

ADRIANA KANASHIRO DA COSTA

**EFEITOS DE TRATAMENTO TÉRMICO DE AÇO GALVANIZADO
(Zn-Al) A QUENTE**

São Paulo
2010

ADRIANA KANASHIRO DA COSTA

i

**EFEITOS DE TRATAMENTO TÉRMICO DE AÇO GALVANIZADO
(Zn-Al) A QUENTE**

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

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Neusa Alonso
Falleiros

São Paulo
2010

RESUMO

O foco deste trabalho foram os revestimento conhecidos industrialmente por *Galvannealed*.

Este trabalho buscou compreender os mecanismos de transformação do zinco líquido em fases Fe-Zn, durante o tratamento térmico integrante do processo *Galvanneling*. Em outras palavras, objetivou-se verificar como o revestimento passava de uma camada de zinco líquido sobre o substrato de aço para um revestimento multi-camadas, formado por diversas fases Fe-Zn (fases intermetálicas).

As amostras utilizadas eram compostas por aço IF (*Interstitial Free*) recoberto por um revestimento de zinco contendo 0,115% em massa de Al.

Os equipamentos empregados foram: dispositivo de tratamento térmico (Gleeble 3500), MEV, microscópio ótico, e células eletroquímicas. A metodologia aplicada consistia em recriar em escala laboratorial tratamentos térmicos de diferentes tempos e temperaturas.

Os resultados permitiram a identificação de dois mecanismos de transformação Fe-Zn ocorrendo simultaneamente durante a etapa de recozimento. Estes mecanismos são: desenvolvimento arborescente e crescimento epitaxial. Também foi possível determinar constantes físicas para descrever os dois mecanismos, usando leis de difusão ou dissolução de acordo com os fundamentos teóricos apresentados.

ABSTRACT

This work was focus on the zinc coating known as Galvannealed (Galvanized + annealed).

The main objective was to understand the alloying mechanisms during Galvannealing process, in other words, how the zinc coating over the steel strip would become a layered coating with several zinc-iron intermetallic phases.

The samples used in this practical study were Interstitial Free (IF) steel with a 0.115%wt Al coating.

The equipments used included a heat treatment device (Gleebel 3500), scanning electron microscope and electrochemical devices. The main method consisted in recreating heat treatment at laboratory with different times and temperature of annealing.

The results allowed the identification of two alloying mechanisms, occurring simultaneously during heat treatment. These two mechanisms were: outburst mechanism and epitaxic ζ growth. It was also possible to determine the physical constants to describe both mechanisms, using diffusive or dissolution laws for the IF samples.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática de uma linha industrial de revestimento galvannealing.....	6
Figura 2 - Representação esquemática de uma linha industrial de revestimento galvannealing, com ênfase nas temperaturas e divisões da seção GA.....	7
Figura 3 - Corte transversal (MEV) de uma amostra industrial do revestimento GA.....	8
Figura 4 - Diagrama de equilíbrio ternário do sistema Al-Fe-Zn para a temperatura de 450 °C.....	10
Figura 5 - Detalhe do lado rico em Zn do diagrama ternário Fe-Al-Zn a 430 °C.....	12
Figura 6 - Diagrama de fases ternário e localização do caminho de difusão entre Fe e Zn.....	13
Figura 7 - Superfície de uma amostra (sem tratamento térmico), após dissolução de Zn e das fases Fe-Zn.....	14
Figura 8 - Relação esquemática entre os caminhos de difusão no diagrama ternário Fe-Al-Zn (460°C) e a ocorrência da ruptura de inibição através do enriquecimento em Zn dos contornos de grão.....	18
Figura 9 - Esquema do mecanismo de ruptura de inibição por arborescências com precipitação das fases δ e ζ	19
Figura 10 - Detalhe da diferença de composição entre a fase δ da camada de inibição e da estrutura arborescente.....	19
Figura 11 - Evolução do domínio de estabilidade da fase ζ de acordo com a temperatura de recozimento e a composição do banho.....	21
Figura 12 - Estrutura arborescente (contorno vermelho).....	22
Figura 13 - Colônias epitaxiais de ζ precipitadas sobre a camada de inibição.....	25

Figura 14 - Representação esquemática da evolução das fases intermetálicas durante o recocimento GA no qual ζ é estável.....	26
Figura 15 - Representação esquemática do crescimento epitaxial sobre a camada de inibição.	27
Figura 16 - Influencia da competição dos dois mecanismos (arborescência e epitaxial) sobre a espessura do revestimento final.....	29
Figura 17 - Enriquecimento em Fe do revestimento GA leva a precipitação da fase δ a partir dos cristais de ζ . (14).....	31
Figura 18 - Ciclo térmico imposto para as amostras utilizadas neste trabalho.	32
Figura 19 - Equipamento utilizado para tratamentos térmicos: Gleeble 3500.	36
Figura 20 - Configuração do equipamento Gleeble para posicionamento da amostra.	36
Figura 21 - Esquema da montagem do corpo-de-prova para tratamento térmico.	38
Figura 22 - Esquema da posição dos termopares soldados ao lado não-revestido para determinação da zona homogênea. Traduzido de (14).	38
Figura 23 - Representação das reações que ocorrem durante a análise eletroquímica.....	41
Figura 24 - Representação esquemática das etapas de caracterização das amostras de acordo com o tratamento térmico imposto.....	42
Figura 25 - Estado da camada de inibição após a dissolução de Zn e de fases Fe-Zn.	44
Figura 26 - Estado da camada de inibição após dissolução das camadas de Zn e Fe-Zn.....	45
Figura 27 - Estado da camada de inibição após dissolução das camadas de Zn e Fe-Zn.....	46
Figura 28 - Fases intermetálicas Fe-Zn são visíveis na superfície do revestimento após dissolução do zinco metálico.....	48

Figura 29 - Camada de fases intermetálicas visíveis após dissolução de zinco.....	49
Figura 30 - Microscopia ótica da superfície de uma amostra apresentando zinco residual segregado.	50
Figura 31 - Curvas eletroquímicas para duas amostras submetidas à mesma temperatura de tratamento térmico, mas durante tempos diferentes. ...	51
Figura 32 - Microscopia ótica de amostra com “poça” de zinco residual após tratamento térmico a baixa temperatura.....	52
Figura 33 - Aspecto da superfície do revestimento (microscopia ótica) após tratamento térmico.....	60
Figura 34 - Aspecto da camada de intermetálicos Fe-Zn antes do tratamento térmico (após dissolução do zinco residual).....	62
Figura 35 - Cristais epitaxiais e rastro deixado na camada de inibição após tratamento térmico.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química média dos revestimentos galvanizados industriais	2
Tabela 2 - Comparativo das propriedades dos revestimentos galvanizados industriais	3
Tabela 3 - Propriedades cristalográficas das principais fases intermetálicas do sistema ternário Fe-Al-Zn	11
Tabela 4 - Propriedades da amostra utilizadas: substrato e revestimento.	34
Tabela 5 Estudo da ruptura de inibição: valores para modelagem física segundo eq. (12)	57

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica.....	5
2.1	O processo industrial de <i>galvannealing</i>	5
2.1.1	Características do revestimento Galvannealing.....	8
2.1.2	Principais reações durante a formação do revestimento	9
2.2	Princípios termodinâmicos.....	9
2.2.1	Diagrama de fases ternário.....	10
2.2.2	Camada de inibição	12
2.2.3	Influencia do alumínio	15
2.3	Análise cinética do processo Galvannealing	16
2.3.1	Ruptura da camada de inibição	16
2.3.2	Consumo de zinco através do mecanismo de arborescência	20
2.3.2.1	Abaixo da temperatura crítica.....	22
2.3.2.2	Acima da temperatura critica.....	23
2.3.3	Fases epitaxiais e consumo de zinco	24
2.3.4	Fase evanescente.....	29
2.3.5	Enriquecimento do revestimento em ferro	30
3	Objetivos	32
4	Materiais e métodos.....	34
4.1	Materiais e substratos.....	34
4.2	Equipamentos.....	35
4.2.1	Tratamento térmico - Gleeble 3500	35
4.2.1.1	Preparação das amostras	37
4.2.1.2	Pré-estudo da zona termicamente homogênea	38
4.2.2	Dissoluções seletivas.....	39
4.2.3	Microscopia.....	40
4.2.4	Analises eletroquímicas	40
4.3	Protocolo prático e critérios	41
4.3.1	Protocolo para estudo da ruptura de inibição e do desenvolvimento epitaxial.....	42
	Critério para a ruptura de inibição.....	43

Critério para o desenvolvimento epitaxial.....	47
4.3.2 Protocolo para estudo do consumo de zinco	49
Critério para o consumo de zinco	50
5 Resultados e discussões	53
5.1 Ruptura de inibição.....	53
5.1.1 Modelo físico.....	54
5.1.2 Constantes físicas para ruptura de inibição	56
5.1.3 Estimativa para o erro térmico	58
5.2 Desenvolvimento da fase ζ epitaxial.....	59
5.2.1 Localização preferencial da germinação epitaxial.....	60
5.2.2 Modelo físico.....	64
5.3 Consumo de zinco	69
5.3.1 Caracterização final com relação ao consumo de zinco	69
5.3.2 Considerações finais a respeito do consumo de zinco	71
6 Conclusão	73
Referências Bibliográficas	74

1 INTRODUÇÃO

Os revestimentos de zinco são frequentemente utilizados como proteção contra corrosão quando se trabalha com placas de aço para a indústria automotiva. O excelente comportamento anti-corrosivo dos revestimentos de zinco (puro ou com adições de outros elementos) é fundamentado em duas características advindas das relações entre ferro, zinco e produtos de corrosão: primeiramente, o zinco é consumido de maneira preferencial ao ferro presente nos aços, mesmo quando o revestimento não é contínuo sobre o aço (pela presença de riscos, ranhuras, fissuras, etc.). Isso se deve às diferenças de potencial de corrosão que fazem do par Fe-Zn um par galvânico. Além disso, os produtos da corrosão do zinco formam uma barreira física contra a corrosão do aço subjacente.

O processo conhecido como *galvanização* refere-se à adição deste revestimento de zinco sobre placas de aço. Existem vários processos industriais de galvanização seja por via eletroquímica ou física como no banho a quente. A galvanização a quente, muito utilizada na indústria de painéis automotivos, corresponde a um procedimento contínuo no qual tiras de aço são mergulhadas continuamente em um banho de zinco fundido, dentro do qual permanecem apenas alguns segundos. Na saída do banho de zinco, o excesso de metal é retirado através do uso de facas de ar pressurizado e o revestimento adquire assim a espessura especificada no projeto. A tira contínua de aço segue seu caminho pela linha produtiva, o que permite o resfriamento e a solidificação deste revestimento.

O processo conhecido por *Galvannealing* (GA) refere-se à adição de uma etapa de tratamento térmico (ou recozimento) do revestimento logo após o banho de zinco. Assim, o nome *Galvannealing* refere-se à junção das palavras em inglês *galvanizing* e *annealing*, cujo equivalente em português é galvanização e recozimento.

Com relação às propriedades finais do revestimento, estas estão diretamente relacionadas com o seu processo de fabricação e por esse motivo, o revestimento advindo do procedimento *galvannealing* (Revestimento GA) possui características diferentes do revestimento fabricado unicamente pela galvanização a quente

(Revestimento GI). Estas diferenças podem ser observadas nas tabelas 1 e 2 a seguir.

Tabela 1 - Composição química média dos revestimentos galvanizados industriais.

	Revestimento GI ¹	Revestimento GA ²
Composição química majoritária	Zn	Zn
Teor mássico de Al (em solução sólida)	0,17 a 0,30%	0,11 a 0,14%
Teor mássico de Fe	0,007 a 0,016% (em solução sólida)	8 a 12% (sob a forma de fases Fe-Zn)
Morfologia do revestimento	Substrato Camada de inibição (Fe_2Al_5) Zn	Substrato Diferentes fases Fe-Zn

¹ Galvanizado a quente

² Galvanizado a quente + tratamento térmico

Adaptado de documentação interna à ArcelorMittal Research.

A Tabela 1 mostra as principais diferenças entre os dois revestimentos no que se refere à composição química. Observa-se que o revestimento GA possui um teor de Al sensivelmente inferior, o que gera uma grande diferença na morfologia dos dois revestimentos. No caso do GI, o teor de Al estabiliza apenas uma fase Fe-Zn, a fase Fe_2Al_5 , e garante assim um revestimento formado majoritariamente por Zn com pequenas quantidades de Fe e Al em solução sólida. No caso do revestimento GA, o alto teor relativo de Al aumenta a reatividade entre o revestimento e o substrato, permitindo a difusão de seus componentes e a precipitação de diversas fases Fe-Zn especialmente durante o tratamento de recozimento. Esta morfologia composta de várias camadas de diferentes fases Fe-Zn confere ao revestimento GA seu excelente comportamento, como mostrado na Tabela 2.

De maneira geral, os revestimentos GA são conhecidos por oferecerem melhor resistência à corrosão, melhor aderência à pintura e melhor soldabilidade com relação aos revestimentos GI (1). Observa-se também que o revestimento GA possui menor espessura (para a mesma resistência à corrosão) e maior dureza com relação ao revestimento GI. No entanto, os revestimentos GA tendem a apresentar comportamento frágil, o que pode levar ao descamamento (*flaking*) do revestimento durante a conformação mecânica da chapa revestida (*press forming*). Diversos

estudos apontam a presença de fase ζ na superfície do revestimento como sendo responsável por esse efeito indesejado (1). A espessura da fase Γ também pode ser relacionada com outro defeito apresentado pelas placas com revestimento GA durante conformação mecânica, chamado de *powdering* (2). Para processos que utilizam estampagem profunda, o revestimento pode se destacar do substrato sob a forma de pó ou pequenos fragmentos, de acordo com a espessura da camada Γ , que confere ao revestimento menor aderência quanto maior for sua espessura. Os principais inconvenientes do efeito *powdering* são os defeitos de impressão, a baixa qualidade superficial e produtividade comprometida.

Tabela 2 - Comparativo das propriedades dos revestimentos galvanizados industriais.

	Revestimento GI ¹	Revestimento GA ²
Espessura	10 μm	5 a 8 μm
Microdureza Vickers (carga de 25g)	54 (zinc puro)	208 (fase ζ) 358 (fase δ) 505 (fase Γ) 104 (Fe, como referência)
Aspecto superficial	Metálico brilhante	Acinzentado opaco

¹ Galvanizado a quente

² Galvanizado a quente + tratamento térmico
Adaptado de documentação interna à ArcelorMittal Research.

Para diminuir o efeito *powdering*, costuma-se diminuir a espessura final do revestimento na saída do banho de zinco, o que também diminui o crescimento da fase Γ . No entanto, esta medida pode acarretar em uma diminuição da resistência à corrosão do revestimento.

Uma outra possibilidade é diminuir o teor de ferro no revestimento, já que esta fase é rica em ferro. No entanto, esta medida conduz ao aparecimento da fase ζ (rica em zinco) na superfície do revestimento, empobrecido em Fe. A fase ζ aumenta o atrito entre o revestimento e a prensa, o que explica a quebra do revestimento em forma de escamas.

Para compreender a maneira como estas fases são nucleadas a partir do banho de zinco fundido e como estas se desenvolvem durante o tratamento térmico, é proposto a seguinte abordagem: em um primeiro momento serão apresentadas as bases termodinâmicas envolvidas, passando para os princípios cinéticos de crescimento das fases nucleadas e por fim, será proposto um modelo físico que engloba os conceitos previamente citados para descrever o comportamento do revestimento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é dividido em três partes. Uma primeira parte introdutória é destinada a detalhar o que é o processo *galvannealing* (GA) e quais as características do revestimento por ele produzido. As duas partes seguintes objetivam ao entendimento teórico do processo com relação às fases intermetálicas formadas entre o ferro e o zinco, dado que as propriedades das placas revestidas GA são fortemente influenciadas pela presença dessas diversas fases. Para melhor entender como, quando e onde essas fases são nucleadas, é necessário ater-se à termodinâmica do sistema observado. Em um segundo momento, a evolução do sistema com o tratamento térmico será analisado sob a ótica da cinética do crescimento das fases intermetálicas.

2.1 O PROCESSO INDUSTRIAL DE GALVANNEALING

O processo *galvannealing* tem como objetivo principal fornecer de maneira contínua um produto que atende a requisitos com relação a propriedades mecânicas e propriedades anti-corrosão.

Uma linha industrial é esquematizada na Figura 2. Na entrada da linha, a continuidade do processo é assegurada pela soldagem sucessiva de bobinas de maneira à fornecer a alimentação da linha sob a forma de uma tira contínua de aço. A velocidade de entrada da tira é regulada pela quantidade de aço retida no acumulador de entrada (EA – *entry accumulator*), sendo que entre uma bobina e outra (ou seja, durante a soldagem) o EA é esvaziado para garantir uma velocidade contínua à linha. Assim que o processo de soldagem termina, o EA é novamente preenchido ao mesmo tempo que alimenta o processo a uma velocidade inferior, em um movimento semelhante ao de uma sanfona que se abre e aumenta a quantidade de metal no seu interior.

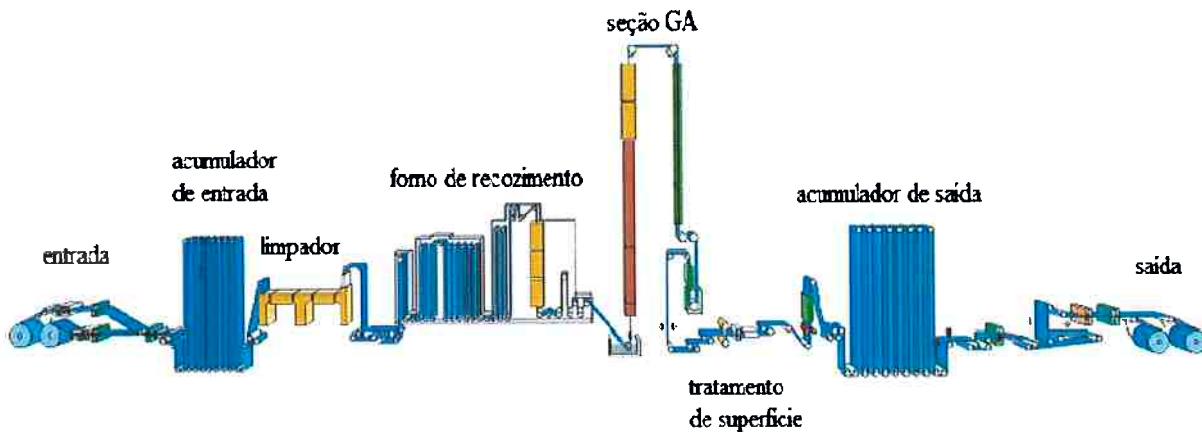


Figura 1 - Representação esquemática de uma linha industrial de revestimento galvannealing.

Adaptado de documentação interna à ArcelorMittal Research.

Após passar pelo acumulador, a tira de aço segue para o forno de recozimento, passando por uma lavagem para remoção dos óleos de laminação. Esta lavagem pode ser térmica, alcalina ou eletroquímica, adicionada ainda a uma escovação mecânica para remoção de eventuais finos de ferro presentes na superfície da tira.

A etapa de recozimento ocorre em um forno que funciona geralmente a 800°C, onde chapas de aço permanecem por 30 a 40 segundos sob atmosfera redutora (H_2-N_2). Esta fase final controla as propriedades mecânicas das chapas de aço, como a resistência e a formabilidade, ao passo que a atmosfera protetora evita e reduz os óxidos de ferro na superfície do aço, os quais poderiam comprometer a reação entre zinco fundido e aço.

Após a etapa de recozimento, a tira é resfriada por jato seco de H_2-N_2 como preparação para entrar no banho de zinco fundido na mesma temperatura (em torno de 460 °C). O banho de zinco contém pequenas quantidades de Al, com a função de controlar o desenvolvimento do revestimento.

A imersão no banho dura cerca de 4 segundos (dependendo da velocidade da linha e comprimento do banho), após o qual localizam-se facas de gás (geralmente ar pressurizado ou N_2) que eliminam o excesso de metal derretido na superfície da tira. Essa etapa confere ao revestimento a espessura desejada.

A tira de aço, que agora está revestida de zinco, segue para o segundo forno de recozimento que é chamado de seção GA e tem a forma de uma torre (Figura 2). O forno opera a temperaturas em torno de 480 a 530 °C para garantir a ocorrência das reações de difusão entre o ferro e o zinco. Os parâmetros de funcionamento do forno de recozimento são: intensidade de indução, potência elétrica da zona de permanência e velocidade da linha. Estas propriedades definem o chamado ciclo térmico, que é ajustado industrialmente de acordo com as características do substrato (classe de aço e espessura) e as propriedades do revestimento desejado.

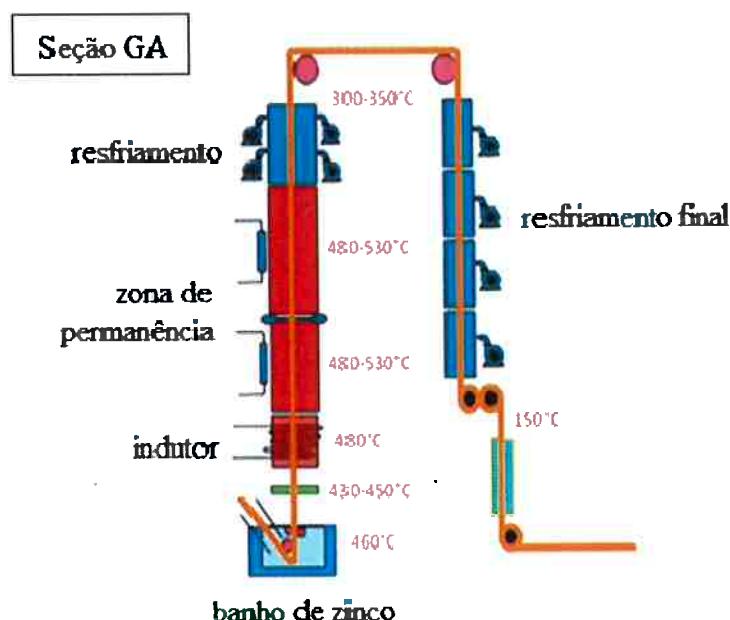


Figura 2 - Representação esquemática de uma linha industrial de revestimento galvannealing, com ênfase nas temperaturas e divisões da seção GA.

Adaptado de documentação interna à ArcelorMittal Research.

Ao sair do forno de recozimento, a tira é resfriada gradativamente a fim de solidificar o revestimento antes de atingir o primeiro rolo na parte superior da torre GA, evitando assim a transferência de metal líquido para este rolo.

Uma vez resfriado até próximo da temperatura ambiente, a tira recebe tratamentos de superfície finais para ser enrolada novamente como produto final pronto para ser entregue sob a forma de bobinas.

2.1.1 Características do revestimento Galvannealing

O revestimento GA industrial é composto por diferentes fases intermetálicas de Fe e Zn, que são formados durante o tratamento térmico de recozimento. A fase ζ ($FeZn_7$) é a fase mais rica em zinco (contendo 6 a 6,5% em massa de Fe) e é comumente encontrada na superfície do revestimento. A fase δ ($FeZn_{10}$), que contém de 7 a 10% em massa de Fe, representa a maior parte do revestimento, podendo também ser encontrada na superfície. A interface entre o revestimento e o substrato consiste na fase Γ , a mais rica em Fe, variando de 17 a 28% em massa de ferro.

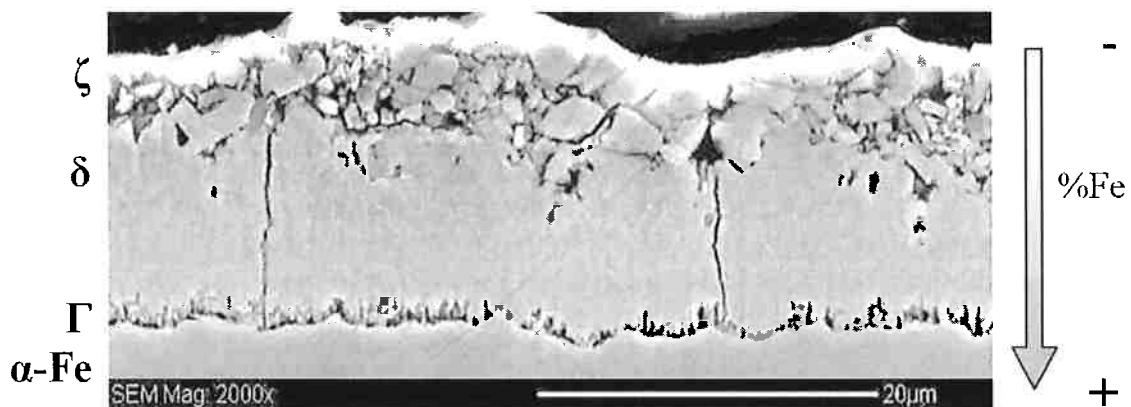


Figura 3 - Corte transversal (MEV) de uma amostra industrial do revestimento GA.

Adaptado de documentação interna à ArcelorMittal Research.

A Figura 3 mostra uma imagem MEV da secção transversal de um revestimento GA industrial, onde é possível perceber que a fase δ constitui a maior parte do mesmo, enquanto que a fase Γ apresenta-se como uma fina camada na interface entre o revestimento e os grãos de ferrita. Os cristais presentes na superfície do revestimento são majoritariamente compostos da fase ζ .

Em resumo, as propriedades finais dos revestimentos GA estão relacionadas com a natureza e a quantidade de fases após a solidificação. A literatura relata que as propriedades finais dos revestimentos GA são controlados por diversos parâmetros, tais como (10):

- química de superfície do aço;
- as temperaturas de entrada da tira e do banho;
- composição do banho (especialmente teor de Al);
- espessura da camada de Zn definida pelo gás corte na saída do banho;
- ciclo térmico de recozimento após imersão em zinco.

