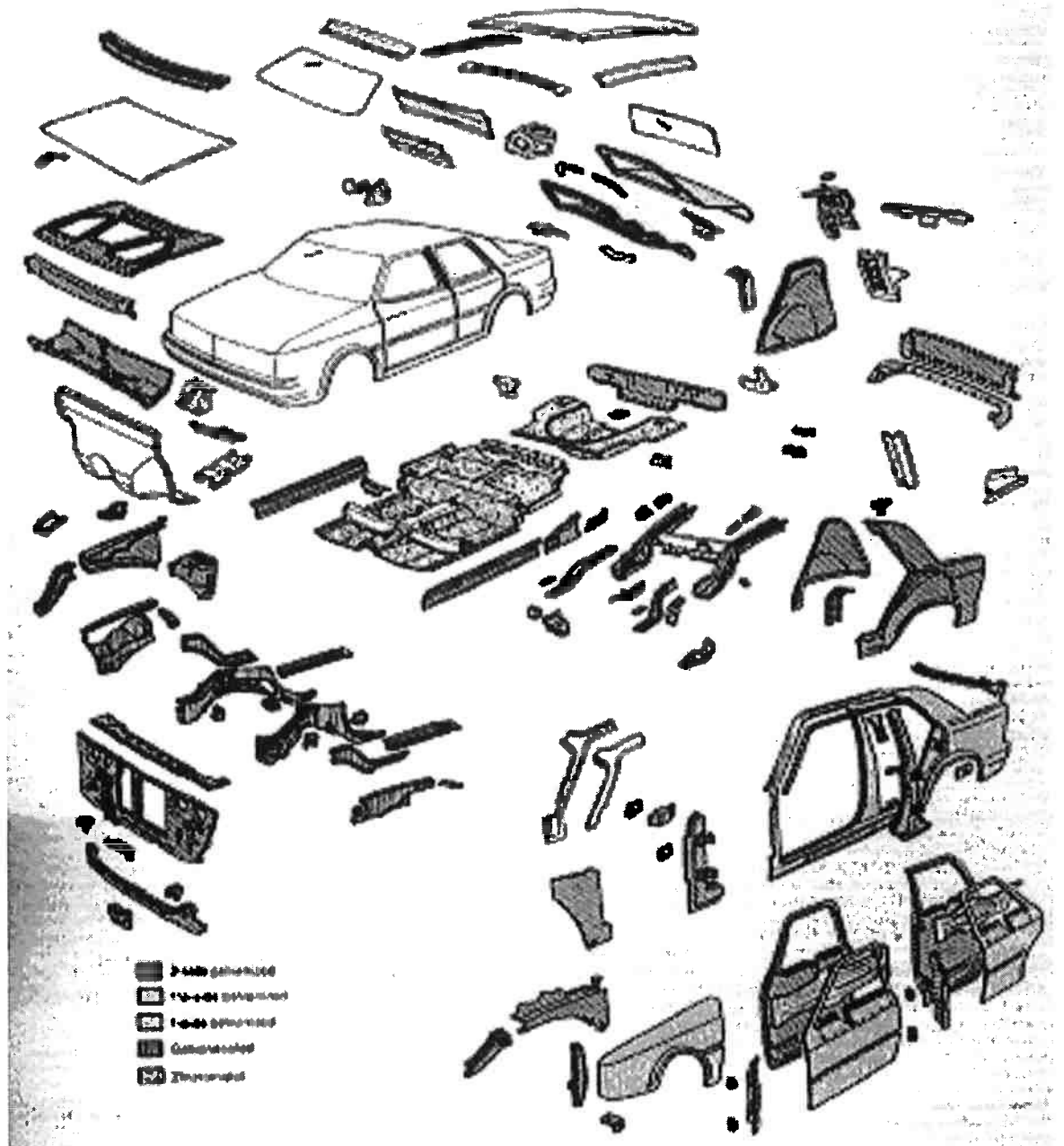


Figura 3 - Composição padrão de um veículo produzido nos EUA

3.2 “Galvannealed”, Características do Produto, Vantagens e Aplicações

O termo *galvannealed* tem sido aplicado ao material produzido a partir do aço galvanizado por imersão à quente, e submetido a um tratamento térmico de recozimento (*annealing*) logo após a galvanização, identificando assim um produto que foi galvanizado (*galvanized*) e posteriormente recozido (*annealed*).

O tratamento térmico permite obter um revestimento constituído totalmente de ligas Zn-Fe, que são formadas pela presença de ferro no revestimento, oriundo do aço base por difusão. Este revestimento possui as seguintes vantagens(7):

- Igual ou maior resistência à corrosão do que o revestimento de zinco convencional, de mesma espessura;
- Apresenta excelente aderência à pintura;
- Condutividade elétrica ideal para soldagem por resistência elétrica;
- Menor diferença de potencial eletroquímico comparada à diferença de potencial entre o aço e o revestimento de zinco puro;
- Sua superfície é fosca, isenta de cristais e uniforme;

Por causa da espessura do revestimento e da natureza do acabamento das ligas Fe-Zn, as chapas *galvannealed* apresentam boas propriedades de conformabilidade.

3.2.1 Pintabilidade

Sob o ponto de vista comercial a melhoria da pintabilidade do revestimento de liga Fe-Zn é da maior importância, visto que grande parte deste produto é utilizada para aplicação com pintura. A reação de ligação produz a superfície de liga Zn-Fe levemente rugosa, como evidenciada pela coloração cinza-fosca e pela presença de grande quantidade de microtincas, provavelmente causadas pela mudança de volume durante o processo de ligação. Esta superfície rugosa se apresenta como um perfeito substrato para ancoragem de um filme orgânico subsequentemente aplicado. Além disso, a superfície do *galvannealed* é também quimicamente menos ativa que a superfície de zinco puro, o que torna menos susceptível a oxidação durante o armazenamento e transporte, e requerendo apenas um simples tratamento de passivação antes da pintura, normalmente de baixo custo.

3.2.2 Resistência à Corrosão

No campo da corrosão a história do *galvannealed* necessita ainda de informações mais definitivas visto que este material não é normalmente utilizado sem aplicação de filme orgânico subsequente. No entanto alguns estudos tem mostrado que o potencial eletroquímico da liga Fe-Zn é significativamente menor do que o do zinco puro (menos ativo, menor tendência à corrosão) e este menor potencial de eletrodo resulta numa significativa redução na taxa de dissolução do revestimento em soluções salinas.

As curvas apresentadas na Figura 4 mostram comparativamente o comportamento em termos de avanço da corrosão do *galvannealed* em relação à chapas de revestimento de zinco puro obtidas tanto por imersão à quente como por eletrodeposição. Pode-se observar que a perda de massa do *galvannealed* é significativamente menor do que nos revestimentos de zinco puro. As falhas, quando ocorrem, são evidenciadas primeiramente por uma mancha amarela, em vez coloração vermelha, que é normal no caso de chapas zincadas. Esta diferença de comportamento pode ser explicado pelo menor potencial de eletrodo (menos ativo) da liga rica em ferro adjacente a superfície do aço, que torna o efeito galvânico na folha, menos intenso.

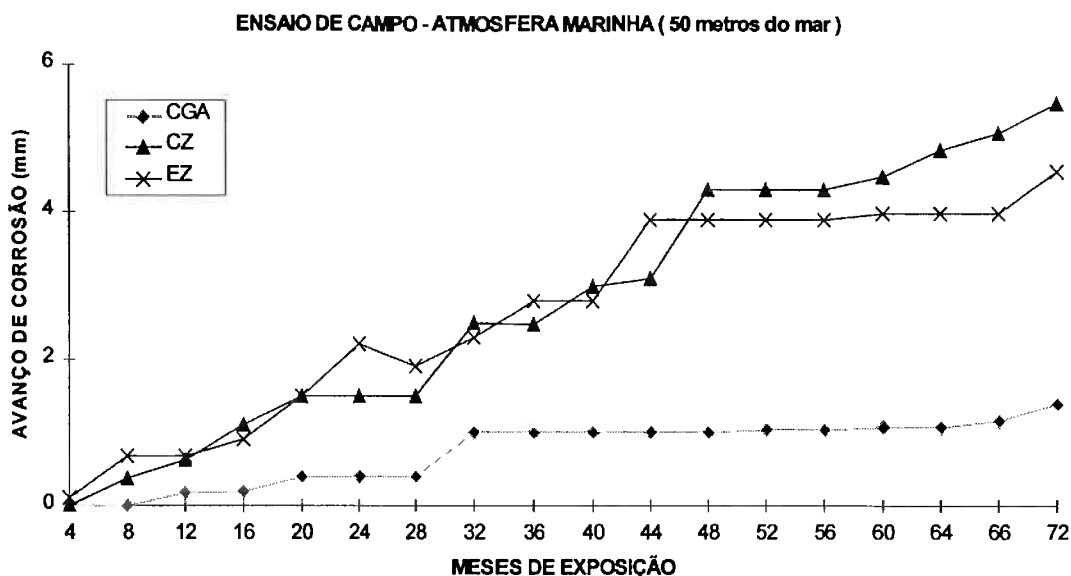


Figura 4 - Teste de campo para avaliar a evolução da corrosão nos diferentes tipos de revestimento, onde CGA é chapa de galvannealed, CZ é chapa zincada por imersão à quente e EZ é chapa eletrozincada

Com relação à manchas de estocagem (corrosão branca no caso das chapas zincadas), o *galvannealed*, devido à sua superfície menos ativa está menos sujeito a deterioração, do que as chapas zincadas. Quando isto ocorre o produto de corrosão, em vez de ser branco, como no caso do zinco puro, é geralmente escuro. A passivação da superfície por meio de cromatização ou mistura de ácido crômico e ácido fosfórico é muito eficiente e econômica, eliminando-se assim o risco de aparecimento dessas manchas.

3.2.3 Soldabilidade

A utilização do processo de soldagem por resistência elétrica a ponto, em chapas zincadas, encontra algumas dificuldades:

- Elevadas correntes de soldagem eram necessárias para produzir soldas de boa qualidade e consequentemente a vida das pontas dos eletrodos eram drasticamente reduzidas, quando comparadas ao aço laminado a frio sem revestimento. Trabalhos indicam que o principal fator de aumento da corrente, está associado ao desvio do fluxo

de corrente causado pelo zinco fundido circundante à lente de solda. Além disso, a melhor condutividade térmica do zinco puro, determina a utilização de maiores correntes, para que os eletrodos (resfriados à água), possam desenvolver uma quantidade de calor suficiente para produzir as soldas. Portanto, os maiores valores de corrente contribuem para a falha prematura das pontas dos eletrodos, como também para maior danificação do revestimento de zinco.

Os resultados obtidos na soldagem do *galvannealed*, indicam um desempenho deste produto muito superior às chapas zincadas convencionais. As microtincas uniformemente distribuídas na superfície do revestimento de liga Zn-Fe, tendem a inibir o desvio de fluxo de corrente, devido a natureza descontínua deste revestimento. Além disso, as ligas Zn-Fe apresentam valores de ponto de fusão e dureza mais altos do que o zinco puro, o que proporciona um aumento na vida útil dos eletrodos.

Os mesmos fatores que afetam a soldabilidade a ponto são ainda mais pronunciados durante a soldagem por costura. Além das considerações mencionadas, tem-se demonstrado que a elevada quantidade de calor e o maior tempo de contato envolvidos na soldagem por costura são suficientes para causar uma penetração no metal base da liga cobre-zinco formada durante a soldagem, o que confere fragilidade às soldas. Na soldagem por costura do *galvannealed* foi constatado que as soldas obtidas são essencialmente livres deste risco de fragilização.

3.2.4 Conformabilidade

Para menores quantidades de revestimento, adequadamente aplicadas e com bom controle de difusão do Fe, pode-se obter propriedades de conformabilidade semelhantes às revestidas com zinco puro. Verifica-se que, sob severas trações ou aplicações de estampagem profunda, o *galvannealed* apresenta na maioria dos casos bom desempenho. No entanto, devido a grande quantidade de microtincas na superfície que se abrem levemente durante a solicitação do material, pode ocorrer descascamento ou *powdering*, dependendo principalmente do teor de ferro da camada de revestimento.

3.2.5 Resistência ao Calor

As temperaturas de serviço do revestimento de zinco puro tem sido geralmente limitadas à aproximadamente 288° C. Para o caso do *galvannealed* a temperatura de trabalho pode ser até 66° C superior, podendo ser seguramente utilizado como alternativa para a chapa com revestimento de zinco puro onde a temperatura de trabalho seja para esta inaceitável.

3.3 Fragilização

A fragilização de aços galvanizados pode resultar de longos períodos de exposição a elevadas temperaturas, abaixo do ponto de fusão do zinco no revestimento. Neste tipo de fragilização, o zinco difunde do revestimento galvanizado para os contornos de grão do aço, resultando na formação de uma frágil rede intergranular de um composto intermetálico de ferro-zinco. Sendo que a presença deste composto pode levar a uma fratura frágil. (8)

3.4 Formas de corrosão

A corrosão nos últimos anos se tornou uma grande preocupação para as montadoras do mundo inteiro. Na América do Norte, o uso de compostos químicos que evitam a formação de gelo aumentou dez vezes desde os anos 50 e esta é a principal causa da corrosão em painéis estruturais automotivos no “*salt belt*”. Outros fatores ambientais como poluição do ar em áreas industriais, exposição à maresia em regiões costeiras, precipitações ácidas (baixo pH) e até sujeiras em estradas rurais tem contribuído para o aumento da corrosão de painéis automotivos.(6) Na Figura 5, é apresentada uma classificação quanto à severidade com relação à corrosão nos Estados Unidos.



Figura 5 - Classificação da severidade dos meios corrosivos nos EUA

Entretanto, a indústria automobilística responde a isso de várias formas incluindo o uso de materiais mais resistentes à corrosão, melhorando os sistemas de pintura ou adequando o *design* dos novos veículos.

O meio automotivo pode resultar em várias formas de corrosão. Entre elas podemos destacar:

- Corrosão uniforme: ocorre em toda a superfície exposta do componente resultando em um afinamento do material. Devido a forma uniforme do ataque, este tipo de corrosão é o menos perigoso na indústria automotiva;
- Corrosão galvânica por concentração diferencial em frestas: é uma forma severa de ataques localizados normalmente associada a pequenas cavidades de eletrodos estáveis que podem se formar em buracos ou pontos de solda. O ataque é rápido e pode resultar precocemente em uma falha. Ela é comum em regiões onde ocorre soldagem entre as chapas ou em regiões com superfície rugosa onde um eletrólito pode ficar “preso”, mesmo em regiões onde a superfície de contato entre as partes seja muito estreita;

- **Corrosão galvânica:** resulta do contato de dois metais diferentes na presença de um eletrólito. O metal ou liga mais ativa se torna o anodo e o par pode estar sujeito a um ataque. Este tipo de corrosão limitou o uso de ligas a base de alumínio na indústria automotiva porque o alumínio corrói preferencialmente quando em contato com o aço. Por esta razão o alumínio deve ser isolado do contato direto com o ferro através de barreiras isolantes;

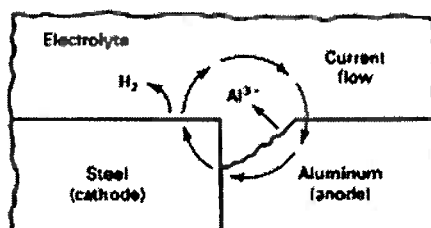


Figura 6 - Fluxo de corrente atuando durante a corrosão galvânica.

- ***Poultice* Corrosion:*** é uma forma de corrosão em frestas que ocorre sob acúmulos de sujeira das estradas como barro que se acumula do lado de baixo do pára-lamas ou em qualquer outro lugar. Estes acúmulos de sujeira podem reter substâncias corrosivas que não são eliminadas durante a lavagem. Gradientes de composição no eletrólito são ditos como a causa mais comum para este tipo de ataque, conforme observado na Figura 7.

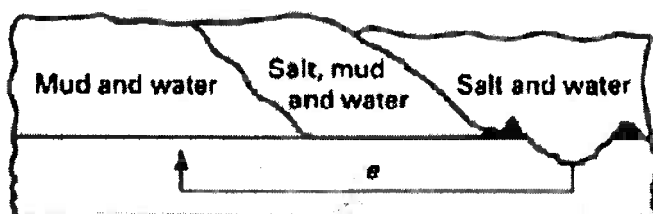


Figura 7 - Como a sujeira retida em contato com o aço pode causar corrosão

1- * *Poultice* = cataplasma. (s.f. 1. Papa medicamentosa que se aplica entre dois panos a uma parte do corpo adoecida. 2. Pessoa fraca, débil)

- Corrosão por pite: é similar a corrosão em frestas no entanto o ataque é localizado. Ocorre freqüentemente em regiões de baixo pH depauperadas em oxigênio mas com relativamente alta concentração de cloretos. Uma vez que o pite é iniciado a corrosão ocorre por um processo autocatalítico, devido a formação de ácidos nas cavidades. Os pites podem se iniciar em heterogeneidades do metal, em fraturas no revestimento protetivo, acúmulo de substâncias na superfície entre outros defeitos;

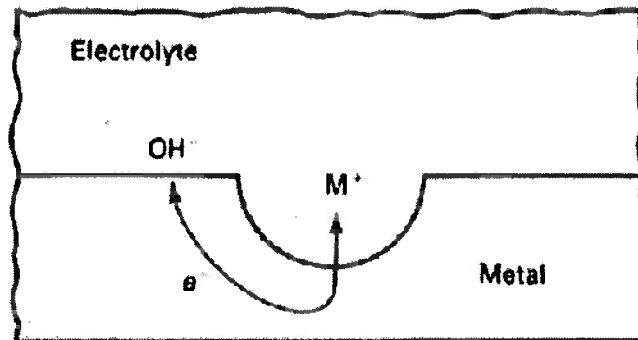


Figura 8 - Atuação da corrosão por pite

Todas estas formas de corrosão são resultados de reações com o meio ambiente e todas requerem a presença de água.

3.5 Processo contínuo de galvanização por imersão à quente

Principais considerações técnicas sobre os equipamentos e processos de uma linha de galvanização por imersão a quente(9):

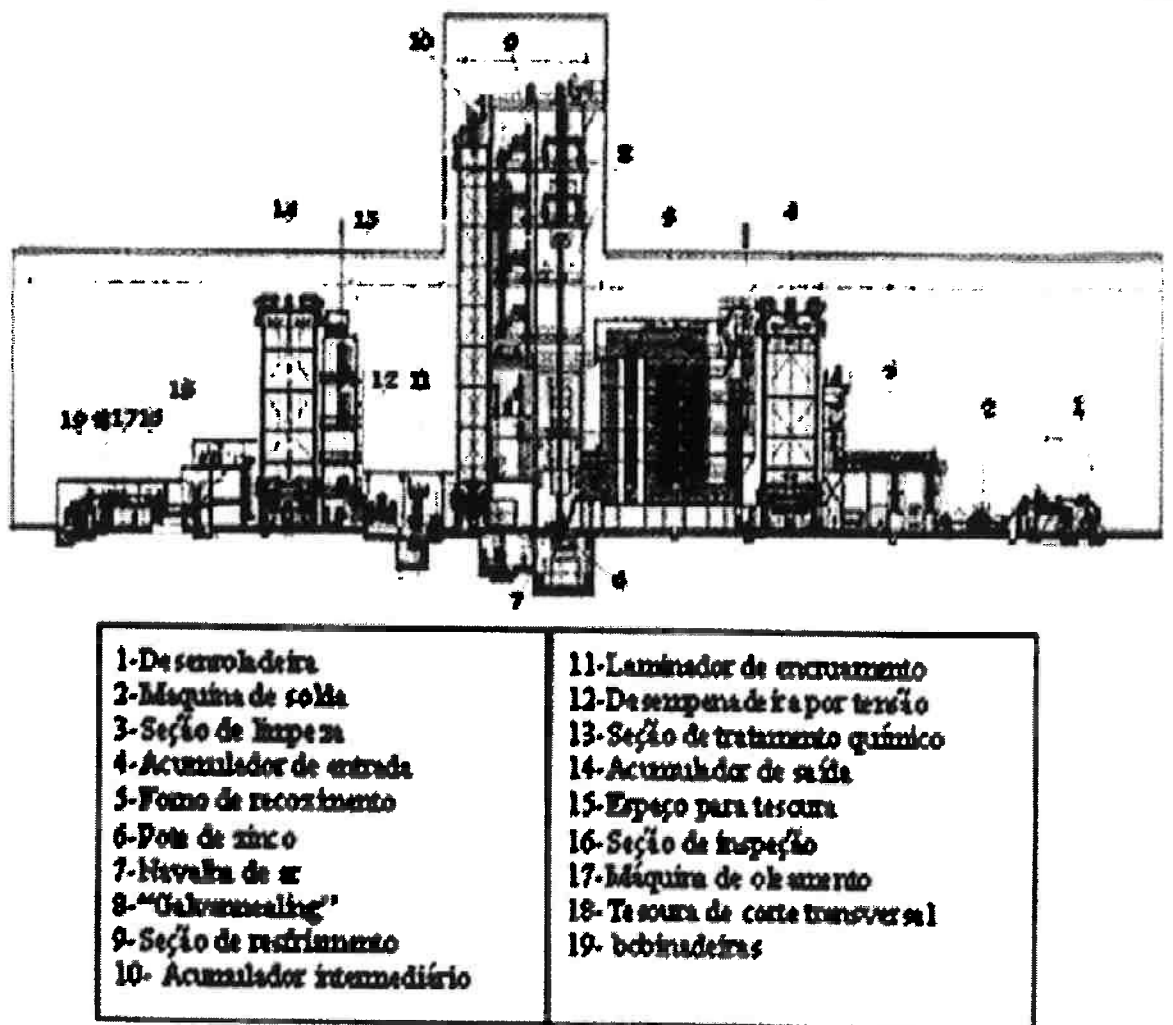


Figura 9 - Esquema de uma linha de zincagem por imersão à quente

3.5.1 Seção de entrada

Nessa seção podemos destacar a máquina de solda, na qual são realizadas as sucessivas uniões de ponta e cauda das bobinas, garantindo a contínua passagem da tira pela linha de zincagem, como se fosse uma bobina de comprimento infinito.

A seguir são removidos da superfície da tira todos os resíduos de óleo e sujeira oriundos do processo de laminação, por meio da atuação dos agentes de limpeza:

Limpeza Química: essa ação da limpeza ocorre pela reação química de um desengraxante alcalino (geralmente soda cáustica – NaOH) com os óleos presentes na superfície da tira.

Limpeza Eletrolítica: a ação da limpeza ocorre por meio da utilização de dois eletrodos feitos de aço, que são dispostos um em cada face da tira (superior e inferior). O processo consiste em fazer passar uma corrente elétrica em solução aquosa contendo uma base forte (NaOH) que se dissocia em Na^+ e OH^- . Como consequência de reações eletroquímicas nestes eletrodos, ocorre intensa geração de gases em ambas as faces da tira. Os gases gerados (H_2 e O_2) promovem por ação mecânica a remoção de partículas residuais de óleo e sujeira, presos à superfície da tira.

Limpeza por ação mecânica: antes e após a limpeza eletrolítica a tira passa por um conjunto de rolos escovadores, que auxiliam na limpeza da superfície da tira.

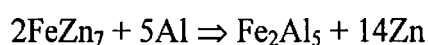
3.5.2 Seção de Processo

Os principais equipamentos desta seção são: forno de recozimento, pote de zinco, torre de resfriamento, sistema de controle de revestimento de Zn (navalhas de ar), forno de *galvannealing*, torre de acumulação intermediária, laminador de encruamento, desempenadeira por tensão, tratamento químico-cromatização.

Forno de Recozimento: os principais propósitos de um forno de recozimento numa linha de galvanização são: redução do filmes de oxidação na superfície da tira, por meio de reações com o hidrogênio, tratamento térmico da tira para se obter propriedades mecânica preestabelecidas. O ciclo térmico é definido em função do tipo de material, visando obter as propriedades mecânicas requeridas pelo produto. Elevadas temperaturas ($820^\circ - 880^\circ \text{C}$) de recozimento são necessárias para o caso dos aços com baixo teor de carbono (*Interstitial Free*). Na zona de resfriamento a tira é resfriada para a temperatura apropriada para imersão no banho de zinco.

Pote de Zinco: No passado, o pote era normalmente feito de ferro. Atualmente, entretanto, são mais utilizados os pots cerâmicos, para diminuir os efeitos ruins sobre a qualidade da superfície da tira zincada, aumentar a vida útil do pote e diminuir a formação de *dross* pela dissolução do Fe do pote.

Quando a tira de aço imerge no banho de Zn fundido, parte do Fe da tira é dissolvida no banho de Zn e a *dross* de fundo, principalmente composta de FeZn_{17} é formada. O método utilizado para redução da *dross* de fundo consiste na adição de Al ao pote de zinco. O Al reage com a *dross* de fundo segundo a reação abaixo:



O Fe_2Al_5 , juntamente com Al_2O_3 e ZnO , formam a *dross* de topo. O Al tem maior afinidade que o Zn na reação com o Fe. Desta forma, finos compostos intermetálicos (Fe-Al, Fe-Al-Zn) são formados na superfície da tira. Esses compostos mantêm boa aderência da camada de revestimento, e evitam o crescimento das camadas de ligas Zn-Fe durante a galvanização e o excesso de ligação (*overalloying*) durante o processo de *galvannealing*.

Na Figura 10 temos uma ilustração de como a tira é imersa num pote de zinco.

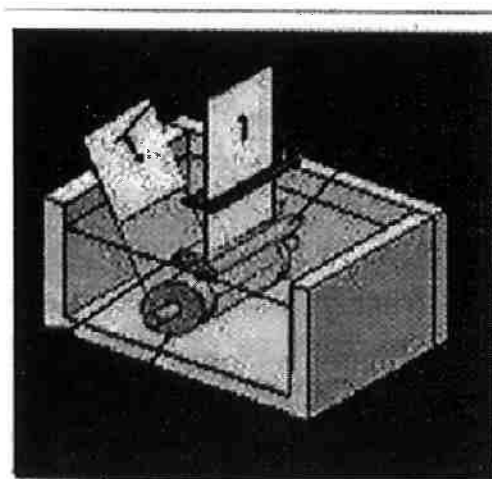


Figura 10 - Esquema do pote de Zinco

Sistema de Controle de Revestimento: o peso e a espessura da camada de revestimento de zinco a ser depositada são controladas utilizando um sistema de sopro de ar comprimido (*gas wiping*) logo que a tira emerge do banho. O gás utilizado (ar ou N_2) é soprado ao longo de toda largura da tira pelas navalhas de ar (*air knives*). O peso e a espessura da camada de zinco desejados pode ser obtidos ajustando-se as seguintes variáveis: velocidade da linha, pressão e fluxo do gás, formato do bico soprador, distância entre os bicos sopradores e a tira e a distância das navalhas de ar à superfície do banho.

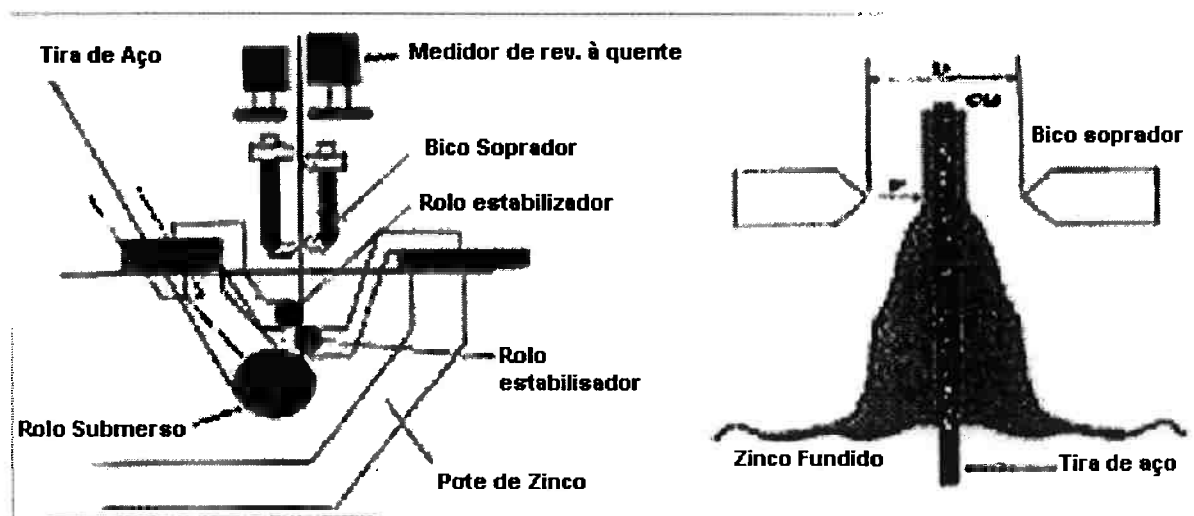


Figura 11 - Sistema de controle de revestimento

Forno de Galvannealing: para melhorar a pintabilidade e soldabilidade, as tiras de aço galvanizadas são submetidas a um tratamento denominado *galvannealing*. Neste processo, a tira de aço já revestida é submetida a um reaquecimento a uma temperatura entre 460° e 520° C, imediatamente após passar pelo controle do revestimento, de modo que o revestimento de zinco é completamente transformado em ligas do sistema Zn-Fe. A transformação do zinco puro em liga Zn-Fe ocorre devido à difusão do ferro do aço base para dentro do revestimento. Inicialmente, a tira de aço apresenta um revestimento de zinco, ligado ao aço por meio de uma fina camada de liga (Fe-Al ou Fe-Al-Zn). Ao entrar na seção de *galvannealing* o processo de difusão é intensificado e, desta forma, o ferro difunde-se para dentro do revestimento, rompendo a camada de liga Fe-Al. A primeira fase a se formar é denominada de fase zeta (ζ), que constitui uma liga com teor mais baixo de

ferro (6,7% a 7,2%). Com o passar do tempo, mais ferro se difunde para a camada do revestimento, criando condições propícias para a formação da fase delta (δ), que possui teor de ferro aproximadamente na faixa de 8,5% a 13%. Prosseguindo o aquecimento, ocorre o crescimento da fase delta e simultaneamente a diminuição da quantidade da fase zeta (ζ). Ao final do ciclo de *galvannealing*, toda a cama de revestimento se encontra totalmente transformada em ligas do sistema Zn-Fe, apresentando uma fina camada da fase gama (Γ) na interface entre o revestimento e o aço, a camada delta (δ), que tem presença predominante no revestimento, e uma pequena quantidade de cristais zeta (ζ), que podem estar presentes no revestimento seguindo a ordem Γ , δ e ζ do metal base para a superfície do revestimento.

A Tabela 1 apresenta propriedades físico-químicas de cada camada de liga presente no revestimento *galvannealing*.

Tabela 1 - Fases encontradas no sistema Zn-Fe e suas propriedades

Fases	Fórmula Química	Conteúdo de Sistema Ferro (%peso)	Sistema cristalino	Densidade (g/cm ³)	Dureza (Hv)
η (eta)	Zn	Máx 0,03	Hexagonal	7,14	52
ζ (zeta)	FeZn ₁₃	6,7 ~ 7,2	Ortorrômico	7,15	200
δ_1 (delta 1)	FeZn ₇	8,5 ~ 13,0	Hexagonal	7,24	284 ~ 300
Γ_1 (gama 1)	Fe ₅ Zn ₂₁	18,5 ~ 23,5	CFC	-	505
Γ (gama)	Fe ₃ Zn ₁₉	24,0 ~ 31,0	CCC	7,36	326
α -Fe (Fe alfa)	Fe	-	CCC	7,86	104

No processo de *galvannealing*, para proporcionar melhor controle de aquecimento e maior uniformidade de temperatura ao longo da largura da tira, a tecnologia de aquecimento por indução tem sido mais utilizada. O ciclo térmico do processo e o peso da camada de revestimento tem efeito direto no teor de ferro dessa camada.