2.1.2 Principais reações durante a formação do revestimento

As reações que ocorrem durante o processo de galvannealing industrial podem ser representada pelas seguintes etapas:

1. Dissolução de ferro no banho de zinco fundido;
2. Precipitação da camada de inibição;
3. Fluxo constante de ferro em direção ao revestimento de zinco
4. Mecanismos reacionais simultâneos:
 - o reação: arborescência;
 - fluxo de Zn em direção dos contornos de grão de ferrita;
 - nucleação da fase Γ ;
 - ruptura da inibição;
 - reação de arborescência;
 - o reação: colonias de ζ epitaxiais;
5. Consumo de zinco;
6. Enriquecimento em ferro do revestimento.

Cada etapa será explicada em detalhes nos itens subsequentes.

2.2 PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS

Para melhor compreender o que acontece após a entrada da chapa de aço no banho de zinco fundido, é imperativo ter em mente como os componentes Al, Fe e Zn interagem sob equilíbrio termodinâmico como previsto pelo diagrama ternário.

2.2.1 Diagrama de fases ternário

Durante as etapas de galvanização e recozimento, a termodinâmica é dada pelo diagrama de equilíbrio ternário, devido à presença de três componentes: Fe, Zn e Al. De fato, outros elementos podem interferir no equilíbrio local quando dissolvidos no banho de Zn ou presentes na matriz do aço, mas será considerado que não exercem forte influência sobre a termodinâmica de solidificação e, portanto, não será abordado em profundidade neste trabalho.

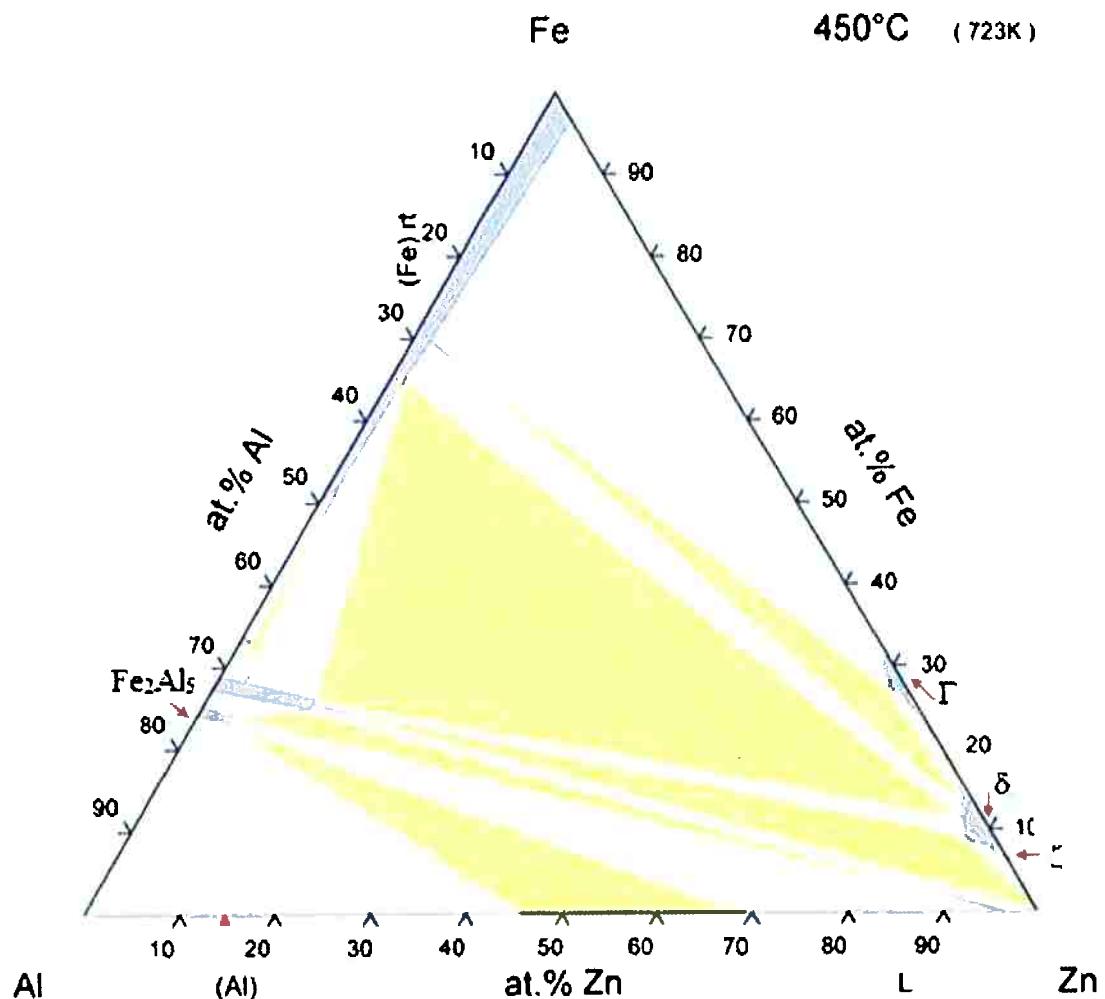


Figura 4 - Diagrama de equilíbrio ternário do sistema Al-Fe-Zn para a temperatura de 450 °C.

Fonte: ASM 2006

O diagrama de equilíbrio ternário Al-Fe-Zn na temperatura do banho (450 ° C) é dada pela Figura 3. As áreas azuis são monofásicas, enquanto que nos domínios em branco duas fases estão em equilíbrio. As áreas em amarelo são as únicas onde três fases podem coexistir.

Como a primeira etapa do processo galvannealing impõe a interação entre o aço (majoritariamente Fe) e banho de zinco fundido (principalmente Zn contendo 0,110 ~ 0,140% em massa de Al), é usual representar apenas o lado rico em zinco deste diagrama, como mostrado na Figura 4. É importante notar que, com exceção das alterações das variáveis nos eixos, este diagrama é completamente equivalente ao representado na Figura 3.

A primeira coisa que se nota é que várias fases intermetálicas são estáveis e cada uma delas apresenta diferentes solubilidades para Al, Fe e/ou Zn, conforme resumido na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades cristalográficas das principais fases intermetálicas do sistema ternário Fe-Al-Zn.

Fase	Fórmula	Teor mássico de Fe (%)	Sistema cristalográfico
ζ	$FeZn_{13}$	5 - 6	Monoclínico
δ	$FeZn_7$	7 - 12	Hexagonal
Γ	Fe_3Zn_{10}	20 - 28	Cúbico de corpo centrado

Fonte: ASM 2006

O entendimento dos princípios termodinâmicos é especialmente importante durante os primeiros segundos de galvanização quando o equilíbrio entre os diferentes elementos interfere na precipitação de cada fase. Nesta etapa, a precipitação de uma camada de inibição ocorre e, como o nome diz, impede a ocorrência de outras reações.

2.2.2 Camada de inibição

Assim que a tira de aço entra no banho de zinco, não existe equilíbrio termodinâmico entre o ferro sólido e o zinco líquido, como mostrado na Figura 3. Essa situação cria uma força motriz que permite a dissolução do ferro (a partir do aço) para o banho. Industrialmente, o banho de zinco é sempre saturado em ferro dado que a passagem da tira de aço alimenta continuamente o banho de zinco em Fe. Com o crescente teor de ferro no banho, a mistura Zn líquido-Al-Fe passa para um domínio termodinâmico diferente como mostrado na Figura 4, onde uma fase Fe-Zn pode solidificar-se a partir do banho, seja na superfície de aço ou sob a forma de escória no banho de zinco.

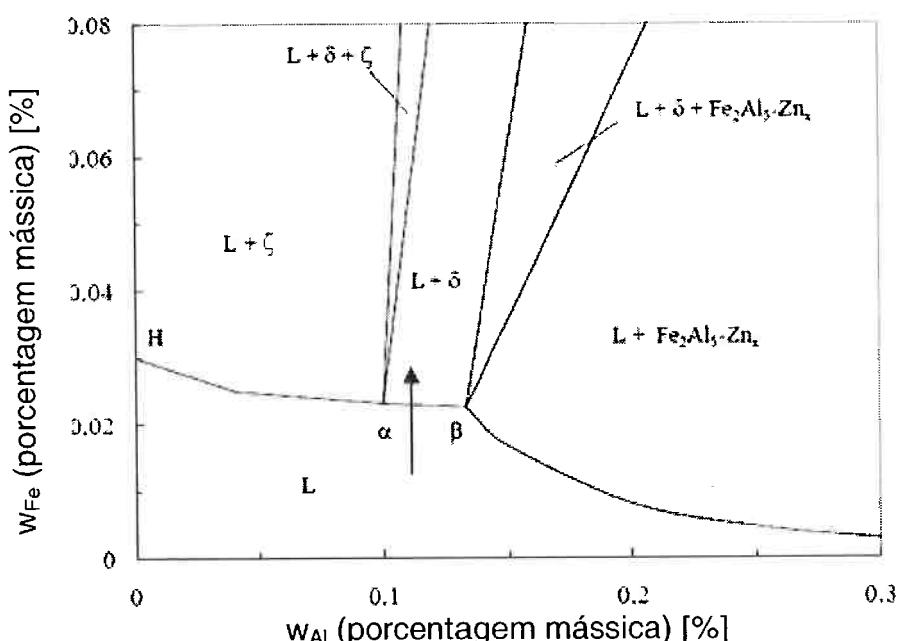


Figura 5 - Detalhe do lado rico em Zn do diagrama ternário Fe-Al-Zn a 430 °C .

$\alpha = 0,0231\%$ em massa de Fe e $0,100\%$ em massa de Al;
 $\beta = 0,0226\%$ em massa de Fe e $0,133\%$ em massa de Al;
 Adaptado de (4)

É importante notar que a natureza da fase a ser precipitada está intimamente relacionada com o teor de Al do banho. Um banho de baixo teor de Al (abaixo de 0,10% em massa) só permite a precipitação da fase ζ . Por outro lado, um banho de

alto teor de Al (acima de 0,13% em massa) permite apenas que a fase Fe_2Al_5 precipite. Para teores intermediários, o banho tolera que apenas a fase δ permaneça em equilíbrio com o banho de Zn e a superfície do aço simultaneamente.

Para este estudo, foram utilizadas apenas amostras com revestimentos cujos teores de Al foram 0,115% e 0,125% em massa. Portanto, nestas amostras a fase deverá estar em equilíbrio simultâneo com o zinco líquido e aço é a fase δ .

Deste modo é possível dizer que após poucos segundos de imersão, a chapa de aço já apresenta uma primeira camada de intermetálicos entre a matriz ferrítica e o zinco líquido, formada de cristais da fase δ . Esta camada é denominada camada de inibição pois sua presença garante o equilíbrio termodinâmico entre o banho e a chapa de aço, como mostrado na Figura 5. A linha azul representa o caminho de difusão real.

Um caminho de difusão representa a evolução da composição média nos planos perpendiculares à direção da difusão. Uma determinada composição do banho corresponde a uma composição específica para os cristais de δ que formam a interface Zn- δ . Um gradiente de composição na camada δ permite alcançar o equilíbrio termodinâmico entre o ferro e a camada δ na interface aço/revestimento.

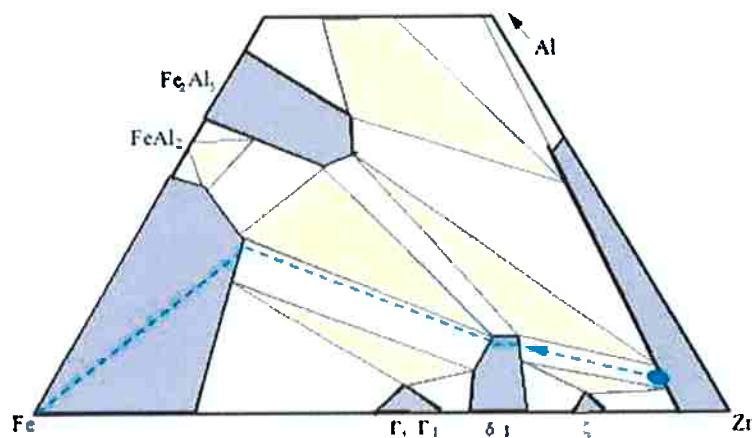


Figura 6 - Diagrama de fases ternário e localização do caminho de difusão entre Fe e Zn.

O caminho de difusão definido pelo tracejado azul permite explicar a presença de uma camada de inibição (δ) entre a superfície do aço (Fe) e o banho de zinco (Zn), já nos primeiros segundos após a imersão no banho de zinco.

A composição química da fase δ (flecha) é imposta pela composição do banho (ponto).
Adaptado de documentação interna à ArcelorMittal Research.

A presença de uma camada de inibição pode ser verificada experimentalmente através da imagem mostrada na Figura 7, onde é possível observar uma camada de cristais de δ em uma amostra IF (*interstitial free* – livre de carbono intersticial) após preparação micrográfica (ver item 4.3 *Protocolo prático e critérios*). Esta amostra foi recebida de uma linha industrial adaptada para não realizar a etapa de recozimento e foi analisada antes de qualquer tratamento térmico laboratorial. Neste caso, apenas o revestimento de zinco foi dissolvido seletivamente, deixando a camada de inibição visível. A imagem corresponde a uma observação da superfície do revestimento, no plano paralelo à direção de avanço da tira.

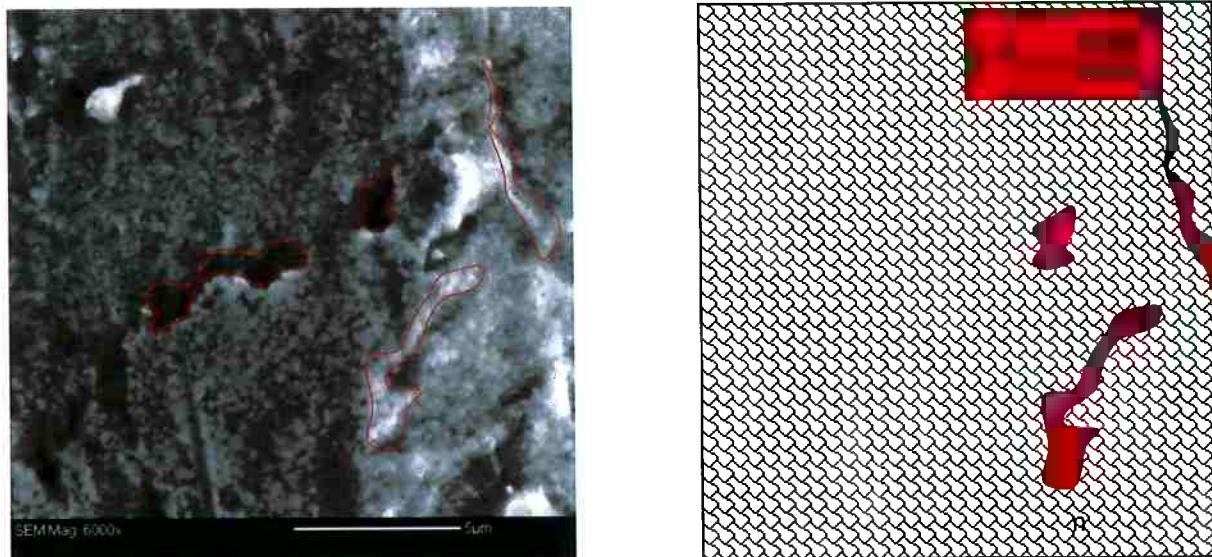


Figura 7 - Superfície de uma amostra (sem tratamento térmico), após dissolução de Zn e das fases Fe-Zn.¹

Substrato: aço IF steel. Revestimento: galvanizado a quente, Zn com 0,115% em massa de Al. A esquerda, imagem MEV da superfície. Observa-se que a superfície não é completamente plana, mas apresenta defeitos superficiais (em vermelho). No entanto, nota-se a presença praticamente homogênea de cristais (identificados visualmente como δ) com tamanho médio entre 0,1 e 0,5 μm . A direita, um croqui simplificado busca representar a rede de cristais δ e a presença de defeitos.

Nota-se que a camada de inibição δ está presente uniformemente em toda a superfície do aço, apesar da incidência de marcas advindas dos diversos tratamentos mecânicos ocorridos previamente à imersão no banho (laminações a

¹ Imagem MEV realizada pelo autor deste trabalho no laboratório de pesquisa em painéis automotivos externos do centro de pesquisa ArcelorMittal Research em Maizières-les-Metz, França.

quente e a frio). Na Figura 7, estes defeitos estão representados em vermelho. Observa-se ainda que os cristais de δ tem tamanho entre 0,5 e 1 μm .

2.2.3 Influencia do alumínio

A presença de alumínio no banho de zinco tem a principal função de retardar a reação entre o aço e o zinco fundido, uma vez que o alumínio é mais reativo que o zinco na formação de um composto com o ferro. Este fato leva à formação de uma camada protetora Fe-Al-Zn chamada camada de inibição.

No cenário industrial, é comum a produção de revestimentos ora GA, ora GI que se intercalam na mesma linha, necessitando um forte controle do teor de Al no banho. Este controle é de elevada importância, pois a quantidade de Al no banho de zinco é a principal diferença entre revestimentos GA e GI, ainda que pequenas quantidades de Al sejam necessárias em ambos os casos para conter a evolução indesejada da estrutura do revestimento. No caso dos revestimentos GI, o Al é responsável por evitar o crescimento de fases Fe-Zn durante e logo após o banho de zinco, permitindo assim a produção de um revestimento final de zinco puro sobre uma fina camada de Fe_2Al_5 como camada de inibição.

Por outro lado, quando o objetivo é a produção de um revestimento GA, a reação entre ferro e zinco é necessária, mas precisa ser controlada por uma camada de inibição para impedir que as reações ocorram ainda dentro do banho de zinco. A principal razão é que sem esta camada de inibição, a evolução da reação seria dificilmente controlável, pois a superfície da tira de aço seria mais reativa. Isto implicaria em um controle insuficiente da uniformidade da espessura do revestimento.

No entanto, a camada de inibição precipitada durante o banho não deve ser excessivamente inibidora a fim de tolerar que as reações Fe-Zn ocorram em sua totalidade na torre de recozimento. Isto esclarece porque o teor de alumínio no banho GA é reduzido em comparação ao do banho GI, dado que a concentração de alumínio utilizada induz a precipitação da fase δ no banho GA, que é menos inibidora do que a fase Fe_2Al_5 presente no revestimento GI.

2.3 ANÁLISE CINÉTICA DO PROCESSO GALVANNEALING

É preciso ter cuidado ao tentar prever a composição e proporção das fases solidificadas no revestimento GA, tendo como base apenas os diagramas de equilíbrio termodinâmico. É importante ter em mente que uma fase termodinamicamente favorecida pode não solidificar conforme o esperado porque tanto a sua nucleação como o seu crescimento podem ser desfavorecidos por leis cinéticas. Isso significa que a precipitação de uma fase a partir de um líquido somente irá ocorrer quando e se todos os elementos formadores do sólido se difundirem através do líquido de maneira a alcançar a composição da fase sólida localmente em uma interface específica. Os chamados caminhos de difusão, que são difíceis de calcular, podem fornecer informações mais precisas sobre a microestrutura de revestimentos, mas pouco são os dados confiáveis encontrados na literatura. Neste sentido, o trabalho mais completo é o de Y. Leprete (1).

Após a precipitação da camada de inibição, espera-se que o sistema aço-zinco líquido entre em equilíbrio de acordo com o diagrama ternário. Por este motivo, nenhuma reação de formação de fases intermetálicas é esperada acontecer quando se observa unicamente as relações termodinâmicas: todas as interfaces estão em equilíbrio neste momento.

Entretanto, o revestimento GA final é composto de diversas fases intermetálicas como previamente mostrado, e assim sendo, espera-se que esta etapa de inibição tenha uma duração curta. A ruptura da camada de inibição e a cinética das reações de formação de fases Fe-Zn subseqüentes são descritas a seguir.

2.3.1 Ruptura da camada de inibição

Uma das principais teorias para explicar o mecanismo de reação Fe-Zn é baseada na cinética de difusão através da camada de inibição. Por um lado, tanto o zinco fundido quanto a superfície do aço estão em equilíbrio termodinâmico com a

camada intermetálica de inibição (formada por δ). Por outro lado, o potencial químico do zinco no revestimento líquido é diferente daquele do zinco na matriz do aço. Isto induz uma força motriz que permite tanto a difusão de Zn do revestimento para a matriz do aço, quanto a difusão de ferro no sentido contrário.

Com relação ao fluxo de zinco do revestimento para o aço, é preciso lembrar que após atravessar a camada de inibição, as condições para difusão de zinco no aço são diferentes: por um lado, a matriz ferrítica permite que apenas uma pequena quantidade de zinco difunda através do seu volume e, por outro lado, os contornos de grão são mais reativos à passagem dos átomos de zinco. Esses dois fenômenos justificam as seguintes hipóteses para a segregação de zinco nos contornos de grão ferríticos logo abaixo do revestimento de zinco:

- O fluxo de difusão de zinco a partir do centro do grão em direção aos contornos do grão é infinito e, portanto, não há acúmulo de zinco no interior do grão.
- A totalidade do fluxo de zinco vindo da camada de inibição é desviada para os contornos de grão do aço, mesmo que estes não sejam capazes de repassar ao volume do aço o fluxo de átomos de zinco com a mesma velocidade com que estes chegam.

Como consequência, a concentração de zinco nos contornos de grão aumenta de maneira gradativa, apesar da presença da camada de inibição. Isto equivale a dizer que há a diminuição do teor de Al na interface de ferro- δ . Na Figura 8, a evolução do teor de Al na interface aço-revestimento é dada pela mudança do caminho de difusão azul para o verde. Também é possível observar que, com o aumento da concentração de Zn na interface ferro- δ , uma nova fase Fe-Zn torna-se estável: a fase Γ . Na verdade, pode-se assumir que a fase Γ torna-se termodinamicamente estável e pode nuclear a partir do momento em que o caminho de difusão (regido pela concentração de zinco no contorno de grão) atinge o limite do domínio trifásico Fe- δ - Γ . A precipitação da fase Γ na região dos contornos de grão pode ser interpretada pelo caminho de difusão vermelho.

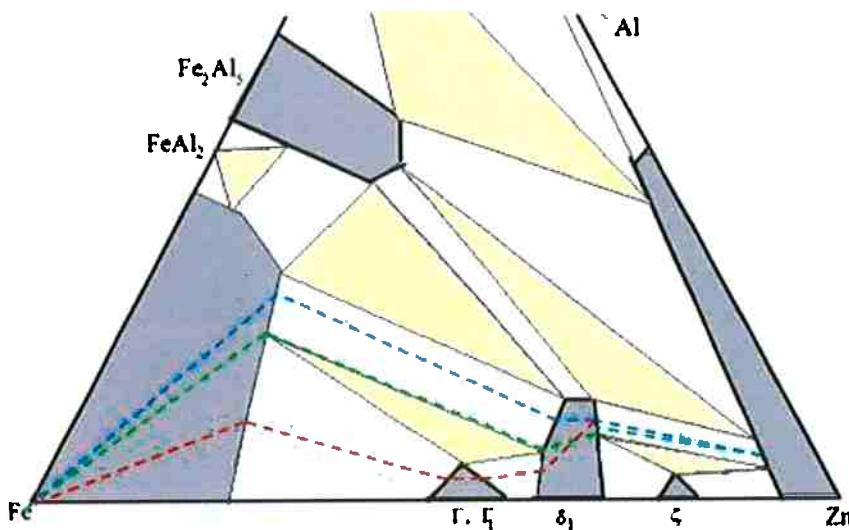


Figura 8 - Relação esquemática entre os caminhos de difusão no diagrama ternário Fe-Al-Zn (460°C) e a ocorrência da ruptura de inibição através do enriquecimento em Zn dos contornos de grão.

O enriquecimento em Zn e o empobrecimento em Al têm o mesmo significado químico quando se observa a evolução dos caminhos de difusão. Conforme ocorre o enriquecimento de zinco, o caminho azul evolui para o caminho vermelho (passando pelo caminho verde), onde ocorre a precipitação da fase Γ e a ruptura de inibição.

Adaptado de documentação interna à ArcelorMittal Research.

A precipitação da fase Γ entre a camada de inibição e os contornos de grão da estrutura ferrítica, leva a uma ruptura desta camada de inibição, dado que a fase precipita-se na interface ferro- δ e cresce até promover o desprendimento da camada de inibição. Num primeiro momento, a fase δ volta a dissolver-se no revestimento de zinco fundido, que se torna localmente enriquecido em Fe.

O colapso da camada de inibição também permite que a fase Γ entre em contato direto com zinco fundido, criando uma interface fora de equilíbrio. A Figura 8 mostra que não existe equilíbrio termodinâmico entre estas duas fases.

O sistema responde a esse impasse com a dissolução superficial da fase Γ , o que também enriquece localmente o revestimento em Fe. Isto permite que, em seguida, as fases δ e ζ possam precipitar no topo da fase Γ , conforme descrito pelos caminhos de difusão vermelho e verde na Figura 8.

A estrutura formada por este mecanismo é conhecida como arborescência (*outburst* em inglês) e a Figura 9 mostra as quatro etapas da ruptura de inibição que geram uma arborescência.

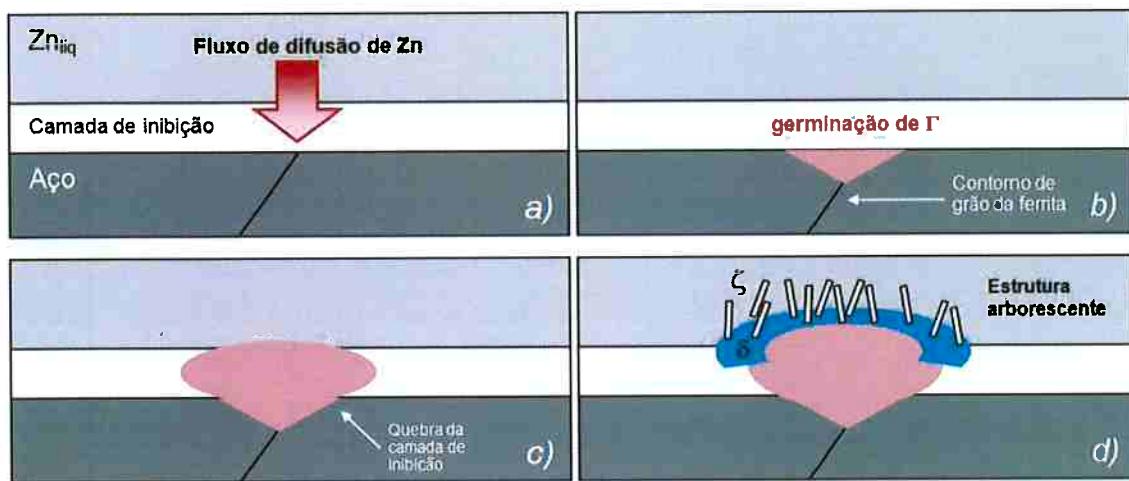


Figura 9 - Esquema do mecanismo de ruptura de inibição por arborescências com precipitação das fases δ e ζ .