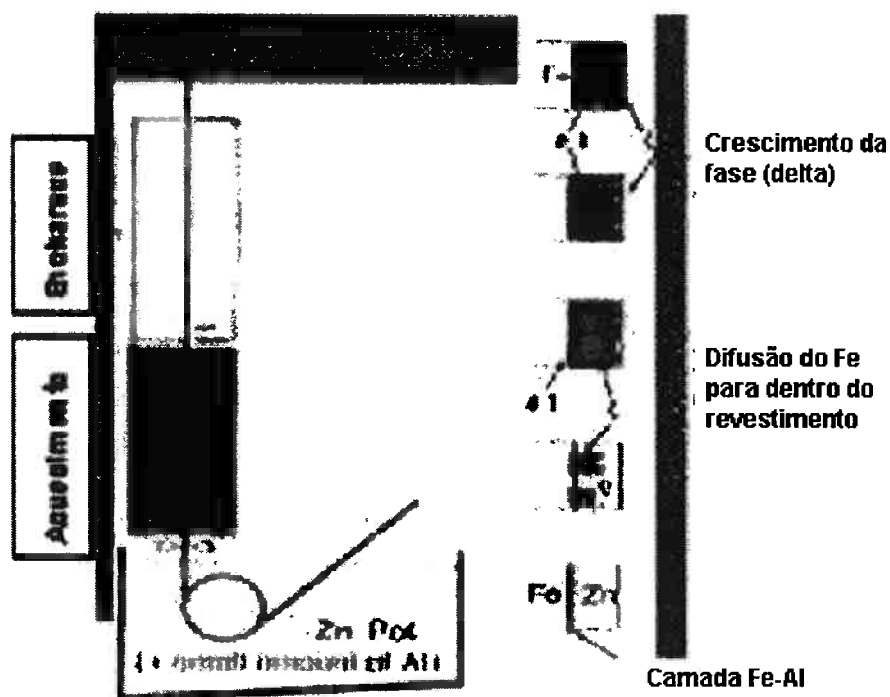
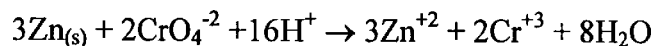


Figura 12 - Ocorrência das transformações de fase no sistema Zn-Fe

Seção de Laminação de Encruamento: após o forno de *galvannealing*, a tira, já resfriada na torre de resfriamento, é processada no laminador de encruamento e desempenadeira por tensão, com os seguintes propósitos: melhoria das propriedades mecânica do material recozido, tendo como principal efeito a eliminação do patamar de escoamento, principalmente para os casos de aço zincado com baixo e extra baixo teor de carbono; melhoria da rugosidade e brilho superficial; melhoria das características de forma do material (planicidade); melhoria da aparência superficial por meio da redução de defeitos. Recentemente, grande importância vem sendo dada à aparência superficial das chapas, principalmente aquelas destinadas à indústria automobilística, e um rigoroso controle da rugosidade da superfície tem sido realizado para melhorar a aparência e o desempenho durante a estampagem das chapas.

Seção de Tratamento Químico: o tratamento químico tem a finalidade de: preservar temporariamente o aspecto superficial das chapas zincadas; aumentar a resistência à corrosão branca do revestimento de Zn no caso de exposição a ambientes úmidos. O

tratamento mais utilizado é a cromatização, que consiste na aplicação na tira de uma solução aquosa, que contém tradicionalmente íons cromato como principal componente, conforme mostrado na reação abaixo:



No processo de cromatização, o resultado é a redução de Cr^{+6} para Cr^{+3} , o que ocorre simultaneamente com o aumento do pH da superfície. Esse aumento de pH causa a precipitação do hidróxido de cromo na superfície do zinco, que constitui o filme de cromato. A aplicação da solução de tratamento químico utiliza um sistema de rolos (*roll coaters*). Esse sistema é constituído de dois ou três rolos revestidores e utiliza secagem com infravermelho (*infra-red dry*).

Outro emprego do sistema de aplicação de rolos está na utilização do tratamento de pré-fosfatização. O objetivo desta etapa é facilitar a operação de estampagem nas prensas, em decorrência do aumento da lubricidade.

Outro tipo de tratamento superficial amplamente utilizado é a aplicação de óleo protetivo.

3.5.3 Aspecto Superficial, tipos de revestimento e aplicações

A Figura 13 apresenta o aspecto da superfície dos diferentes revestimentos obtidos pelo processo de galvanização por imersão a quente, que são:

Cristais normais: revestimento de zinco puro obtido por solidificação normal da camada depositada, resultando uma superfície com aparência de flores. Esse tipo de revestimento é mais indicado para usos gerais, principalmente aplicações no segmento da construção civil, tais como: cobertura, tapamentos laterais, perfis estruturais leves etc.

Cristais minimizados: revestimento de zinco puro, obtido por solidificação acelerada, proporcionada, em geral, pela aplicação de um fluido refrigerante (por exemplo água e bifosfato de amônia) na superfície recém-zincada. Esse tipo de revestimento é recomendado para aquelas aplicações onde os requisitos de superfície não são plenamente atendidos pelos cristais normais, sendo em geral utilizados em aplicações para uso com pintura, principalmente na indústria automobilística e linha branca.

Revestimento da liga Zn-Fe (*galvannealed*): revestimento obtido pelo aquecimento de chapa, imediatamente após a deposição do zinco, o que transforma completamente a camada de Zn em ligas do sistema Fe-Zn. A presença do ferro melhora significativamente a soldabilidade e a aderência de pintura, sendo portanto indicada especialmente para a Indústria Automobilística.

Na Figura 13 temos os aspectos superficiais dos três materiais citados acima.

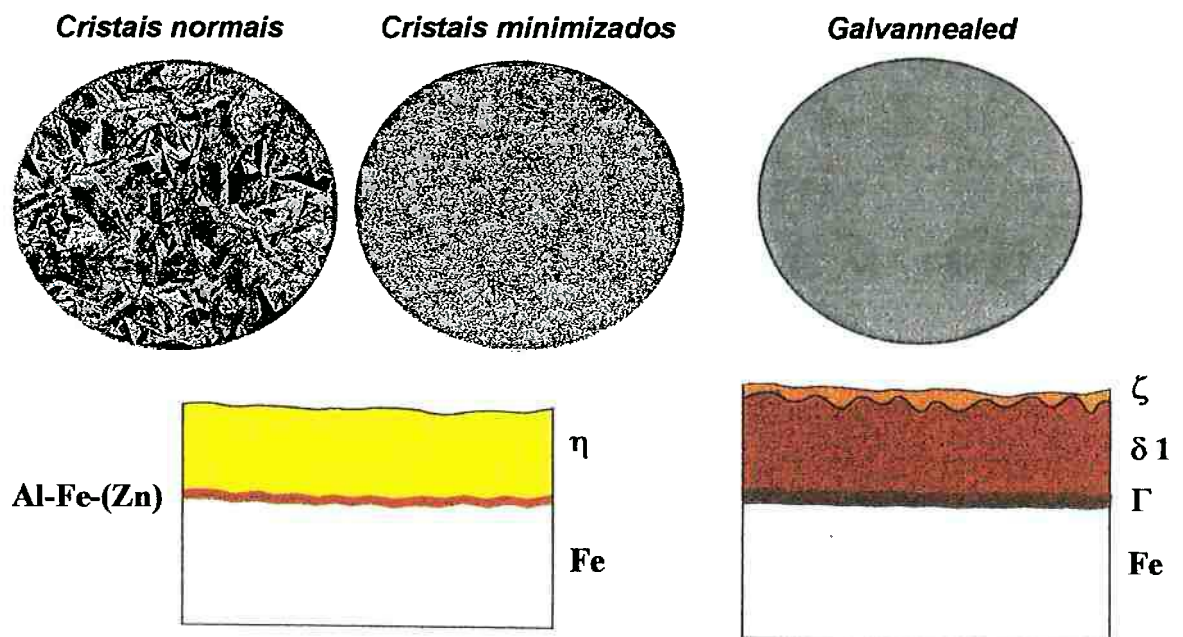


Figura 13 - Diferentes aspectos superficiais e fases formadas em cada um

3.6 Pintura

A utilização de aços galvanizados para aplicações na indústria automotiva é devida à proteção de sacrifício e à barreira mecânica que o revestimento de zinco propiciam ao metal base. Para proteção adicional e melhoria na aparência do produto, revestimentos de pintura são largamente utilizados nos aços zincados. A performance destes revestimentos é um importante fator econômico para a durabilidade do material, conforme tabela abaixo(10):

Tabela 2 - Resultado de teste realizado com material pintado, em diferentes meios

Atmosfera	Aço Galvanizado		Aço Pintado		Galvanizado + Pintado	
	Espessura (μm)	Vida útil (anos)	Espessura (μm)	Vida útil (anos)	Espessura (μm)	Vida útil (anos)
Industrial Pesada	50	10	100	3	150	19
	75	14	150	5	225	29
	100	19	100	3	200	33
	100	19	150	5	250	36
Metropolitana (urbana)	50	19	100	4	150	34
	75	29	150	6	225	52
	100	39	100	4	200	64
	100	39	150	6	250	67
Marinha	50	2	100	4	150	36
	100	4	100	4	200	66
	100	4	150	6	250	69

Lembrando que hoje em dia a grande maioria das peças produzidas a partir de chapas de aço zincadas são pintadas.

3.7 Principais variáveis do processo

O processo de galvanização por imersão a quente é utilizado para produzir um revestimento sobre substratos de ferro ou aço de uma camada de zinco com espessuras variadas . O processo básico é bem simples e pode ser utilizado para materiais de tamanhos

e formas diferentes. Primeiro, a peça é submetida a um processo de limpeza para favorecer o contato entre o zinco fundido e a superfície do aço. Subsequentemente a peça é imersa em um pote de zinco por algum tempo. Durante a imersão, algumas reações acontecem gerando um revestimento que contém praticamente zinco puro ou uma mistura de fases do sistema Zn-Fe. A espessura e a natureza do revestimento variam com os materiais utilizados (banho, substrato etc.) e com as condições operacionais (tempo, temperatura, etc.) (11).

O processo de galvanização mais comum utiliza um banho de zinco quase puro com algum alumínio, para desoxidar o banho, e algum chumbo, para controlar o tamanho dos cristais de zinco formados na superfície. Os cristais de zinco se desenvolvem durante o processo de solidificação do revestimento.

Nas últimas décadas o processo de galvanização se tornou muito mais atrativo aos produtores de aço, pois novos produtos foram desenvolvidos com base no processo tradicional. Alguns desses novos produtos projetados foram adotados pela indústria automobilística. Modificações relativamente pequenas nas plantas de galvanização poderiam trazer maiores lucros, uma vez que os novos produtos têm maior valor agregado.

O produto *galvannealed* foi um dos produtos adaptados à taxa de produção nas modernas instalações siderúrgicas. Genericamente, a chapa *galvannealed* é produzida submetendo-se a chapa galvanizada a um pós-tratamento térmico que produzirá uma mistura de fases intermetálicas Zn-Fe e consumirá totalmente o zinco livre do revestimento, que, então, é chamado de completamente ligado. Este produto tem várias propriedades atrativas para a indústria tais como: a resistência a corrosão, a pintabilidade e a soldabilidade a ponto; entretanto, a conformabilidade é a propriedade mais desafiadora para estes revestimentos. A maior parte das aplicações das chapas *galvannealed* necessitam que sejam processadas em uma instalação de conformação mecânica. O que geralmente acontece é o destacamento de pedaços do revestimento do substrato de aço durante a operação de conformação. Estes pedaços podem ser menores que a espessura do revestimento (“*powdering*”) ou maiores (“*flaking*”). O conjunto das propriedades acima é

especialmente interessante para a indústria automobilística, e serão abordados também neste trabalho.

Muitos aços têm sido testados como substratos para *galvannealing* e, geralmente, encontra-se, ao menos uma pequena mudança nas propriedades dos revestimentos quando substratos diferentes são empregados. Os substratos mais comumente utilizados atualmente são os aços “Interstitial Free” (IF). Esses substratos foram desenvolvidos com a tecnologia de desgaseificação dos aços. Usando um processo de descarburização, teores de carbono muito baixos são deixados no aço. Além disso é adicionado titânio ou titânio e nióbio para aprisionar o carbono remanescente. Este procedimento evita a segregação de carbono para os contornos de grão e a cinética da formação de fases Zn-Fe é favorecida. Similarmente, substratos de aço não estabilizados (não IF) com baixo teor de carbono são freqüentemente utilizados, embora a cinética se torne mais lenta que nos aços do tipo IF. As temperaturas de operação podem ser sempre utilizadas para acelerar a cinética do processo, uma vez que sua dependência seja exponencial. Em resumo, os substratos e as condições de processamento podem interferir nas microestruturas e propriedades do produto *galvannealed*.

3.8 O Sistema binário Fe-Zn

O processo de galvanização lida principalmente com revestimentos contendo zinco sobre um substrato de aço ou ferro. O processo concentra sua atenção no lado rico em zinco do diagrama de fase binário Fe-Zn. Neste lado, os principais compostos Fe-Zn podem ser observados (11).

A fase η (eta) é uma solução sólida de zinco com limitada solubilidade de ferro. A fase ζ (zeta) pode ser formada por resfriamento da temperatura da reação peritética ($L + \delta \rightarrow \zeta$ a 530 °C) ou pela nucleação devido a supersaturação de ferro na fase eta. A fase zeta geralmente apresenta uma morfologia granular alongada, e, geralmente está localizada no topo da camada da fase delta.

A fase δ (delta) é a principal fase em revestimentos comerciais. Esta fase apresenta-se geralmente em duas morfologias: paliçada e compacta. Estas morfologias apresentam a mesma estrutura cristalina, entretanto suas composições mudam com a distância do substrato. Delta paliçada é encontrada mais próxima do topo da camada de revestimento, é mais rica em zinco, e, geralmente tem forma colunar em seção transversal, apresentando nanotrincas. Por outro lado a delta compacta tem morfologia granular em seção transversal e é mais rica em ferro.

A fase Γ_1 (gama 1) foi a última fase deste sistema a ser reconhecida nos revestimentos. É muito difícil caracterizá-la por microscopia ótica ou mesmo pelo MEV. A fase Γ (gama) é a mais próxima do substrato. Geralmente apresenta morfologia colunar indiferentemente do substrato. Essa fase é muito frágil devido a seu alto teor de ferro e sua presença é considerada prejudicial às propriedades mecânicas do revestimento.

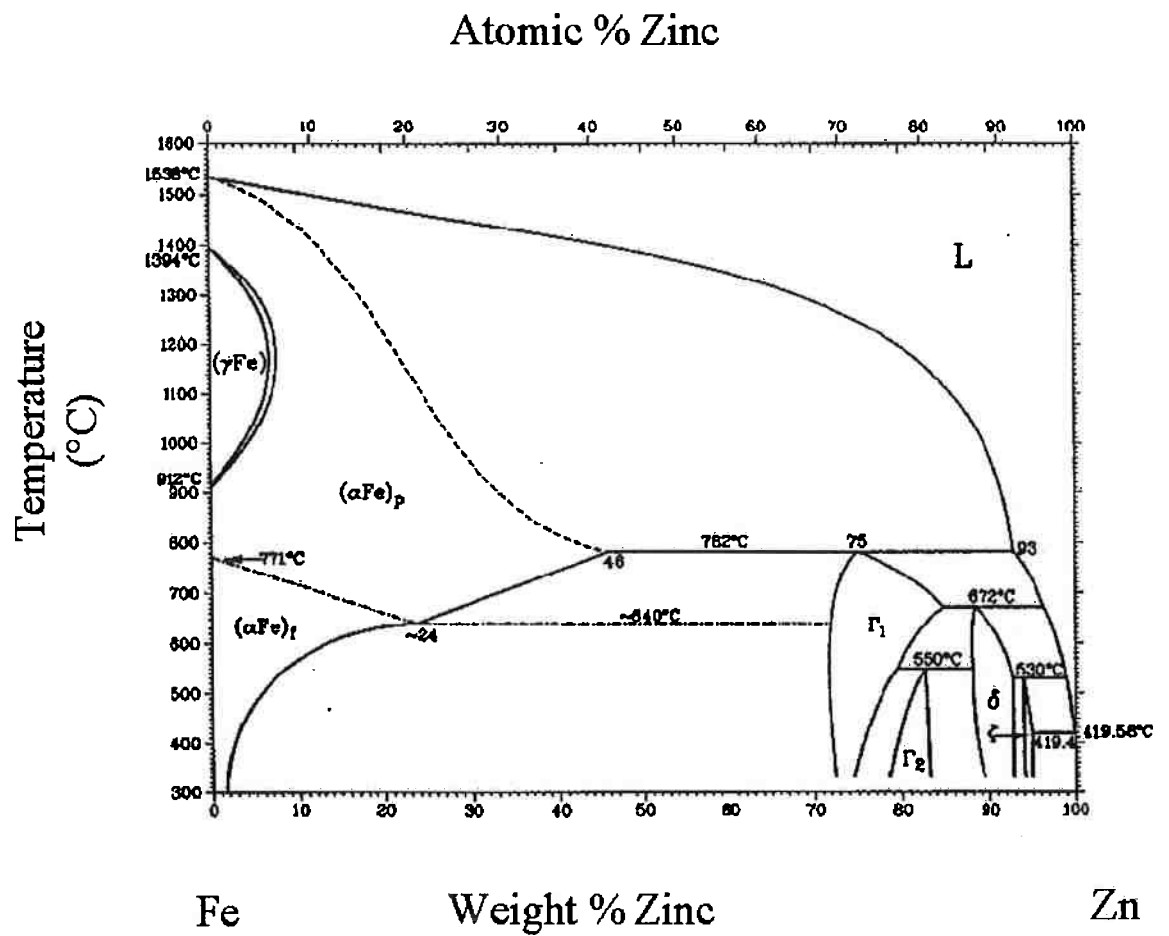


Figura 14 - Diagrama de fases Fe-Zn

4. Mercado

Devido a crescente necessidade do aumento da competitividade do aço frente a outros materiais, a utilização de materiais zincados vem crescendo significativamente. Este fenômeno pode ser observado principalmente na indústria automobilística. Hoje em dia, as montadoras têm obrigação de atender padrões internacionais de qualidade e oferecer garantias de qualidade no que se refere à resistência à corrosão. As garantias dadas aos carros de classe mundial são de 10 anos contra corrosão perfurante e 5 anos contra corrosão cosmética. Um estudo realizado pela CSN mostra graficamente a tendência de utilização dos produtos de aço na indústria automobilística.

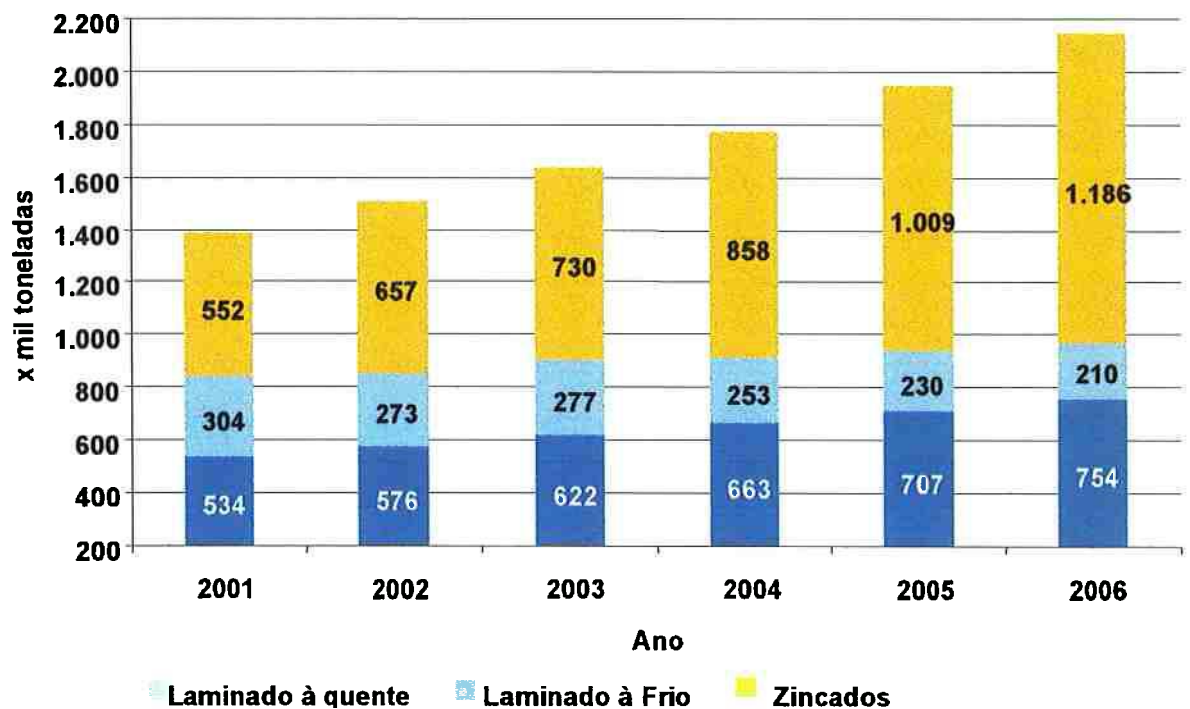


Figura 15 - Projeção do consumo de aço na Indústria Automotiva

Pela análise da evolução das capacidades instaladas de linhas de galvanização no mundo, constata-se uma predominância do número de linhas de galvanização por imersão à quente (HDG) em relação ao número de linhas de galvanização eletrolítica (EG). O Japão

foi o país que liderou o desenvolvimento recente na tecnologia de produção de produtos zincados. Neste país ocorreu um significativo aumento na capacidade entre os anos de 1981 e 1993. Sendo que no início da década de 80, o aumento da capacidade pôde ser mais notado em linhas de eletrogalvanização em reposta ao aumento da utilização deste material pela indústria automobilística. Por outro lado, no início na década de 90 verificou-se um aumento da capacidade instalada de linhas de galvanização por imersão à quente, isso para atender à crescente necessidade do atendimento da resistência à corrosão.

A tendência à utilização de materiais zincados por imersão à quente também pode ser percebida atualmente no Brasil. Observando-se a participação destes materiais nos carros que foram lançados em 2002, vê-se que hoje ele é o principal material utilizado na construção das carrocerias e componentes estruturais de veículos (aços planos).

Tabela 3- Distribuição em kg dos materiais utilizados nos carros lançados em 2002

Carro	Lam. Quente	Lam. Frio	Zincado (Imersão à quente)	Eletrozincado	% Zincado (Im. Quente)
Novo Fiesta	4	422	64	76	11,3%
Novo Polo			265	94	73,8%
Meriva		44	551	153	73,7%
Novo Corsa Sedan		31	300	142	63,4%
Novo Corsa		32	268	125	63,1%

A grande maioria dos projetos de novos carros produzidos no Brasil hoje são concebidos nas matrizes das empresas que ficam na Europa, Estados Unidos ou Japão. No entanto, cada projeto passa por uma etapa de nacionalização, onde são feitas mudanças para adequação do veículo à sua utilização no país, seja por critérios técnicos ou critérios comerciais.

Considerando-se apenas a região da América do Sul, foi feito um levantamento de informações e também projeções para os próximos quatro anos, de modo a se obter um

comparativo entre a oferta e a demanda de aço zincado disponibilizado para o mercado automobilístico.

Tabela 4 - Demanda x Oferta de produtos zincados para I.A.

		1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Informações Automobilísticas										
Produção de veículos	million units									
Brasil		1,49	1,26	1,57	1,68	1,75	1,84	1,97	2,05	2,07
Argentina		0,45	0,30	0,34	0,24	0,17	0,35	0,45	0,46	0,47
Total		1,94	1,56	1,90	1,92	1,92	2,19	2,42	2,51	2,54
Kg aço plano / veículo	kg / unit	500	490	470	450	450	440	430	430	430
% galvanizado		32%	38%	43%	48%	55%	65%	70%	70%	70%
Necessidade de galvanizados	kt/yr	310	291	385	415	475	626	727	755	763
Capacidade das linhas de galvanização										
Capacidade Total										
Usiminas Ipatinga (ELO)	kt/yr	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Armco São Paulo (ELO)	kt/yr	60	60	60	60	60	60	60	60	60
CSN Volta Redonda (HDG)	kt/yr	800	800	800	800	800	800	800	800	800
CISA CSN - Paraná (HDG)	kt/yr						20	200	300	350
GalvaSud	kt/yr				130	260	320	350	350	350
Unigal	kt/yr			20	120	280	350	400	400	400
Vega do Sul	kt/yr						20	200	300	400
Total	kt/yr	1.160	1.160	1.180	1.410	1.700	1.870	2.310	2.510	2.660
Disponibilizado para I.Auto										
Usiminas Ipatinga (ELO)	kt/yr	220	220	220	220	240	240	240	240	240
Armco São Paulo (ELO)	kt/yr	42	40	40	30	30	30	30	30	30
CSN Volta Redonda (HDG)	kt/yr	68	95	143	105	50	53	55	55	55
CISA CSN - Paraná (HDG)	kt/yr									
GalvaSud	kt/yr				41	150	260	300	300	300
Unigal	kt/yr				50	100	150	200	200	200
Vega do Sul	kt/yr						45	150	300	300
Total	kt/yr	330	355	403	446	570	778	975	1.125	1.125
Gap between need and local production capacity										
Capacity - need	kt/yr	20	64	18	31	95	152	248	370	362

Podemos notar que haverá uma divergência entre oferta e demanda caso a indústria automobilística não apresente um crescimento expressivo nos próximos anos. Uma alternativa concreta para isso é o incentivo a políticas de exportação, fazendo do Brasil um polo produtor de veículos de pequeno porte para o mundo inteiro.

Grandes investimentos foram realizados neste setor no intuito de acompanhar a expansão do parque automobilístico brasileiro. Nos últimos 5 anos notamos um aumento acentuado na capacidade instalada de produção de automóveis no Brasil, conforme a figura a seguir. Hoje temos uma ociosidade de 38% no setor.

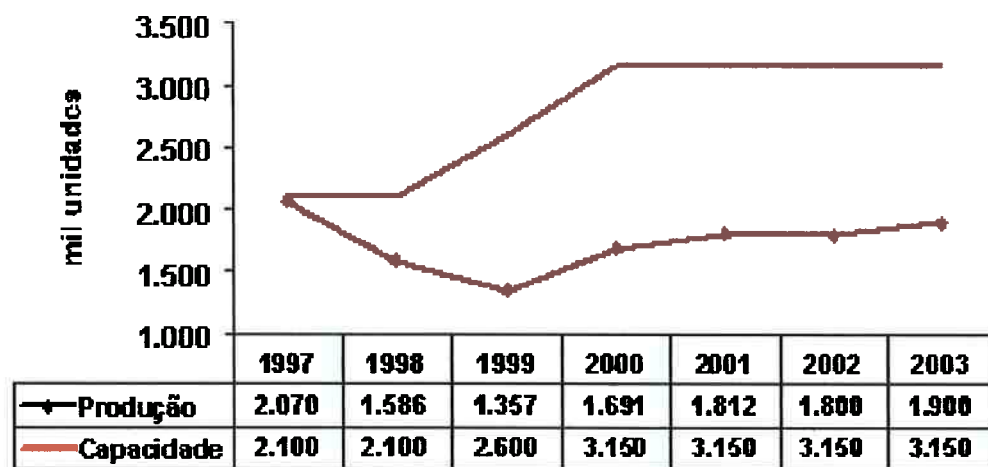


Figura 16 - Gráfico: Prudução x Capacidade instalada na Industria Automobilística. do Brasil

5. Materiais e Métodos

Para realização dos experimentos utilizou-se os seguintes materiais, que são tipicamente aplicados na indústria automobilística, conforme a Tabela 5:

Tabela 5 - Materiais utilizados

Grau	Espessura (mm)	Revest. (g/m ²)	Revest. Real (g/m ²)	%Fe inicial	Fonte
4013 – IF	0,75	~60	56,59	0,45	Galvasud
4023 – IF	0,75	~60	83,51	1,11	Galvasud
4013 -IF	1,75	~60	62,05	0,78	LZC#2 – CSN

O grau do material é uma denominação adotada pela CSN a partir do qual define-se a rota de produção do material (equipamentos utilizados) e sua composição química.

Tabela 6 - Composição química do aço de grau 4013

C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	N	Ti	Nb
0,005 máx	0,1 a 0,2	0,02 máx	0,01 máx	0,020 máx	0,06	0,04	0,06	0,02	0,03 a 0,07	0,005	0,06 a 0,1	0,005 máx

Tabela 7 -Composição química do aço de grau 4023

C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	Sn	Al	N	Ti	Nb
0,003 4 máx	0,08 a 0,15	0,012	0,01 2	0,06 a 0,1	0,08	0,04	0,0 4	0,01	0,02	0,015 a 0,04	0,004 5	0,03 a 0,004 5	0,02 7 a 0,03 4

5.1 Confeção dos Corpos de Prova

Os materiais A e B foram fornecidos pela Galvasud em chapas de 500 x 500 mm. Foram utilizadas 3 chapas de cada material e as mesmas foram cortadas em corpos de prova para ensaio de *powdering* e *blanks* circulares (diâmetro de 60 mm) para medição do peso do revestimento e teor de ferro do mesmo conforme indicado na Figura 17.

O material C, fornecido pela CSN, foi obtido na forma de chapa obtida diretamente da LZC#2 (linha de zincagem contínua número 2) com largura de 1150 mm. Também efetuamos os cortes para obtenção dos corpos de prova para ensaio de *powdering* e *blanks* para medição do peso do revestimento e do teor de ferro do mesmo de acordo com a Figura 18.

Para se ter um efetivo controle dos corpos de prova, teve-se que realizar a tipagem dos mesmos usando uma lógica apropriada para fácil identificação dos mesmos na realização dos tratamentos térmicos e de todos os ensaios e medições posteriores. A denominação de cada corpo de prova também está indicada nas respectivas figuras.