- a) Enriquecimento em Zn da interface Fe- δ ;
- b) Nucleação da fase Γ nos contornos de grão;
- c) Ruptura da camada de inibição pela variação de volume devido precipitação de Γ ;
- d) Estrutura arborescente após dissolução da camada superficial de Γ , com a precipitação das fases δ e ζ .

É importante notar que a fase δ que forma a camada de inibição anteriormente citada não tem as mesmas propriedades da fase δ recém precipitada a partir da dissolução da fase Γ . Quando se observa o lado rico em zinco do diagrama ternário (Figura 10), pode-se notar a diferença entre as duas fases δ principalmente com relação ao seu teor de alumínio.

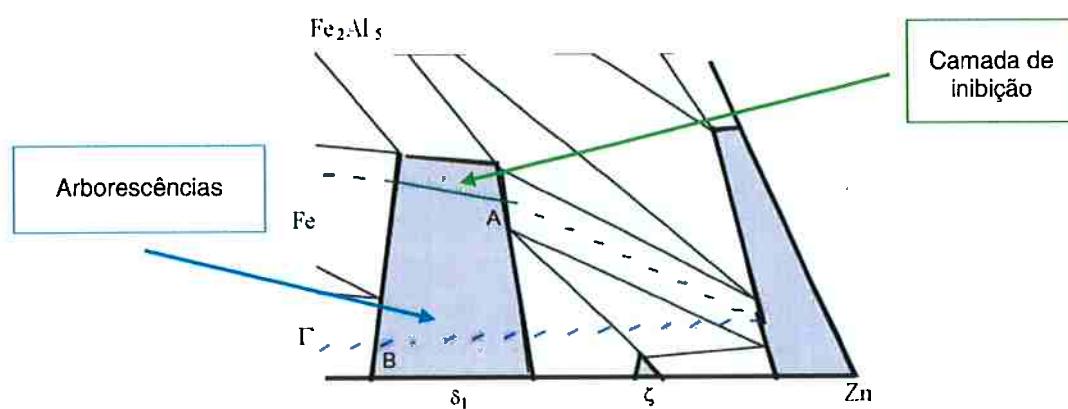


Figura 10 - Detalhe da diferença de composição entre a fase δ da camada de inibição e da estrutura arborescente.

A fase δ da camada de inibição possui maior teor de Al (caminho de difusão verde) pois foi a primeira fase a precipitar a partir do banho de zinco, o que lhe permitiu consumir uma grande quantidade de Al.

Por outro lado, a fase δ da estrutura arborescente possui baixo teor de Al (linha azul).

Adaptado de documentação interna à ArcelorMittal Research.

Dado que a fase δ da camada de inibição é formada logo após a imersão no banho de zinco fundido, observa-se que neste momento, há uma grande quantidade de alumínio disponível no banho para a precipitação de uma fase δ rica em Al.

Por outro lado, quando há a erupção da fase Γ e a sua subsequente dissolução no zinco fundido, este enriquecimento local em ferro permite a nucleação de uma nova fase δ acima da camada de Γ . Porém, esta fase δ será menos rica em Al, já que a maior parte do conteúdo inicial de alumínio presente no revestimento já foi consumida pela precipitação da camada de inibição e não há outras fontes de Al além do próprio banho de zinco fundido, que não está mais acessível nesta etapa do processo de produção do revestimento GA.

Esta informação será particularmente útil para separar as diferentes fases pelo uso de dissoluções seletivas (ver item 4.2.2 *Dissoluções seletivas*).

2.3.2 Consumo de zinco através do mecanismo de arborescência

A terceira etapa da fabricação do revestimento GA (após as etapas de inibição e ruptura de inibição, anteriormente citadas) ocorre na torre de recozimento, onde a temperatura de tratamento e a velocidade da linha irão determinar o ciclo de recozimento, que por sua vez permite a difusão tanto do zinco quanto do ferro através das diversas camadas do revestimento.

Uma vez que a ruptura de inibição é alcançada, o consumo do zinco puro presente no revestimento para a geração de fases Fe-Zn ocorre de acordo com o mecanismo de arborescência, que por sua vez se comporta de duas maneiras diferentes dependendo da temperatura de recozimento.

Segundo o diagrama de equilíbrio ternário, a área do domínio de estabilidade da fase ζ diminui com o aumento da temperatura. Isso significa que existe uma temperatura acima da qual a fase ζ não é mais estável e, portanto, o mecanismo reação Fe-Zn é alterado (Figura 11) pois somente a fase δ irá precipitar na interface Γ -zinco. Para temperaturas superiores a 530 °C, o domínio de estabilidade da fase ζ desaparece completamente. (2)

Estabeleceu-se que a temperatura acima da qual a fase ζ não é estável, é chamada $T_{\text{crit.}}$

É importante notar que o teor de alumínio no banho influencia a presença da fase ζ estável e portanto também influencia o valor de $T_{\text{crit.}}$

Dado que uma determinada fase só pode precipitar quando o caminho de difusão cruza o domínio de estabilidade desta fase para uma determinada temperatura, então a fase ζ irá nuclear-se apenas se o teor de Al for baixo o suficiente para permitir que a linha de equilíbrio entre δ e Zn passe pelo domínio trifásico (δ - ζ -Zn), como mostra a Figura 11a. Ao adicionar Al em quantidade suficiente (sem que se altere a temperatura), é possível fazer com que o caminho de difusão não cruze mais o domínio de estabilidade da fase ζ (Figura 11c). Desta modo, conclui-se que $T_{\text{crit.}}$ depende do teor de Al do banho.

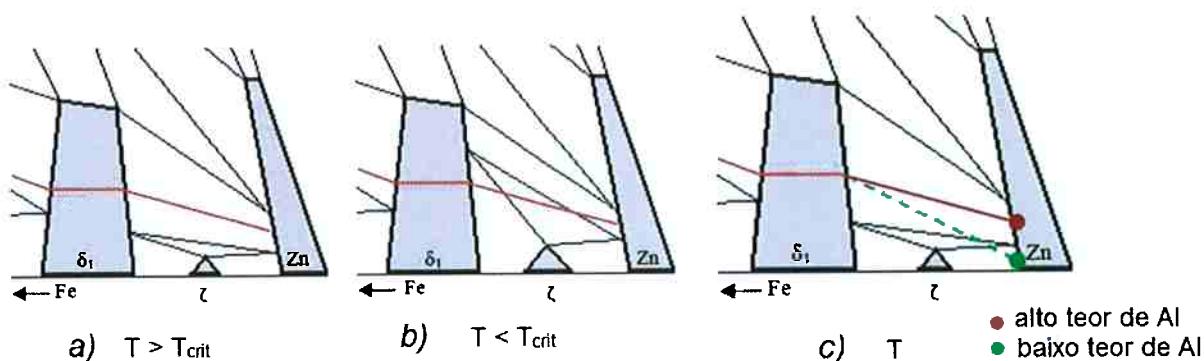


Figura 11 - Evolução do domínio de estabilidade da fase ζ de acordo com a temperatura de recozimento e a composição do banho.

a) Para uma dada composição de banho: acima de $T_{\text{crit.}}$, o caminho de difusão não atravessa o domínio de estabilidade da fase ζ e por isso, não haverá nucleação desta fase durante o recozimento;

b) Para uma dada composição de banho: abaixo de $T_{\text{crit.}}$, o caminho de difusão atravessa o domínio de estabilidade da fase ζ , o que torna estes cristais termodinamicamente favoráveis à nucleação e ao crescimento.

c) Efeito do teor de Al do banho sobre o valor de $T_{\text{crit.}}$: para um banho com alto teor de Al (em vermelho), a temperatura escolhida T é maior do que $T_{\text{crit.}}$, ou seja, ζ não é estável. Para um banho com baixo teor de Al e à mesma temperatura T , ζ continua estável.

Adaptado de (14)

Independentemente da estabilidade da fase ζ , o desprendimento da camada de inibição devido à nucleação da fase Γ leva o sistema a um estágio de não-equilíbrio. Considerando que o contato físico entre a fase Γ e zinco fundido não é

favorável termodinamicamente, a primeira reação a ocorrer é a dissolução desta fase Γ no zinco líquido, que se torna então localmente enriquecido em ferro.

Este enriquecimento de ferro permite a precipitação de uma nova fase intermetálica, de acordo com a temperatura de recozimento.

2.3.2.1 Abaixo da temperatura crítica

Neste caso (abaixo de T_{crit}), tanto a fase δ quanto a fase ζ são estáveis e podem precipitar a partir da fase líquida sobre as estruturas arborescentes. Estas são então compostas por cristais de ζ e δ sobre a fase Γ , como mostrado na Figura 12. A fase ζ tem formato alongado enquanto a fase δ possui aspecto hexagonal e ligeiramente menor.

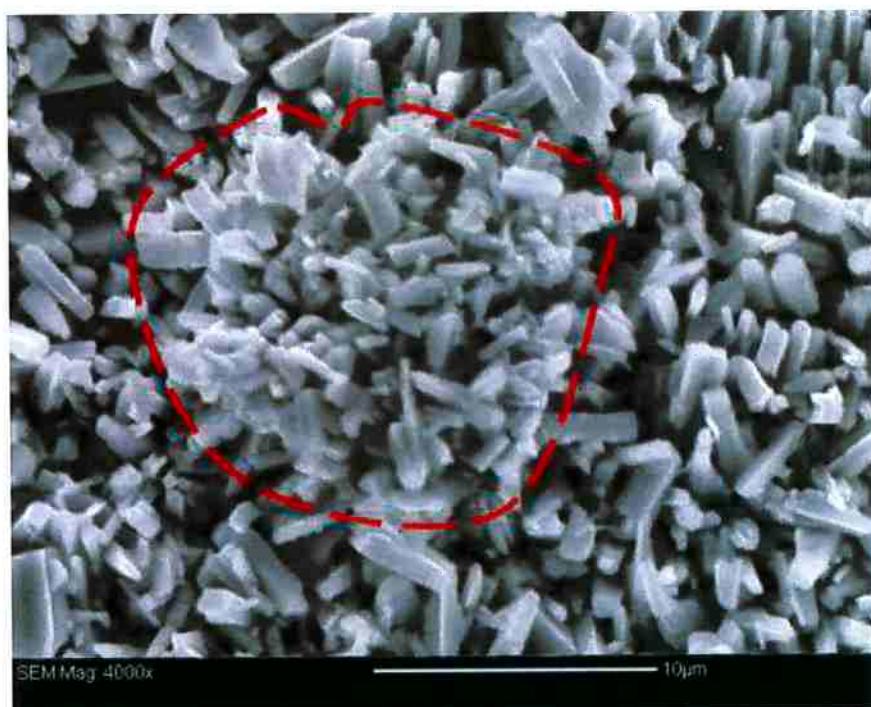
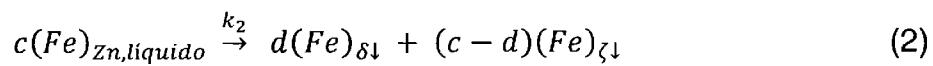
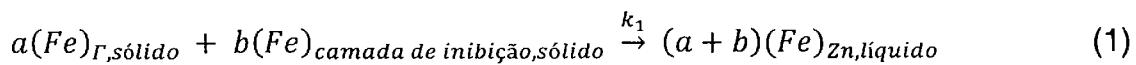


Figura 12 - Estrutura arborescente (contorno vermelho).²

Substrato: aço IF. Revestimento: galvanizado a quente, Zn com 0,115% em massa de Al. Imagem MEV após dissolução de zinco residual;
Sobre a fase Γ (não visível) há cristais alongados de ζ e cristais hexagonais menores de δ ;
No canto superior direito observa-se cristais epitaxiais de ζ .

² Imagem MEV realizada pelo autor deste trabalho no Laboratório de Pesquisa em Painéis Automotivos Externos do centro de pesquisa ArcelorMittal Research em Maizières-les-Metz, França.

O crescimento das fases Fe-Zn é regulado pelo enriquecimento de ferro do zinco líquido através da dissolução de uma parte da estrutura das arborescências, que por sua vez permite a precipitação destas fases intermetálicas, como mostrado nas eqs.(1) e (2).



É importante ressaltar que, com relação à fase δ , a fase ζ necessita menos ferro (e consequentemente mais Zn) para precipitar-se e portanto, o consumo de Zn é mais rápido quando há precipitação das duas fases simultaneamente, ou seja, abaixo de T_{crit} . Além disso, pode-se afirmar que o fluxo difusivo de ferro advindo do substrato é desprezível, já que o consumo de ferro pelo zinco líquido durante a precipitação das fases intermetálicas acontece mais rapidamente do que a chegada de átomos de Fe no líquido por meio da dissolução, isto é, quando se compara as constantes de velocidade de reação, $k_2 > k_1$.

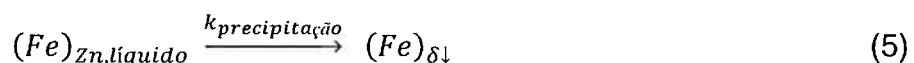
Conclui-se deste modo que, se a cinética de crescimento da estrutura arborescente é governada pelo passo mais lento, a etapa controladora da transformação do revestimento de zinco puro em uma mistura de fases intermetálicas Fe-Zn, é a dissolução das fases δ (da camada de inibição) e Γ , quando a temperatura de recozimento é inferior à T_{crit} .

2.3.2.2 Acima da temperatura crítica

Para temperaturas de recozimento superiores à T_{crit} , isto é, quando a fase ζ não é estável, há uma mudança na cinética da reação de formação das fases intermetálicas. Acima de T_{crit} , apenas a fase δ é termodinamicamente favorecida durante a precipitação de fases intermetálicas a partir do zinco líquido enriquecido em Fe.

Como a fase δ é mais rica em Fe (e portanto mais pobre em Zn) do que a fase ζ , a reação de consumo do revestimento de zinco puro deve ser mais lenta do que quando ζ é estável. Este paradoxo já é identificado na prática industrial, pois nas proximidades de T_{crit} , o aumento da temperatura de recozimento provoca maiores tempos de recozimento para alcançar o consumo completo do zinco puro (10).

Além disso, quando o tratamento térmico é realizado a altas temperaturas, a difusão de ferro a partir da matriz de aço não pode mais ser negligenciada. Neste caso, o enriquecimento em ferro do zinco líquido é majoritariamente assegurada pelo fluxo de difusão ($k_{difusão} >> k_1$) e representa, ao mesmo tempo, o passo mais lento da reação de consumo de zinco puro para temperaturas superiores a T_{crit} ($k_{difusão} > k_{precipitação}$).



Isso significa dizer que a fonte de ferro para a reação de consumo do zinco puro é a difusão vinda da matriz de aço e que atravessa a fase Γ . Espera-se portanto que a cinética de crescimento das arborescências seja governado por uma lei de difusão, quando a temperatura de recozimento é superior à T_{crit} .

Além disso, as propriedades superficiais do revestimento GA neste caso são diferentes daquelas do revestimento produzido a temperaturas inferiores à $T_{critica}$, uma vez que a camada mais externa do revestimento não apresenta as estruturas alongadas dos cristais de ζ , mas apenas cristais de δ .

2.3.3 Fases epitaxiais e consumo de zinco

A literatura também relata um segundo mecanismo reação de formação de fases Fe-Zn, com o crescimento de uma outra fase intermetálica quando a

temperatura de recozimento é inferior à $T_{crítica}$. Esta fase descrita corresponde a cristais de ζ que crescem de maneira epitaxial com relação à matriz ferrítica do substrato IF, como mostram as figuras 13 e 29.

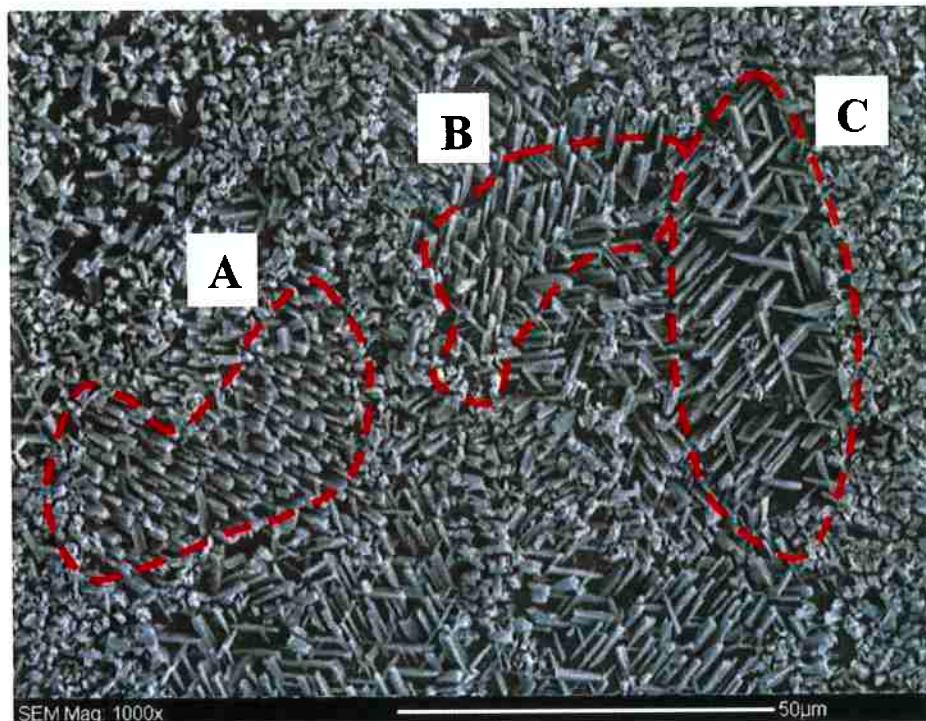


Figura 13 - Colônias epitaxiais de ζ precipitadas sobre a camada de inibição.³

O contorno vermelho realça os contornos de grão de três diferentes grãos que apresentam diferentes direções e taxas de nucleação e crescimento dos cristais epitaxiais de ζ .

Substrato: aço IF. Revestimento: galvanizado a quente, Zn com 0,115% em massa de Al.
Tratamento térmico de 470 °C durante 1s. Dissolução seletiva de zinco residual.

Estas colônias epitaxiais podem ser observadas principalmente em revestimentos de baixo teor de Al e sua estreita relação com a textura do aço subjacente é claramente notável. Considerando um diâmetro médio de grão de 20 μm , cada direção de crescimento de um conjunto de cristais de ζ pode ser associada à uma direção cristalográfica do grão de ferrita subjacente, conforme demonstrado pelos três contornos de grão em destaque na Figura 13 - Colônias epitaxiais de ζ precipitadas sobre a camada de inibição.

³ Imagem MEV realizada pelo autor deste trabalho no laboratório de pesquisa em painéis automotivos externos do centro de pesquisa ArcelorMittal Research em Maizières-les-Metz, França.

Também é importante ressaltar que a densidade de cristais ζ difere de um grão para outro, o que significa que não apenas a direção de crescimento é influenciada pela cristalografia da substrato de aço, mas também a nucleação e as taxas de crescimento dos cristais de ζ o são. Por exemplo, o grão C tem, em média, menos cristais de ζ do que o grão denominado A, que por sua vez apresenta cristais quase duas vezes menores do que aqueles sobre o grão B.

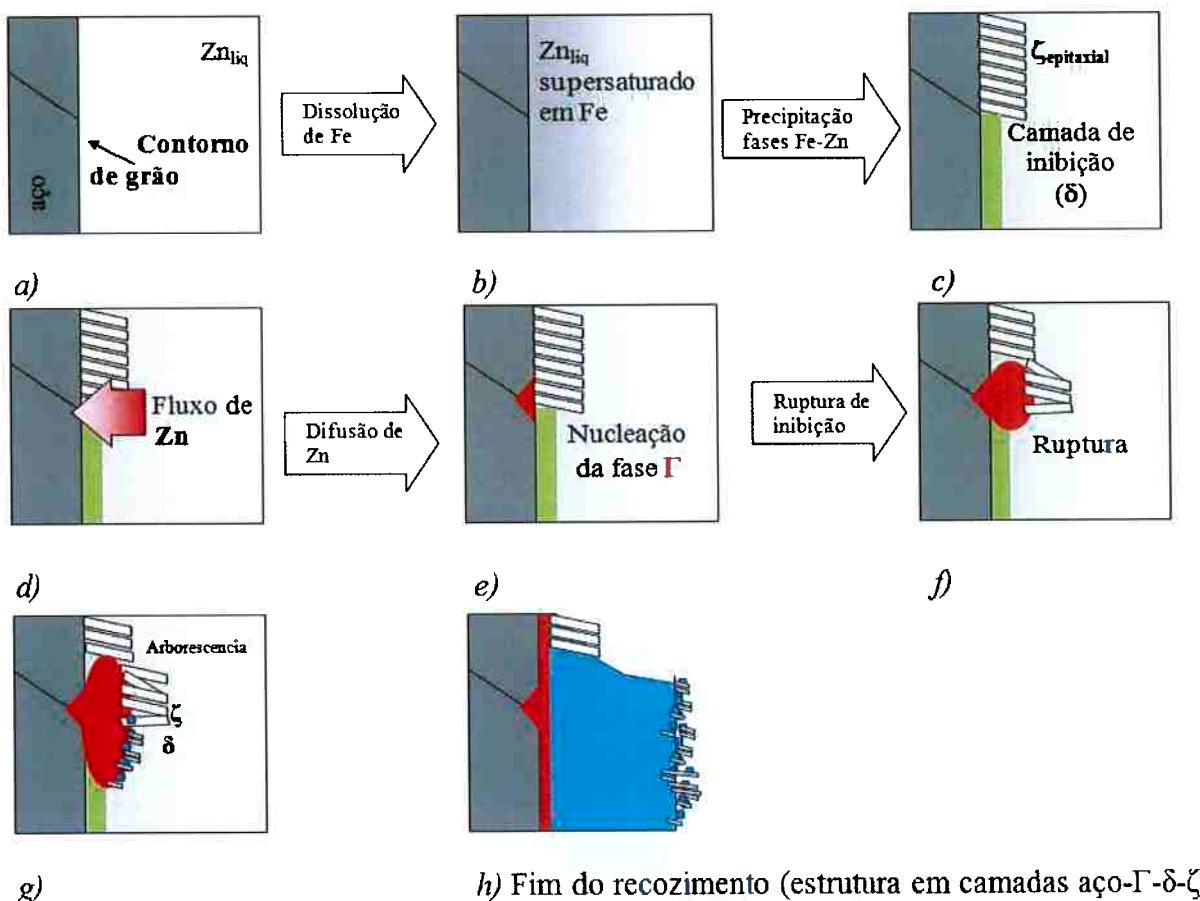


Figura 14 - Representação esquemática da evolução das fases intermetálicas durante o recozimento GA no qual ζ é estável.

Uma das explicações para a presença de cristais de ζ metaestáveis (ou seja, não prevista pelo diagrama de equilíbrio de fases ternário) pode ser fundamentada em termos de energia livre de Gibbs. Antes da precipitação da camada de inibição, quando o aço está em contato com o banho de zinco líquido saturado em ferro, em vez de haver precipitação da fase δ rica em Al, alguns cristais de ζ é que precipitam diretamente sobre o aço (Figura 14a-c). Pode-se afirmar que a força motriz para a

formação de uma determinada fase sobre um substrato é maior conforme a composição da fase precipitante difere daquela do substrato. Deste modo, dado que a fase ζ é a que tem menos de ferro em sua composição, pode ocorrer precipitação metaestável diretamente sobre a superfície do aço.

Devido à sua configuração epitaxial, o crescimento desses cristais pode se dar a taxas extremamente elevadas (3). Conforme o processo de reconhecimento evolui, outras fases intermetálicas podem aparecer na interface revestimento-substrato (por exemplo, durante a reação arborescente), empurrando os cristais de ζ para a superfície do revestimento, como mostrado na Figura 14.

Como anteriormente salientado, tanto a precipitação quanto o crescimento da fase ζ epitaxial são dependentes das propriedades cristalográficas da matriz ferrítica subjacente. A literatura identifica ainda os planos com maior taxa de crescimento: (001) e (101). Também indica que os planos (111) - (113) - (313) são mais suscetíveis à formação de cristais de ζ com a menor taxa de crescimento (2).

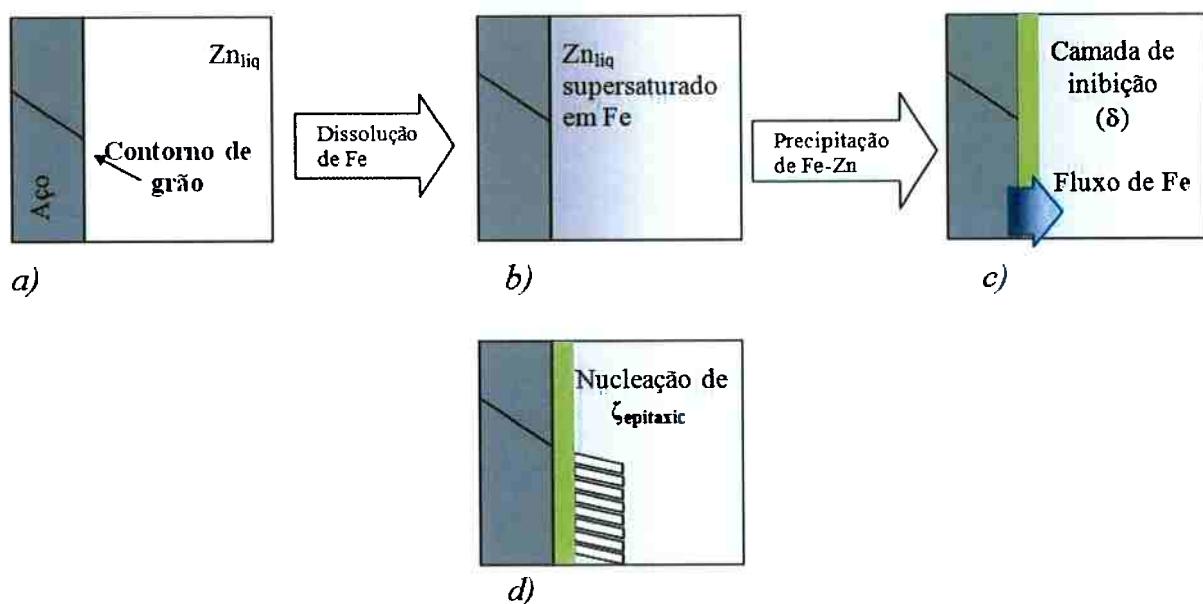


Figura 15 - Representação esquemática do crescimento epitaxial sobre a camada de inibição.