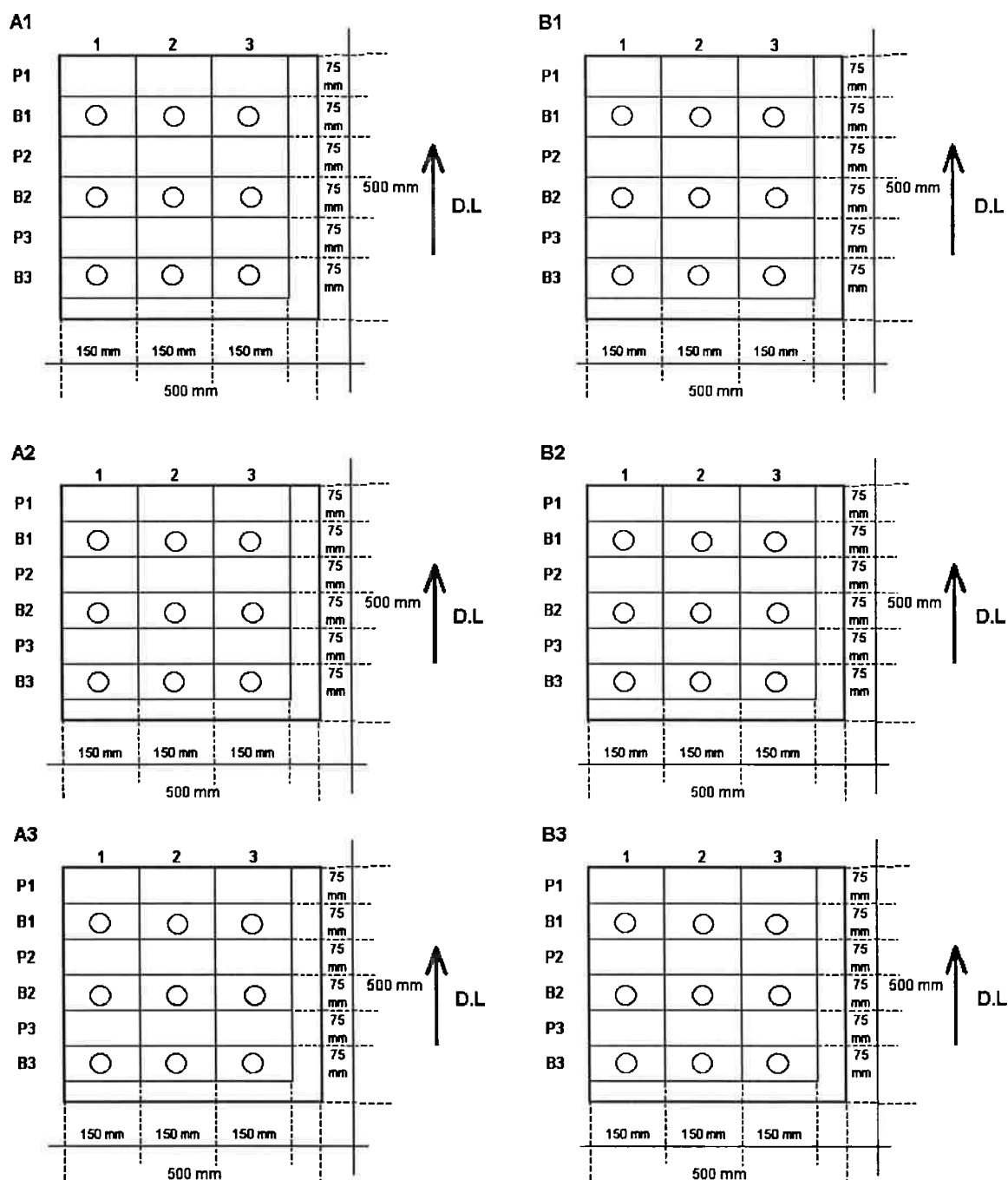


Figura 17 - Preparação dos corpos de prova para os materiais A e B

Pode-se ver as 3 chapas utilizadas para cada material (A1, A2, A3 e B1, B2, B3) e as dimensões de cada corpo de prova. Os círculos indicam que a partir daquele corpo de prova foi extraído o *blank* circular (diâmetro de 60 mm) em blanqueadeira padrão. O mesmo vale para o material C.

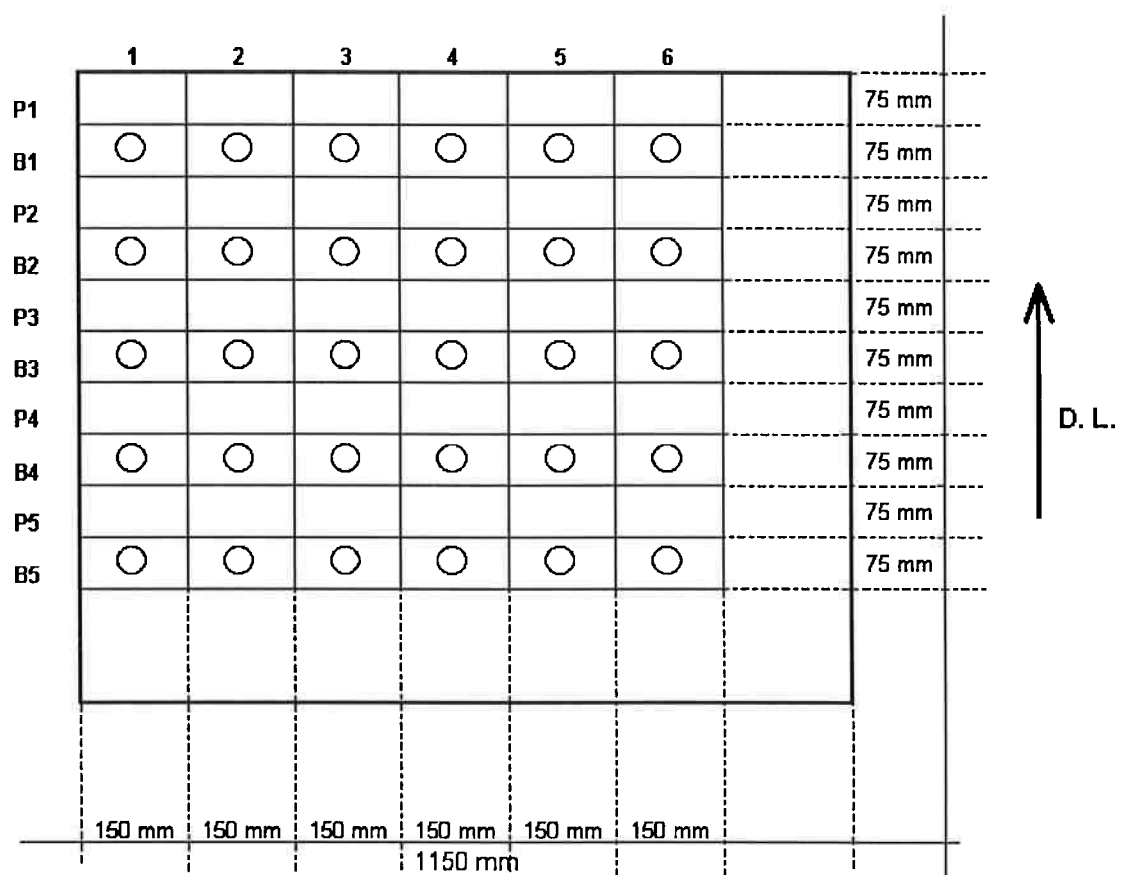


Figura 18 - Preparação dos corpos de prova para o material C

Os corpos de prova utilizados para cada tratamento térmico, foram dispostos como indicado na Tabela 8.

Tabela 8 - Disposição dos corpos de prova utilizados nos tratamentos térmicos, conforme tipagem

Material A

Temperatura (C)	1 min.			3 min.			5 min.		
450	A1 11	A1 2 1	A1 31	A1 12	A1 22	A1 32	A1 13	A1 23	A1 33
550	A2 11	A2 2 1	A2 31	A2 12	A2 22	A2 32	A2 13	A2 23	A2 33
650	A3 11	A3 2 1	A3 31	A3 12	A3 22	A3 32	A3 13	A3 23	A3 33

Material B

Temperatura (C)	1 min.			3 min.			5 min.		
450	B1 11	B1 2 1	B1 31	B1 12	B1 22	B1 32	B1 13	B1 23	B1 33
550	B2 11	B2 2 1	B2 31	B2 12	B2 22	B2 32	B2 13	B2 23	B2 33
650	B3 11	B3 2 1	B3 31	B3 12	B3 22	B3 32	B3 13	B3 23	B3 33

Material C

Temperatura (C)	1 min.			3 min.			5 min.		
450	C 11	C 21	C 31	C 41	C 51	C 61	C 12	C 22	C 32
550	C 42	C 52	C 62	C 13	C 23	C 33	C 43	C 53	C 63
650	C 14	C 24	C 34	C 44	C 54	C 64	C 15	C 25	C 35

5.2 Realização dos tratamentos térmicos

Foram realizados tratamentos térmicos variando-se a temperatura e o tempo para os três materiais. As temperaturas escolhidas foram 450° C, 550° C e 650° C. Os tempos utilizados foram de 1min, 3min e 5 min. Para uma maior confiabilidade dos dados obtidos, foram usados 3 corpos de prova para cada par tempo/temperatura. Assim sendo, foram preparados 27 corpos de prova para ensaio de dobramento e seus 27 respectivos pares para estudo do revestimento em cada material. O total de corpos de prova utilizados foi de 162 corpos de prova além daqueles utilizados para medições iniciais (antes dos tratamentos térmicos).

Também foi tomado o devido cuidado para que cada *blank* estivesse associado ao CORPO DE PROVA para teste de dobramento de modo que ambos estivessem equidistantes das bordas da chapa com relação à direção de laminação, para evitar problemas do tipo variação na espessura do revestimento.

Os tratamentos térmicos foram realizados em um banho de sal fundido e foi acrescentado o tempo de 17 segundos em cada tratamento, que é o tempo estimado para o aquecimento do material até a temperatura do banho.

5.3 Teste de dobramento e avaliação do grau de *powdering*

Para realização deste ensaio, os corpos de prova obtidos nas dimensões citadas no item 4.1 (150mm x 75mm) foram limpos usando uma solução álcool etílico e acetona 1:1 e foram coladas fitas Cyclop (tipo duréx) com 20 mm de largura conforme indicado na figura abaixo:

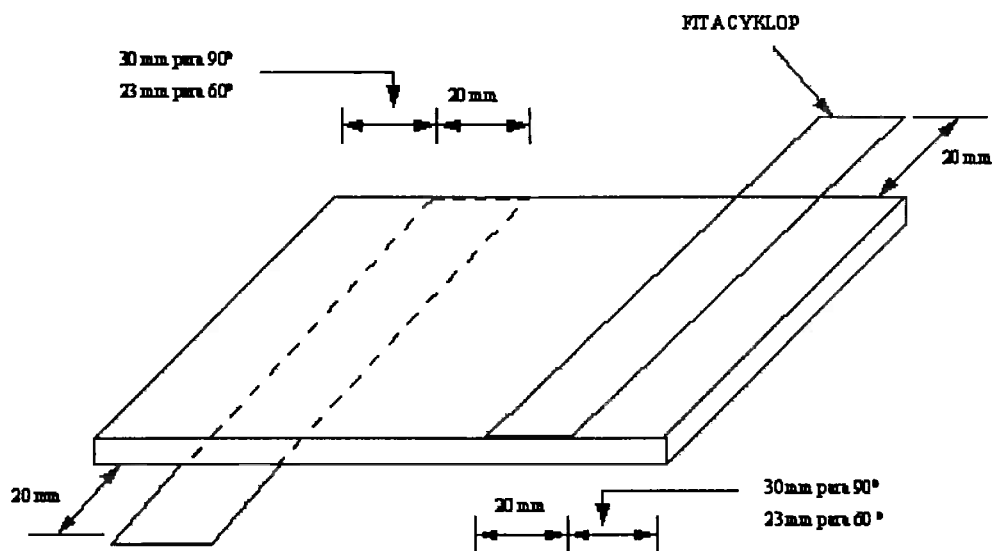


Figura 19 - Padrões para realização do teste de powdering

Após a colagem das fitas, os corpos de prova foram dobrados na máquina de dobramento de modo a se obter um ângulo de 60° na região onde foi colada a fita, tanto na face superior como na face inferior.

Depois disso, as fitas foram retiradas e fez-se a avaliação da quantidade de material aderido na mesma em uma escala de 1 a 4.

Na Figura 20 temos exemplos dos diferentes graus de *powdering* e sua aplicabilidade.

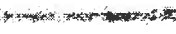
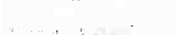
Níveis de Powdering	<i>Grau 1</i>	<i>Grau 2</i>	<i>Grau 3</i>	<i>Grau 4</i>
Máximo				
Mínimo				
Crítérios de Aceitação	Aprovado Para quaisquer espessuras e uso final	Aprovado Para quaisquer espessuras e uso final	Aprovado Se espessura > 1,20 mm Se espessura ≤ 1,20 mm aprovação depende do uso final	Rejeitado Para quaisquer espessuras e uso final
Escala 1:1				

Figura 20 - Critério de aceitação e padrão visual do grau de powdering para o material galvanealed

5.4 Medição do peso e do teor de ferro do revestimento

Estas medições foram realizadas de acordo com norma da General Motors (*Worldwide Engennering Standarts* GMW 4795), seguindo os padrões da norma ISO 1460:1992, conforme descrito abaixo.

5.4.1 Amostras

As amostras devem ser circulares e apresentar diâmetro de 60 mm. Usa-se sempre 3 amostras e calcula-se a média entre elas.

5.4.2 Método

A amostra é decapada até que todo o revestimento se dissolva. A solução contendo o zinco e o ferro do revestimento dissolvido é analisada por métodos instrumentais ou de titulação.

5.4.3 Preparação

Marca-se um dos lados da amostra como “face superior”, e limpa-se com acetona para remover impurezas que possam interferir durante o processo de decapagem. Pesa-se a amostra em uma balança analítica com precisão de 0,0001g.

Obtém-se a solução de decapagem dissolvendo 3,5 g de hexametenotetramina em 500 ml de ácido clorídrico concentrado ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$). Dilua esta solução em 1000 ml de água destilada.

Obtém-se a solução preventiva adicionando-se 130 ml de ácido sulfúrico (1,84 g/ml) em aproximadamente 400 ml de água destilada. Enquanto se agita, adiciona-se 130 ml de ácido fosfórico (1,71 g/ml). Dilui-se para 1 litro.

5.4.4 Procedimento

A “face inferior” deve ser coberta usando uma fita de vinil 3M ou similar. Transfere-se 50 ml da solução de decapagem para um béquer de 400 ml. Adiciona-se a este solução 0,5 ml do inibidor Siderol ID 17.

Transfere-se a amostra do material revestido para o béquer que contém a solução de decapagem e o inibidor. Espera-se até que todo revestimento seja removido. O final da decapagem é caracterizado quando a evolução do hidrogênio é cessada (aproximadamente 8 a 11 minutos).

Transfere-se a solução obtida para um erlenmeyer de 500 ml contendo 50 ml da solução preventiva. Pega-se a amostra e faz-se a pesagem novamente.

Adiciona-se ao erlenmeyer que contém a solução decapada 4 ou 5 gotas do indicador de ácido difenilaminosulfônico e titula-se com a solução de dicromato de potássio 0,1 N. O ponto final é quando a solução adquire uma coloração violeta. Anota-se o valor obtido em ml.

Cobre-se a “face superior” e repete-se o procedimento para a “face inferior”.

5.4.5 Cálculos

Usa-se a fórmula abaixo para obtenção do teor de ferro:

$$\%Fe = \frac{(A \times B \times 0,05585)}{M} \times 100$$

Onde:

A: ml da solução de dicromato de potássio usada na titulação

B: Normalidade da solução de dicromato de potássio

M: massa do revestimento em gramas ($m_1 - m_2$)

M_1 : peso inicial da amostra antes da decapagem

M_2 : peso final da amostra depois de decapada

5.5 Ensaio de corrosão em banho salino

Para realização deste ensaio, foi preparada uma solução 3,5% de NaCl Nove corpos de prova do material A, cada um com um diferente tratamento térmico, foram submergidos nesta solução, após o ensaio de dobramento, para estudo de seu comportamento.

Para proteger as regiões onde o aço teria contato direto com o banho (superfícies ao longo da espessura do material) foi feito um recobrimento das mesmas utilizando-se parafina industrial. Derreteu-se cerca de 1 kg da mesma em recipiente apropriado e então realizou-se a imersão das bordas de cada corpo de prova.

6. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos podem ser vistos nas tabelas e gráficos abaixo.