Existe ainda uma segunda hipótese, que difere da primeira principalmente com relação à localização de germinação e crescimento dos cristais epitaxiais de ζ . Da mesma forma que há a nucleação da fase Γ , é possível que a fase ζ seja um produto da difusão através da camada de inibição, mas desta vez, ao invés de se

tratar de um fluxo de zinco, a força motriz para a precipitação de cristais de ζ epitaxiais é causada pelo fluxo de ferro, como é mostrado na Figura 14. Os cristais são formados, neste caso, durante o tratamento térmico e estão localizados sobre a camada de inibição. Isso só é possível se os cristais de δ da camada de inibição reproduzirem a orientação cristalográfica do substrato para, portanto, permitir o crescimento epitaxial de cristais de ζ metaestável.

A presença de cristais epitaxiais de ζ também é conhecida da prática industrial. Quando a temperatura de recozimento é baixa o suficiente para permitir a nucleação e o crescimento de ζ , em alguns casos, o revestimento GA industrial pode apresentar uma oscilação importante de espessura (1). Nos locais onde o revestimento é menos espesso, é possível identificar “crateras” onde quase não há cristais de δ (comuns onde o revestimento é mais espesso) e no fundo das quais encontram-se principalmente colônias epitaxiais de ζ , denunciando a diferença na taxa de consumo de zinco de ambos os mecanismos (arborescência e crescimento epitaxial).

Por um lado, sabe-se que estas colônias epitaxiais estão localizadas no centro do que seria um grão de ferrita, enquanto que a reação arborescente ocorre a partir do contorno de grão. Isto significa que se os grãos de ferrita forem grandes o suficiente, a reação de arborescência pode não chegar ao centro do grão para empurrar a fase ζ para a superfície do revestimento.

Por outro lado, o crescimento dos cristais de ζ é função da chegada do teor de ferro pelo mecanismo de difusão sólida a partir do substrato em direção a camada de zinco líquido. No entanto, o fluxo de ferro não pode ser considerado como em um estado estacionário, pois quanto maior são os cristais de ζ , maior é o caminho a ser percorrido pelos átomos de ferro para atingir o zinco líquido e, consequentemente, mais lenta é a difusão. É possível então concluir que os cristais de ζ tem um tamanho crítico em função de sua direção de crescimento, após o qual param de crescer. Se houver zinco residual sobre estes cristais de ζ após terem atingido o tamanho crítico, o mesmo será “absorvido” pelas arborescências adjacentes, como mostrado na Figura 16.

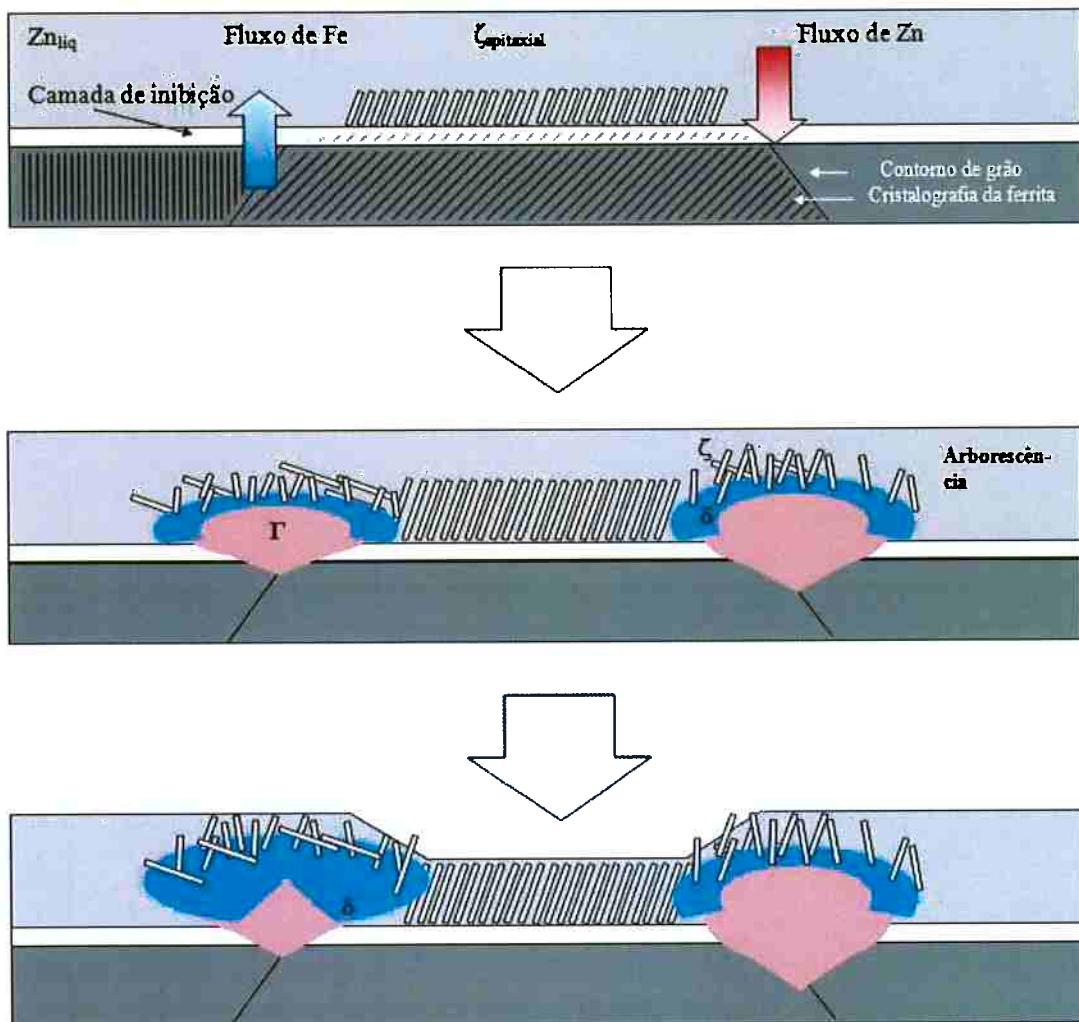


Figura 16 - Influencia da competição dos dois mecanismos (arborescência e epitaxial) sobre a espessura do revestimento final.

Representação esquemática dos dois mecanismos de consumo de Zn ocorrendo simultaneamente ($T < T_{crit}$). Esta evolução do revestimento durante o recozimento GA demonstra como as diferentes taxas de consumo de zinco de cada mecanismo influenciam na homogeneidade da espessura do revestimento.

2.3.4 Fase evanescente

Denomina-se *evanescente* aquilo que tem curta duração. Neste trabalho, a fase evanescente corresponde àquelas fases que não tem correlação com a microestrutura estudada a altas temperaturas.

Para observar o que acontece durante as diferentes etapas do tratamento térmico, as amostras são resfriadas de temperaturas em torno de 500 °C até a

temperatura ambiente. O resfriamento realizado é o mais rápido possível (em torno de 100 °C/s) dada a especificação dos equipamentos utilizados, mas algumas reações residuais podem ocorrer durante o resfriamento, o que implica que a superfície observada pode ser diferente da superfície real a 500 °C.

Um exemplo conhecido é chamado de ζ evanescente, cuja precipitação ocorre apenas durante o resfriamento e não está presente à temperatura e tempo de recozimento. Sua precipitação pode ser explicada pela super-saturação de ferro do revestimento de zinco, graças à prévia dissolução da superfície do aço no início da imersão, mas também à difusão de ferro. Como o revestimento é resfriado, a solubilidade do ferro no zinco diminui e a fase ζ metaestável pode precipitar.

É importante destacar que estes cristais de ζ são apenas produto do resfriamento e, assim que a amostra é re-aquecida, estas estruturas devem ser dissolvidas pelo revestimento de zinco fundido.

2.3.5 Enriquecimento do revestimento em ferro

Ao fim do tratamento térmico na seção GA, o revestimento de zinco puro foi consumido pelas estruturas arborescentes de maneira homogênea sobre toda a superfície do substrato, transformando-o numa seqüência de diferentes camadas intermetálicas sólidas que se encontram em equilíbrio termodinâmico neste estágio. Os caminhos de difusão e interfaces são completamente estáveis e qualquer nucleação é impossível.

No entanto, se o tratamento térmico for mantido, a difusão de ferro a partir do aço provoca um aumento do teor de ferro revestimento. Esta difusão gera basicamente duas consequências para a estrutura do revestimento:

- Quando os átomos de Fe atingem a superfície externa do revestimento, o enriquecimento local gerado permite a transformação da fase ζ (que é rica em zinco) em δ (rica em ferro). Entretanto, devido a uma taxa de transformação extremamente elevada (apesar de se tratar de uma transformação de fase no estado sólido), esta nova fase δ permanece sob a estrutura alongada dos cristais de ζ , como mostrado na Figura 17.
- Quando os átomos de ferro atingem a interface Γ - δ , o aumento do teor de ferro permite o crescimento da fase Γ em detrimento da fase mais rica em zinco (δ), empurrando a interface Γ - δ em direção à superfície do revestimento.

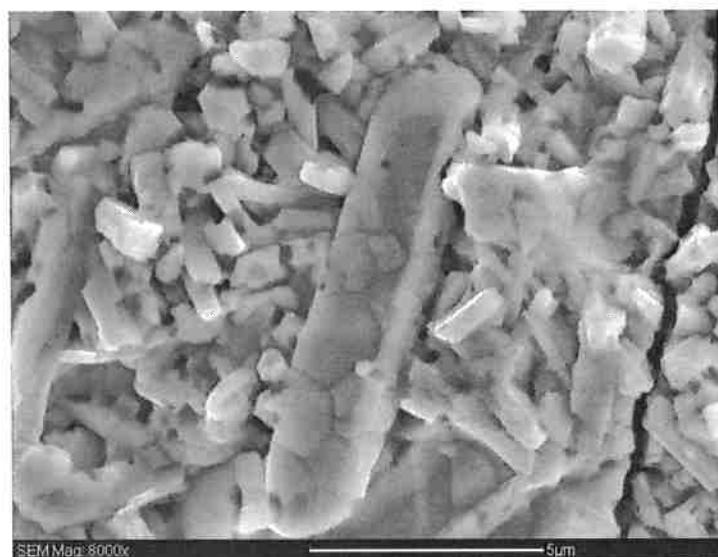


Figura 17 - Enriquecimento em Fe do revestimento GA leva a precipitação da fase δ a partir dos cristais de ζ . (14)

Substrato: aço IF. Revestimento: galvanizado a quente (Zn com 0,125% em massa de Al). Tratamento térmico: 490 °C durante 18s. Imagem MEV. Aspecto superficial dos cristais de δ precipitados sob a forma de um cristal de ζ (alongado), correspondente à transformação em estado sólido $\zeta \rightarrow \delta$

O enriquecimento do revestimento GA em ferro no estado sólido não será tratado neste trabalho.

3 OBJETIVOS

O primeiro objetivo do estudo experimental é visualizar o que acontece durante a etapa de recozimento do processo GA de maneira qualitativa. Para alcançar este objetivo, escolheu-se realizar tratamentos isotérmicos seguidos de resfriamento rápido (Figura 18) em amostras industriais modificadas, e posteriormente analisá-las por microscopia eletrônica de varredura e/ou microscopia óptica. Assim, para cada temperatura, realizou-se uma série de tratamentos térmicos de duração diferentes e assim, a evolução da microestrutura do revestimento pode ser determinada em função dos parâmetros temperatura e tempo.

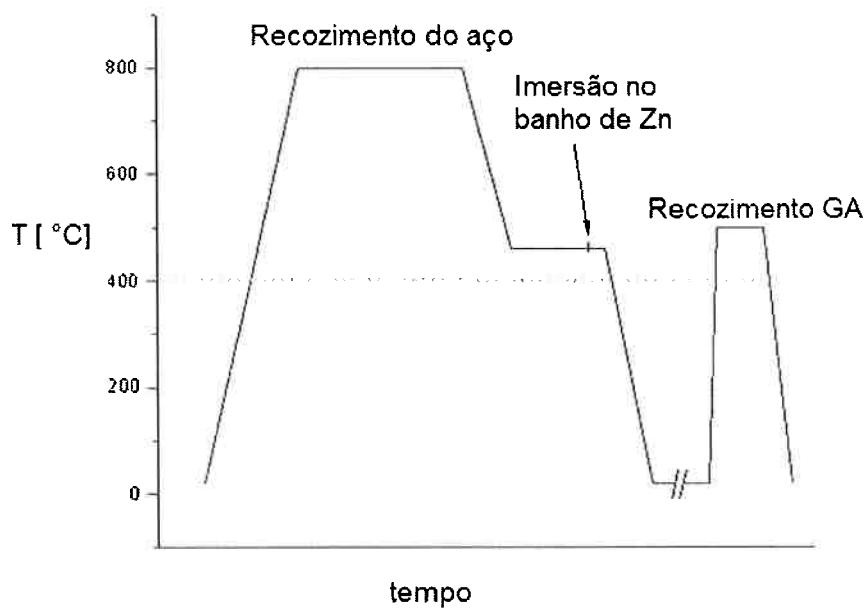


Figura 18 - Ciclo térmico imposto para as amostras utilizadas neste trabalho.

Linha preta: processo industrial de galvanização a quente;
 Linha azul: tratamento térmico realizado em escala laboratorial (Gleeble 3500)
 Adaptado de [14]

Em segundo lugar, verificou-se útil realizar uma análise quantitativa, traçando a curva *temperatura versus tempo* necessário para atingir a ruptura de inibição em função da temperatura, assim como o tempo para atingir o consumo completo do zinco puro presente no revestimento. Desta forma, busca-se determinar estes três domínios:

- estado de inibição;
- ruptura de inibição e início das reações Fe-Zn;
- consumo total de Zn disponível pela precipitação das fases intermetálicas.

Finalmente, utilizando os dados das curvas acima, um modelo físico para explicar as reações Fe-Zn é proposto, juntamente com a determinação suas constantes físicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS E SUBSTRATOS

As características do substrato utilizado para determinar a cinética das reações Fe-Zn são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades da amostra utilizadas: substrato e revestimento.

Substrato	Revestimento	
	%Al em massa no banho	espessura
Aço IF (<i>Interstitial Free</i>)	0,115	5,5 +/- 0,5 µm

As amostras utilizadas são provenientes da linha industrial *EKO-Eisenhüttenstadt* (Alemanha), que foi modificada para produzir substratos de aço IF com um revestimento de zinco, sem apresentar ruptura de inibição. Para fabricar as amostras, a linha industrial teve seu indutor desligado para permitir que o revestimento de zinco atinja a temperatura ambiente com uma taxa de resfriamento em torno de 10° C/s. Esta medida objetiva evitar a difusão de Fe e Zn antes do tratamento de recocimento que ocorrerá de maneira controlada em escala laboratorial.

A produção de aço IF ocorre através de um processo controlado de redução de carbono e estabilização com pequenas adições de Nb e/ou Ti. Nióbio e titânio são espécies conhecidas por sua alta capacidade de formação de precipitados sob a forma de carbonetos e nitretos, tais como TiC, TiN, NbC, NbN. Portanto, mesmo pequenas adições de Ti e Nb são suficientes para seqüestrar o carbono e o nitrogênio da matriz do aço, deixando a estrutura ferrítica livre de elementos intersticiais. Isto fornece à chapa de aço excelentes características de estampabilidade, pois diminui a resistência à deformação plástica.

4.2 EQUIPAMENTOS

Os seguintes equipamentos foram utilizados:

- Gleble 3500: dispositivo de tratamento térmico, permitindo simular de maneira controlada o tratamento de recozimento isotérmico;
- Potenciostato PJT24-1: equipamento de dissolução, utilizado antes das análises em MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), a fim de consumir seletivamente o zinco puro residual e/ou fases intermetálicas Fe-Zn;
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) Winsem Jeol JSM 6400: utilizado para análises da superfície do revestimento, após dissoluções seletivas (magnitudes utilizadas: de 500x a 8000x).
- Microscópio óptico Zeiss ICM 405: utilizado para análises de superfície, especialmente para verificar a ausência de zinco residual após tratamento térmico do revestimento GA (magnitudes de 25x a 1000x).

4.2.1 Tratamento térmico - Gleble 3500

O equipamento Gleble 3500 foi utilizado a fim de alcançar as melhores condições para simular o tratamento de recozimento isotérmico. Na realidade, trata-se de um dispositivo polivalente, que também pode realizar ensaios mecânicos (tração, torção, etc), receber sistemas de resfriamento a base de água ou gás, e ainda permite o uso de corpos-de-prova com as mais variadas geometrias.

Para este trabalho, apenas as propriedades térmicas da máquina foram utilizadas. Os corpos-de-prova tinham dimensões 120x30mm² e foram preparados de acordo com o protocolo apresentado no item 4.2.1.1 *Preparação das amostras*. O controle da temperatura foi realizado por um termopar tipo K (Alumel-Chromel) soldado à parte posterior do corpo-de-prova (sem revestimento), este apresentando uma margem de incerteza da ordem de 2,2°C segundo o fornecedor. A faixa de

temperatura recomendada para este termopar é de -200 a 1250 °C, o que é compatível com os experimentos realizados.

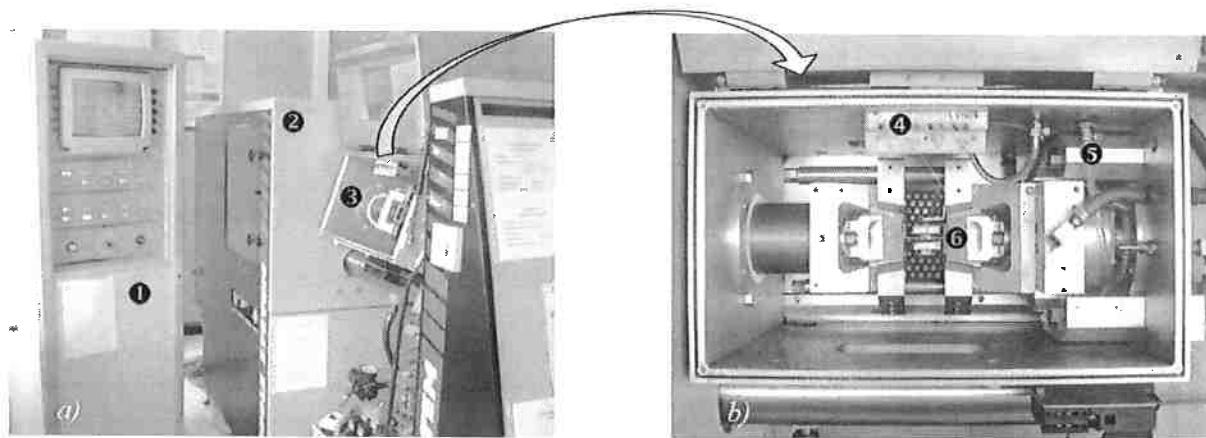


Figura 19 - Equipamento utilizado para tratamentos térmicos: Gleeb 3500.

- a) Monitor e central de controle em ①; central de energia em ② e câmara interna em ③.
 b) Painel de acoplamento dos termopares em ④; entrada de Hélio em ⑤ e localização do corpo-de-prova em ⑥.

O corpo-de-prova é posicionado no centro da câmara da Gleeb, entre morsas de cobre, como mostrado na Figura 19b) e Figura 20. O aquecimento do corpo-de-prova ocorre por efeito Joule quando um fluxo elétrico percorre a amostra através das morsas. Este mecanismo permite uma taxa de aquecimento em torno de 250 °C/s.

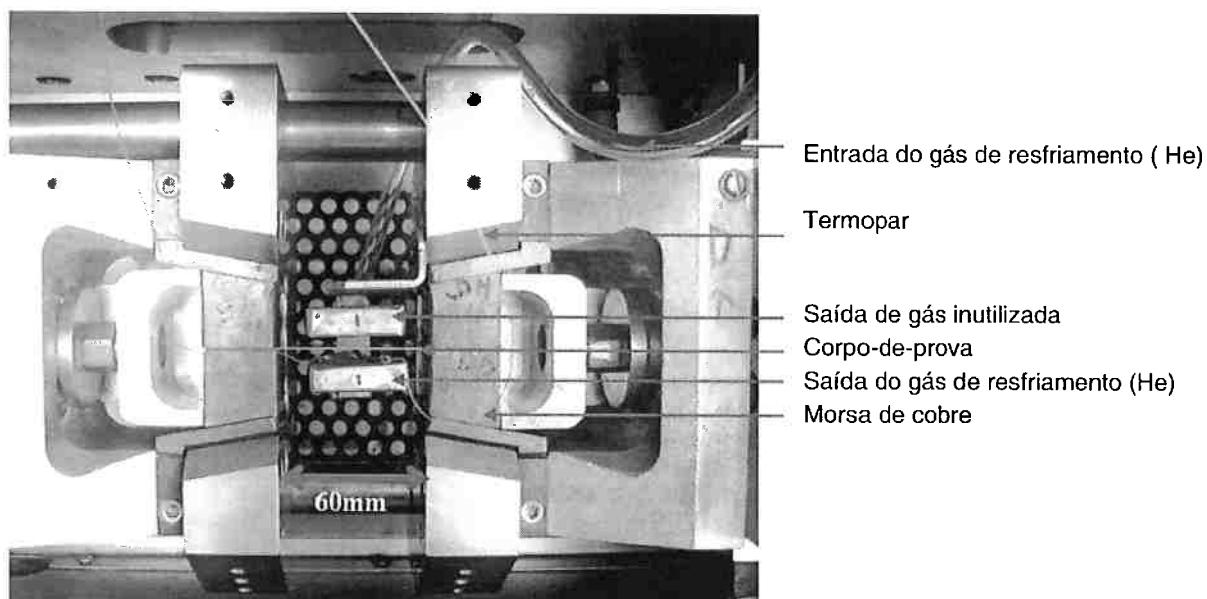


Figura 20 - Configuração do equipamento Gleeb para posicionamento da amostra.

Com relação ao resfriamento, é de extrema importância que a taxa de resfriamento seja a mais rápida possível, o que significa para os corpos-de-prova utilizados, um valor entre 90 e 130 °C/s. O sistema de resfriamento utilizado permite que o fluxo de hélio atinja o corpo-de-prova em sua parte inferior, como mostrado na Figura 20, o que evita o contato direto deste fluxo com o revestimento de zinco.

4.2.1.1 Preparação das amostras

As amostras de aço IF revestidas de zinco e recebidas da linha industrial *EKO-Eisenhüttenstadt* (Alemanha) foram submetidas ao seguinte protocolo para que pudessem passar pelo tratamento de recozimento na Gleeble:

1. As chapas, originalmente de dimensão 1x1m² foram cortadas em corpos-de-prova retangulares que mediam 120x30mm²;
2. Os corpos-de-prova foram limpos individualmente com álcool para remover o óleo residual de manipulações anteriores;
3. A espessura no centro de cada corpo-de-prova foi medida com um deltascópio (Fischer MP2C);
 - a. O deltascópio utiliza um método de indução magnética para medir a espessura de revestimento em substratos de aço. Após calibração, a incerteza deste equipamento pode chegar a 1μ.
4. Os corpos-de-prova foram separados de acordo a espessura do revestimento, para se manter uma espessura homogênea de 5,5 +/- 0,5μm sobre todas as amostras. A espessura do revestimento é um parâmetro importante (sobretudo para a curva de consumo de zinco), pois ela está relacionada com a quantidade total de zinco disponível antes do recozimento.
5. Para facilitar a soldagem do termopar de controle, um dos lados dos corpos-de-prova sofreu ataque químico para remover o revestimento de zinco. O revestimento também foi removido de ambos os lados nas bordas do corpo-de-prova, para evitar a contaminação das morsas de cobre. A superfície revestida final reduz-se à 60x30mm² como mostra a Figura 21;
 - a. Utilizou-se uma solução aquosa contendo 1/3 de HCl (solução 37%) e HMTA (hexametilenotetramina, 8g/L) para evitar atacar o aço.
6. Os corpos-de-prova foram então lavados em água e etanol, para então serem secos com jatos de ar pressurizado.

A Figura 21 mostra um esquema do corpo-de-prova a ser inserido na Gleeble.

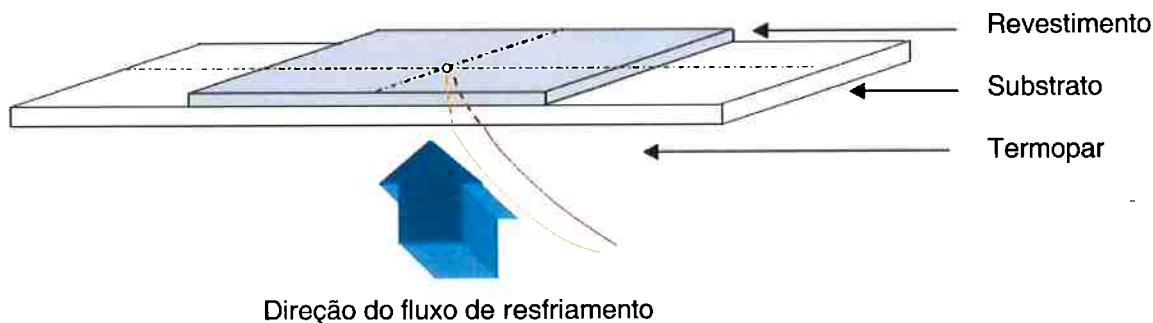


Figura 21 - Esquema da montagem do corpo-de-prova para tratamento térmico.