6.1 Grau de powdering

Tabela 9 - Resultados do Grau de powdering Material A

Material A

Grau de powdering

Temperatura (C)	face	1 min.			3 min.			5 min.		
450	superior	1	1	1	1	2	2	2	2	2
	inferior	1	1	1	1	2	2	2	3	2
média		1			2			2		
550	superior	1	2	1	3	3	3	4	4	4
	inferior	2	2	1	3	3	2	3	4	4
média		2			3			4		
650	superior	4	4	3	4	4	4	4	4	4
	inferior	3	4	3	3	4	3	4	4	4
média		4			4			4		

Tabela 10 - Resultados do Grau de powdering Material B

Material B

Grau de powdering

Temperatura (C)	face	1 min.			3 min.			5 min.		
450	superior	1	1	1	1	1	2	2	2	2
	inferior	1	1	1	2	1	1	2	2	2
média		1			1			2		
550	superior	2	2	2	2	3	3	3	3	3
	inferior	1	2	1	2	3	3	3	3	3
média		2			3			3		
650	superior	3	2	3	4	4	4	4	4	4
	inferior	3	3	3	4	3	4	4	4	4
média		3			4			4		

Tabela 11 - Resultados do Grau de powdering Material C

Material C										
Grau de powdering										
Temperatura (°C)	face	1 min.			3 min.			5 min.		
450	superior	1	1	1	3	3	3	4	4	4
	inferior	1	1	1	4	3	3	4	4	4
média		1			3			4		
550	superior	3	4	4	4	4	4	4	4	4
	inferior	3	4	4	4	4	4	4	4	4
média		4			4			4		
650	superior	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	inferior	4	4	4	4	4	4	4	4	4
média		4			4			4		

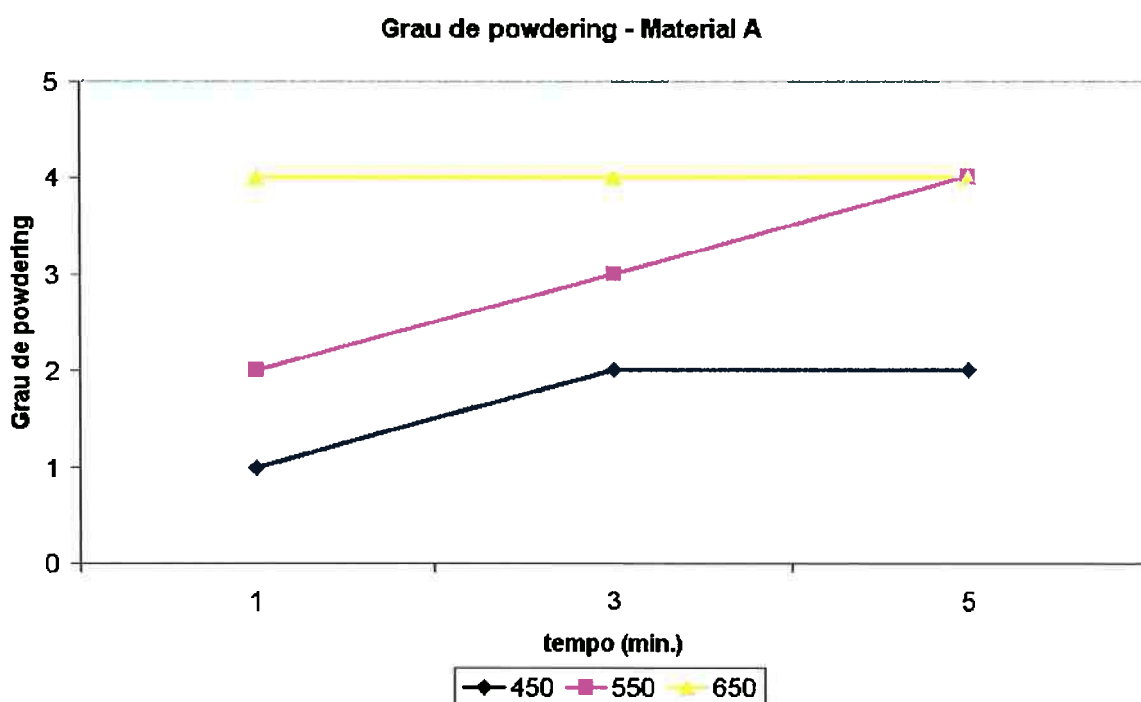


Figura 21 - Gráfico: Grau de Powdering x Tempo - Material A

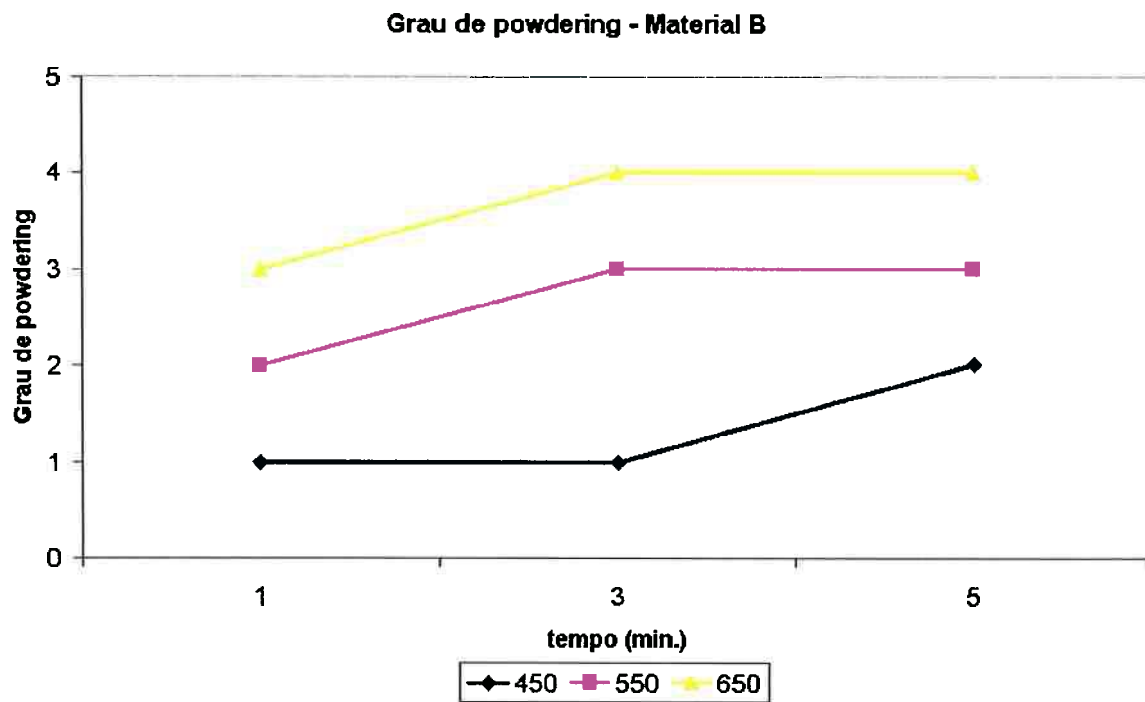


Figura 22 - Grau de Powdering x Tempo - Material B

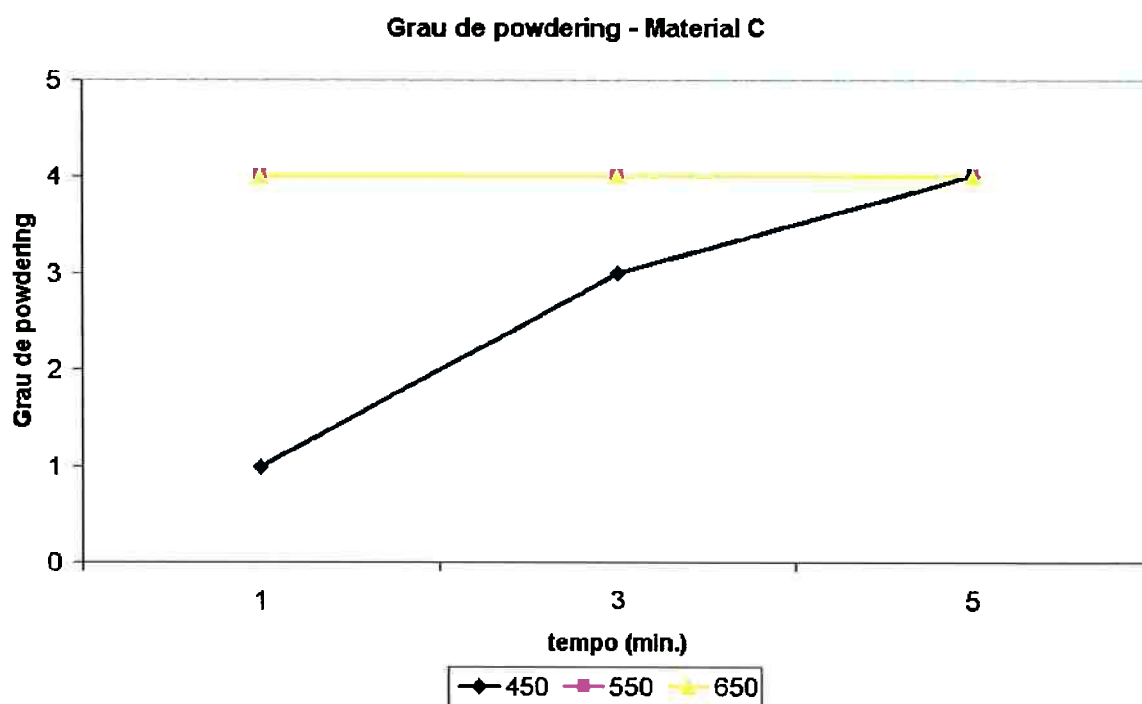


Figura 23 - Grau de Powdering x Tempo - Material C

Nota-se nos gráficos e tabelas acima que o grau de *powdering* aumenta quanto maior a temperatura do tratamento térmico e quanto maior a duração do mesmo.

Dos corpos de prova tratados a temperatura de 650°C, nenhum deles apresentou propriedades de aderência do revestimento aceitável, mostrando que essa temperatura é inviável para a realização do tratamento de *galvannealing*.

Além disso, os materiais A e B apresentaram comportamentos similares sendo que o material B apresentou uma discreta superioridade. Uma provável explicação para isso seria a diferença na composição química deles.

No caso do material C apenas os corpos de prova que foram tratados por 1 minuto a 450° C se mostraram com boa propriedade de *powdering*, sendo que neste caso pôde-se perceber que não ocorreu a formação do revestimento *galvannealed* devido a não mudança da coloração do revestimento.

6.2 Teor de ferro no revestimento

Tabela 12 – Teor de ferro do revestimento Material A

Material A

% Fe no revest.

Temperatura (°C)	face	1 min.			3 min.			5 min.		
450	superior	9,09	9,46	7,78	12,34	12,41	11,78	12,21	12,06	11,12
	inferior	11,01	10,21	8,94	12,66	12,45	12,18	13,03	13,19	12,05
média		9,42			12,30			12,28		
550	superior	15,02	14,77	7,31	18,16	18,06	18,24	19,41	20,02	19,84
	inferior	16,88	17,22	17,02	18,72	18,48	18,62	19,68	19,54	19,35
média		14,70			18,38			19,64		
650	superior	17,40	17,64	17,91	23,61	23,66	23,87	23,93	21,01	24,54
	inferior	25,03	25,33	26,01	28,03	28,33	26,32	28,61	29,81	29,60
média		21,55			25,64			26,25		

Tabela 13 - Teor de ferro do revestimento Material B

Material B

% Fe no revest.

<i>Temperatura (C)</i>	<i>face</i>	1 min.			3 min.			5 min.		
450	superior	2,24	3,13	3,16	5,07	7,35	7,74	10,56	10,27	9,91
	inferior	2,68	3,15	3,84	5,89	8,58	9,05	11,50	11,18	10,21
média		3,03			7,28			10,61		
550	superior	12,47	12,32	11,38	14,98	14,72	14,79	15,82	16,03	15,55
	inferior	13,32	12,89	12,41	16,20	16,50	15,67	17,17	16,11	17,67
média		12,47			15,48			16,39		
650	superior	17,93	17,69	17,37	21,73	21,02	19,31	20,83	20,43	20,93
	inferior	16,01	16,70	16,32	19,43	19,36	20,36	22,36	22,13	21,80
média		17,00			20,20			21,41		

Tabela 14 - Teor de ferro do revestimento Material C

Material C

% Fe no revest.

<i>Temperatura (C)</i>	<i>face</i>	1 min.			3 min.			5 min.		
450	superior	1,71	2,26	2,11	9,85	9,64	9,57	9,21	9,63	9,66
	inferior	1,63	2,79	3,37	11,55	11,38	12,19	9,07	10,68	10,54
média		2,31			10,70			9,80		
550	superior	12,09	12,26	12,61	14,77	15,53	15,15	14,46	9,12	9,43
	inferior	14,09	14,36	15,11	14,88	16,56	16,84	17,34	9,80	17,80
média		13,42			15,62			12,99		
650	superior	19,53	19,80	18,61	20,16	19,70	20,93	13,03	14,08	23,37
	inferior	19,55	21,64	21,53	24,26	24,45	23,70	12,22	13,11	36,46
média		20,11			22,20			18,71		