O revestimento de zinco foi removido das extremidades do corpo-de-prova para proteger as morsas de cobre durante o tratamento térmico de recocimento; O termopar é soldado no centro do lado do corpo-de-prova oposto ao lado revestido, para otimizar a soldagem do termopar.

4.2.1.2 Pré-estudo da zona termicamente homogênea

Um pré-estudo de homogeneidade térmica foi feito durante o estágio de C. Carl em 2009 (14). Este estudo buscou validar os resultados obtidos para os ensaios térmicos na Gleeble determinando, primeiramente, se a medida de temperatura pelo termopar de controle é representativa da temperatura do revestimento sobre o substrato; e qual o tamanho da zona do corpo-de-prova que, durante todo o ensaio, permanece à mesma temperatura em toda sua extensão.

Para quantificar a diferença de temperatura entre o substrato (medida pelo termopar de controle) e o revestimento, foi soldado um segundo termopar localizado no centro da amostra sobre o lado revestido. Observou-se que a variação de temperatura entre o substrato e o revestimento era inferior a 2 °C.

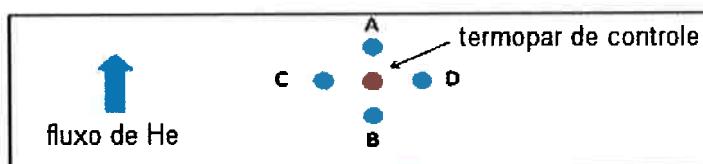


Figura 22 - Esquema da posição dos termopares soldados ao lado não-revestido para determinação da zona homogênea. Traduzido de (14).

Para determinar a dimensão da área termicamente homogênea, fez-se uso da configuração mostrada na Figura 22, onde quatro termopares extras foram soldados de maneira eqüidistante do termopar de controle. Foram realizadas medidas de temperatura durante os ensaios Gleeble, aumentando a cada vez a distância entre termopares A-D com relação ao centro do corpo-de-prova.

Estipulou-se um critério para a homogeneidade térmica tal que a máxima variação de temperatura aceitável dentro da zona homogênea é de 5 °C (com relação à temperatura dada pelo termopar de controle). Determinou-se que a maior distância cuja variação de temperatura permanecia dentro do tolerável, foi de 5mm (entre o termopar de controle e os pontos A-D). Portanto, a zona homogênea foi determinada como sendo uma área quadrada de 10x10 mm² com o termopar no centro desta área.

4.2.2 Dissoluções seletivas

A dissolução seletiva constitui uma etapa obrigatoriamente anterior à observação das superfícies em MEV. Sua função é remover o zinco residual das amostras que sofreram tratamento térmico, deixando visíveis na superfície apenas as fases intermetálicas. Em seguida, após uma primeira passagem em MEV, uma dissolução final deixa apenas a camada de inibição visível na superfície da amostra.

O potenciómetro (PJT24-1) utilizado tem a função de impor um potencial de trabalho ao ser conectado à amostra e ao eletrodo de referência (utilizado para medir a tensão entre o eletrólito e amostra). O eletrólito utilizado é uma solução tamponada aquosa contendo NaCl, acetato de sódio e ácido acético. Um segundo eletrodo fecha o circuito como contra-eletrodo, sendo este uma placa de aço, enquanto o eletrodo de referência foi o de calomelano saturado (SCE).

Com a aplicação de um determinado potencial, todas as fases cujo potencial de dissolução é menor, serão consumidas. Através da aplicação de um potencial de cerca de -900 mV, que é superior ao potencial de equilíbrio do zinco (-1075 mV), observa-se a dissolução do zinco sem que se ataque as fases Fe-Zn, dado que o potencial de dissolução para a fase δ (da estrutura arborescente), por exemplo, é -

875mV (ou seja, maior que -900 mV) (14). Quando o zinco residual é completamente dissolvido, pode-se observar a camada de inibição (fase δ rica em Al) e a possível presença das fases δ e ζ nas estruturas arborescentes. Esclarecer que as duas fases delta tem potenciais de dissolução diferentes quando estão na camada de inibição e quando são produtos da reação arborescente.

Da mesma forma, as fases intermetálicas (δ , ζ e Γ) podem ser dissolvidas em uma segunda etapa, aplicando um potencial de cerca de -700mV. Neste caso, a camada de inibição não é dissolvida por causa de seu alto teor de ferro (ver Nota de Rodapé 4 na página 43).

4.2.3 Microscopia

Para analisar a superfície do revestimento após a etapa de dissolução, utilizou-se um equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV Winsem Jeol JSM 6400).

Também fez-se uso de microscópios óticos (Zeiss ICM 405), especialmente para a observação da superfície das amostras sem zinco residual após tratamento térmico.

4.2.4 Analises eletroquímicas

Diferentemente da dissolução do item anterior, cujo objetivo era remover por etapas seletivas as camadas do revestimento e permitir a sua visualização em MEV, neste item o ensaio é realizado de forma controlada, com imposição de corrente e registro do potencial com o tempo. Esta análise eletroquímica tem como objetivo determinar a presença de zinco residual na superfície do revestimento após o tratamento térmico.

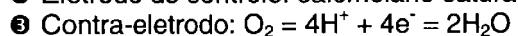
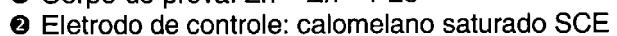
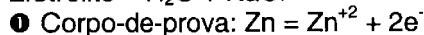
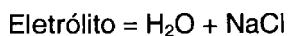
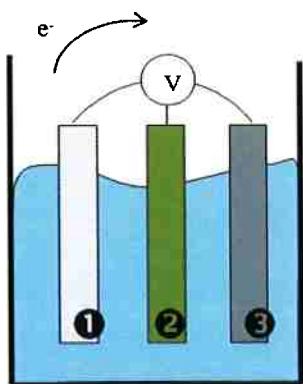


Figura 23 - Representação das reações que ocorrem durante a análise eletroquímica.

Adaptado de (14)

A célula eletroquímica é composta de três eletrodos: um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE), um cátodo de platina como contra-eletrodo e a amostra a ser dissolvida como ânodo. Todos os eletrodos são ligados a um sistema de medição. O eletrólito utilizado é composto por solução de NaCl (5%) com pH neutro controlado.

O sistema permite impor uma densidade de corrente entre na amostra. A amostra foi preparada de forma a permitir que apenas a área homogênea ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) esteja em contato com o eletrólito. A literatura (1,3,5,11) relata que é possível identificar cada uma das várias fases intermetálicas Fe-Zn, de acordo com o potencial de dissolução.

4.3 PROTOCOLO PRÁTICO E CRITÉRIOS

Após tratamento térmico, cada amostra foi analisada de acordo com seu grau de transformação: se há zinco residual visível na superfície, a amostra vai seguir o protocolo A; se as reações Fe-Zn parecem ter consumido a totalidade do zinco disponível, a amostra será analisada de acordo com protocolo B. A Figura 24 resume cada procedimento.

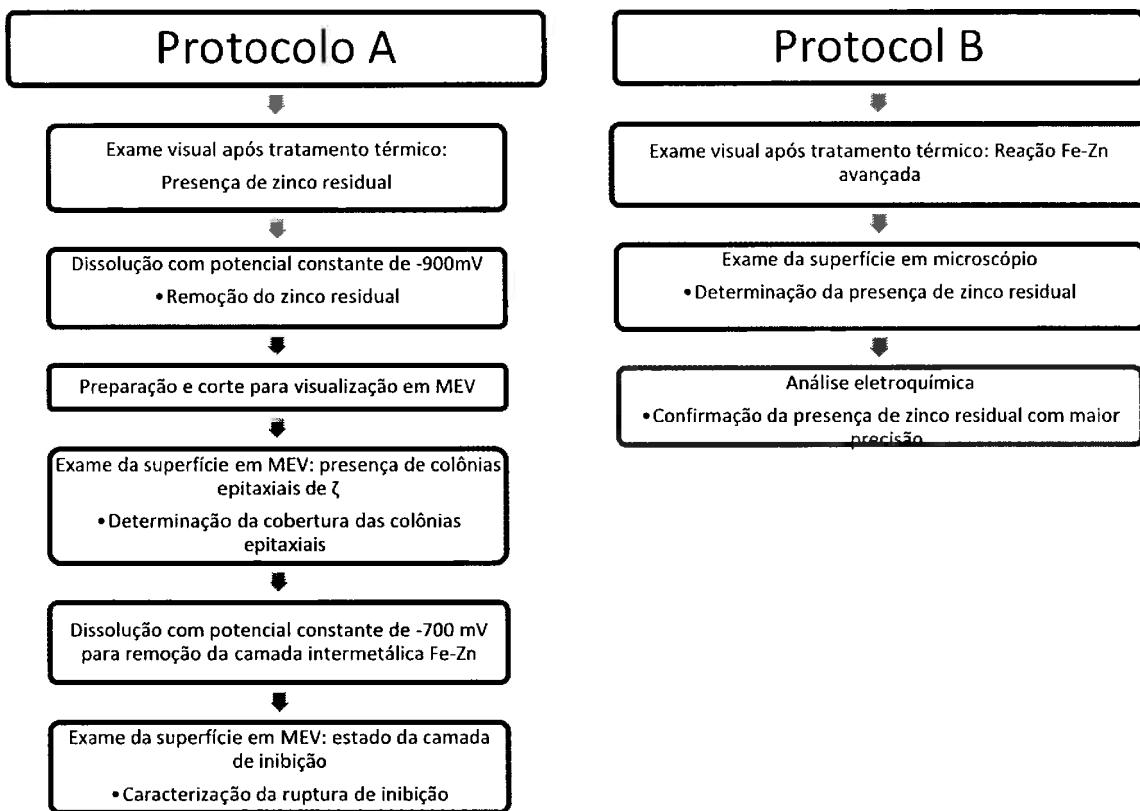


Figura 24 - Representação esquemática das etapas de caracterização das amostras de acordo com o tratamento térmico imposto.

Os itens subseqüentes detalham cada passo de ambos os protocolos, bem como os critérios utilizados para cada exame visual.

4.3.1 Protocolo para estudo da ruptura de inibição e do desenvolvimento epitaxial

Após o tratamento de recozimento Gleeble, as amostras nas quais o zinco residual era claramente visível foram utilizadas para determinar a curva de inibição e de evolução das colônias epitaxiais.

De acordo com protocolo A descrito na Figura 24, o primeiro passo é a dissolução seletiva de zinco residual, que permite a observação subseqüente em MEV das fases intermetálicas presentes na superfície do aço. Esta primeira análise

permite a determinação da existência de colônias epitaxiais de ζ cobrindo a superfície da camada de inibição. Também é possível observar a presença de estruturas arbóreas, mas a ruptura de inibição somente poderá ser confirmada após a dissolução das fases intermetálicas a -700mV.

Esta última dissolução deixa sobre o substrato apenas a camada de inibição, dado que o seu potencial de corrosão é maior do que o potencial imposto (devido às diferentes composições químicas da fase δ que compõe a camada de inibição e as arbórescências)⁴. Com a precipitação de fase Γ durante os primeiros estágios da reação de formação das fases Fe-Zn, cria-se uma rede de "buracos" na camada de inibição. Esta rede reproduz o desenho dos contornos de grão ferrítico, já que a fase Γ precipita-se preferencialmente nestes contornos, e ainda permite a identificação do estado de inibição da amostra, de acordo com a presença ou ausência desta rede de "buracos".

Além disso, como a caracterização de cada amostra é baseada na interpretação de imagens do MEV, verificou-se útil detalhar os critérios exatos utilizados para descrever o estado de cada amostra com relação a ruptura de inibição e cobertura dos ζ epitaxiais.

Critério para a ruptura de inibição

O estado da camada de inibição após o tratamento térmico é determinado através das imagens de microscopia eletrônica de varredura, após a dissolução seletiva do zinco residual (ver item 4.2.2 *Dissoluções seletivas*).

A superfície das amostras foi observada, a fim de classificar cada amostra (tempo e temperatura de tratamento térmico) como "estado de inibição" ou "ruptura de inibição".

⁴ Admite-se que a fase δ presente na camada de inibição é mais rica em Al do que a mesma fase δ que compõe as arbórescências (ver item 2.2.3 *Influencia do alumínio*¹⁵). O Al sendo menos nobre do que Zn, esperava-se que a dissolução da fase mais rica neste elemento ocorresse preferencialmente, o que no entanto não é observado na prática, já que a camada de inibição parece ser dissolvida apenas após a elevação do potencial às proximidades do potencial de dissolução do Fe (que é da ordem de -500 mV). Uma pesquisa mais aprofundada neste assunto poderia esclarecer as causas e mecanismos por trás da observação prática de que a camada de inibição não é dissolvida com a aplicação de um potencial de -700 mV.

As figuras 25-27 mostram alguns exemplos destas etapas para a temperatura de tratamento térmico de 440 °C.

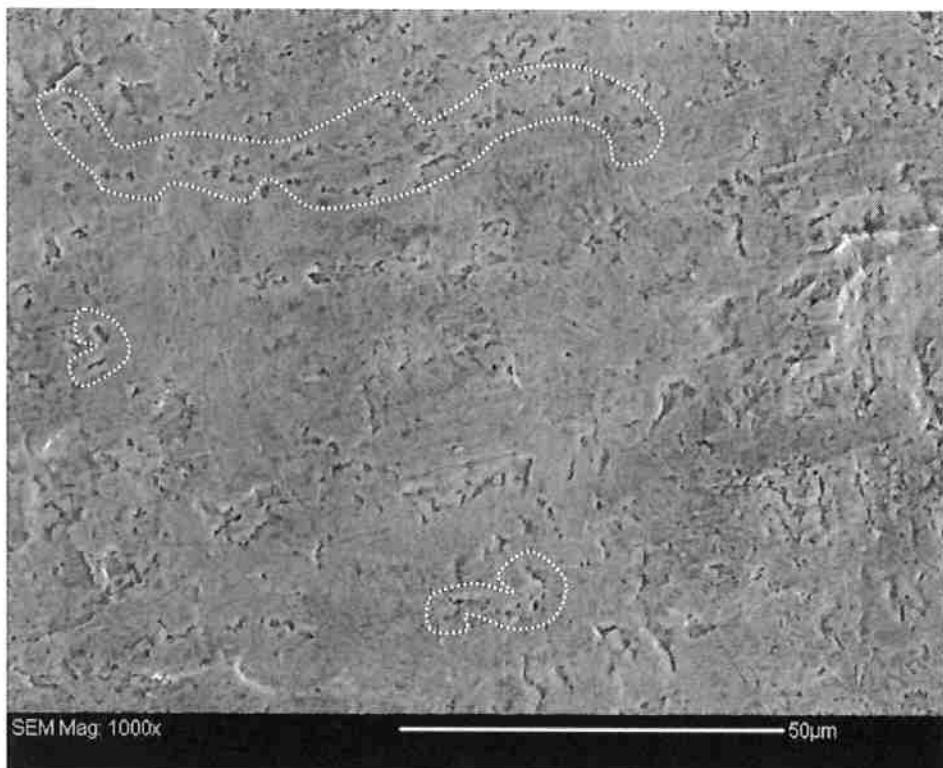


Figura 25 - Estado da camada de inibição após a dissolução de Zn e de fases Fe-Zn.

Substrato: aço IF; revestimento: galvanizado a quente (Zn com 0,115% em massa de Al). Tratamento térmico: 440 °C por 2s; A ruptura de inibição não é completa, apesar da presença de “buracos” provenientes do início da precipitação da fase Γ (contorno branco pontilhado).

Após 2s de tratamento térmico (Figura 25), poucos “buracos” são visíveis na superfície da camada de inibição, após a dissolução seletiva a -700 mV. Após a remoção das fases intermetálicas, conclui-se que os buracos observados são consequência da precipitação de Γ nos contornos de grão, isto é, sob a camada de inibição.

O critério adotado afirma que não há ruptura de inibição após 2s de tratamento, mesmo que algumas arborescências existam devido à precipitação de Γ , pois a reação não ocorre de maneira homogênea sobre toda a superfície da amostra. No entanto, pode-se afirmar que a ruptura de inibição está prestes a acontecer.

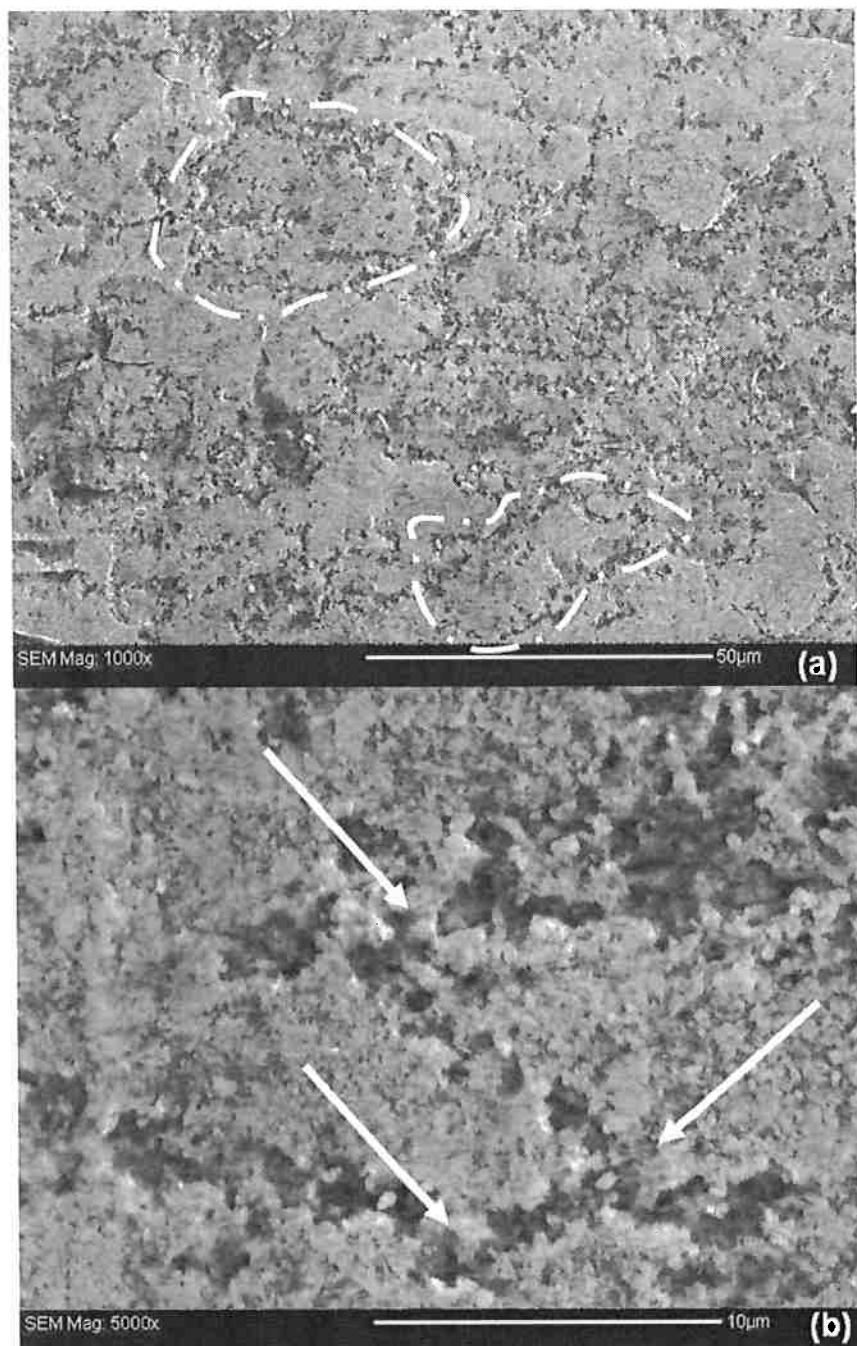


Figura 26 - Estado da camada de inibição após dissolução das camadas de Zn e Fe-Zn.

Substrato: aço IF; Revestimento: galvanizado a quente (Zn com 0,115% em massa de Al).

Tratamento térmico: 440 °C durante 3s.

A ruptura de inibição é atingida: em a) observa-se que a rede de “buracos” se assemelha a contornos de grão; Em b) é possível identificar o encontro triplo dos contornos de grão, onde a fase Γ precipitou-se.

Após 3s de tratamento térmico (Figura 26), a estrutura arborescente evoluiu podendo-se afirmar claramente que a ruptura ocorreu, pois há “buracos” espalhados por toda a camada de inibição. Também é possível discernir os contornos de grão

da ferrita onde a fase Γ pode precipitar e assim originar as estruturas arborescentes, considerando um tamanho médio de grão de $20\mu\text{m}$. Além disso, quando se observa a imagem ampliada (Figura 26b), pode-se ver o encontro de três contornos de grão (em Y) onde a fase Γ precipitou-se primeiramente.

Pode-se notar ainda que, depois de 7s de tratamento térmico (Figura 27), a camada de inibição foi majoritariamente consumida pela reação arborescente, principalmente próximo aos contornos de grão.

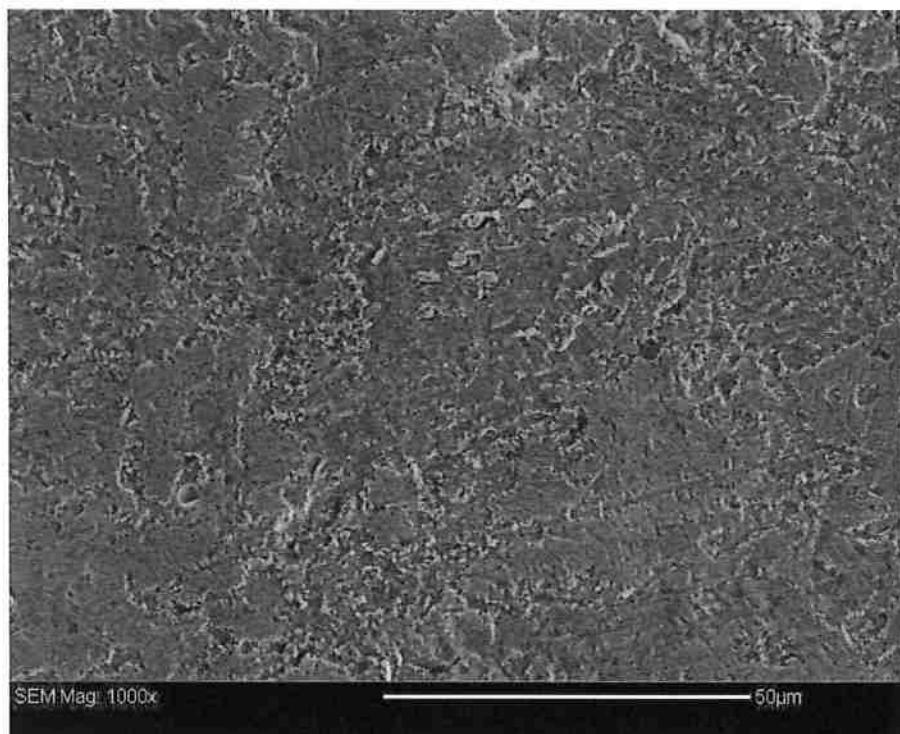


Figura 27 - Estado da camada de inibição após dissolução das camadas de Zn e Fe-Zn.

Substrato: aço IF; Revestimento: galvanizado a quente (Zn com 0,115% em massa de Al).

Tratamento térmico: $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 7s.

A ruptura de inibição foi completada. A maior parte da camada de inibição parece ter sido consumida pela reação arborescente.

É importante notar que, para cada temperatura, o tempo necessário para atingir a ruptura de inibição foi calculado como o valor médio (em escala logarítmica) entre o maior tempo onde a camada de inibição parece intacta e o menor tempo onde o mecanismo de arborescência parece estar acontecendo em toda a superfície da amostra. Por exemplo, a ruptura de inibição a $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ é esperada acontecer em:

$$\ln t_{rupture, T=440^\circ C} = \frac{(\ln t_{\max inhibition} + \ln t_{\min rupture})}{2} \quad (6)$$

ou,

$$t_{rupture, T=440^\circ C} = e^{\frac{\ln(t_{\max inhibition}, t_{\min rupture})}{2}} \quad (7)$$

Assim,

$$t_{rupture, T=440^\circ C} = 2.41 \text{ s}$$

Critério para o desenvolvimento epitaxial

O crescimento das colônias epitaxiais é mais difícil de ser avaliado. O critério utilizado baseia-se no quanto coberta por estes cristais está a camada de inibição: quando não é mais possível ver a camada de inibição (de cor cinza escuro) por debaixo dos cristais alinhados de ζ , a cobertura total é alcançada.

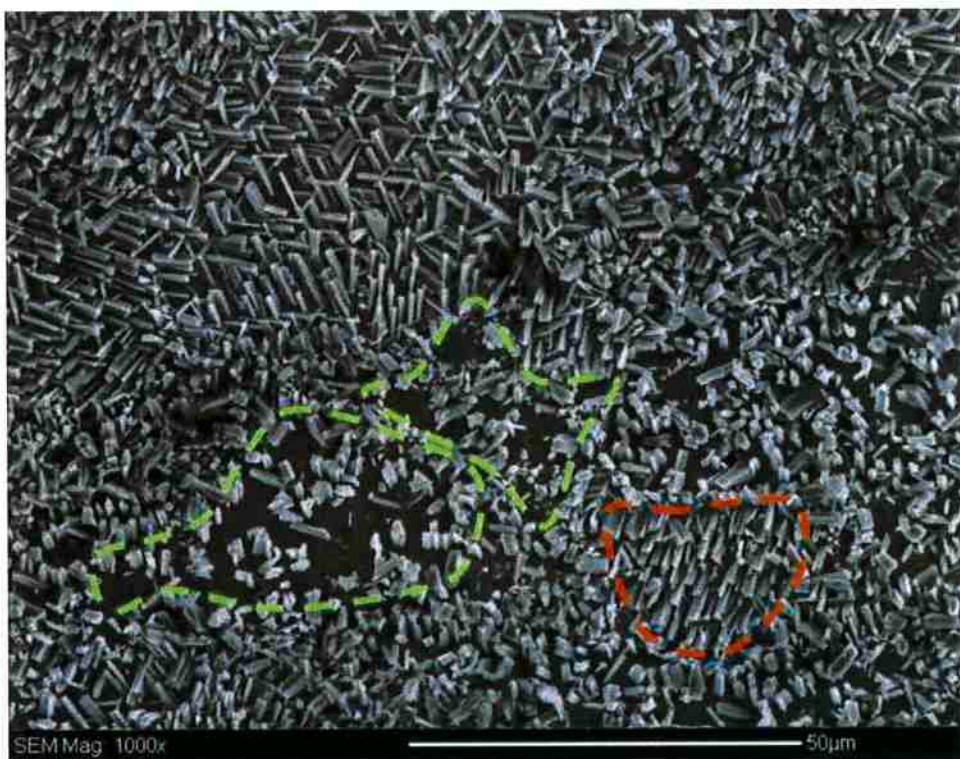


Figura 28A Figura 28 mostra o aspecto das fases intermetálicas sobre a camada de inibição após 3s de tratamento térmico a 430 °C. Colônias de cristais epitaxiais são visíveis, mas nota-se que elas não cobrem toda a superfície da

camada de inibição. É possível ainda observar a nucleação de vários cristais, próximo do centro da imagem (contorno verde).

Por outro lado, após 7s do mesmo tratamento térmico (Figura 29), já não é mais possível identificar a camada de inibição sob as colônias epitaxiais. A maioria dos grãos estão totalmente cobertos por cristais de ζ e pode-se dizer, portanto, que o estágio de 100% de cobertura foi atingida. Ainda nesta imagem, nota-se que a reação arborescente já se iniciou em alguns pontos específicos (setas vermelhas).

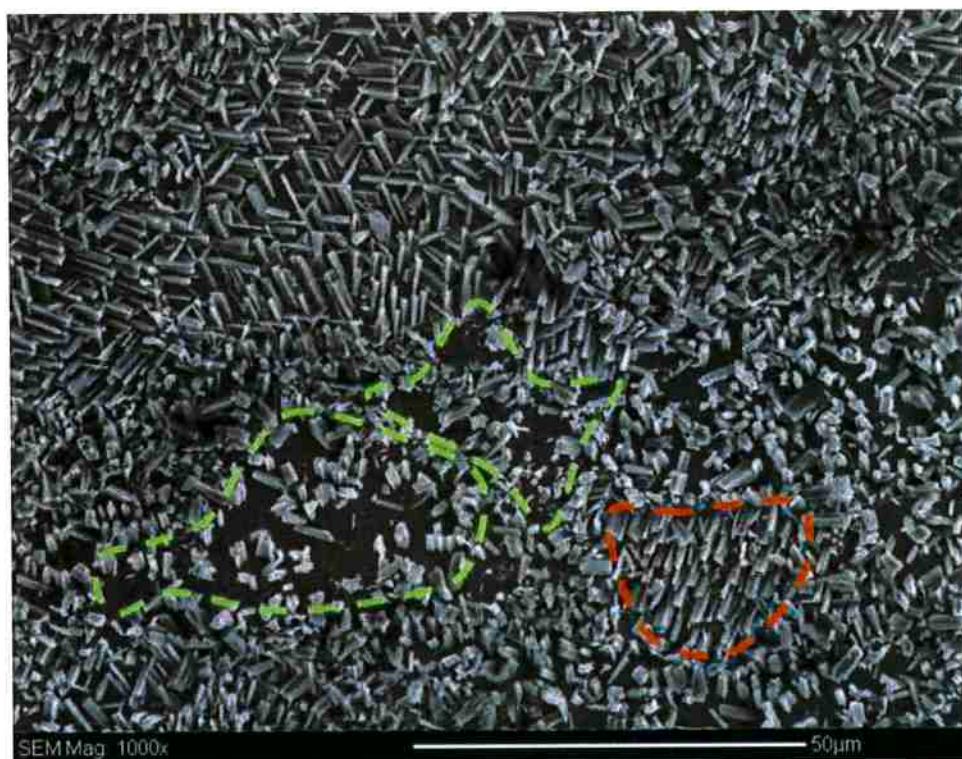


Figura 28 - Fases intermetálicas Fe-Zn são visíveis na superfície do revestimento após dissolução do zinco metálico.

Substrato: aço IF. Revestimento: galvanizado a quente, Zn com 0,115% em massa de Al. Imagem MEV.

Tratamento térmico: 430 °C durante 3s.

Cristais de ζ epitaxiais são visíveis (cinza claro), mas não em número suficiente para recobrir toda a camada de inibição (cinza escuro). Dado que o crescimento epitaxial está relacionado com a cristalografia do substrato, observa-se que alguns grãos estão totalmente cobertos por cristais de ζ (tracejado laranja), enquanto outros apenas apresentam pequenas germinações (tracejados verde).

O fato de que ambos os mecanismos de consumo de zinco estão acontecendo ao mesmo tempo torna ainda mais difícil determinar o momento exato onde os cristais de ζ epitaxiais estão cobrindo toda a superfície da camada de inibição. Como a reação arborescente acontece a partir dos contornos de grão, esta consome o Zn e cresce em direção ao centro do grão, empurrando os cristais de ζ

para superfície do revestimento. Quando a ruptura de inibição ocorre suficientemente antes de os cristais de ζ precipitarem, a taxa de cobertura dos cristais epitaxiais de ζ é difícil de ser observada com clareza.

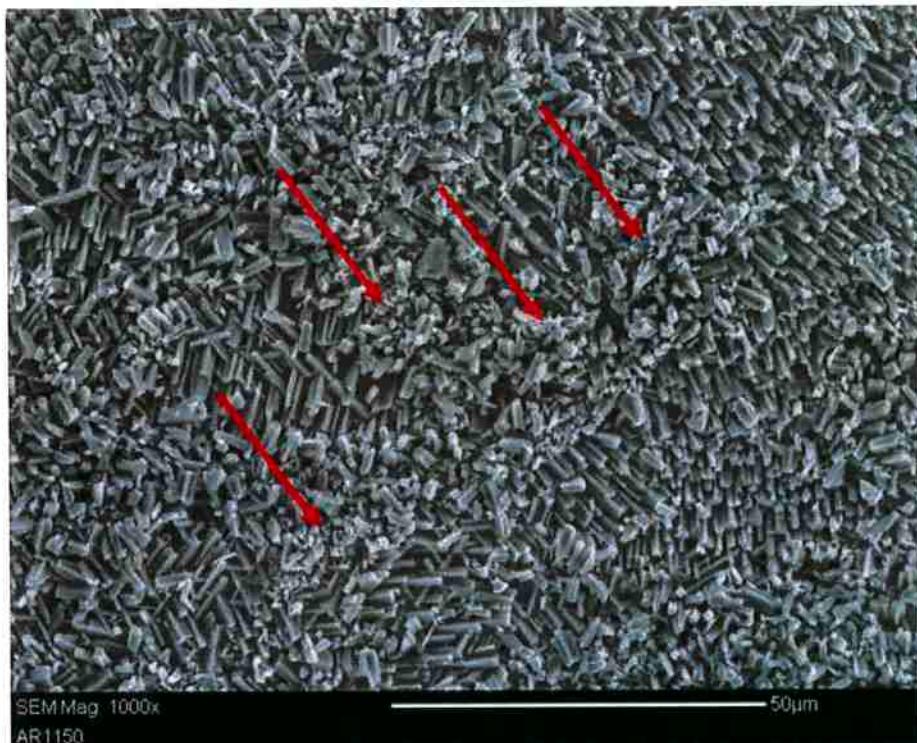


Figura 29 - Camada de fases intermetálicas visíveis após dissolução de zinco.

Substrato: aço IF. Revestimento: galvanizado a quente, Zn com 0,115% em massa de Al. Imagem MEV.

Tratamento térmico: 430 °C durante 7s.

Cristais de ζ parecem estar cobrindo toda a superfície da camada de inibição. Nota-se também a presença de pequenas arborescências (setas vermelhas).

4.3.2 Protocolo para estudo do consumo de zinco

O consumo de zinco durante o recozimento pode ser verificado de acordo com o protocolo B (Figura 24). Para determinar o comportamento do consumo de zinco, foi escolhido determinar, para uma dada temperatura de tratamento térmico, quanto tempo seria necessário manter essa temperatura para alcançar o consumo

completo do zinco. Em outras palavras, o consumo completo de zinco é a fase em que não há mais Zn livre disponível no revestimento, mas todo o zinco apresenta-se sob a forma de fases intermetálicas Fe-Zn.

O primeiro passo é observar à superfície da amostra no microscópio óptico.

A segunda etapa consiste em cobrir a superfície da amostra, deixando apenas a zona homogênea exposta ao eletrólito no ensaio eletroquímico previamente descrito com imposição de corrente e armazenamento do potencial.

Critério para o consumo de zinco

O primeiro passo consiste em analisar as imagens da zona homogênea da amostra através do microscópio ótico. O zinco residual tem aparência brilhosa e liquefeita, como mostrado na Figura 30.

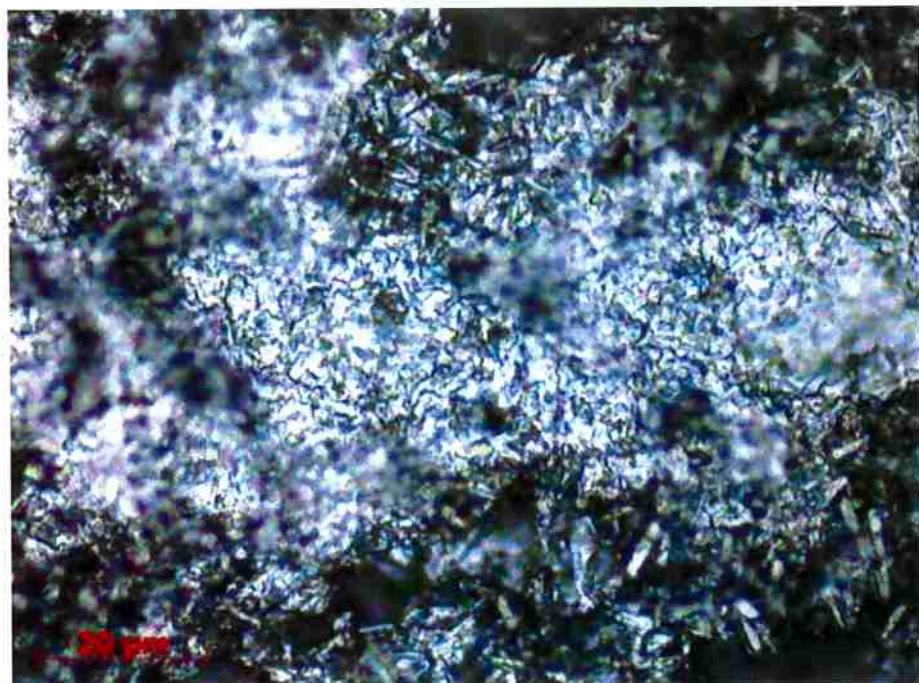


Figura 30 - Microscopia ótica da superfície de uma amostra apresentando zinco residual segregado.

Substrato: aço IF. Revestimento: galvanizado a quente, Zn com 0,115% em massa de Al.

Tratamento térmico: 480 °C durante 17,5s.

Alguns cristais alongados de ζ são visíveis na superfície do revestimento, cercados por zinco metálico residual.

Devido às cinéticas do consumo de zinco anteriormente descritas, o zinco residual pode apresentar-se como um pequeno aglomerado no topo de uma arborescência. Uma análise mais detalhada é efetuada via eletroquímica, o que permite determinar com precisão a quantidade de tempo necessário de tratamento térmico (para uma dada temperatura) para atingir o estado de consumo total de zinco. A Figura 31 mostra duas curvas resultantes da dissolução eletroquímica a corrente constante.

O primeiro gráfico mostra a curva de dissolução para a amostra tratada durante 14s a 440 °C. A primeira coisa a observar é o potencial de circuito (primeiros 2 minutos), que é igual ou menor do que -1V. Isso significa que o zinco metálico residual está presente na superfície da amostra.

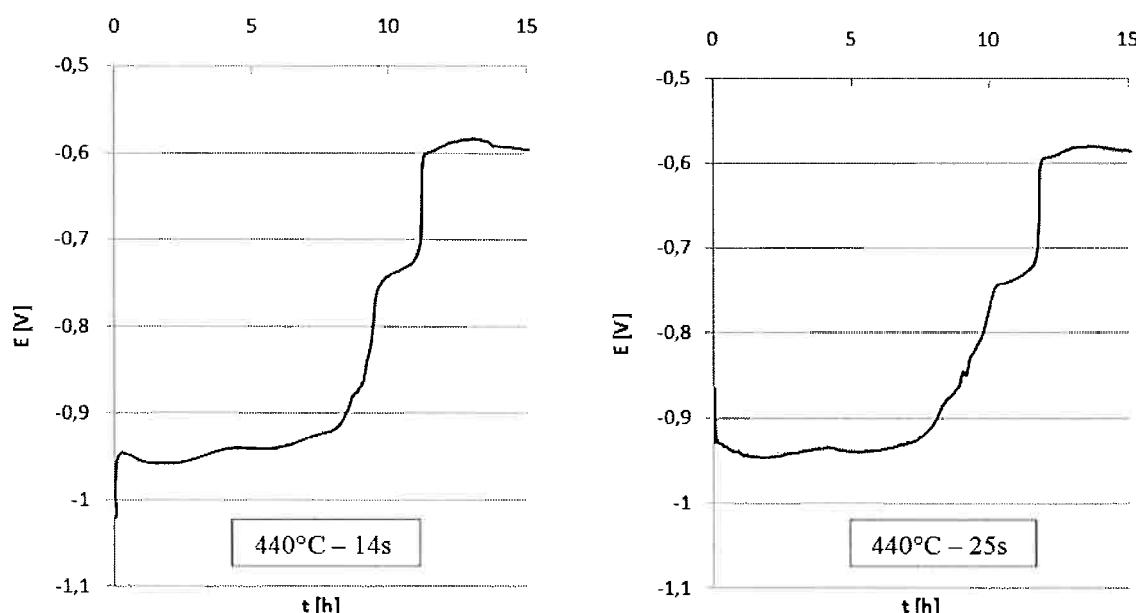


Figura 31 - Curvas eletroquímicas para duas amostras submetidas à mesma temperatura de tratamento térmico, mas durante tempos diferentes.

Eletrólito : solução NaCl (5%);
Após 14s de tratamento térmico, há a presença de zinco residual na superfície do revestimento (potencial de circuito aberto igual a -1V);
Após 25s de tratamento térmico, todo o zinco do revestimento está sob a forma de composto intermetálico (potencial de circuito aberto superior a -1V).

Por outro lado, para a amostra tratada com a mesma temperatura, mas durante 25s, o potencial de circuito aberto é maior do que o potencial do zinco (-1V). Isso significa que nenhum de zinco residual está presente na superfície do

revestimento. Como o zinco residual pode apresentar-se aglomerado localmente (raio da ordem de $20\mu\text{m}$), o potencial pode ser perturbado e, portanto, defini-se um potencial crítico de abandono de valor -95mV , acima do qual não se observa zinco residual.

Para traçar a curva de consumo de zinco, as temperaturas utilizadas foram superiores ao ponto de fusão do zinco, isto é, $420\text{ }^{\circ}\text{C}$. De fato, próximo à temperatura de fusão, a viscosidade do zinco é elevada demais para permitir o consumo do metal localizado sobre as colônias epitaxiais, como mostrado nas figuras 32 e 16. Quando a fase ζ atinge sua dimensão crítica, o consumo do zinco sobre estes cristais é drasticamente reduzido, ao mesmo tempo que a absorção pelas arborescências é anulada pela alta viscosidade de zinco a $420\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isso significa que, mesmo que a maior parte do revestimento esteja completamente transformada em fases Fe-Zn, o zinco residual permanecerá segregado sobre algumas colônias de ζ epitaxial.

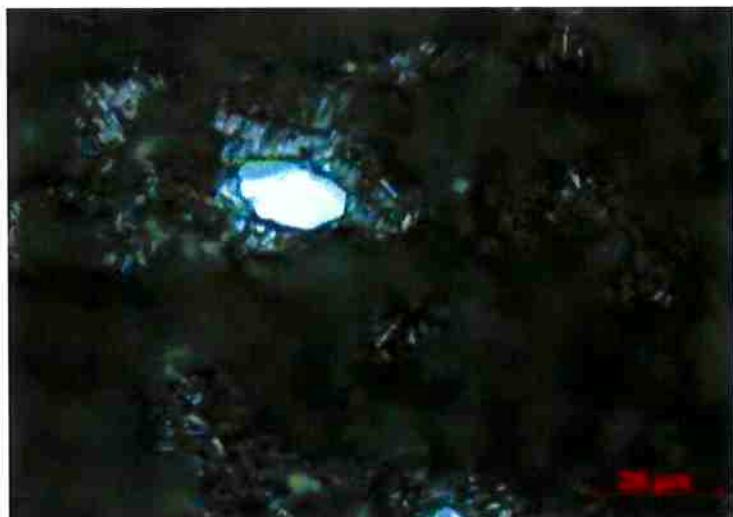


Figura 32 - Microscopia ótica de amostra com “poça” de zinco residual após tratamento térmico a baixa temperatura.

Substrato: aço IF. Revestimento: galvanizado a quente, Zn com 0,115% em massa de Al. Tratamento térmico: $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 50s. Sem dissoluções. Aumento: 1000x.

Em suma, a curva de consumo de zinco foi plotada para temperaturas acima de $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ para evitar heterogeneidades do consumo de zinco.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 RUPTURA DE INIBIÇÃO

O estudo da ruptura de inibição foi realizado segundo o protocolo prático anteriormente descrito.

Esta análise é baseada na caracterização dos corpos-de-prova após tratamento térmico, como mostrado no Gráfico 1. Cada ponto do gráfico representa um corpo-de-prova que foi submetido à análise descrita no item 4.3 Protocolo prático e critérios, segundo a seguinte legenda: pontos verdes representam corpos-de-prova com camada de inibição intacta; pontos vermelhos representam aqueles com clara ruptura de inibição.

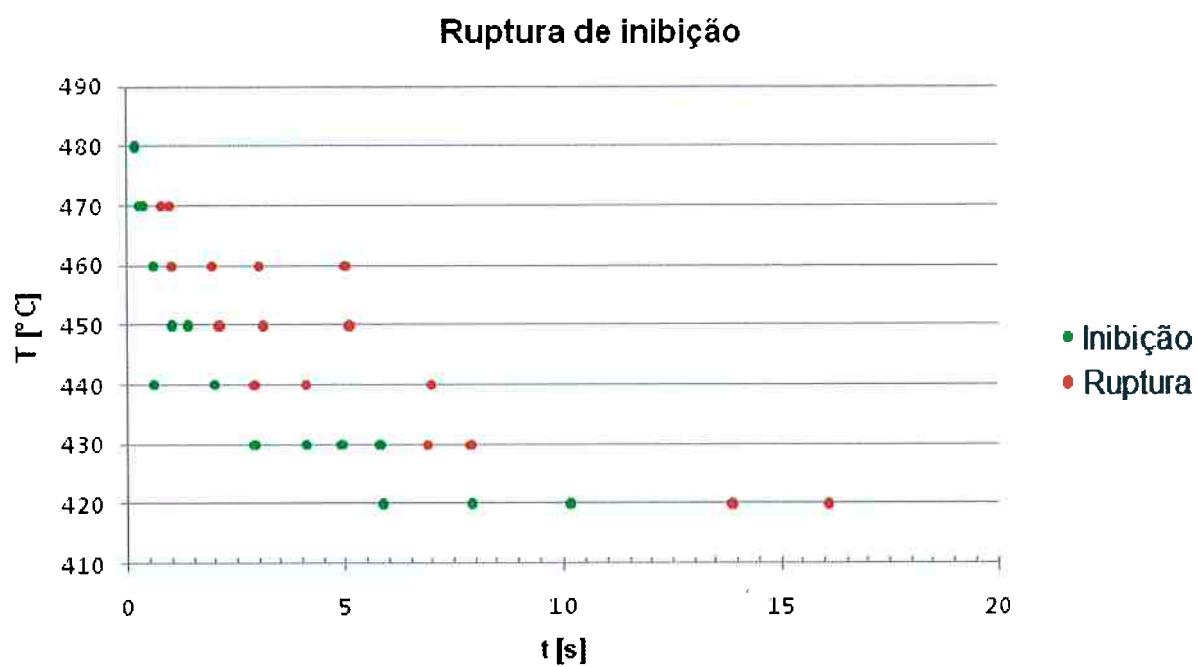


Gráfico 1 - Resultados primários do estudo do estado de inibição em aços IF para diferentes tratamentos térmicos.

Substrato: aço IF; revestimento: 0,115% de Al (em massa), galvanizado a quente;

É importante notar que a ruptura de inibição foi rapidamente alcançada nas amostras com revestimento de 0,115% em massa de Al. As temperaturas observadas (de 430 °C a 470 °C) estão aproximadamente 100 °C abaixo da temperatura de recocimento utilizada na prática industrial (cerca de 540 °C para revestimentos com 0,135% mássica de Al). Pode-se concluir que a inibição para teores muito baixos de Al no banho é extremamente fraca e de curta duração. Por exemplo, a 480 °C a ruptura de inibição ocorre após menos de um segundo de tratamento térmico.

A fim de dar uma interpretação correta a estas caracterizações, uma modelagem física é abaixo proposta.

5.1.1 Modelo físico

A fim de encontrar um modelo matemático para descrever a ruptura de inibição, as seguintes hipóteses foram tomadas como verdadeiras:

- A espessura da camada de inibição permanece constante com o tempo;
- A concentração de zinco na interface camada de inibição-revestimento permanece constante;
- Não há acúmulo de zinco na interface aço-camada de inibição;

Estas três hipóteses justificam o estabelecimento de um estado estacionário para o fluxo de zinco através da camada de inibição. Portanto, o fluxo de zinco que atinge a superfície do aço não muda com o tempo e pode ser descrito como função do gradiente de concentração de zinco, da temperatura e da constante de difusão, conforme o seguinte:

$$\phi_{Zn} = -D \frac{\partial C_{Zn}}{\partial x} = D_0 |\Delta \% Zn| e^{-\frac{E_{a1}}{RT_0}} \quad (8)$$

Onde ϕ_{Zn} é o fluxo de zinco, $(\partial C_{Zn} / \partial x)$ representa a variação da concentração de zinco ao longo da camada de inibição (que é constante), D_0 é o coeficiente de difusão, $\Delta \% Zn$ é a variação de concentração de zinco nos limites da camada de

inibição, E_{a1} é a energia de ativação, T_0 é a temperatura em Kelvin e R é a constante de Boltzmann.

Para cada determinada temperatura, o fluxo de zinco é uma constante. Além disso, é sabido que a quantidade de zinco necessária para romper a inibição é independente de tempo e temperatura. Esta quantidade crítica (Q_{crit}) pode ser calculada de acordo com:

$$\int \phi_{Zn} dt = - \int D \frac{\partial C_{Zn}}{\partial x} dt = D_0 |\Delta \% Zn| \int \left(e^{-\frac{E_{a1}}{RT_0}} \right) dt = Q_{crit} \quad (9)$$

$$Q_{crit} = D_0 |\Delta \% Zn| \left(e^{-\frac{E_{a1}}{RT_0}} \right) \int dt = D_0 |\Delta \% Zn| \left(e^{-\frac{E_{a1}}{RT_0}} \right) t_c \quad (10)$$

Isto permite concluir que:

$$t_c = \frac{Q_{critical}}{D_0 |\Delta \% Zn|} \times \left(e^{\frac{E_{a1}}{RT_0}} \right) = \text{Constante} \times \left(e^{\frac{E_{a1}}{RT_0}} \right) \quad (11)$$

Isto equivale a dizer que o momento crítico (t_c) para alcançar a ruptura de inibição a uma dada temperatura (T_0) pode ser relacionada a uma equação linear em $(\ln t) \text{ vs } (1/T)$:

$$\ln t_c = A \times \frac{E_{a1}}{R} \times \left(\frac{1}{T} \right) \quad (12)$$

Portanto, os pontos plotados no Gráfico 1 podem ser representados em um gráfico $(\ln t) \text{ vs } (1/T)$, onde uma relação linear aparece claramente como mostra o Gráfico 2. A representação logarítmica também permite uma melhor visualização dos resultados para tempos curtos (próximos de 1s), especialmente aqueles em altas temperaturas (acima de 460 °C).

Ruptura de Inibição

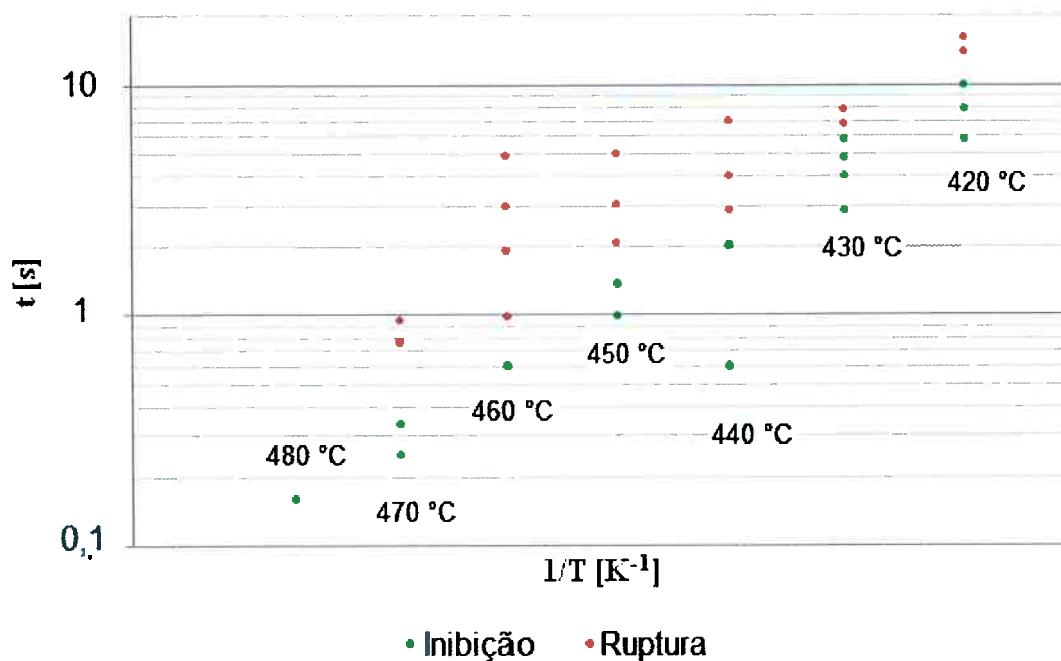


Gráfico 2 - Estudo da ruptura de inibição: resultados plotados para ($\ln t$) vs ($1/T$).