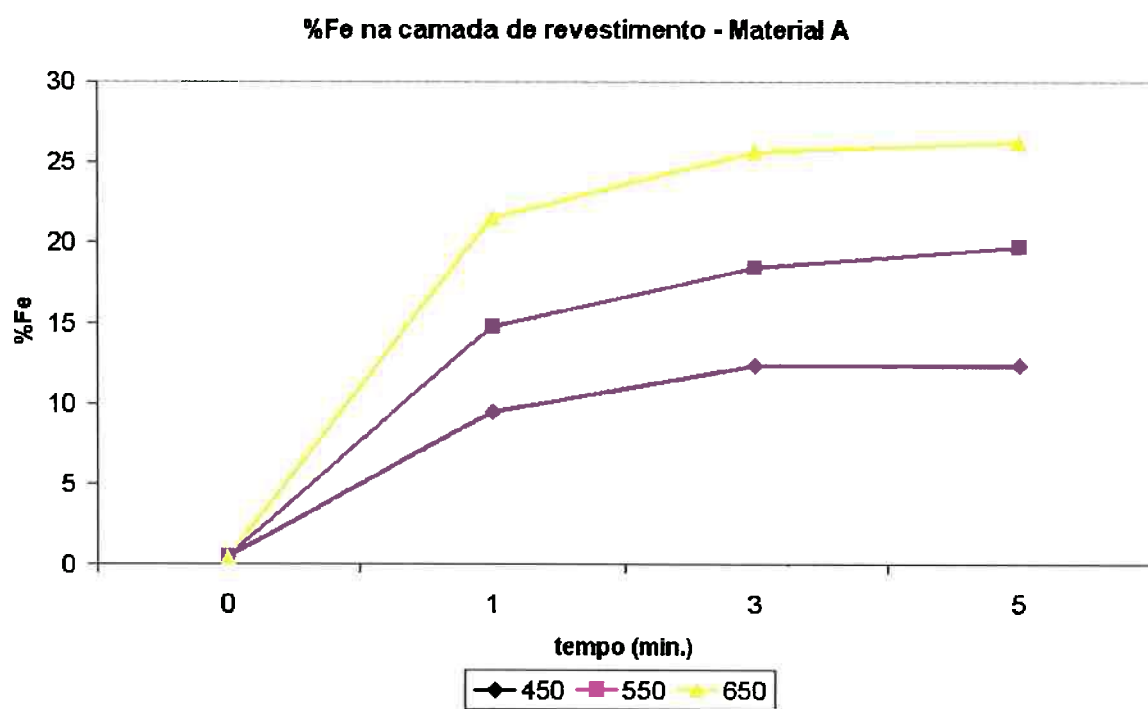


Figura 24 - Gráfico: %Fe no revestimento x tempo - Material A

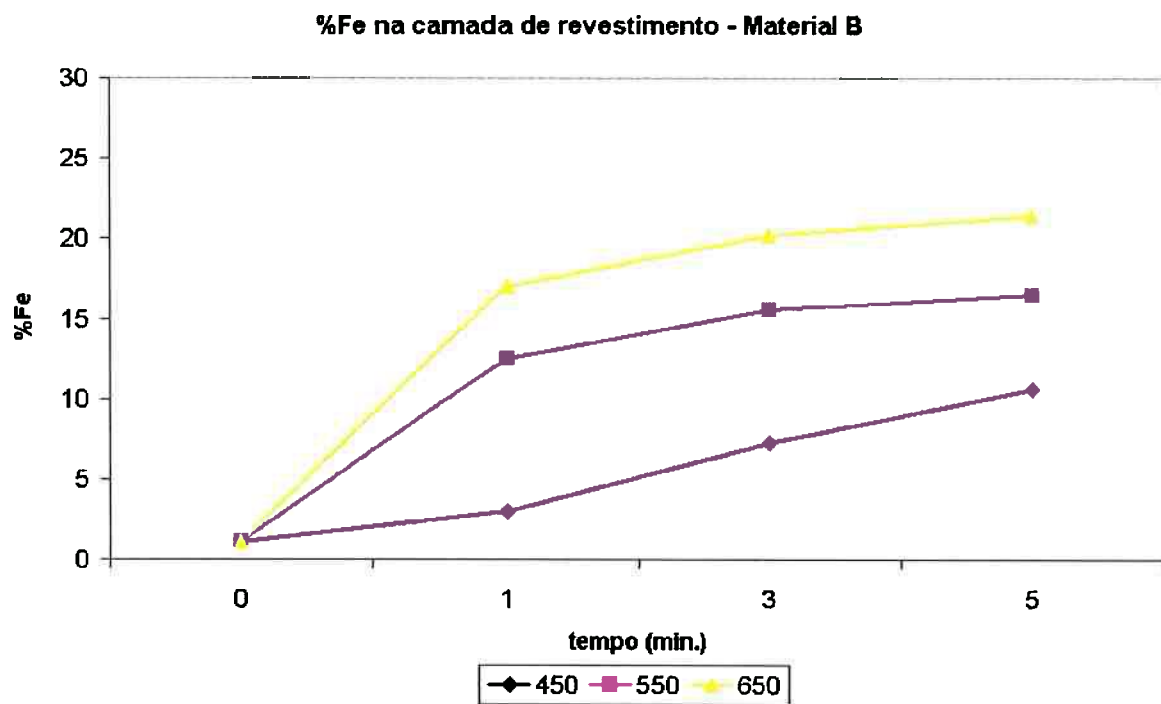


Figura 25 - Gráfico: %Fe no revestimento x tempo - Material B

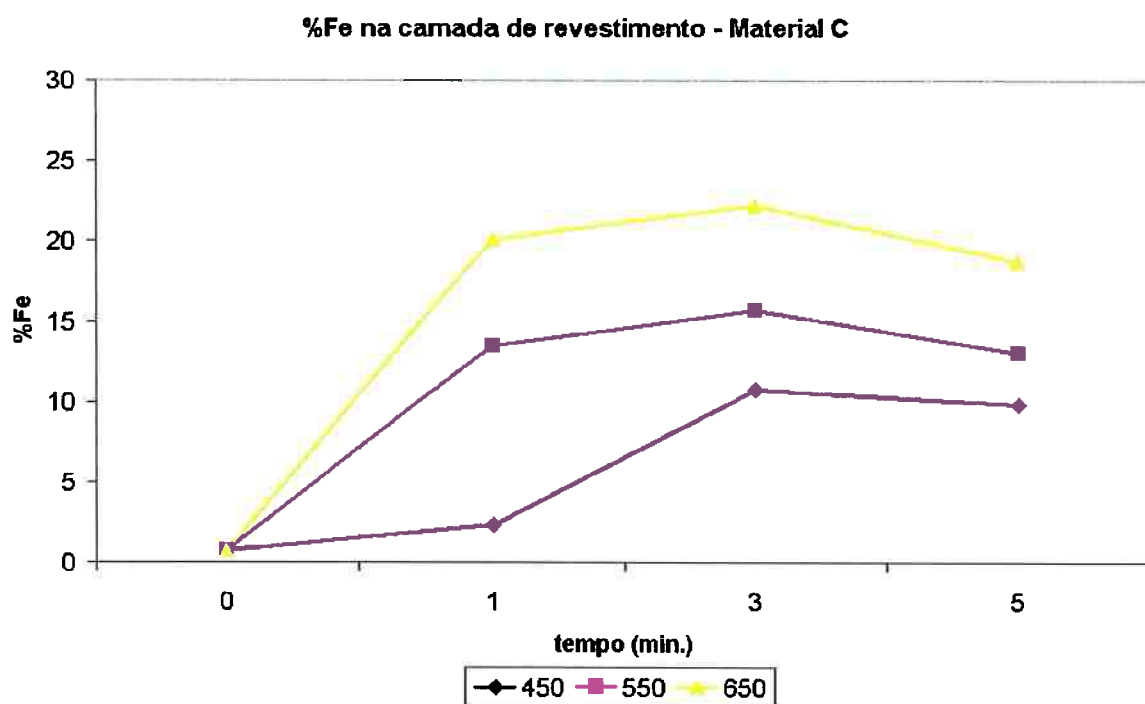


Figura 26 - Gráfico: %Fe no revestimento x tempo - Material C

Com relação ao teor de ferro do revestimento, nota-se uma rápida evolução no início do tratamento e depois uma tendência à estabilização do mesmo. Observa-se que os patamares são sempre diferentes para cada temperatura, isso porque para cada temperatura, espera-se uma diferente situação de equilíbrio (vide diagrama de fases Fe-Zn na Figura 14)

6.3 Peso do revestimento

Tabela 15 - Peso do revestimento Material A

Material A

Peso do revestimento (g/m^2)

Temperatura (C)	face	1 min.			3 min.			5 min.		
450	superior	73,63	70,01	65,04	65,13	62,52	61,81	66,01	65,99	62,22
	inferior	51,59	53,19	54,61	63,02	63,79	62,46	59,79	59,23	60,83
	média	61,35			63,12			62,35		
550	superior	79,56	78,90	80,77	76,53	76,12	73,39	76,21	74,87	73,10
	inferior	56,65	57,66	54,81	64,09	64,92	67,17	65,99	68,63	68,74
	média	68,06			70,37			71,24		
650	superior	88,33	88,98	87,11	72,06	76,80	73,19	76,06	78,79	73,19
	inferior	60,56	61,04	60,24	86,01	66,58	68,27	67,73	66,28	68,27
	média	74,38			73,82			71,72		

Tabela 16 - Peso do revestimento Material B

Material B

Peso do revestimento (g/m^2)

Temperatura (C)	face	1 min.			3 min.			5 min.		
450	superior	97,16	93,75	88,53	98,73	99,73	104,36	102,34	101,69	104,00
	inferior	68,03	69,81	75,73	69,07	74,84	73,48	78,46	77,39	73,04
	média	82,17			86,70			89,49		
550	superior	93,21	91,23	98,87	99,64	102,99	102,52	103,17	105,33	115,59
	inferior	102,07	99,41	104,24	95,41	91,64	94,31	94,64	92,68	84,95
	média	98,17			97,75			99,39		
650	superior	88,98	91,11	91,82	89,93	91,59	100,27	111,26	111,08	105,90
	inferior	103,85	97,63	94,13	104,44	99,59	97,10	88,27	87,05	89,27
	média	94,59			97,15			98,81		

Tabela 17 - Peso do revestimento Material C

Material C

Peso do revestimento (g/m^2)

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	face	1 min.			3 min.			5 min.		
450	superior	140,59	110,67	118,25	121,96	137,54	135,44	140,47	118,84	125,99
	inferior	180,12	95,08	89,10	90,64	91,67	86,87	160,47	104,74	102,70
	média		122,30		110,69			125,44		
550	superior	136,86	147,82	143,70	142,52	128,68	136,15	140,77	142,67	148,24
	inferior	98,87	96,98	91,82	146,43	116,53	108,62	103,05	102,37	95,97
	média		119,34		129,82			122,18		
650	superior	77,36	79,26	84,03	90,46	95,97	95,38	78,76	80,59	87,82
	inferior	78,58	71,73	67,82	66,87	67,70	69,84	70,37	72,24	67,94
	média		76,46		81,04			76,29		

Peso do revestimento - Material A

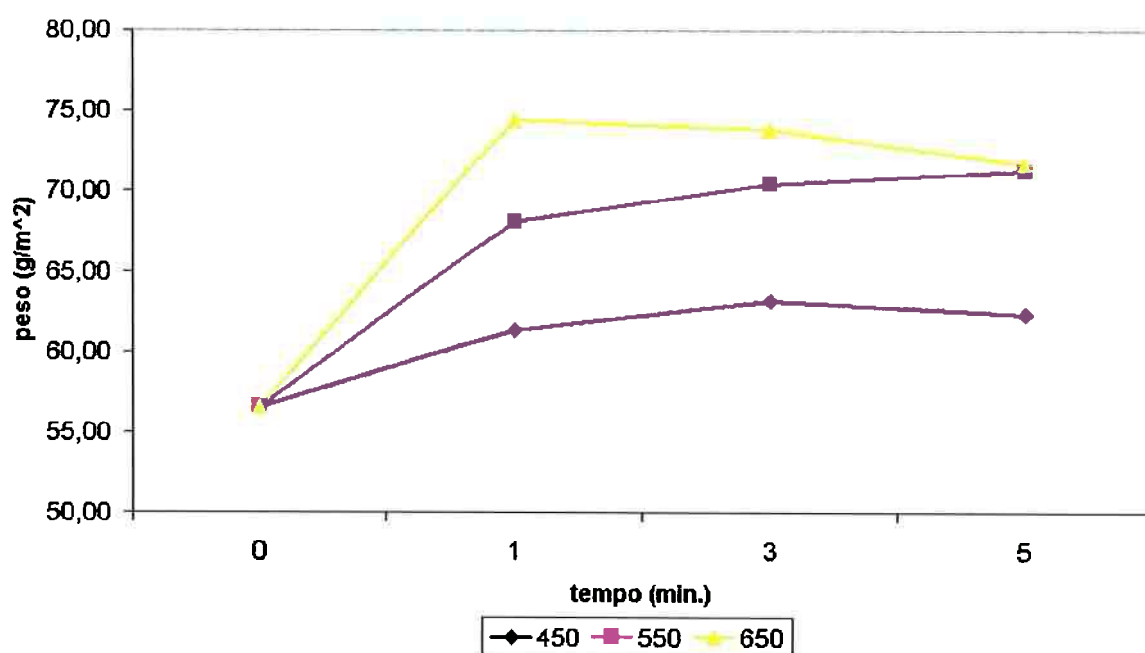


Figura 27 - Peso do revest. x tempo - Material A

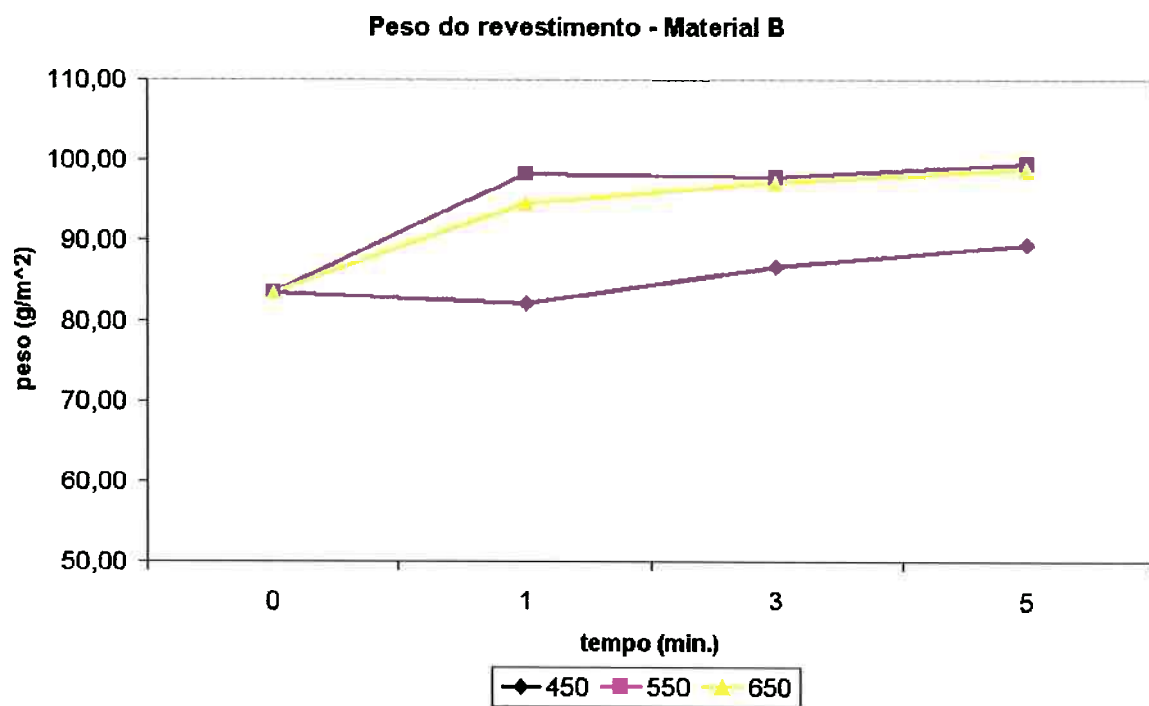


Figura 28 - Peso do revestimento x tempo - Material B

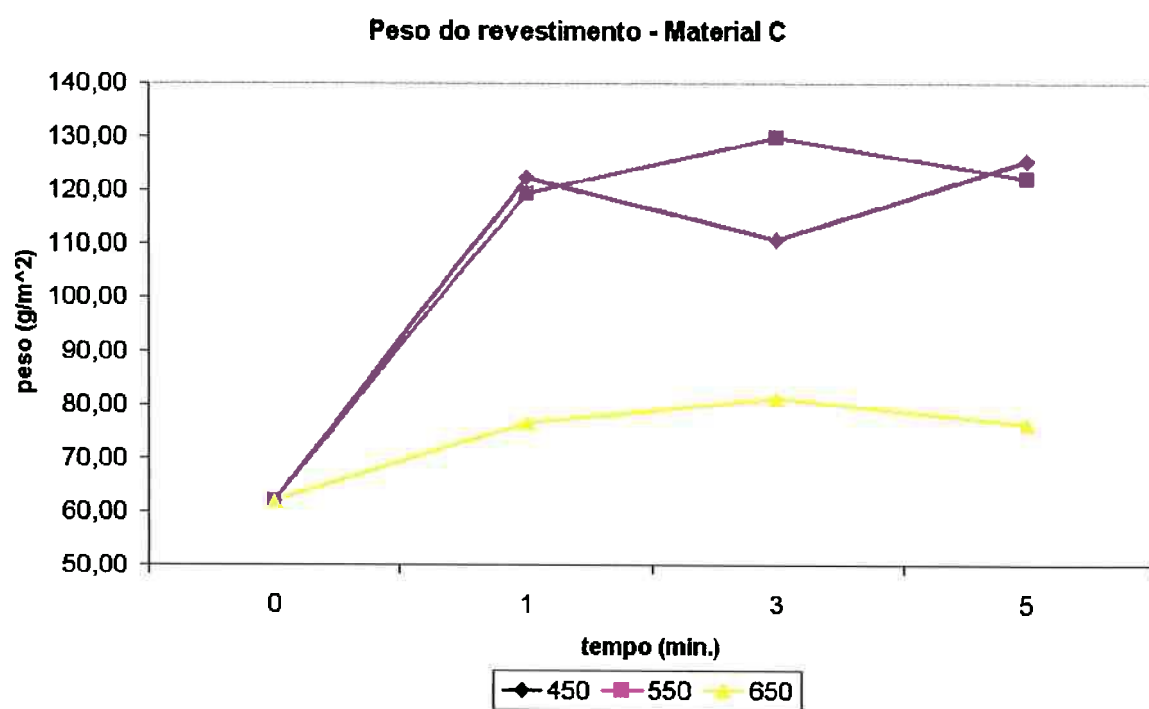


Figura 29 - Peso do revestimento x tempo - Material C

O peso do revestimento deve ser obtido para realização do cálculo do %Fe do mesmo. Nota-se que ocorre um discreto aumento dessa variável em função do aumento da temperatura e do tempo de tratamento. No entanto, é interessante observar que nos tratamentos a 650°C, principalmente no caso do material C, ocorre uma queda neste número. Isso pode ser explicado pelo fato de que a temperatura de fusão do zinco é muito baixo (419°C) e pode ter ocorrido fusão do mesmo durante o tratamento.

De uma maneira geral, nota-se que tanto o teor de Ferro do revestimento como o grau de *powdering* dos materiais aumentam com o aumento da temperatura e do tempo durante o tratamento térmico. No caso do peso do revestimento, ocorre um aumento rápido nos tratamentos de 1 minuto e depois nota-se uma certa tendência deste valor se estabilizar, principalmente nas temperaturas mais altas (550° C e 650° C). A partir disso, conclui-se que ocorre difusão entre o ferro e o zinco e a formação de ligas do sistema Zn-Fe com diferentes propriedades, que alteram as características do produto obtido.

Percebe-se também que o material C apresentou grau de *powdering* maior do que os outros materiais quando submetidos ao mesmo tratamento térmico devido à sua espessura, que é bem maior que a dos materiais A e B.