5.1.2 Constantes físicas para ruptura de inibição

Depois de calcular o tempo médio de ruptura de inibição para cada temperatura, foi possível determinar a equação linear para descrever este mecanismo.

A inclinação média (otimizado pelo método de erro quadrado) é apresentada no Gráfico 3. Pode-se notar que a aderência desta equação linear é bastante satisfatória (0,99). Ele permite a determinação de constantes físicas para descrever a ruptura de inibição em aços IF (revestidos com zinco e 0,115% em massa de Al):

$$A = 3 \cdot 10^{-20} \text{ [s]} \text{ e } E_a = 32956 \times 8.31447 \text{ [J.mol}^{-1}] = 270 \text{ [kJ.mol}^{-1}] \quad (13)$$

$$t_c = 3 \cdot 10^{-20} \times \left(e^{\frac{270}{RT_0}} \right)$$

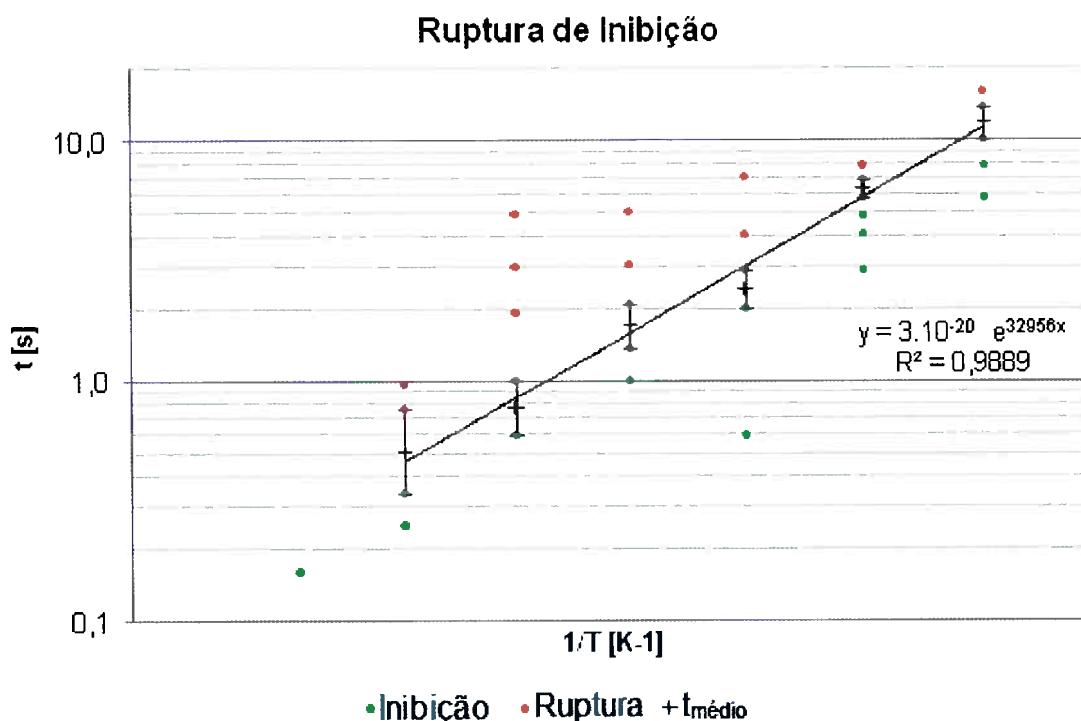


Gráfico 3 - Estudo da ruptura de inibição: tendência linear para ($\ln t$) vs ($1/T$).

Deve-se observar que, apesar da aderência consideravelmente satisfatória do gráfico anterior, é prudente determinar um intervalo para as constantes A e E_a . Fazendo variar a inclinação no Gráfico 3, é possível determinar os seguintes valores máximos e mínimos:

Tabela 5 Estudo da ruptura de inibição: valores para modelagem física segundo eq. (12).

Valores	Inclinação	A [s]	E_a [kJ/mol]
Médio	32956	$3 \cdot 10^{-20}$	270
Mínimo	22584	$3 \cdot 10^{-14}$	190
Maximo	41537	$2 \cdot 10^{-25}$	345

Conclui-se que a energia de ativação para a ruptura de inibição pode ser estimado em 270 kJ.mol^{-1} . O coeficiente A pode ser entendido como o tempo necessário para alcançar a ruptura de inibição à temperatura infinita.

Estes valores estão próximos dos encontrados em estudos anteriores sobre as reações GA de transformação intermetálica, como o realizado por C. Carl (14) que determinou para amostras de aço IF (0,125% em massa de Al), uma energia de ativação de 300 kJ.mol^{-1} e um termo pré-exponencial de $4 \cdot 10^{-23} \text{ s}$. É importante notar

que um maior teor de Al no revestimento induz uma maior inibição. No entanto, a diferença de 10% entre as duas energias de ativação está abaixo do valor esperado, dado que o mesmo pode ser resultado de erros de interpretação das caracterizações e não do comportamento do revestimento.

5.1.3 Estimativa para o erro térmico

Como detalhado no protocolo posto em prática, fez-se uso de uma amostragem industrial, e por este motivo, é importante levar em consideração o erro induzido pelo resfriamento das amostras na linha industrial. Na realidade, durante o resfriamento na linha industrial, a amostra leva um certo tempo para chegar a temperatura de 420 °C após ser galvanizado. Como a temperatura de fusão do zinco é de 420 °C, considera-se que, apenas abaixo dessa temperatura, a difusão de zinco é desprezível. Portanto, durante o resfriamento, há uma certa quantidade de zinco, que já foi "pré-difundida" antes de recozimento no dispositivo Gleeble.

As especificações da linha industrial (planta *EKO-Eisenhüttenstadt*, Alemanha) são tais que a taxa de resfriamento é de cerca de 15 °C/s, ou seja, a amostra leva cerca de 3s para chegar em 420°C. Assim, cada amostra foi já sujeita a um pré-tratamento térmico de duração de 3s que, no entanto, não podem ser simplesmente adicionados ao tempo de recozimento realizado no dispositivo Gleeble, uma vez que a temperatura não é constante. O tempo real de tratamento térmico pré-Gleeble que deve ser adicionados aos pontos da curva de inibição é menor do que 3s, mas próximo a este valor.

De fato, a adição de uma quantidade constante de tempo para cada ponto do Gráfico 3 afetaria especialmente a constante A, mas também a inclinação da equação linear, visto que é uma escala logarítmica. Por exemplo, para temperaturas mais baixas, o tempo para atingir a ruptura de inibição é amplo o suficiente para não ser distorcido pela adição de 3s. Por outro lado, a temperaturas maiores, o tempo de ruptura é curto o suficiente para ser muito perturbado pela adição de 3s. Assim, o erro de resfriamento industrial afeta diretamente ambas as constantes A e Ea, e

aconselha-se aprofundar o estudo da estimação deste valor para refinar os resultados obtidos neste trabalho.

5.2 DESENVOLVIMENTO DA FASE Z EPITAXIAL

Durante este estudo foi possível observar um segundo mecanismo de consumo de zinco além da estrutura arborescente já conhecida.

Para melhor entender esse mecanismo alternativo de transformação intermetálica, propõe-se observar uma amostra totalmente consumida pelas reações Fe-Zn, conforme a Figura 33. Ambas as imagens representam a mesma localização da zona homogênea da amostra. Na figura a), vê-se uma imagem sintética onde vários planos superficiais são superpostos. Vários cristais de ζ são visíveis sob a forma de bastonetes brilhantes. Na superfície do revestimento também se espera encontrar cristais de δ , estes provavelmente sendo a fase mais escura.

Na figura b), apenas um plano está em foco, o plano mais profundo. Pode-se observar a presença de colônias epitaxiais de ζ , especialmente no canto superior direito. É importante notar também que estas colônias têm um diâmetro de grão compatível com o tamanho de grão esperado da matriz ferrítica, o que confirma a dependência do crescimento epitaxial com a textura cristalográfica do substrato. As áreas que estão fora de foco e circundam as colônias epitaxiais, correspondem a estruturas arborescentes localizadas em planos mais elevados do que aquele onde estão os cristais epitaxiais de ζ .

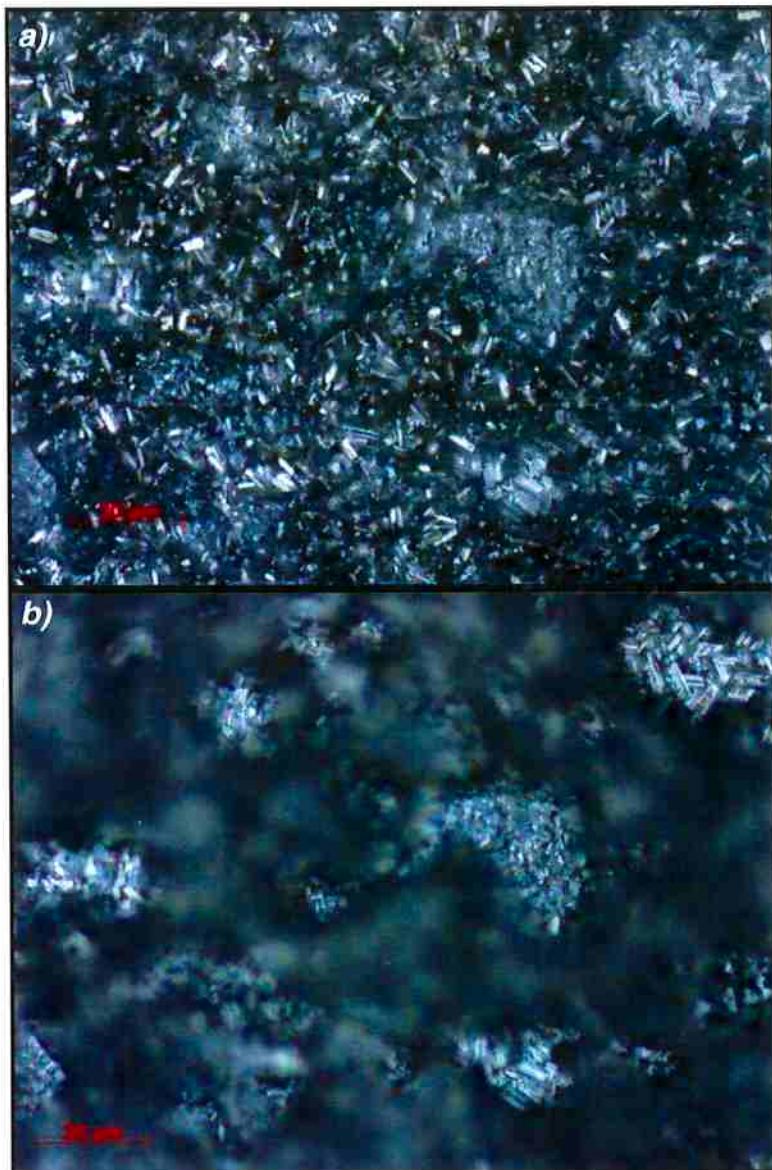


Figura 33 - Aspecto da superfície do revestimento (microscopia ótica) após tratamento térmico.

a) Imagem artificial, gerada pela superposição de planos a diferentes profundidades;
 b) Mesma superfície de "a)", porém com foco apenas no plano de maior profundidade. Observa-se a presença de colônias epitaxiais (canto superior direito);
 Substrato: aço IF; revestimento: galvanizado a quente, Zn com 0,115% em massa de Al. Sem dissoluções.
 Tratamento térmico : 430 °C durante 20s. Aumento: 1 000x;

5.2.1 Localização preferencial da germinação epitaxial

A observação de colônias epitaxiais homogeneamente dispersas sobre toda a superfície do revestimento destacou o mecanismo de crescimento epitaxial como

alternativa ao consumo de zinco pelo mecanismo arborescente. Buscou-se então determinar se estes cristais epitaxiais germinaram e cresceram sobre o substrato de aço (e portanto durante a galvanização) ou sobre a camada de inibição (ou seja, durante o recozimento do revestimento).

A literatura relata com freqüência casos em que as colônias epitaxiais em revestimentos a base de zinco estão em contato direto com o aço e por este motivo, seu crescimento está diretamente ligado à textura cristalográfica do substrato (3,5,11). Entretanto, as experiências realizadas neste trabalho permitiram observar uma evolução na densidade de colônias epitaxiais conforme o aumento do tempo de tratamento térmico.

Para explicar o efeito observado, propõe-se primeiramente analisar a superfície das amostras antes do tratamento térmico, isto é, no estado que foram recebidas em laboratório, tal como mostrado na Figura 34. Esta imagem MEV corresponde a uma destas amostras após a dissolução seletiva do zinco metálico (a. dissolução com potencial constante de -900mV), onde se pode observar que poucas colônias epitaxiais de ζ germinaram. Neste ponto, é possível que os cristais de ζ tenham germinado tanto a partir da camada de inibição quanto a partir do substrato. Um segundo ataque (b. Dissolução com potencial constante de -750mV) permite observar a dissolução parcial dos cristais de ζ , o que torna visível a camada de inibição e é este o fato que permite concluir que os cristais de ζ epitaxiais germinam e crescem sobre a camada de inibição e não sobre o substrato de aço.

Uma segunda abordagem para solucionar a questão da localização da germinação dos cristais de ζ consiste em observar a camada superficial intermetálica após ciclos térmicos reduzidos (em tempo e/ou temperatura) para comparar com o estado das amostras antes de qualquer tratamento térmico.

Após um tratamento térmico “frio” (470 °C) e de “curta duração” (1s), é possível observar que o número e a densidade de colônias epitaxiais sobre a camada de inibição aumentou com relação à amostra pré-tratamento térmico, como mostrado na Figura 35. Pode-se então afirmar que a germinação de cristais epitaxiais ocorre principalmente durante o tratamento térmico e sobre a camada de inibição.

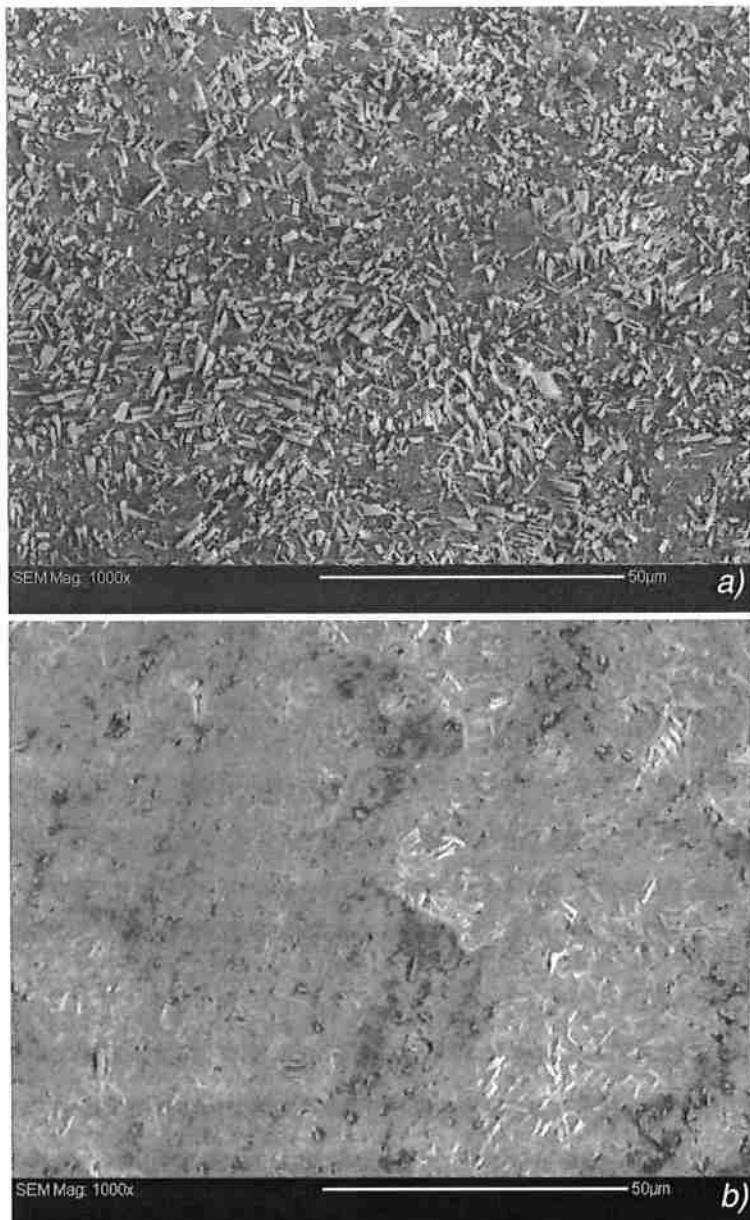


Figura 34 - Aspecto da camada de intermetálicos Fe-Zn antes do tratamento térmico (após dissolução do zinco residual).

- a) Substrato aço IF (galvanizado a quente, 0,115% em massa de Al), após dissolução de Zn, observa-se muitos cristais de ζ epitaxiais mesmo sem qualquer tratamento térmico
- b) Mesma amostra, sem tratamento térmico. Após dissolução de zinco e dissolução parcial de fases Fe-Zn (a potencial constante de -750mV) , observa-se a camada de inibição sob os cristais de ζ .

É preciso lembrar que se a relação entre ζ epitaxial e a textura cristalográfica do aço já foi comprovada na literatura (3,5,11), as experiências realizadas mostram que é plausível dizer que a germinação de ζ se dá sobre a camada de inibição, com a ressalva de que esta germinação só é possível se a própria camada de inibição for capaz de “copiar” as propriedades cristalográficas do substrato, transmitindo-a para

a interface δ (da camada de inibição) – revestimento. Esta teoria deve ser confrontada em um estudo mais aprofundado.

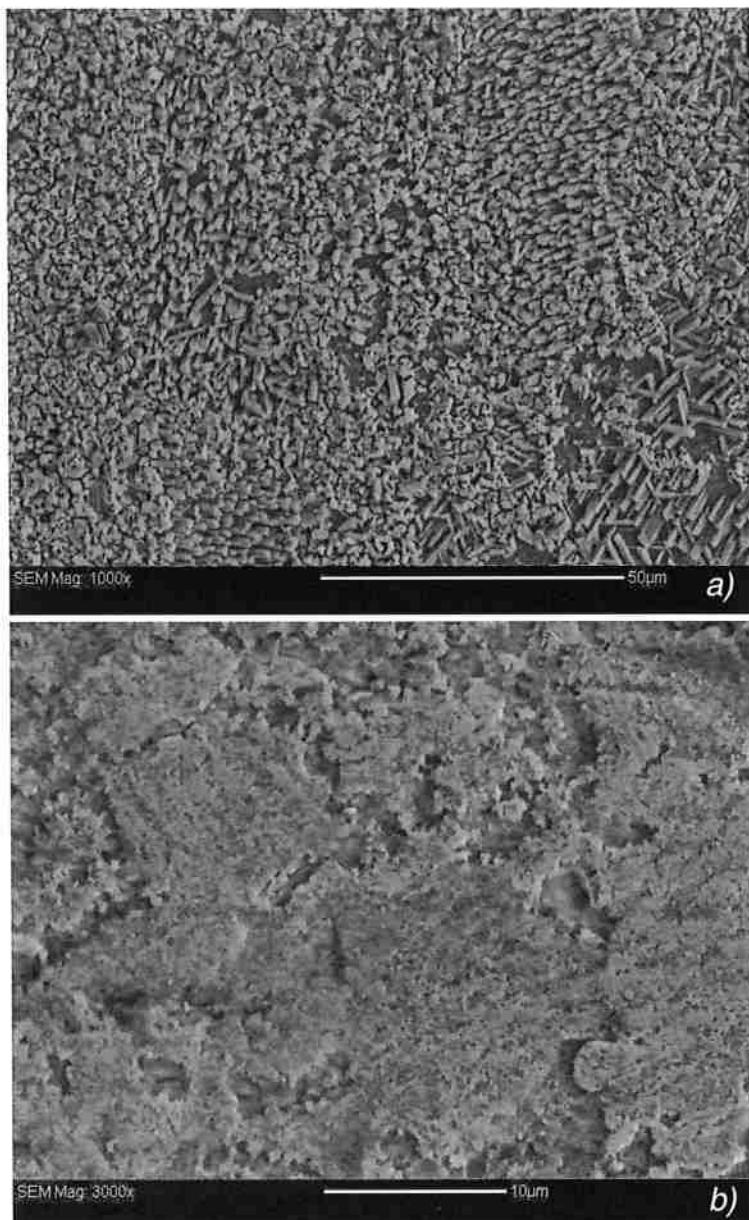


Figura 35 - Cristais epitaxiais e rastro deixado na camada de inibição após tratamento térmico.

Substrato: aço IF; Revestimento galvanizado a quente (Zn com 0,115% em massa de Al);
Tratamento térmico: 470°C durante 1s.

a) Após dissolução seletiva do zinco; b) Mesma amostra, após dissolução das fases intermetálicas. A presença de cristais epitaxiais é claramente maior após o tratamento térmico (a), mostrando que estes cristais crescem sobre a camada de inibição, chegando a deixar marcas de sua presença sobre a mesma (b).

Em uma terceira abordagem, buscou-se observar mais de perto o estado da camada de inibição após a germinação e crescimento das colônias epitaxiais (Figura

35b). Se os cristais de ζ estivesse em contato direto com o substrato, a dissolução das fases intermetálicas deixaria visível uma camada de inibição que não cobrisse todo o substrato, isto é, seria possível observar a matriz ferrítica sob a camada de inibição. No entanto, observa-se que há algumas marcas sobre algumas regiões da camada de inibição, mas de forma alguma se vê o substrato, a não ser nas proximidades dos contornos de grão (mas isto devido às estruturas arborescentes).

5.2.2 Modelo físico

A fim de encontrar um modelo matemático para descrever o crescimento da fase ζ epitaxial, os resultados das caracterizações realizadas para diversos tratamentos térmicos foram representados no Gráfico 4 a seguir.

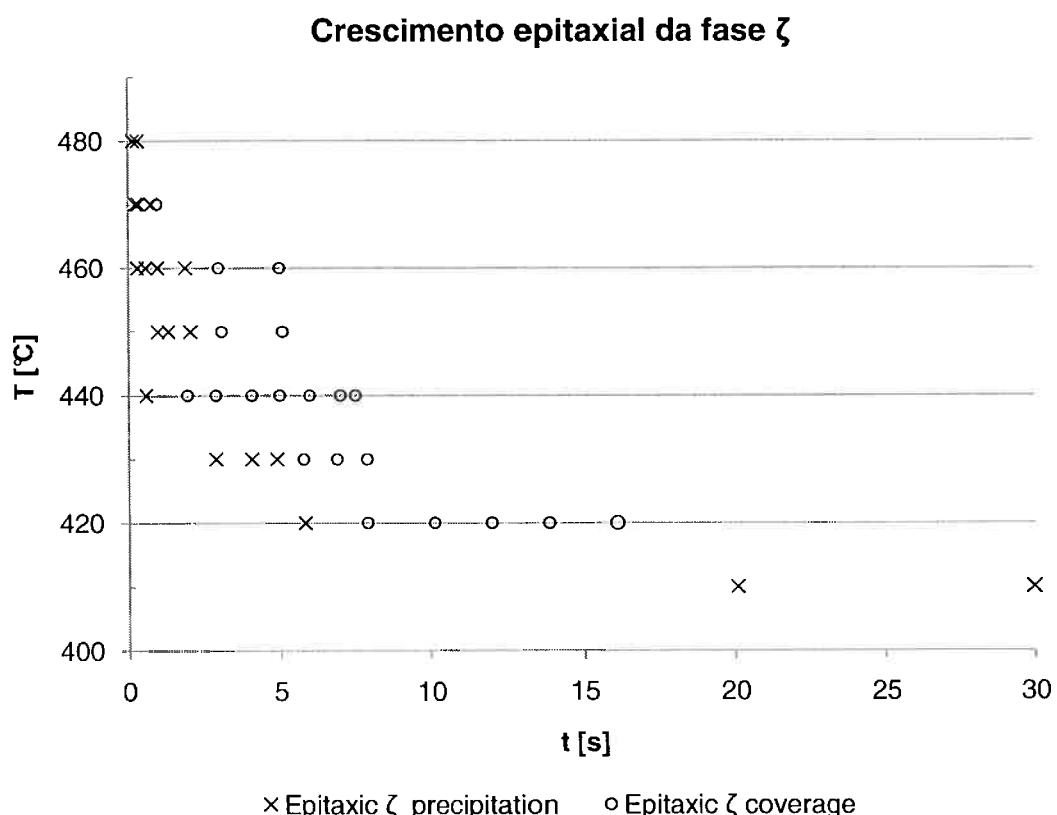


Gráfico 4 - Estudo do crescimento epitaxial da fase ζ : resultados brutos para diferentes tratamentos térmicos.

Uma primeira análise sugere que o crescimento epitaxial siga uma lei de difusão semelhante àquela do modelo de ruptura de inibição. Efetivamente, o crescimento destes cristais também está relacionado a um fluxo de difusão em estado estacionário, já que as mesmas três hipóteses utilizadas previamente para o mecanismo arborescente podem ser aplicadas para o caso dos cristais de ζ :

- A espessura da camada de inibição permanece constante no tempo;
- O teor de ferro nos limites da camada de inibição permanece o mesmo;
- Não há acúmulo de ferro na interface camada de inibição-revestimento.