Outro ponto importante de se ressaltar foi a observação da não-ocorrência da transformação do material com revestimento de zinco puro em material *galvannealed* para os tratamentos térmicos de 450° C e 1 minuto. Essa transformação é perceptível a olho nu pela mudança da coloração do revestimento que anteriormente é prateada (cor do zinco) e após o tratamento torna-se acinzentado, com diferentes tonalidades sempre sendo mais escuro quanto maior o tempo ou a temperatura do tratamento.

Relaciona-se a seguir o grau de *powdering* com a %Fe contida no revestimento para os três materiais, independentemente do tratamento térmico realizado:

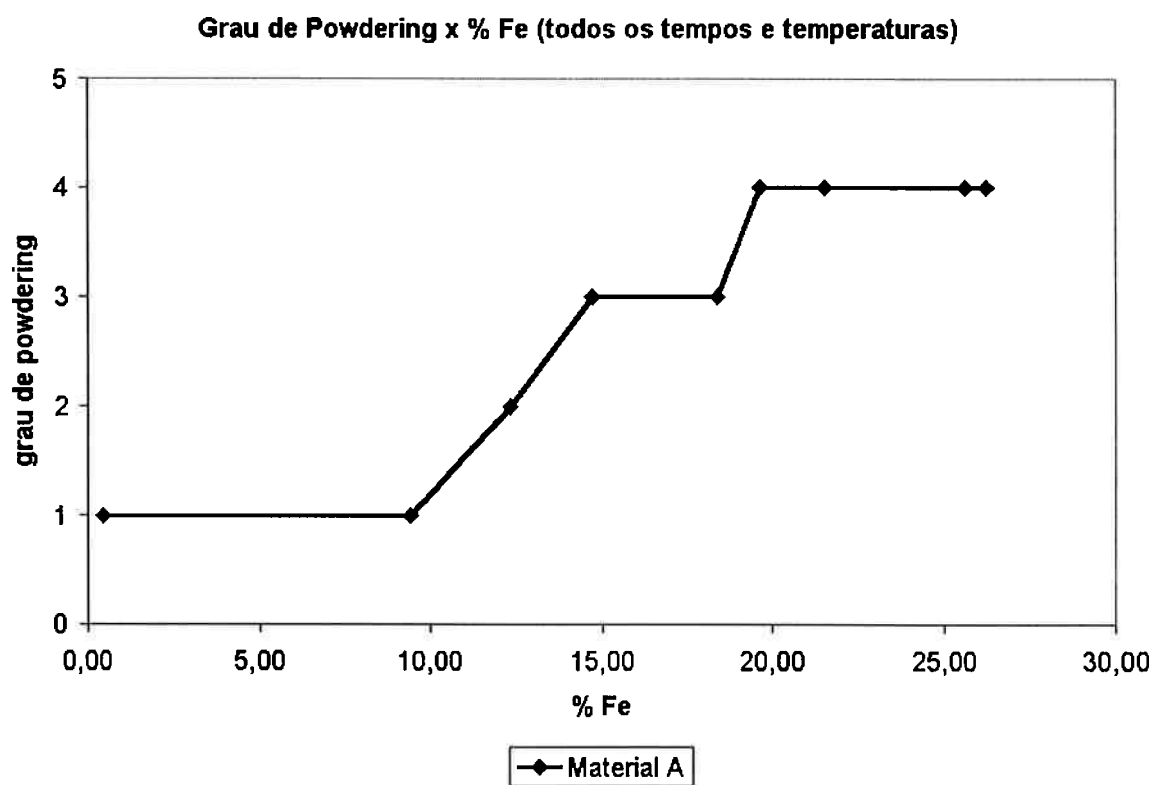


Figura 30 - Gráfico: Grau de powdering x %Fe - Material A

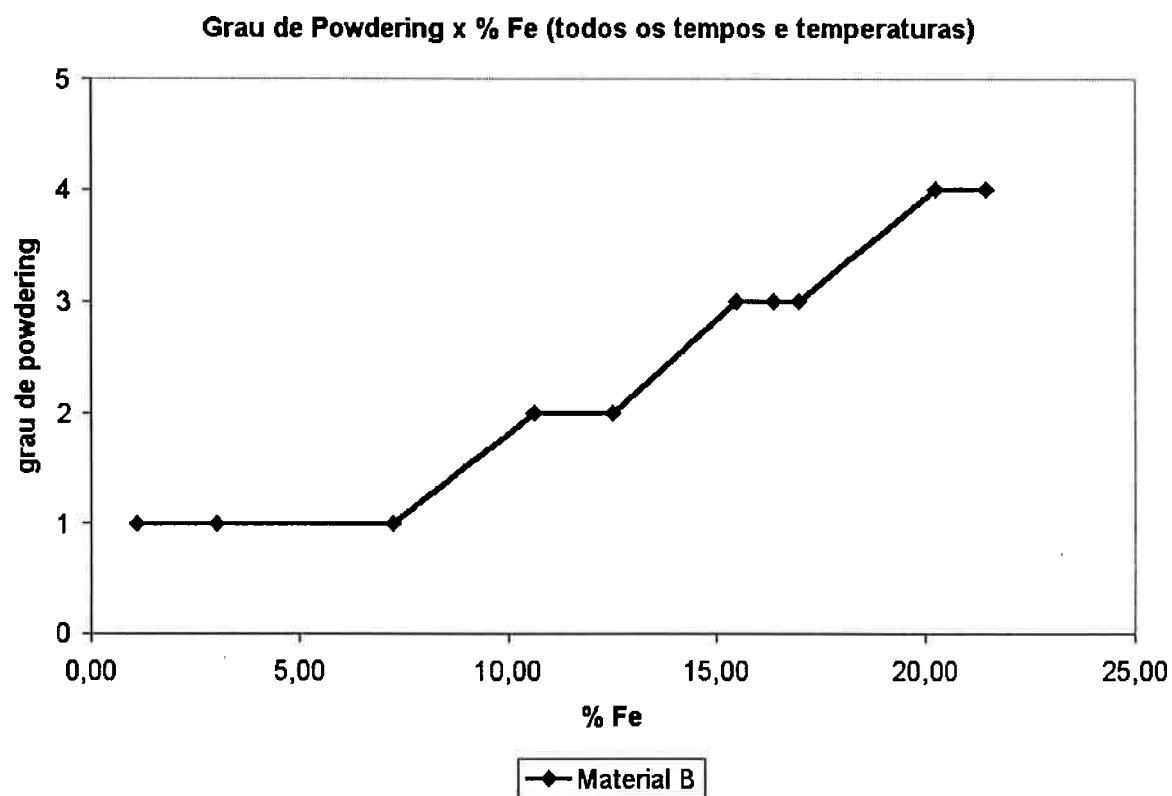


Figura 31 - Gráfico: Grau de powdering x %Fe - Material B

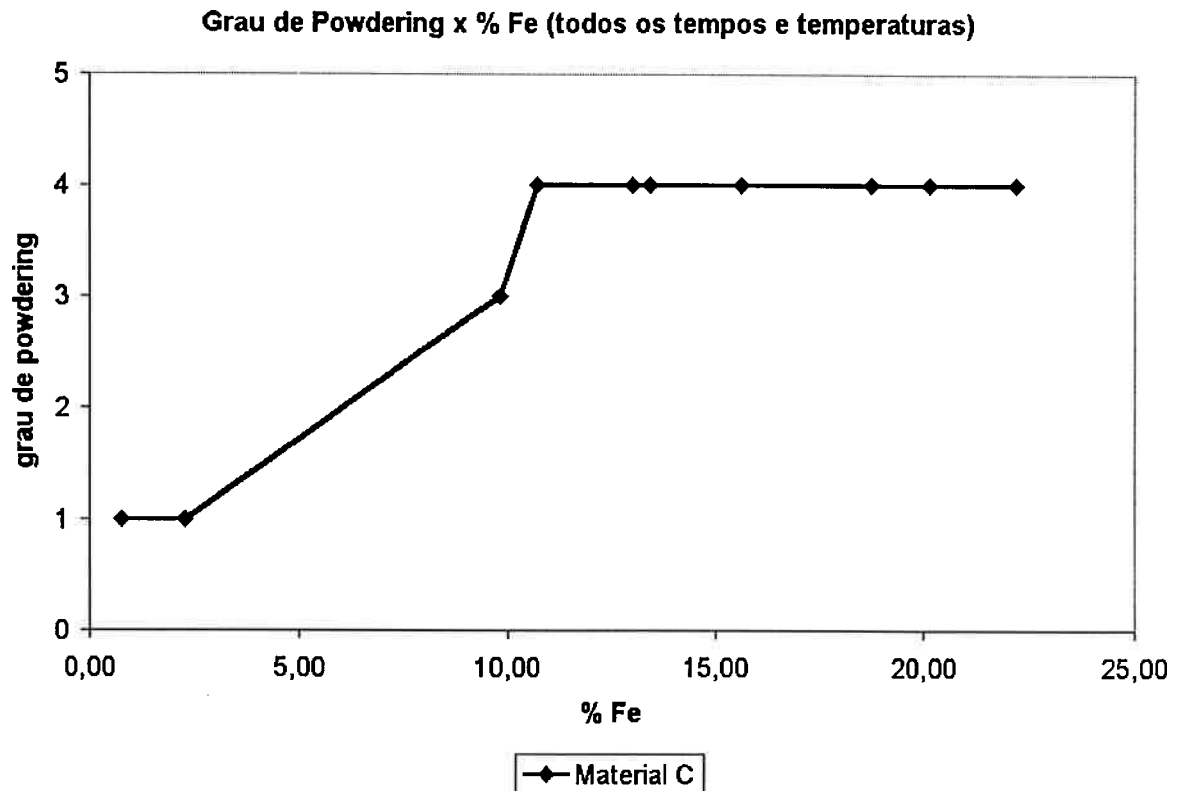


Figura 32 - Gráfico: Grau de powdering x %Fe - Material C

A partir do levantamento destas curvas, fica constatado que existe uma relação significativa entre o grau de *powdering* e o teor de ferro no revestimento de modo que aumenta-se o grau de *powdering* com o aumento do teor de ferro. Para os materiais A e B, atinge-se o valor crítico de *powdering* para valores de % Fe em torno de 20%. No entanto, para o material C, nenhum corpo de prova analisado poderia ser utilizado em processo de estampagem, exceto pelo tratado a 450°C por 1 minuto que não apresentou transformação metalúrgica no revestimento.

Vale salientar que o peso do revestimento também é uma variável importante para análise do grau de *powdering* do material sendo que estas variáveis também apresentam correlação. No entanto, não se deve reduzir o peso do revestimento para valores abaixo do limite inferior especificado pelo cliente, sendo assim, a melhor prática é controlar o teor de ferro do revestimento. Isso pode ser feito não só modificando as variáveis do tratamento térmico mas também através do controle do teor de alumínio no banho de zinco.

6.4 Análise metalográfica

Foram selecionados 3 corpos de prova do material B que apresentaram resultados distintos com relação às propriedades verificadas para realização de análise metalográfica em Microscópio Óptico.

Os Corpos de prova utilizados foram o B1 21, B2 22, B3 23 (vide Tabela 8).

Os materiais foram lixados e atacados com a seguinte solução, conforme padrão CSN:

- 5 ml de Picral 4%
- 5 ml de Nital 2%
- 30 ml de álcool etílico

As metalografias obtidas estão a seguir.



Figura 33 - Metalografia do CORPO DE PROVA B1 21 – ampliado 500 vezes



Figura 34 - Metalografia do CORPO DE PROVA B2 22 – ampliado 500 vezes



Figura 35 - Metalografia do CORPO DE PROVA B3 23 - ampliado 500 vezes

O corpo de prova B1 21 recebeu tratamento térmico à 450°C por 1 minuto, o corpo de prova B2 22 recebeu tratamento térmico à 550°C por 3 minutos e o corpo de prova B3 23 à 650°C por 5 minutos.

Pode-se notar um aumento na espessura do revestimento do corpo de prova B2 22 com relação ao B1 21. Para o B3 23, percebe-se que o revestimento não apresenta uma boa aderência para com o substrato, justificando o aumento do grau de *powdering* deste material. Isso porque provavelmente deve ter ocorrido a formação da fase gama, imperceptível nesse tipo de análise, que possui baixas propriedades mecânicas e faz com que o revestimento perca um pouco de sua aderência.

6.5 Ensaio de corrosão em banho salino

Os Corpos de prova do material A que foram seleccionados para imersão em banho salino (um em cada tratamento térmico diferente) foram observados após 18 dias e nenhum sinal de ataque corrosivo foi observado.

7. Conclusão

Neste trabalho, observou-se que existe uma relação entre o teor de ferro no revestimento de ligas do sistemas Zn-Fe (*Galvannealed*) e o grau de *powdering* para aços do tipo IF (*Interstitial Free*), para os três materiais analisados. Sendo que o teor de ferro do revestimento aumenta conforme aumenta-se o tempo e a temperatura do tratamento térmico, comprovando a ocorrência do fenômeno de difusão do ferro do substrato de aço para o zinco do revestimento.

Percebe-se também uma relação entre o grau de *powdering* e a espessura do material, de modo que quanto maior for esta, maior a tendência ao desprendimento de partículas do revestimento do aço durante o dobramento.

Nota-se que no materiais com espessura 0,75 mm, para teores de ferro abaixo de aproximadamente 15%, o material pode ser utilizado para quaisquer aplicações dentro da indústria automobilística. A partir deste valor, aumenta-se o grau de *powdering*, impossibilitando o seu uso. Para o material com espessura de 1,75 mm, apenas aquele que foi tratado por 1 minuto a 450° C se mostrou com boa propriedade de *powdering*, sendo que neste caso pôde-se perceber que não ocorreu a formação do revestimento *galvannealed* devido a não mudança da coloração do revestimento.

Apesar deste material ser utilizado em 100% das suas aplicações na indústria automobilística após processo de pintura, pudemos notar que não ocorreram ataques corrosivos quando imersos em solução de NaCl 3,5% sem nenhum tipo de proteção extra, mostrando que suas propriedades protetivas se mantêm após a realização de tratamentos térmicos dessas condições.

Deste modo, vemos que os tratamentos mais adequados e que proporcionam materiais com melhores propriedades para uso na indústria automobilística (soldabilidade, pintabilidade, proteção contra corrosão, conformabilidade e grau de *powdering*) são aqueles realizados a baixas temperaturas num longo intervalo de tempo.

8. Referências Bibliográficas

- (1) Horvick, Ernest W. *The Use of Zinc in Corrosion service*; Metals Handbook, 8th Edição, Vol. 1
- (2) Ohrman, Paul D. *Precoated Steel Sheet*; Metals Handbook, 9^a Edição, Vol. 1
- (3) *Precoated Steel Sheet*, Metals Handbook Desk Edition, pp 4.26 e 4.27
- (4) Fernandes, José Neves; Andrade, Sérgio Leite de; Cançado, Renato Luis Lucena; *Aços Galvanizados: tecnologia e aplicações*; Revista Metalurgia e Materiais – Março 2002
- (5) Leonard, R.W. *Precoated Steel Sheet*; Metals Handbook, 10^a. Edição, Vol. 1
- (6) *Corrosion in the Automotive Industry*, Metals Handbook, 9^a edição, Vol. 13
- (7) Carvalho, José Eduardo R. “*Galvannealed*”; *Características do Produto, Vantagens e Aplicações*, Relatório SGPD-006/92 da Companhia Siderúrgica Nacional, Fevereiro de 1992.
- (8) Low Jr., J. R. *Embrittlement of Steels*, Metals Handbook, 9^a Edição, Vol.1
- (9) Carvalho, José Eduardo R. *Curso Básico de Zincagem por Imersão à Quente*, Programa de treinamento em tecnologia de zincagem por imersão a quente – GALVASUD, Dezembro de 1999.
- (10) Coburn, Seymour K. *Corrosion in Seawater* Metals handbook, 9^a Edição, Vol. 1
- (11) Larcher, Nilton V. *Estudo do Revestimento de Galvannealed em Substratos de Aços baixo Carbono Refosforados com Teores Variados de Manganês*; Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC/RJ, Maio de 2000.
- (12) Site da internet: http://cyberbuzz.gatech.edu/asm_tms/phase_diagrams/; consultado no dia 28 de novembro de 2002.