Portanto, o fluxo de ferro (ϕ_{Fe}) que atravessa a camada de inibição em direção ao revestimento é constante com o tempo e pode ser descrito como função do gradiente de concentração de ferro ao longo da camada de inibição ($\partial C_{Fe} / \partial x$, que é constante), da constante de difusão (D_0) e da temperatura (T_0), como se segue:

$$\phi_{Fe} = -D \frac{\partial C_{Fe}}{\partial x} = D_0 |\Delta \% Fe| e^{-\frac{E_{a2}}{RT_0}} \quad (14)$$

Onde E_{a2} é a energia de ativação para este mecanismo e R é a constante de Boltzmann.

Para cada temperatura, o fluxo de ferro é uma constante. Além disso, pode-se afirmar que a quantidade de ferro necessária para a cobertura total da camada de inibição por cristais de ζ é independente de tempo e temperatura. Esta quantidade crítica (Q_{crit}) pode ser calculada de acordo com a equação:

$$\int \phi_{Fe} dt = - \int D \frac{\partial C_{Fe}}{\partial x} dt = D_0 |\Delta \% Fe| \int \left(e^{-\frac{E_{a2}}{RT_0}} \right) dt = Q_{crit} \quad (15)$$

$$Q_{crit} = D_0 |\Delta \% Fe| \left(e^{-\frac{E_{a1}}{RT_0}} \right) \int dt = D_0 |\Delta \% Fe| \left(e^{-\frac{E_{a2}}{RT_0}} \right) t_c(T_0) \quad (16)$$

Onde t_c é o tempo crítico necessário para que os cristais de ζ cubram toda a superfície da camada de inibição durante o tratamento térmico de temperatura T_0 .

Isto permite concluir que:

$$t_c = \frac{Q_{critical}}{D_0 |\Delta\%Fe|} \times \left(e^{\frac{E_{a2}}{RT_0}} \right) = \text{Constante} \times \left(e^{\frac{E_{a2}}{RT_0}} \right) \quad (17)$$

Isto é, $t_c(T)$ pode ser representado por uma equação linear do tipo:

$$\ln t_c = A \times \frac{E_{a2}}{R} \times \left(\frac{1}{T} \right) \quad (18)$$

O Gráfico 5 representa os resultados obtidos para a caracterização das amostras com relação ao crescimento epitaxial, desta vez representados em um gráfico ($\ln t$) vs ($1/T$).

Crescimento epitaxial da fase ζ

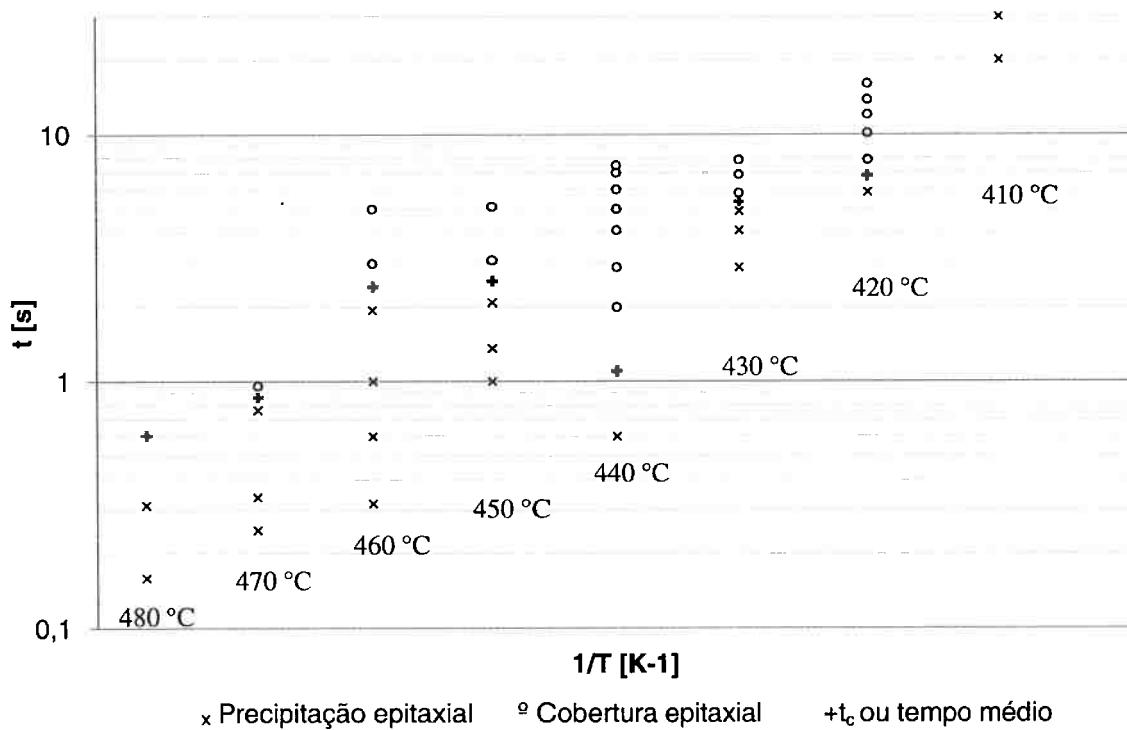


Gráfico 5 - Estudo do crescimento epitaxial da fase ζ : resultados plotados para ($\ln t$) vs ($1/T$).

Pode-se notar que os pontos do Gráfico 5 não permitem a definição clara de um limite linear entre os estados “não coberto” e “cobertura total”. O Gráfico 6 mostra

com maior detalhe a linha de tendência para modelagem do tempo crítico que apresenta uma aderência pouco satisfatória (0,72). Os valores encontrados para as constantes A e E_a são respectivamente $8 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ e $160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

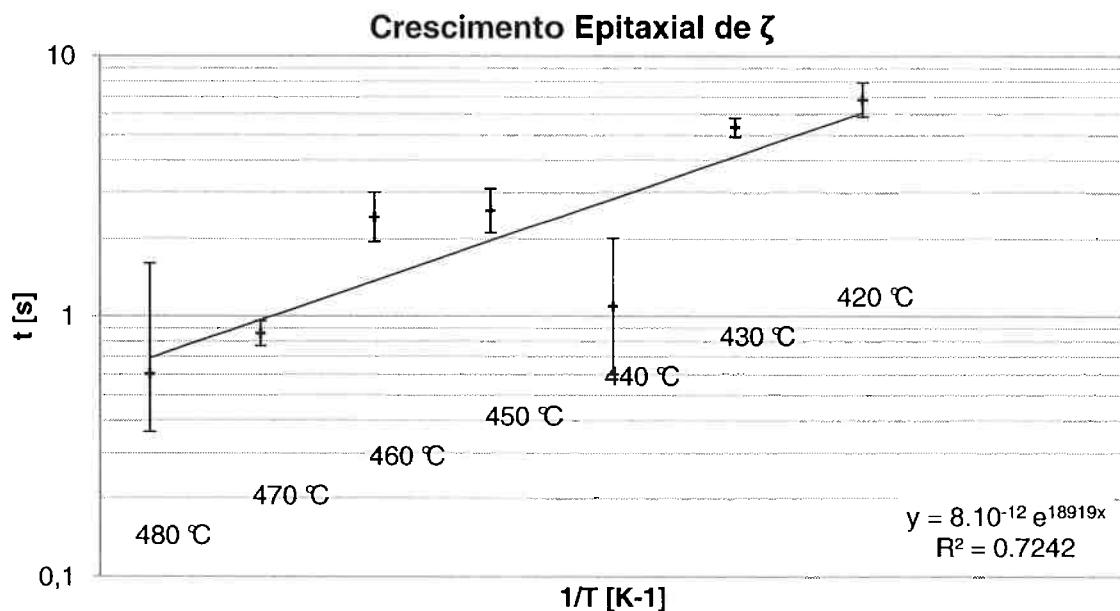


Gráfico 6 - Pontos para o crescimento epitaxial de ζ em termos do tempo médio.

O principal fator que prejudicou a medição dos pontos do Gráfico 6 foi o fato de ambos os mecanismos de transformação do revestimento ocorrerem simultaneamente (arborescência e crescimento epitaxial). Assim sendo, para tratamentos térmicos acima de 470 °C, notou-se uma crescente dificuldade para distinguir cada um dos mecanismos.

No Gráfico 7, ambas as curvas são mostradas, uma para a ruptura de inibição através das estruturas arborescentes, e outra para o modelo de crescimento epitaxial. Para temperaturas acima de 440 °C, nota-se que a ruptura de inibição já ocorre antes da desenvolvimento completo das estruturas epitaxiais. Acima de 480 °C, o crescimento das arborescências a partir dos contornos de grão em direção ao centro do grão, ocorre muito antes da germinação máxima dos cristais de ζ no centro nos mesmos grãos, o que torna substancialmente imprecisa a determinação de t_c para os cristais epitaxiais.

Para poder observar separadamente os dois mecanismos, sugere-se aumentar o tamanho de grão do substrato, através de um tratamento térmico prévio

à galvanização que permitiria o crescimento dos grãos de ferrita antes da imersão no banho de zinco. Com esta medida, diminui-se os locais de germinação da fase Γ , e aumenta-se a distância entre as arborescências e assim, uma superfície central maximizada permitiria distinguir com maior clareza o estado de desenvolvimento dos cristais de ζ .

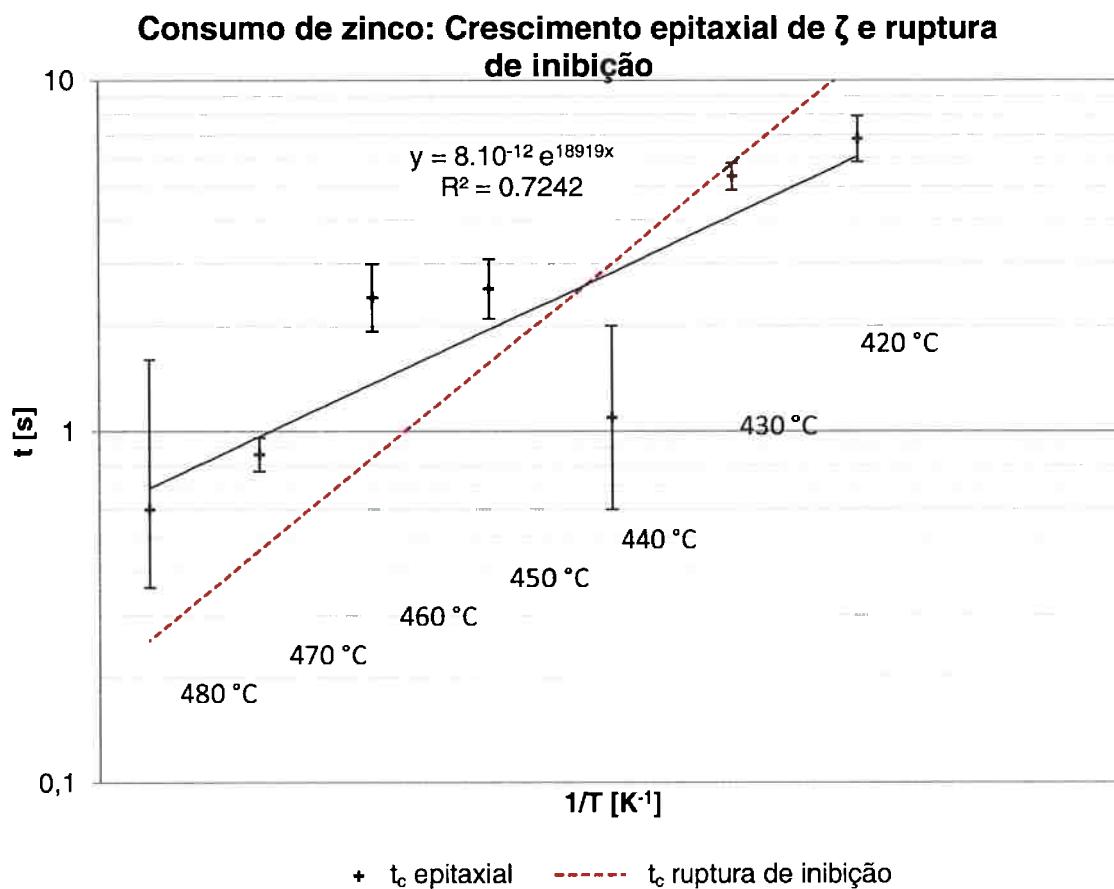


Gráfico 7 - Superposição das curvas dos dois mecanismos de consumo do zinco: arborescência e epitaxial.

5.3 CONSUMO DE ZINCO

Os resultados referentes à cinética de consumo de zinco são apresentados a seguir, de acordo com cada amostra.

5.3.1 Caracterização final com relação ao consumo de zinco

A caracterização final das amostras do estudo do consumo total do zinco residual é apresentada no Gráfico 8.

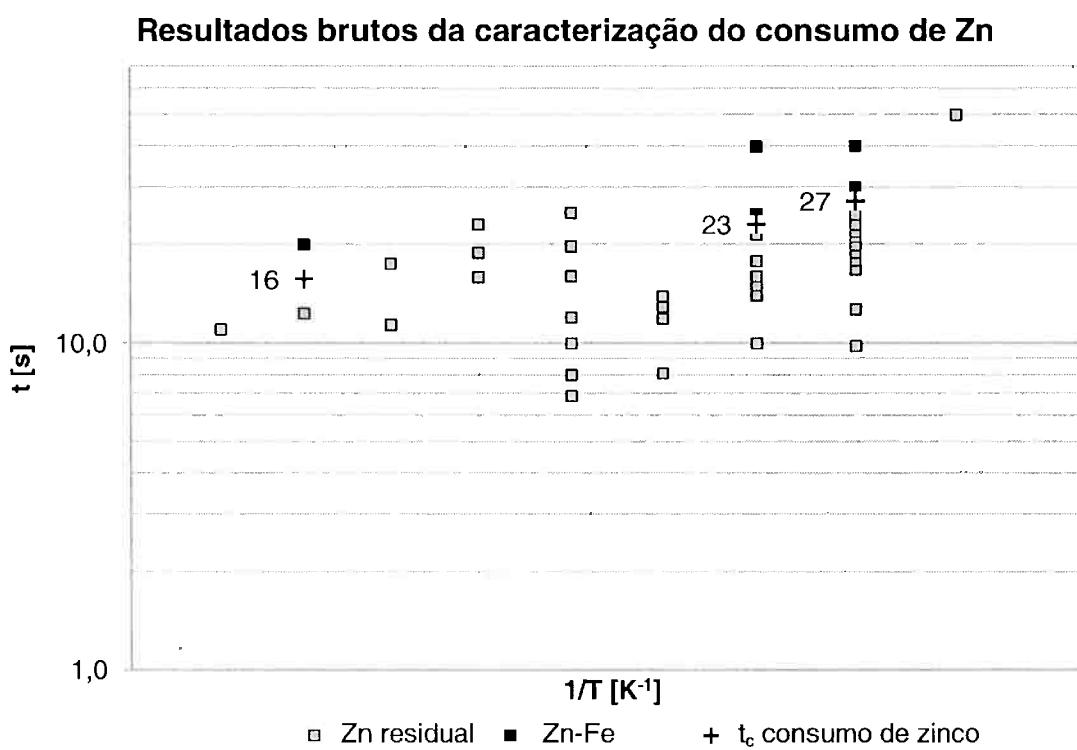


Gráfico 8 - Resultados brutos da caracterização das amostras para consumo de zinco.

Ressalta-se que apenas três temperaturas foram precisamente analisadas. Este fato é melhor explicado a partir do Gráfico 9, que mostra dois exemplos de curvas de análise eletroquímica e que determinam a presença ou não de zinco

residual. Neste exemplo, escolheu-se amostras que sofreram tratamento térmico a 430 °C. A linha verde corresponde a uma amostra após 30 segundos de tratamento e que não apresenta zinco residual (pois o potencial de abandono é superior a -1V); a linha vermelha corresponde a uma amostra que ainda apresenta zinco residual após 18s do mesmo tratamento térmico. A curva cinza é relativa a uma amostra que quase não possui zinco residual, porém este pode estar localizado sob a forma de agregados sobre colônias epitaxiais, o que perturba a correta interpretação da curva.

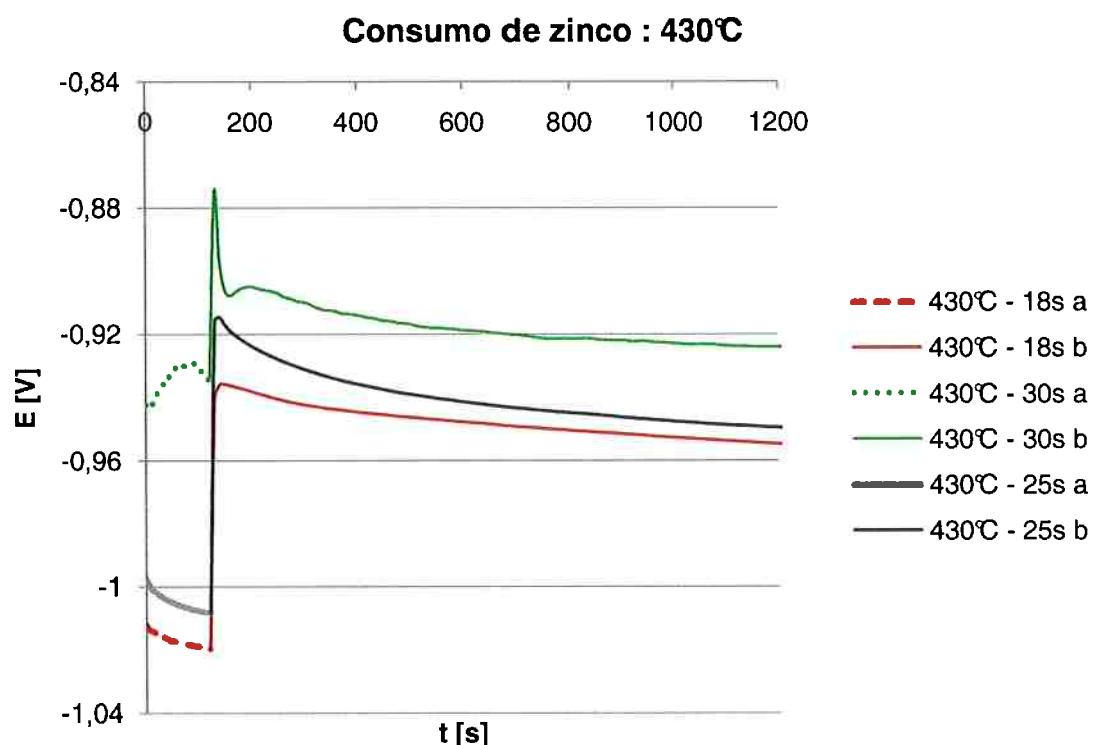


Gráfico 9 - Curvas eletroquímicas (eletrólito: solução NaCl 5%) para determinação da presença de zinco residual a 430 °C.

Para o caso do tratamento térmico a 430 °C, foi possível determinar com relativa precisão a maior duração do tratamento que ainda apresenta zinco residual (18s) e o menor tempo que apresenta zinco metálico totalmente consumido (30s). No entanto, para outras temperaturas, isto não foi possível devido às dificuldades para a determinação da ausência de zinco residual pelo método eletroquímico.

5.3.2 Considerações finais a respeito do consumo de zinco

A modelagem física do consumo de zinco mostrou-se mais complicada do que os casos anteriormente (ruptura de inibição e crescimento de ζ). Além da ausência de pontos suficientes para traçar uma tendência, outros fatores influenciam a modelagem da cinética de consumo de zinco.

Por um lado, pode-se afirmar que a difusão de ferro é certamente um fator importante nesta cinética. Quando se despreza o consumo de zinco pelos cristais de ζ epitaxiais, pode-se esperar que a difusão de ferro seja o fator governante da reação a altas temperaturas (acima T_{crit}) que se dá sob a forma de arborescências sem a presença da fase ζ . Em contrapartida, uma cinética de dissolução é esperada para tratamentos térmicos a temperaturas inferiores à T_{crit} , governada pela rápida precipitação das fases δ e ζ após a dissolução da fase arborescente Γ . Pode-se dizer ainda que ambos os mecanismos apresentam um comportamento linear em relação $\ln t$ e $1/T$, sendo que a inclinação a altas temperaturas inferior à inclinação abaixo de T_{crit} .

No entanto, a modelagem para a cinética de consumo de zinco através das estruturas arborescentes deve levar em conta o tempo para a ruptura de inibição, já que a dissolução que controla a cinética do consumo só começa a ocorrer após a ruptura. Faz-se necessário então corrigir o tempo crítico para consumo de zinco tal que a relação linear se mostre sob a forma:

$$\ln [t_{c, \text{consumo zinco}} - t_{c, \text{ruptura de inibição}}] \text{ vs } 1/T \quad (19)$$

Por outro lado, se a cinética de consumo de zinco for regida pelo crescimento dos cristais epitaxiais e não pelo crescimento da estrutura arborescente, esta regência segue uma lei de difusão em estado não estacionário. A hipótese de que a espessura da camada de inibição permanece constante ainda é válida para o mecanismo arborescente, porém o mesmo não pode ser dito sobre a espessura dos cristais de ζ . Portanto, como a distância de difusão aumenta com o crescimento da fase ζ epitaxial, o fluxo de ferro diminui conforme estes cristais crescem. Pode-se esperar então que os cristais epitaxiais tenham um tamanho crítico, a partir do qual o

fluxo de ferro que atravessa os mesmos seja insuficiente para o crescimento da fase ζ .

Assim, como apontado anteriormente, o fato de os dois mecanismos estarem ocorrendo simultaneamente para consumir o zinco residual, torna difícil uma abordagem matemática confiável que negligencie um deles. Um estudo adicional deve ser feito para propor um modelo que leve em consideração a forma como ambos os mecanismos interagem entre si.

6 CONCLUSÃO

Conclui-se que o mecanismo de transformação do revestimento de zinco em fases Fe-Zn durante o processo de *galvannealing* segue estas etapas básicas:

1. Dissolução de ferro no banho de zinco fundido;
2. Precipitação da camada de inibição;
3. Fluxo constante de ferro em direção ao revestimento de zinco
4. Mecanismos reacionais simultâneos:
 - o reação: arborescência;
 - fluxo de Zn em direção dos contornos de grão de ferrita;
 - nucleação da fase Γ ;
 - ruptura da inibição;
 - reação de arborescência;
 - o reação: colonias de ζ epitaxiais;
5. Consumo de zinco;
6. Enriquecimento em ferro do revestimento.

Com base em resultados experimentais, pode-se concluir a presença de dois mecanismos competitivos de transformação do revestimento de zinco durante o tratamento térmico após a galvanização: através de estruturas arborescentes (ruptura de inibição) e pela germinação e crescimento da fase ζ epitaxial. O consumo de zinco no entanto não pode ser analisado quantitativamente de maneira satisfatória.

A ruptura de inibição foi modelada segundo uma lei de difusão de zinco através da camada de inibição, provocando o enriquecimento em zinco dos contornos de grão do substrato, e assim a precipitação da fase Γ . O modelo físico para o tempo crítico para alcançar a ruptura a uma temperatura T_0 pode ser representado como se segue, com um fator de aderência de 0,99:

$$t_{c, \text{ruptura de inibição}} = 3 \cdot 10^{-20} \times \left(e^{\frac{270}{RT_0}} \right)$$

O crescimento de colônias de ζ epitaxial também foi modelado de acordo com uma lei de difusão, desta vez de ferro através da camada de inibição em direção ao revestimento. A equação encontrada é menos aderente (0,72) e fornece:

$$t_{c, \text{epitaxial}} = 8 \cdot 10^{-12} \times \left(e^{\frac{160}{RT_0}} \right)$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) **Lepretre, Yannick.** Etude des mecanismes reactionnels de la galvanisation. *PhD thesis.* Université de Paris IX Orsay : s.n., 1996.
- (2) *Reactions of the steel substrates in a molten zinc bath to form an inhibition layer at the interface and precipitation of the dross particles during galvannealing process.* **Paik, D J, et al.** 2007. Galvatech07. pp. 315-320.
- (3) **Chakraborty, A e Ray, R K.** Effect of substrate texture on the formation of f phase in the overlying galvannealed coatings in industrially produced interstitial free steels. *Scripta Materialia.* 56, 2007, pp. 653-656.
- (4) *The alloying elements tool box useful for hot dip galvanizing.* **Focet, Jacques e Avettand-Fenoel, Marie-Noelle.** 2007. Galvatech07. pp. 327-332.
- (5) *Effect of galvanizing parameters on the microstructure of hot-dip galvanized steel sheet for automotive panels.* **Chen, H B, et al.** 2007. Galvatech07. pp. 297-302.
- (6) *Short term formation of the inhibition layer during continuous hot-dip galvanizing.* **Chen, L, Fourmentin, R e McDermid, J.** 2007. Galvatech07. pp. 321-326.
- (7). *Fundamental investigation of the effect of oxydes on the reaction kinetics during hot dip galvanizing.* **Frenznick, Sascha, Borissov, Dimitar e Rohwerder, Michael.** Galvatech07. pp. 444-447.
- (8) *Mössbauer analysis of the iron-zinc intermetallic phases.* **Honga, Jae Hwa, Oh, Sei Jin e Kwon, Soon Ju.** Issue 3, *Intermetallics*, Vol. 11, pp. 207-213.
- (9) **Paik, Doo-jin, et al.** Improvement of Galvanneal Coating Properties through the Cooling Control of Fixed Soaking Furnace during Galvannealing Processes.
- (10) **Mataigne, Jean-Michel.** Key mechanisms in galvanization of steel sheets. *Galvatech'07.* 2007.

- (11) **Giogi, Marie-Laurence.** *Étude des cinétiques des réactions de galvanisation.* Thesis, Ecole Centrale Paris. May 2000.
- (12) **Mishra, R.** Quantification of galvannealed coating phases using the galvanostatic technique. *Metallurgical and Materials Transactions A.* October 2008, Vol. 39A, pp. 2275-2277.
- (13) **Adachi, Y., Arai, M.** Transformation of Fe-Al phase to Fe-Zn phase on pure iron during galvanizing. *Materials Science and Engineering A254.* September 1998 pp. 305-310.
- (14) **Carl, Christelle.** *Optimization of the alloying stage of galvannealing process.* Internship, 2009.